



Universiteit Gent
Faculteit van de Wetenschappen
Vakgroep analytische chemie

Etude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+}

Fabien Twagiramungu

Promoteur: Prof. Dr. H.P. Thun

Copromoteur: Prof. Dr. A. Adriaens

**Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences : Chimie
Année Académique 2002-2003**

Remerciements

Quoique cette thèse représente une très grande satisfaction personnelle, il demeure important d'exprimer mes remerciements à tous ceux et celles qui de façon directe ou indirecte m'ont aidé à réaliser ce travail.

J'adresse tout d'abord mes remerciements au Prof. Dr. Harry Paul Thun qui a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la grande attention mais aussi pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la durée de ma formation doctorale, il a fait preuve à la fois d'une grande patience et d'un esprit critique rigoureux.

Que Prof. Dr. Annemie Adriaens trouve ici ma gratitude pour avoir bien voulu co-diriger ce travail malgré son emploi du temps très surchargé. Je remercie également Prof. Dr. E. Temmerman, responsable de l'unité d'électrochimie du laboratoire de chimie analytique pour les conseils et le support matériel que j'ai bénéficiés pendant toute ma formation.

J'adresse mes remerciements à la Coopération Technique Belge (CTB) pour son soutien financier sans lequel je n'aurais pas pu réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux nombreuses personnes avec lesquelles j'ai collaboré et plus particulièrement Prof. Dr. G. Herman pour son aide et surtout ses compétences dont il m'a fait profiter pour l'adaptation du programme de titrage, Dr. M. Fukushima du "National Institute for Ressources and Environment (Japan)" pour le programme de régression non-linéaire et des explications qu'il m'a fournies pour l'analyse de mes résultats.

A tous mes amis, collègues de laboratoire et personnel de la Faculté des Sciences, j'aimerais également vous offrir mon amicale reconnaissance pour votre présence, gentillesse et appui qui ont su égayer ces années de travail.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif d'êtres chers. Je remercie donc tous les membres de ma famille qui ont su, et parfois péniblement, me comprendre dans les moments les plus difficiles. Je remercie mes parents pour leur appui et leur dévotion durant toutes ces années pour que j'acquière une bonne éducation et une bonne formation académique.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : MESURES POTENTIOMETRIQUES ET CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE DANS LES CALCULS SUR DES EQUILIBRES EN SOLUTION	4
1.1. INTRODUCTION.....	4
1.2. Aperçu général sur les électrodes indicatrices.....	4
1.2.1. Electrodes indicatrices à système rédox.....	5
1.2.2. Electrodes indicatrices à membranes sélectives.....	6
1.2.2.1. Relation entre le potentiel d'électrode et l'activité de l'ion en solution.....	6
1.2.2.1.1. Potentiel de membrane spécifique.....	6
1.2.2.1.2. Potentiel de membrane sélective non-spécifique.....	8
1.2.2.2. Principales électrodes indicatrices d'ions à membrane sélective.....	12
1.2.2.2.1. Electrode pH à membrane de verre.....	14
1.2.2.2.2. Electrodes indicatrices des ions Cu^{2+} et Pb^{2+}	15
1.3. Conditions d'application de la loi d'action de masse dans les calculs sur les équilibres en solution.....	17
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	21
CHAPITRE II : DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU SYSTEME D'ELECTRODE pH EN MILIEU NITRATE AQUEUX.....	23
2.1. Considérations théoriques.....	23
2.1.1. Calibrage en milieu avec une variation d'acidité négligeable.....	24

2.1.2. Calibrage en milieu d'acidité variable.....	25
2.2. Matériel et procédure expérimentale.....	26
2.2.1. Réactifs.....	26
2.2.2. Appareillage.....	26
2.2.3. Procédé 1: addition d'un acide ou (base) fort(e) à la solution d'électrolyte indifférent	27
2.2.4. Procédé 2: titrage acide-base.....	27
2.3. Résultats et discussion	28
2.3.1. Calibrage en milieu sans variation d'acidité significative.....	28
2.3.2. Calibrage en milieu d'acidité variable	30
2.3.3. Dépendance des paramètres d'électrode pH et du milieu à la force ionique	31
2.4. Conclusions	34
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 35
 CHAPITRE III : ACIDES HUMIQUES : EXTRACTION, PURIFICATION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE	 36
3.1. Introduction	36
3.2. Structure.....	37
3.3. Extraction, purification et caractérisation analytique	39
3.3.1. Aperçu sur les méthodes d'extraction	39
3.3.2. Matériel et méthodes	41
3.3.2.1. Réactifs et échantillons	41
3.3.2.2. Extraction et purification de l'acide humique	41
3.3.2.3. Méthodes analytiques	42
3.3.3. Résultats et discussion	46
3.3.3.1. Composition élémentaire et taux de cendres	46
3.3.3.2. Acidité totale et teneur en groupes carboxyliques	47
3.3.3.3. Spectres infrarouges	48

3.3.4. Conclusions	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
CHAPITRE IV : ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES PROPRIETES ACIDE-BASE	
D'ACIDES HUMIQUES	54
4.1. Introduction	54
4.2. Nature polyélectrolytique d'acide humiques	55
4.2.1. Considérations théoriques	55
4.3. Méthode de linéarisation des courbes de titrage	58
4.3.1. Généralités.....	58
4.3.2. Principe de la méthode	58
4.3.3. Equations	59
4.3.4. Application des équations	61
4.3.5. Raffinement des fonctions Gran modifiées	62
4.4. Interprétation des propriétés acide-base d'acides humiques par un modèle de distribution gaussienne	63
4.4.1. Introduction	63
4.4.2. Formulation du modèle.....	63
4.4.3. Principe d'évaluation des paramètres du modèle	66
4.5. Partie expérimentale	68
4.5.1. Réactifs	68
4.5.2. Dispositif expérimental et procédures de titrage	68
4.5.2.1. Dispositif expérimental	68
4.5.2.2. Procédures de titrage	69
4.6. Résultats et discussion	71
4.6.1. Comportement polyélectrolytique d'acides humiques.....	71
4.6.2. Linéarisation des courbes de titrage d'acides humiques	75
4.6.3. Application d'un modèle de distribution gaussienne dans l'interprétation des propriétés acide-base d'acides humiques	82

4.6.3.1. Vérification du modèle.....	82
4.6.3.2. Evaluation des paramètres	87
4.6.3.3. Influence de la force ionique sur les paramètres d'acidité	90
4.6.3.4. Courbes de distribution	95
4.6.3.5. Influence de la concentration	97
4.7. Conclusions	104

RERERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106
-----------------------------------	-----

CHAPITRE V : DETERMINATION POTENTIOMETRIQUE DES PARAMETRES DE COMPLEXATION D'ACIDES HUMIQUES AVEC Cu^{2+} ET Pb^{2+}	110
---	-----

5.1. Introduction	110
5.2. Hétérogénéité des systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques	111
5.3. Application du modèle de distribution gaussienne aux systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques	113
5.3.1. Généralités	113
5.3.2. Formulation du modèle de distribution gaussienne des systèmes métal-acides humiques	114
5.4. Partie expérimentale	117
5.4.1. Réactifs	117
5.4.2. Appareillage	117
5.4.3. Procédure d'étalonnage des électrodes de Cu^{2+} et Pb^{2+}	118
5.5. Résultats et discussion	119
5.5.1. Etalonnage des électrodes de Cu^{2+} et Pb^{2+}	119
5.5.2. Comportement des systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -macromolécules	122
5.5.2.1. Systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acide polyacrylique	123
5.5.2.2. Systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques.....	124
5.5.3. Détermination des paramètres de complexation d'acides humiques avec Cu^{2+} et Pb^{2+} à l'aide d'un modèle de distribution gaussienne.....	126
5.5.3.1. Systèmes Pb^{2+} -acides humiques	127

5.5.3.1.1. Vérification du modèle	127
5.5.3.1.2. Evaluation des paramètres de complexation	129
5.5.3.1.3. Courbes de distribution	133
5.5.3.1.4. Influence de la concentration d'acide humique.....	135
5.5.3.2. Systèmes Cu^{2+} -acides humiques	141
5.5.3.2.1. Vérification du modèle	141
5.5.3.2.2. Evaluation des paramètres de complexation	143
5.5.3.2.3. Courbes de distribution	146
5.5.3.2.4. Influence de la concentration d'acide humique	148
5.5.3.3. Comparaison des systèmes Pb^{2+} - et Cu^{2+} -acides humiques	154
5.6. Conclusions	156
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158
CHAPITRE VI : RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	161
CHAPITRE VII: SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS	166
ANNEXES.....	170

INTRODUCTION

Les substances humiques constituent la principale source de ligands de métaux dans les milieux aqueux continentaux. Le rôle de ces ligands est déterminant lorsqu'on considère la biodisponibilité ou la toxicité des métaux ainsi que le transfert de la matière entre les différents compartiments de l'hydrosphère. En effet, en raison de leurs propriétés électrolytiques polyanioniques, les substances humiques jouent un rôle essentiel dans la dissolution, le transport et le dépôt des ions inorganiques à charge positive, dont les plus importants, du point de vue de la salubrité publique, sont les ions de métaux lourds. La plupart des métaux sont à un certain degré susceptibles de former des complexes avec les matières humiques en suspension dans l'eau, ce qui peut accroître énormément la solubilité du métal. Dans certaines circonstances, certains métaux forment également des complexes non solubles avec les substances humiques et on exploite souvent ce phénomène dans la production d'eau potable à partir des eaux de surface.

De nombreux travaux soulignent le rôle des substances humiques dans la spéciation des métaux rejetés dans l'environnement aqueux. Ces travaux concernent souvent la réactivité globale des substances humiques à travers l'étude des composés organiques modèles simples ayant des fonctionnalités comparables à celles des substances humiques. Toutefois, malgré de nombreux travaux effectués dans ce domaine et la nécessité de prévoir la spéciation des espèces dans le milieu naturel, notamment vis-à-vis des substances humiques, il est encore difficile de modéliser correctement le comportement de ces dernières vis-à-vis du proton et des métaux à cause de la diversité de leur nature chimique. Pour surmonter cette difficulté, il s'avère 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 semble être bien indiqué pour jouer ce rôle. L'utilisation des acides humiques extraits des sols d'origine différente peut indiquer si oui ou non ces substances humiques possèdent des structures et des caractéristiques essentiellement semblables. Aussi est-il indispensable de pouvoir d'abord caractériser des équilibres acide-base de l'acide humique en tenant compte de l'hétérogénéité de ses groupes fonctionnels pour bien caractériser de manière qualitative et quantitative la complexation métal-acide humique. Le choix des métaux mis en présence de ces composés

organiques doit tenir compte des facteurs environnementaux ainsi que des considérations techniques (existence et disponibilité de sondes locales adaptées). Le Pb^{2+} et Cu^{2+} ont été pris comme des ions candidats modèles dans ce travail. Tout cela nécessite une mise en œuvre des techniques d'investigation permettant également une exploitation des données en termes de concentration. La détermination potentiométrique à l'aide des électrodes indicatrices des ions H^+ , Cu^{2+} et Pb^{2+} , constitue donc le principal outil d'analyse.

C'est dans ce contexte qu'une **étude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+}** a été réalisée. Elle s'est déroulée en différentes phases :

Dans la première phase, une étude préliminaire a été réalisée, au cours de laquelle différents paramètres caractéristiques de l'électrode pH combinée (indispensables dans la détermination des propriétés acide-base d'acides humiques), ont été évalués en milieu nitrate aqueux. Une dépendance de ces paramètres à la force ionique a également été examinée.

Dans la seconde phase, utilisant la procédure d'extraction et de purification recommandée par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS^{*}), deux acides humiques ont été obtenus : l'un extrait d'un échantillon de sol forestier de la province d'Anvers, Belgique (**BHA**) et l'autre de la région tourbière du Rwanda (**RHA**). Un troisième échantillon d'acide humique commercial obtenu de Fluka (**FHA**) a également fait l'objet d'investigations pour pouvoir comparer ses caractéristiques à celles de deux acides extraits. Les trois types d'acides humiques ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation analytique consistant en une analyse élémentaire, une détermination de l'acidité totale et de la teneur en groupements carboxyliques complétée par une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Le troisième volet d'expériences a porté sur l'étude des propriétés acide-base des trois acides humiques à l'aide des titrages potentiométriques avec l'électrode pH combinée. Pour ce faire, un système expérimental de titrage potentiométrique semi-automatique a été mis en place, système ayant également servi pour le dernier volet d'expériences. La nature polyélectrolytique des trois acides a été examinée et à cet effet, les acides acétique et polyacrylique ont servi de composés modèles. La stoechiométrie et les constantes d'acidité de trois acides (BHA, RHA et FHA) ont été ensuite déterminées à différentes concentrations d'électrolyte indifférent (NaNO_3) en utilisant deux approches méthodologiques totalement différentes : la méthode de linéarisation

* IHSS : International Humic Substances Society

des courbes de titrage basée sur les fonctions Gran modifiées et la méthode assumant un modèle de distribution continue de sites dissociables des molécules d'acides humiques par rapport à leurs constantes d'acidité. Les paramètres correspondant à l'ajustement du modèle aux données expérimentales de titrage, ont été évalués par un programme de régression non linéaire approprié. L'influence des variables expérimentales telles que la force ionique et la concentration d'acide humique sur les propriétés acide-base a également été examinée.

La dernière partie de ce travail a porté sur l'étude des propriétés de complexation des trois acides humiques avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par la méthode potentiométrique. Un soin particulier a été apporté pour maintenir constants les paramètres du milieu pouvant modifier la réponse de l'électrode (force ionique, pH et température). Le comportement des systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques a d'abord été investigué en se basant sur la méthode de Scatchard, et ensuite, les paramètres de complexation (capacités et constantes conditionnelles de complexation) ont été évalués sous différentes conditions expérimentales. L'influence des variables expérimentales sur les paramètres de complexation a également été examinée. A la fin, une brève comparaison des systèmes Cu^{2+} -acides humiques et Pb^{2+} -acides humiques est faite en se basant également sur les propriétés acide-base des acides humiques étudiés.

CHAPITRE I

MESURES POTENTIOMETRIQUES ET CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE DANS LES CALCULS SUR DES EQUILIBRES EN SOLUTION

1.1. INTRODUCTION

La détermination des constantes d'acidité et de stabilité par la méthode potentiométrique nécessite l'utilisation des électrodes indicatrices et la réalisation des calculs quantitatifs, basés sur la connaissance des équilibres mis en jeu dans un système réactionnel. Ces calculs sont donc effectués à partir des expressions de la loi d'action de masse, associées aux bilans matière correspondant à la composition globale du système considéré. Plus particulièrement, il est habituel d'exprimer la loi d'action de masse comme une relation entre les concentrations des espèces en solution, au lieu de leurs activités comme l'exige la rigueur thermodynamique. Dans ce chapitre, après un aperçu général sur les électrodes indicatrices, sont brièvement exposées les conditions dans lesquelles l'approximation d'exprimer la loi d'action de masse en termes de concentrations est tolérable.

1.2. APERCU GENERAL SUR LES ELECTRODES INDICATRICES

Les déterminations potentiométriques sont effectuées au moyen d'une électrode indicatrice (de l'espèce à contrôler) mise au contact de la solution et opposée à une électrode de référence (dont la paroi ou le pont de jonction est également au contact de la solution), permettant de mesurer la différence de potentiel variant comme le potentiel de l'électrode indicatrice [1]. Ce dernier doit être relié à l'activité (donc à la concentration) de l'espèce à déterminer, si possible d'une manière indépendante de la présence des autres espèces en solution. On est ainsi conduit à

rechercher les systèmes indicateurs qui répondent le mieux à cette dernière condition pour chaque espèce à déterminer [2]. Deux catégories d'électrodes indicatrices d'ions utilisables en potentiométrie sont à distinguer [3] :

- (a) des électrodes métalliques dont le potentiel d'équilibre est déterminé par un système rédox faisant intervenir l'ion à contrôler,
- (b) des dispositifs basés sur les propriétés des membranes sélectives (caractérisées par une faible épaisseur), et constitués d'une telle membrane interposée entre une électrode de référence et la solution (dispositif également opposé à une seconde électrode de référence pour effectuer la mesure de la différence de potentiel). La membrane crée une différence de potentiel appelée potentiel de membrane, qui, si la constitution du matériau membranaire répond à certaines conditions, varie en fonction de la concentration d'un ion particulier. Englobant le potentiel de membrane, la différence de potentiel totale mesurée suit les variations de celui-ci et renseigne donc sur cette concentration. Le dispositif constitué de cette manière est appelé électrode indicatrice à membrane sélective.

1.2.1. Electrodes indicatrices à système rédox

Le principe général de la constitution d'une électrode indicatrice d'une espèce B donnée, (ionique ou non) consiste à faire établir à une électrode métallique, un potentiel d'équilibre imposé par un système rédox dans lequel l'espèce B est mise en jeu, soit comme forme oxydée (Ox) ou comme forme réduite (Red), soit comme espèce auxiliaire impliquée par le passage d'une forme Ox à une forme Red ou inversement [4].

Le choix des systèmes indicateurs découle donc des considérations théoriques sur les potentiels rédox conditionnels. Les activités de tous les constituants du système choisi, à l'exception de B, doivent être fixées. Ainsi, suivant l'expression du potentiel rédox E (que l'on mesure par rapport à l'électrode de référence), donnée par la formule de Nernst, la variation de E découle exclusivement de la variation de l'activité de B.

Une description plus détaillée des principes de base et le domaine d'application de ces électrodes ont fait l'objet de plusieurs monographies et publications [5-16].

1.2.2. Electrodes indicatrices à membranes sélectives.

L'interposition d'une membrane dite électrochimique de nature électrolytique, c'est-à-dire conductrice ionique dans la chaîne potentiométrique, introduit dans la différence de potentiel totale mesurée ΔE , le potentiel $\Delta\Phi_m$ que l'on désigne par potentiel de membrane (entre les deux solutions qui baignent les deux faces de la membrane). Les deux électrodes terminales étant des électrodes de référence, fournissant par conséquent des différences de potentiel métal/solution qui sont fixées, on obtient

$$\Delta E = K + \Delta\Phi_m \quad (1.1)$$

où K désigne une constante.

La différence de potentiel de la chaîne de mesure variant comme le potentiel de membrane $\Delta\Phi_m$, il suffit donc que la constitution de cette dernière réponde aux conditions qui font de $\Delta\Phi_m$ une fonction des activités de l'espèce B dans les solutions de part et d'autre de la membrane pour obtenir un dispositif indicateur d'activité de B [2].

1.2.2.1. Relation entre le potentiel d'électrode à membrane et l'activité de l'ion en solution

La réponse potentiométrique d'une membrane électrolytique à une espèce ionique donnée implique la présence de cette espèce à l'intérieur de la membrane et son échangeabilité entre la membrane et la solution au contact, c'est-à-dire la possibilité de transfert de l'ion d'une phase à l'autre (dans les deux sens). Le cas idéal est celui où le transfert ne peut avoir lieu que pour une seule espèce ionique : on obtient alors une réponse spécifique à cet ion particulier [17].

1.2.2.1.1. Potentiel de membrane spécifique

Lorsqu'une seule espèce ionique B est susceptible de transfert entre deux phases en contact, ces deux phases sont en état d'équilibre vis-à-vis de l'espèce B en question (en l'absence de courant électrique c'est-à-dire en l'absence de transfert de charge) se traduisant par l'égalité du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_B$ dans les deux phases. L'équilibre est réalisé simultanément aux deux interfaces de la membrane. Par conséquent, le potentiel électrochimique étant le même à ces deux interfaces (si la membrane est homogène), il en résulte qu'il est également identique dans les deux solutions de part et d'autre de la membrane. La différence de potentiel qui constitue le potentiel de membrane $\Delta\Phi_m$ découle alors de la différence de potentiel chimique de B dans les

solutions mises en jeu. On peut dans ce cas écrire, en désignant respectivement par ^{int} et ^{ext} les solutions interne et externe

$$\tilde{\mu}_B^{\text{int}} = \tilde{\mu}_B^{\text{ext}} \quad (1.2)$$

D'où compte tenu de l'expression

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (1.3)$$

séparant le potentiel électrochimique en deux composantes, l'une de nature chimique (μ_i), l'autre de nature électrique ($z_i F$, charge d'une mole d'ion, multipliée par le potentiel électrique Φ)

$$\Delta\Phi_m = \Phi^{\text{int}} - \Phi^{\text{ext}} = \frac{1}{z_B F} (\tilde{\mu}_B^{\text{ext}} - \tilde{\mu}_B^{\text{int}}) \quad (1.4)$$

Le potentiel chimique étant pour sa part relié à l'activité relative de B par l'expression générale

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad (1.5)$$

La relation (1.4) se met finalement sous la forme

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{a_B^{\text{ext}}}{a_B^{\text{int}}} \quad (1.6)$$

(en admettant que μ_B° est identique pour les deux solutions, impliquant que celles-ci sont constituées de même solvant).

Dans l'utilisation sous forme d'électrode à membrane, la concentration interne de B est fixée ($a_B^{\text{int}} = \text{cte}$). Par suite, et compte tenu de l'expression (1.1), la relation entre la différence de potentiel mesurée ΔE et l'activité de l'espèce ionique B dans la solution externe (que l'on écrira simplement a_B) a donc pour expression

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{z_B F} \ln a_B \quad (1.7)$$

A force ionique fixée, on a

$$\Delta E = \Delta E^{0'} + \frac{RT}{z_B F} \ln c_B \quad (1.8)$$

où $\Delta E^{0'} = \Delta E^0 + \frac{RT}{z_B F} \ln y_B$ et y_B , coefficient d'activité de l'ion B.

Ces formules qui expriment le potentiel d'une électrode spécifique d'un ion donné sont de forme identique à la formule de Nernst : variation linéaire de ΔE en fonction de $\log c_B$, avec une pente égale au coefficient de Nernst, $2.3RT/z_B F$ (pente supérieure à 0 pour un cation, inférieure à 0

pour un anion). Il est à noter que seuls des ions donnent lieu à l'établissement d'un potentiel de membrane [18].

L'étalonnage analytique (avec des solutions de concentration connue de B) correspond bien à ce comportement idéal, dit nernstien. En fait d'une manière générale, la réponse observée manifeste, lorsque la concentration devient très faible, un écart à la réponse nernstienne et finit même, à très grande dilution, par cesser complètement. Une explication de ce comportement réside dans la non-spécificité de la réponse de l'électrode.

1.2.2.1.2. Potentiel de membrane sélective non-spécifique

La non-spécificité de la membrane vient de la possibilité d'échange de l'ion B, auquel la membrane doit répondre, par un autre ion A (de même signe) capable de prendre la place de B dans celle-ci [18]. On peut ainsi voir s'effectuer la réaction d'échange interfaciale



(en posant $n=Z_A/Z_B$), caractérisée par la constante d'équilibre d'échange (apparente)

$$K_{B/A} = \frac{(c_A)_m^* [(c_B)_{sol}]^n}{[(c_B)_m^*]^n (c_A)_{sol}} \quad (1.10)$$

(les activités sont remplacées par les concentrations pour simplifier et l'astérisque indique qu'il s'agit des concentrations à l'interface dans la membrane).

En écrivant le bilan

$$(c_B)_m^* + n(c_A)_m^* = (c^0)_m \quad (1.11)$$

d'une part, et en posant d'autre part

$$\rho = \frac{(c_A)_{sol}}{(c_B)_{sol}^n} \quad (1.12)$$

(rapport déterminé par la teneur de la solution en ce qui concerne B et l'ion échangeable A), et en combinant (1.10), (1.11) et (1.12), on obtient alors

$$\frac{(c^0)_m - (c_B)_m^*}{[(c_B)_m^*]^n} = n\rho K_{B/A} \quad (1.13)$$

Dans le cas particulier où $n=1$, la relation (1.13) devient

$$(c_B)_m^* = \frac{(c^0)_m}{1 + \rho K_{B/A}} \quad (1.14)$$

Il apparaît ainsi que, si la constante $K_{B/A}$ est suffisamment petite, la concentration $(c_B)_m^*$ reste voisine de $(c^0)_m$: la présence de l'ion A ne change donc pas l'état de la membrane près de l'interface et, par suite, la réponse potentiométrique est pratiquement inchangée par la présence de A dans la solution. En revanche, si le produit $\rho K_{B/A}$ n'est pas très inférieur à 1, la valeur de $(c_B)_m^*$ se trouve au contraire notablement modifiée par la présence de A en solution, ce qui se traduit par une modification de potentiel interfacial (appelée potentiel de Donnan) par rapport à la différence de potentiel en l'absence de A. De $(\mu_B)_m = (\mu_B)_{sol}$, on tire en effet

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{sol/m} = \Phi_{sol} - \Phi_m &= \frac{1}{z_B F} [(\mu_B)_m - (\mu_B)_{sol}] \\ &= \frac{1}{z_B F} [(\mu_B^0)_m - (\mu_B^0)_{sol}] + \frac{RT}{z_B F} \ln \left(\frac{(c_B)_m^*}{(c_B)_{sol}} \right) \end{aligned} \quad (1.15)$$

ce qui conduit à une valeur de $\Delta\Phi_{sol/m}$ plus faible, lorsque $\Delta\Phi_{sol/m}$ est abaissée par la présence de A, par rapport à la valeur correspondant à $(c_B)_m^* = (c^0)_m$.

Dans le cas simple où $n=1$, la variation de la différence de potentiel $\Delta\Phi_{sol/m}$ est égale à

$$-\frac{RT}{z_B F} \ln(1 + \rho K_{B/A}) \text{ ou } -\frac{2.3RT}{z_B F} \log(1 + \rho K_{B/A})$$

Par ailleurs, l'abaissement de $(c_B)_m^*$ dû à l'échange interfacial, fait apparaître dans la membrane un gradient de concentration de B, conjugué à un gradient de concentration de A en sens opposé. Si ces espèces présentent une mobilité au sein du matériau membranaire, il en résulte l'apparition d'un flux de transport, par diffusion, de B vers l'interface où cet ion s'est trouvé appauvri, et de A à partir de cette interface où il est entré dans la membrane (contenant uniquement B initialement). La propagation des gradients de concentration jusqu'à l'autre interface fait qu'il s'instaure finalement un flux de diffusion transmembranaire stationnaire, B et A traversant la membrane en sens opposés et s'échangeant ainsi entre les deux solutions séparées par la membrane.

Il est toutefois à noter que les mobilités dans les matériaux utilisés pour constituer les membranes des dispositifs potentiométriques sont suffisamment faibles pour ne permettre que des flux infimes, de sorte que les variations de concentration des solutions restent tout à fait inappréciables même après de longues durées de fonctionnement [19].

Sur le plan théorique, les flux de diffusion sont régis par une loi, appelée première loi de Fick, qui exprime (en un point donné) la proportionnalité entre la densité de flux J_i ($\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) d'une espèce i et le gradient de concentration Δc_i de celle-ci, soit

$$J_i = -D_i \Delta c_i \quad (1.16)$$

où le coefficient de proportionnalité D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i .

Cependant, dans le cas de diffusion de deux espèces ioniques, comme celui considéré ici, les flux de transport ne peuvent être indépendants car ils doivent obéir à la condition de neutralité électrique. Or, si la diffusion intervenait seule, une différence de mobilité des deux ions (se traduisant par une différence de valeur de D_i) conduirait à une hétérogénéité de distribution de charge électrique entre les deux faces de la membrane. La neutralité électrique est en fait maintenue par la formation d'un champ électrique tel que l'ion le moins mobile soit accéléré et l'autre ralenti, afin de réaliser l'égalisation des flux de charge électrique en sens opposés.

Un champ électrique $\Delta\Phi$ produisant un flux ionique dont la densité est exprimée par $-U_i c_i \Delta\Phi$, où U_i est la mobilité électrique de l'ion reliée au coefficient de diffusion par la relation de Nernst-Einstein

$$U_i = \frac{z_i F}{RT} D_i \quad (1.17)$$

Le flux global de chaque espèce ionique dans la membrane est ainsi exprimé par l'équation de Nernst-Planck [18]

$$J_i = -D_i \Delta c_i - U_i c_i \Delta\Phi = U_i \frac{RT}{z_i F} \Delta c_i - U_i c_i \Delta\Phi \quad (1.18)$$

La condition de neutralité électrique des deux flux de A et de B s'écrit :

$$J_A + nJ_B = 0 \quad (1.19)$$

D'où, par application de cette relation, l'expression du champ électrique à l'intérieur de la membrane

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z_B F} \cdot \frac{(U_i \Delta c_B + U_A \Delta c_A)_m}{(U_B c_B + nU_A c_A)_m} \quad (1.20)$$

L'intégration de cette équation (moyennant certaines hypothèses, et dans le cas où $n=1$) conduit à l'expression du potentiel de diffusion transmembranaire

$$\Delta\Phi_{\text{diff}} = -\frac{RT}{z_B F} \ln \frac{(U_i c_B + U_A c_A)_m^{\text{ext}}}{(U_B c_B + nU_A c_A)_m^{\text{int}}} \quad (1.21)$$

Compte tenu des conditions qui prévalent aux deux interfaces

-interface^{ext}, présence de A : $(c_A)_m^*/(c_B)_m^* = \rho K_{B/A}$

-interface^{int}, absence de A : $\rho = 0 \Rightarrow (c_A)_m = 0$

et en admettant que les mobilités sont constantes dans toute la membrane, la relation (1.21) devient, (en posant $K_{B/A}(U_A/U_B)_m = k_{B/A}$)

$$\Delta\Phi_{\text{diff}} = -\frac{RT}{z_B F} \ln \frac{[(c_B)_m(1 + \rho k_{B/A})]^{\text{ext}}}{(U_B c_B + n U_A c_A)_m^{\text{int}}} \quad (1.22)$$

En ajoutant pour finir les valeurs, données par la relation (1.17), des deux potentiels de DONNAN correspondant aux deux faces de la membrane au contact des solutions externe et interne, on obtient le potentiel de membrane complet

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{(c_B + k_{B/A} c_A)^{\text{ext}}}{c_B^{\text{int}}} \quad (1.23)$$

D'où, pour la réponse (mesurable) du système potentiométrique, la relation

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{RT}{z_B F} \ln(c_B + k_{B/A} c_A) \quad (1.24)$$

(puisque $c_B^{\text{int}} = c_B^{\text{te}}$). L'écart entre cette réponse et la réponse idéale nernstienne à l'ion B (écart dû à la non-spécificité de la membrane) a ainsi pour grandeur : $\frac{RT}{z_B F} \ln(1 + \rho k_{B/A})$ et dépend donc à la

fois de la proportion de l'ion A par rapport à B et de la valeur du coefficient $k_{B/A}$, produit de la constante d'échange interfacial de B par A et du rapport des mobilités des deux ions dans la membrane. Ce coefficient est appelé coefficient de sélectivité potentiométrique de la membrane pour le couple d'ions B/A. La limite de fonctionnement nernstien de l'électrode indicatrice de B, en présence de l'ion interférent A, se produit donc à une concentration de B d'autant plus basse que la valeur de $k_{B/A}$ est plus petite, mais d'autant moins basse que la concentration de A en solution est plus élevée. Une réponse nernstienne à l'ion B jusqu'à la concentration limite $10^{-6}M$, en présence de A 1M (par exemple), exige que la membrane utilisée présente une sélectivité potentiométrique caractérisée par un coefficient $k_{B/A} \ll 10^{-6}$.

Remarques :

- (1) La formule (1.20) reste admise dans le cas où l'ion A possède un nombre de charge différent de celui de B. Mais l'on doit dans ce cas, dans la formule (1.24), remplacer c_A par $(c_A)^n$.
- (2) En général, plusieurs ions A_i (de même signe que B) sont susceptibles d'interférer sur la détermination de B en produisant une déviation par rapport à la relation de Nernst. Ces interférences multiples sont exprimées par la relation de Eisenman-Nicolisky [20]

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{RT}{z_B F} \ln \left[c_B + \sum k_{B/A_i} (c_{A_i})^{n_i} \right] = \Delta E_{(Nernst)} + \frac{RT}{z_B F} \ln \left[1 + \sum \rho_i k_{B/A_i} \right] \quad (1.25)$$

- (3) Enfin, il faut se souvenir que si la force ionique varie, ce sont les activités et non les concentrations des ions qui interviennent dans toutes ces relations.

1.2.2.2. Principales électrodes indicatrices d'ions à membrane sélective

Selon l'état du matériau membranaire, on distingue deux types d'électrodes à membrane sélective : -électrode à membrane solide,

-électrode à membrane liquide.

Le tableau 1 regroupe les différents types d'électrodes indicatrices d'ions à membrane sélective suivant la nature de membrane constructive et de réaction possible à l'interface membrane/solution.

Dans cette section, est uniquement concerné le principe de base des électrodes à membranes solides dont font partie l'électrode pH à membrane de verre et les électrodes indicatrices d'ions Pb^{2+} et Cu^{2+} , utilisées dans ce travail.

Tableau 1. Types d'électrodes à membrane sélective [5]

Type de membrane (m) et de réaction à l'interface (r)	Nature de l'ion mesuré	Nature de la membrane	Etendue des concentrations (en mol L ⁻¹)	Autres ions potentiellement mesurables
(m) : membrane solide mono- ou poly-crystalline (r) : solubilisation/cristallisation	Ag ⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ S ²⁻ SCN ⁻ CN ⁻ F ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	Ag ₂ S CuS (+Ag ₂ S) PbS (+Ag ₂ S) CdS (+Ag ₂ S) Ag ₂ S AgSCN (+Ag ₂ S) AgI (+Ag ₂ S) LaF ₃ AgCl (+Ag ₂ S) AgBr (+Ag ₂ S) AgI (+Ag ₂ S)	10 ⁻⁷ – 1 10 ⁻⁷ – 1 10 ⁻⁶ – 0.1 10 ⁻⁵ – 0.1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁶ – 0.01 10 ⁻⁷ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁷ – 1	S ²⁻ Ag ⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ Ag ⁺ Ag ⁺ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ Ag ⁺ , I ⁻ , S ²⁻ - Ag ⁺ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ Ag ⁺ , CN ⁻ , S ²⁻
(m) : membrane de verre (r) : échange ionique	H ⁺ Na ⁺ K ⁺ Li ⁺ NH ₄ ⁺	Membrane de verre avec des proportions variables de Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ et B ₂ O ₃	10 ⁻¹⁴ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁵ – 1	Na ⁺ , Ag ⁺ Ag ⁺ , H ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ Ag ⁺ , H ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ Ag ⁺ , H ⁺ , Na ⁺ Ag ⁺ , H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺
(m): liquide : -support inerte imprégné de liquide actif. -phase hydrophobe (r): réaction d'échange ionique ou de complexation.	Ca ²⁺ Ca ²⁺ Me ^{2+*} Ba ²⁺ Li ⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺ ClO ₄ ⁻ NO ₃ ⁻ BF ₄ ⁻	Organophosphate/P** Ligand spécifique/PVC** Organophosphate/P Ligand spécifique/PVC Ligand spécifique/PVC Valinomycine/PVC Monoactine/PVC Fe(phen ^{**}) ₃ ²⁺ /P Ni(phen) ₃ ²⁺ /P Ni(phen) ₃ ²⁺ /P	10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁵ – 0.1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁶ – 1 10 ⁻⁵ – 0.1 10 ⁻⁵ – 1 10 ⁻⁵ – 0.1	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ - N'importe quel ion* - H ⁺ Cs ⁺ , Rb ⁺ K ⁺ OH ⁻ I ⁻ , ClO ₄ ⁻ I ⁻

* Me²⁺ = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺.

** P : poreux (membrane support)

** PVC : polyvinyl Chloride

** phen : 1,10-phenanthroline

1.2.2.2.1. Electrode pH à membrane de verre.

Ayant été pendant très longtemps le seul type de membrane électrochimique exploité à des fins potentiométriques, les membranes de verre servent encore de nos jours à la constitution des électrodes à membrane sélective (EMS) les plus répandues. Elles ont d'abord été reconnues comme indicatrices de pH suivant la relation

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (2.3RT / F)\text{pH} \quad (1.26)$$

La composition du verre donnée comme la plus favorable pour ce rôle est celle proposée pour la première fois par Dole (% des constituants en poids) : SiO₂ 72%, Na₂O 22%, CaO 6%. La production industrielle de cette électrode fut réalisée pour la première fois par Corning Glass Work sous le nom de Corning 015 [21]. Les électrodes de verre classiques sont constituées d'un tube terminé par une boule formée par la membrane très mince (épaisseur de l'ordre de 0.1mm) et rempli d'une solution acide où l'activité des ions H⁺ est fixée. Dans cette solution plonge l'électrode de référence interne (Ag/AgCl(s)/Cl⁻, les ions Cl⁻ étant apportés par HCl en solution et leur activité fixée en même temps que celle de H⁺, le potentiel de l'électrode d'argent est ainsi bien déterminé et fixe).

Ces électrodes présentent, en solution aqueuse, une réponse nernstienne jusqu'à une limite d'activité des ions H⁺ (qui pour le verre ordinaire, est d'environ 10⁻¹¹ à 10⁻¹²M, soit pH 11 à 12) en dessous de laquelle commence à se produire une déviation. Cette limite dépend de la nature et de la concentration du cation alcalin provenant de l'hydroxyde utilisé pour atteindre les milieux très basiques, ce qui suggère qu'elle est causée par l'interférence de ce cation et la non-spécificité de la membrane vis-à-vis de l'ion H⁺.

Pour remédier à cet inconvénient, appelé « erreur alcaline » des électrodes de verre, des changements de composition du verre ont été préconisés. C'est ainsi que Sokolov et Passysky proposèrent un verre « au lithium » (composition typique : SiO₂ 72%, Li₂O 22% et CaO 6%) qui s'est révélé pratiquement ne plus présenter de déviation à la réponse nernstienne jusqu'en milieu très alcalin (pH tendant vers 14) [22].

L'explication du phénomène de réponse potentiométrique du verre et de sa sélectivité a été longuement recherchée et n'apparaît pas simple. L'interprétation faisant intervenir une diffusion transmembranaire de l'ion H⁺ ne convient pas, car il a été prouvé que ce dernier ne peut pas traverser la membrane de verre [20]. A l'exception d'une très fine couche superficielle d'environ 0.01 à 0.10µm d'épaisseur seulement dans laquelle pénètre l'eau au contact du verre,

celui-ci reste sec (donc sans espèce hydrogénée par constitution) sur la quasi totalité de son épaisseur.

Dans chaque film superficiel hydraté s'établit un équilibre acido-basique entre les groupements Si-OH formés par hydrolyse [4]. Il apparaît que le potentiel chimique de H^+ s'y trouve fixé. Par suite, un potentiel de Donnan s'établit par différence de potentiel chimique de H^+ entre la solution et le verre hydraté. D'autre part, la basicité élevée des groupes Si-O⁻ rend l'équilibre entre les cations Na⁺ (ou Li⁺) du verre et les ions H^+ de la solution fortement déplacé dans le sens expliquant la grande sélectivité vis-à-vis de H^+ par rapport aux cations alcalins. N'étant pas mobiles dans le verre, les ions H^+ ne donnent pas lieu à un potentiel de diffusion. Ce sont les ions alcalins qui assurent une conduction électrique du verre dans la partie sèche.

L'obtention d'une réponse à des cations autres que H^+ implique le renversement de l'équilibre d'échange $M^+(\text{verre})/H^+(\text{solution})$, renversement obtenu, d'une part en abaissant suffisamment l'activité de H^+ en solution ($pH > 7$), et d'autre part en augmentant la concentration des groupements à terminaison anionique -O⁻ dans le verre, par substitution d'aluminium (III) (ou un autre élément à un état de charge inférieur à quatre) à une partie du silicium (IV) dans le réseau macromoléculaire du verre. La sélectivité de celui-ci vis-à-vis d'un cation alcalin particulier est alors reliée aux différences de taille des ions et à la structure des verres de différentes compositions.

1.2.2.2.2. Electrodes indicatrices des ions Cu^{2+} et Pb^{2+}

Les électrodes indicatrices des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} sont principalement construites par les mélanges de Ag_2S et d'un autre sulfure MS tel que CuS ou PbS. Le sulfure d'argent apparaît comme un matériau constitutif intéressant en raison de sa solubilité extrêmement faible en solution aqueuse et de sa conductivité ionique notable à la température ordinaire [32].

Les membranes MS/ Ag_2S sont préparées en pressant, sous forme de disque, les poudres polycristallines obtenues en précipitant des sulfures par addition de sulfure de sodium à une solution contenant les nitrates d'argent et d'un autre métal M tel que Cu(II) ou Pb(II) [23].

Lorsque cette électrode à membrane MS/ Ag_2S est en contact avec une solution contenant les ions M^{2+} , deux réactions d'équilibre s'établissent



où $K_{sp}(MS)$ est le produit de solubilité de MS donné par l'expression

$$K_{sp(MS)} = a_{M^{2+}} a_{S^{2-}} \quad (1.28)$$

(aq) désignant l'état aqueux d'une molécule en équilibre avec son état solide symbolisé par (s).



avec $K_{sp(Ag_2S)}$: produit de solubilité de Ag_2S donné par l'expression

$$K_{sp(Ag_2S)} = a_{Ag^+}^2 a_{S^{2-}} \quad (1.30)$$

L'activité des ions Ag^+ et S^{2-} dépendra de la quantité de membrane qui sera dissoute tandis que l'activité des ions M^{2+} proviendra de la solution. L'équation (1.28) réarrangée conduit à

$$a_{S^{2-}} = K_{sp(MS)} / a_{M^{2+}} \quad (1.31)$$

et en substituant l'activité d'ions sulfures dans l'équation (1.30), on aboutit à

$$K_{sp(Ag_2S)} = \frac{a_{Ag^+}^2 K_{sp(MS)}}{a_{M^{2+}}} \quad (1.32)$$

et après réarrangement

$$a_{Ag^+}^2 = \frac{K_{sp(Ag_2S)} a_{M^{2+}}}{K_{sp(MS)}} \quad \text{ou} \quad a_{Ag^+} = \left(\frac{K_{sp(Ag_2S)} a_{M^{2+}}}{K_{sp(MS)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.33)$$

En solution ne contenant pas d'autres ions interférents, le potentiel d'électrode indicatrice aux ions Ag^+ est donné par

$$E_{(cell)} = E_0 + \frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln a_{Ag^+} \quad (1.34)$$

et la substitution de a_{Ag^+} à partir de (1.33) donne

$$\begin{aligned} E_{(cell)} &= E_0 + \frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln \left(\frac{K_{sp(Ag_2S)} a_{M^{2+}}}{K_{sp(MS)}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= E_0 + \frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln \left(\frac{K_{sp(Ag_2S)}}{K_{sp(MS)}} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln a_{M^{2+}}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1.35)$$

Comme les produits de solubilité sont constants à une température donnée, le terme

$\frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln \left(\frac{K_{SP(Ag_2S)}}{K_{SP(MS)}} \right)^{\frac{1}{2}}$ est constant et peut être incorporé dans E_0 pour donner une nouvelle

constante, notée E^0 et l'équation (1.35) devient alors

$$E_{(cell)} = E^0 + \frac{2.3RT}{2F} \log a_{M^{2+}} = E^0 + S \log a_{M^{2+}} \quad (1.36)$$

où $S = \frac{2.3RT}{2F} = \frac{2.3RT}{z_{M^{2+}} F}$ est le coefficient de Nernst dont la valeur théorique est d'environ 29.6

mV à 25° C pour une électrode indicatrice aux ions M^{2+} ($z_{M^{2+}}=2$).

De cette façon, l'électrode est indicatrice aux ions M^{2+} en solution, étant donné que le produit de solubilité de l'ion M^{2+} avec l'ion sulfure est considérablement plus large que celui de Ag_2S . Parallèlement, la solubilité de MS doit être suffisamment plus faible que la concentration de l'ion M^{2+} à déterminer dans la solution. En outre, la réaction d'échange entre MS et Ag_2S doit être assez rapide, condition seulement respectée par certains sulfures dont CuS et PbS. En milieu acide, la sensibilité aux ions divalents diminue à cause de la formation de H_2S [24]. Le mercure(II) et l'argent(I) interfèrent avec une électrode à base de CuS ; le mercure(II), l'argent(I) et le cuivre(II) interfèrent avec des électrodes à base de PbS et à base de CdS. L'électrode à base de CuS peut donner des résultats erronés lorsque les ions Cl^- et Cu^{2+} sont simultanément présents dans la solution. La réaction correspondant à cette interférence est



1.3. CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE DANS LES CALCULS SUR LES EQUILIBRES EN SOLUTION

Suivant la loi d'action de masse, tout équilibre en solution est caractérisé, à une température T donnée, par une constante d'équilibre K_o dite «thermodynamique » car reliée à une donnée énergétique, la variation d'enthalpie libre ΔG^0 de la réaction*. Cette dernière relie entre elles les activités a_i des constituants de l'équilibre. La valeur de K_o dépend du solvant et de la température.

* K_o d'une réaction est reliée à ΔG^0 par $K_o = \exp(-\Delta G^0 / RT)$

Sur le plan pratique, c'est en fait d'une relation entre les concentrations c_i (exprimées en mol L⁻¹) des constituants de l'équilibre en solution dont on a besoin pour établir le système algébrique caractéristique de l'état du système chimique. On convient donc :

- a) en premier lieu, de donner conventionnellement la valeur unité à l'activité des constituants pour lesquels il ne se produit pas de variation de cette activité : le solvant (H₂O), et les corps qui sont à l'état de saturation (solides en excès en équilibre avec la solution) ;
- b) ensuite, de relier l'activité des solutés (non saturants) à leur concentration par

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (1.38)$$

où γ_i représente un coefficient d'activité molaire tendant vers l'unité à dilution infinie.

L'expérience montre que les valeurs des coefficients d'activité des solutés non ioniques restent très peu différentes de l'unité (à quelques pourcents près) jusqu'à des concentrations relativement élevées, de l'ordre de 1M. En se limitant à cet ordre de grandeur de concentration maximale, on peut donc pour les espèces non-chargées, confondre leur activité avec leur concentration avec une bonne approximation. En revanche, les coefficients d'activité des ions diffèrent notablement de l'unité dès que la concentration ionique totale de la solution n'est pas très petite. Cet effet étant imputable aux interactions électrostatiques que les ions exercent les uns sur les autres (la théorie de Debye et Hückel, complétée et affinée par la suite) conduit à des expressions algébriques qui permettent de calculer des valeurs approximatives des coefficients d'activité ioniques en fonction d'une grandeur appelée «force ionique » définie par l'expression suivante [26]

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i \quad (1.39)$$

(somme étendue à tous les ions présents i , de charge z_i et de concentration c_i). Dans le cas des ions simples usuels, en solution aqueuse à la température normale de 25°C, ces expressions sont : l'équation de Debye-Hückel, établie en supposant les ions ponctuels (équation dite «équation-limite»)

$$\log \gamma_i = -0.51 z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.40)$$

n'est valable que pour les très faibles valeurs de force ionique ($I < 0.01M$).

En tenant compte des dimensions des ions, la théorie conduit à l'expression plus complète

$$\log y_i = -0.5 I z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (1.41)$$

où a est un paramètre dimensionnel de l'ion, correspondant à la distance minimale d'approche d'un autre ion [26]. Le coefficient B a pour valeur $0.33 \cdot 10^{10} \text{m}^{-1}$, en solution aqueuse à 25°C . Lorsque la valeur de a est de l'ordre de 0.3nm (3\AA), et donc $Ba \approx 1$, on peut admettre l'expression simplifiée (équation de Güntelberg) [27]

$$\log y_i = -0.5 I z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.42)$$

Ces expressions ne fournissent des valeurs en bon accord avec les résultats expérimentaux que pour I ne dépassant pas 0.1M .

Pour le calcul des coefficients d'activité à force ionique pouvant aller au delà de 0.5M , une équation empirique a été proposée par Davies [28]

$$\log y_i = -0.5 I z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (1.43)$$

D'autres équations ont été proposées. Ainsi, l'expression (1.40) a été complétée par l'adjonction de la somme $\sum f_{ij}(I)c_j$, pour tenir compte des interactions entre des ions différents (quel qu'en soit le nombre), c_j étant la concentration de chaque ion $j(\neq i)$ et $f_{ij}(I)$ est une fonction caractéristique des espèces i et j , ne dépendant que de la force ionique [29]. Cette fonction est de la forme

$$f_{ij}(I) = a_{ij} + b_{ij}F(I) \quad (1.44)$$

où a_{ij} et b_{ij} sont des coefficients caractéristiques du couple i - j et indépendants de I .

Selon PITZER, $F(I)$ a pour expression [30]

$$F(I) = \frac{1 - (1 + 2\sqrt{I} - 2I) \exp(-2\sqrt{I})}{4I} \quad (1.45)$$

Suivant toutes ces formules, y_i diminue (et donc également a_i , à concentration fixe) lorsque la force ionique augmente (jusqu'aux environs de $I=0.5 \text{M}$). Par ailleurs pour une force ionique donnée la valeur de $\log y_i$ est proportionnelle au carré de la charge de l'ion, les écarts entre activité et concentration sont donc d'autant plus importants qu'on a affaire à un ion de charge plus élevée.

Sur le plan expérimental, les coefficients d'activité ioniques ne peuvent pas être déterminés individuellement, des coefficients d'activité moyens (y_{\pm}) d'électrolytes étant seuls accessibles (pour un électrolyte constitué de deux ions de même charge en valeur absolue : $y_{\pm} = (y_+ y_-)^{0.5}$). Ceci exclut la possibilité de connaître d'une manière rigoureuse l'activité d'un ion lorsqu'on en connaît la concentration.

La relation (1.38) conduit à mettre l'expression de la loi d'action de masse $f(a_i)=K_o$ (où figurent seules les activités variables des solutés) sous la forme

$$f(c_i) = K_o f^{-1}(y_i) \quad (1.46)$$

En faisant l'hypothèse que les coefficients d'activité y_i sont constants, on obtient alors

$$f(c_i) = K_i \quad (1.47)$$

Ceci revient à appliquer la loi d'action de masse idéale en substituant les concentrations aux activités mais en remplaçant la constante d'équilibre thermodynamique par la constante K_i donnée par

$$K_i = K_o f^{-1}(y_i) \quad (1.48)$$

où K_i est la constante d'équilibre «apparente» ou «conditionnelle».

Pour être constant, le terme $f^{-1}(y_i)$ exige que la force ionique I de la solution soit elle-même invariable. C'est donc à force ionique maintenue constante qu'on est en droit d'appliquer la relation simple $f(c_i)=K_i$, la constante apparente K_i dépendant de la valeur de la force ionique.

En pratique, celle-ci peut au moins être maintenue à un faible taux de variation donc sensiblement constante : il suffit pour cela que la solution contienne des espèces ioniques ne participant pas aux réactions produites donc ne subissant pas de variations de concentration, et dont la concentration totale soit de beaucoup supérieure aux concentrations susceptibles de varier. L'amplitude de variation de la constante apparente avec la force ionique dépend de l'équilibre considéré : les variations sont les plus importantes pour des réactions entraînant un changement du nombre d'espèces ioniques, ou le remplacement d'espèces fortement chargées par des espèces faiblement chargées ou inversement. L'allure des variations de $\log y_i$ en fonction de I se retrouvant pour celle de $\log K_i$, c'est donc dans l'intervalle de I allant de 0 à 0.1M environ que la variation est la plus prononcée. Au delà de $I=0.1$, les constantes apparentes sont moins sensibles aux variations de I . On peut ainsi tolérer des variations de force ionique de l'ordre de 10 à 20%

sans conséquence importante pour les valeurs des constantes d'équilibre apparente (à l'échelle de $\Delta \log K_i \approx 0.1$).

Tous les calculs prévisionnels sur l'étude des équilibres en solution sont donc conduits en adoptant, généralement, les valeurs de constante d'équilibre apparente à force ionique constante, des considérations semblables sont applicables à la relation de Nernst en substituant les concentrations aux activités, et en remplaçant à force ionique constante, le potentiel normal «thermodynamique» E^0 par un potentiel normal «apparent» E^0 , dépendant de la force ionique I .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Freiser, Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Plenum Press, New York 1980.
- [2] W.E. Morf, The Principles of Ion Selective Electrodes and Membrane Transport, Elsevier 1981.
- [3] A.K. Covington, Ion Selective Electrodes Methodology, C.R.C. Press 1978.
- [4] H. Kahlert in Electroanalytical Method, (ed.) F. Scholz, Springer 2002.
- [5] K. Cammann, Working with Ion Selective Electrodes, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [6] J. Koryta and K. Štulík, Ion Selective Electrodes, 2nd Ed., Cambridge Univ. Press, 1983.
- [7] W.E. Morf, G. Kahr and Simon, Anal. Chem., 46 (1974) 1538.
- [8] G.J. Moody and J.D.R. Thomas, Selective Ion Sensitive Electrodes, Merrow, Watford, 1971.
- [9] R.P. Buck, Anal. Chem., 46 (1974) 28.
- [10] B. Carell and A. Olin, Acta Chem. Scand., 14 (1960) 1999.
- [11] R.A. Durst, Ion Selective Electrodes, US Gvt. Print. Office, Washington DC 20402, 1969.
- [12] J. Koryta, Anal. Chim. Acta, 91 (1977) 1.
- [13] J. Koryta, Anal. Chim. Acta, 111 (1979) 1.
- [14] J. Koryta, Anal. Chim. Acta, 139 (1982) 1.
- [15] J. Veselý, D. Weiss and K. Štulík, Analysis with Ion Selective Electrodes, Horwood, Chichester, 1978.
- [16] E. Pungor and K. Tóth, Pure Appl. Chem., 34 (1973) 105.
- [17] J. Koryta, J. Dvořák and L. Kavan, Principles of Electrochemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1993.

- [18] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*, Masson, 1993.
- [19] P. Serjeant, E.P., *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, John Wiley & Sons, New York 1984.
- [20] G. Eisenman, R. Bates, G. Mattock and S.M. Friedman., *The Glass Electrode*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1965.
- [21] D.A. MacInnes and M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 29.
- [22] S.I. Sokolov and A.H. Passynsk, *Z.Phys. Chem.*, 160 (1932) 366.
- [23] R.A. Durst, *Ion Selective Electrodes*, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 314 Washington, 1969.
- [24] H. Hirata and K. Higayashima, *Anal. Chim. Acta*, 54 (1971) 415.
- [25] P. Debye and E. Hückel in *NSRDS-NBS 24 (National Standard Reference Data Series-National Bureau of Standards 24)*. Walter J. Hamer, Washington, 1968.
- [26] M. Randall and C. N. Lewis, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, McGraw Hill, New York 1923.
- [27] R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2d Ed., Butterworths Scientific Publications, London 1959).
- [28] E. Güntelberg, *Z. Physik. Chem.*, 123 (1926) 199.
- [29] C.W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 2093 (1938)
- [30] G. Scatchard , *The structure of electrolytic Solutions*, Ed. W.J. Hamer, John Wiley & sons, New York, 1959.
- [31] K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolytes Solutions*, 2nd Ed., C.R.C Press 1991.
- [32] M.M. Collinson, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29 (1999) 289.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU SYSTEME D'ELECTRODE pH EN MILIEU NITRATE AQUEUX

2.1. CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'évaluation des constantes d'équilibre acide-base des acides humiques par la méthode potentiométrique, qui est la technique la plus utilisée [1-5], nécessite un calibrage préalable de l'électrode à utiliser. Ce calibrage doit être effectué en termes de concentration en protons à force ionique constante tel que recommandé par l'IUPAC* [6].

L'ensemble du système électrochimique constitué par l'électrode de pH combinée avec son système de référence (argent/chlorure d'argent avec une solution de KCl 3M), peut être schématisé de façon suivante



où E.R représente l'électrode de référence, // symbolise la jonction liquide et S₁ la solution à mesurer.

La différence de potentiel mesurée (E_{cell}) de la cellule électrochimique (C.E) est l'ensemble de plusieurs composantes et peut être exprimé par la relation suivante [6]

$$E_{\text{cell}} = E^0 + S \log[H^+] + E_j^2 \quad (2.1)$$

où E⁰ représente le potentiel standard apparent donné par

$$E^0 = E_r + E_j^1 + E_g^0 + S \log y_{H^+} \quad (2.2)$$

* IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

S est un facteur qui représente la pente (ou la réponse nernstienne de l'électrode $S=RT\ln 10/nF$ dont la valeur théorique est 59.16 mV à 25°C),

E_j^2 représente une partie du potentiel de jonction qui dépend de l'acidité du milieu, donné par l'expression suivante [9]

$$E_j^2 = J_{ac}[H^+] + J_{alk}[OH] \quad (2.3)$$

avec J_{ac} et J_{alk} représentant respectivement les paramètres relatifs au potentiel de jonction en milieu acide et en milieu alcalin, ils sont caractéristiques du milieu ionique donné [6].

Dans l'équation (2.2), E_r est la combinaison du potentiel de référence interne et externe, E_j^1 désigne une partie du potentiel de jonction indépendant de l'acidité du milieu, y_{H^+} est le coefficient d'activité molaire du proton et E_g^0 représente le potentiel d'asymétrie.

Bien que pendant longtemps il a été démontré que le potentiel de jonction dépend de l'acidité du milieu et que quelques expressions mathématiques ont été utilisées dans la littérature pour en tenir compte [6,9], il peut être considéré constant en cas de faible variation d'acidité [9]. Ainsi donc, en calibrant l'électrode de pH en vue d'une détermination des constantes d'acidité, deux cas doivent être distingués.

2.1.1. Calibrage en milieu avec une variation d'acidité négligeable

Lorsque l'acidité de la solution à mesurer ne varie pas de façon significative, on peut considérer qu'une partie du potentiel de jonction (dépendant habituellement de l'acidité), reste constante et si la force ionique est maintenue constante, le coefficient d'activité du proton est constant et peut être incorporé dans l'expression du potentiel normal apparent (ou conditionnel) E^0 . Dans ces conditions, l'électrode exhibera une réponse nernstienne et le potentiel de la cellule (C.E) est donné par [10]

$$E_{cell} = E^0 + S \log[H^+] \quad (2.4)$$

Si le potentiel d'électrode est mesuré dans une solution de concentration connue en protons, E^0 et S peuvent être déterminés : la courbe de E_{cell} versus $\log[H^+]$ est une droite, les paramètres E^0 et S sont déterminés respectivement comme ordonnée à l'origine et pente.

En milieu basique, l'expression (2.4) peut être réarrangée en

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ'} + S \log \left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right) = E^{0''} - S \log[\text{OH}^-] \quad (2.5)$$

$$\text{où } E^{0''} = E^{\circ'} + S \log K_w \quad (2.6)$$

avec K_w : produit ionique de l'eau.

La courbe E_{cell} versus $\log[\text{OH}^-]$ donne $E^{0''}$ et S respectivement comme ordonnée à l'origine et pente de la droite.

2.1.2. Calibrage en milieu d'acidité variable

Lorsque la concentration en protons de la solution à mesurer varie (comme c'est souvent le cas pendant les titrages acide-base), le potentiel de jonction varie avec l'acidité et on doit en tenir compte lors du calibrage de l'électrode de verre. C'est dans ce contexte que notre système a été calibré suivant la technique préconisée par Pehrsson et al [6].

A température et à force ionique constantes, le coefficient d'activité des protons est constant pendant le titrage acide-base [9] et la relation entre le potentiel d'électrode mesuré et la concentration en protons de la solution est obtenue en combinant (2.1) et (2.3)

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ'} + S \log[\text{H}^+] + J_{\text{ac}}[\text{H}^+] + J_{\text{alk}}[\text{OH}^-] \quad (2.7)$$

En région acide de titrage acide-base, le dernier terme de l'équation (2.7) est négligeable, et E_{cell} est donné par

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ'}_{(\text{H}^+)} + S \log[\text{H}^+] + J_{\text{ac}}[\text{H}^+] \quad (2.8)$$

$$\text{ou encore, } E' = E^{\circ'}_{(\text{H}^+)} + J_{\text{ac}}[\text{H}^+] \quad (2.9)$$

avec $E^{\circ'}_{(\text{H}^+)}$ désignant le potentiel formel en région acide et E' donné par

$$E' = E_{\text{cell}} - S \log[\text{H}^+] \quad (2.10)$$

E_{cell} et $[\text{H}^+]$ étant connus, les termes $E^{\circ'}_{(\text{H}^+)}$ et J_{ac} sont déterminés respectivement comme ordonnée à l'origine et pente de $(E_{\text{cell}} - S \log[\text{H}^+])$ versus $[\text{H}^+]$.

De façon analogue, en région alcaline, le terme $J_{\text{ac}}[\text{H}^+]$ est négligeable et l'équation (2.7) devient

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ'} + S \log[\text{H}^+] + J_{\text{alk}}[\text{OH}^-] \quad (2.11)$$

En substituant $[H^+]$ par $K_w[OH^-]^{-1}$, l'équation (2.11) conduit à

$$E_{\text{cell}} = E^0 + S \log K_w - S \log [OH^-] + J_{\text{alk}} [OH^-] \quad (2.12)$$

ou encore $E'' = E^0_{(OH^-)} + J_{\text{alk}} [OH^-]$ (2.13)

avec $E'' = E_{\text{cell}} + S \log [OH^-]$ (2.14)

et $E^0_{(OH^-)} = E^0 + S \log K_w$ (2.15)

En considérant l'expression (2.13), $(E_{\text{cell}} + S \log [OH^-])$ versus $[OH^-]$ est une droite qui fournit $E^0_{(OH^-)}$ et J_{alk} respectivement comme ordonnée à l'origine et pente [11]. Le paramètre pK_w n'étant pas connu, il peut être déduit de l'équation (2.15)

$$pK_w = \frac{E^0_{(H^+)} - E^0_{(OH^-)}}{S} \quad (2.16)$$

2.2. MATERIEL ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.2.1. Réactifs

Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique. Les solutions de $NaNO_3$ ont été préparées à partir de $NaNO_3$ obtenu de Vel. Les solutions de HNO_3 ont été préparées à partir du réactif concentré en ampoules obtenu de Fluka et elles ont été ensuite standardisées contre le tétraborate décahydrate de sodium obtenu de Fluka (lot 402485/133099). Les solutions de $NaOH$ ont été préparées par dilution de $NaOH$ concentré (ampoules Fluka) et standardisées contre le biphthalate de potassium (Fluka chemika, lot 92197/1129723). Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau doublement désionisée obtenue par un système de Millipore-Q.

2.2.2. Appareillage

Tous les titrages potentiométriques ont été réalisés à l'aide d'un système constitué :

- d'un pHmètre Consort C-833 (précision de 0.1mV ou 0.001 unité de pH),
- d'une électrode de pH combinée (Inlab Peek-412) de Mettler,
- d'une sonde de température (W5870NN) de Schott Geräte,
- d'une burette à piston Titronic T-200 de Schott Geräte contrôlée via un pc 486,

- d'une cellule à double parois d'une capacité de 150 mL thermostatée à l'aide d'un thermostat de type Lauda équipé d'un relais box R10.

La désaération des solutions a été assurée par un barbotage au courant d'azote 99.98%. L'agitation a été réalisée grâce à un agitateur magnétique Metrohm.

2.2.3. Procédé 1 : addition d'un acide ou (base) fort(e) à la solution d'électrolyte indifférent

Suivant cette procédure, des volumes variables v d'acide fort (de concentration c_a) ou de base forte (de concentration c_b) ont été successivement ajoutés au volume initial v_0 d'électrolyte indifférent (NaNO_3). A chaque point du titrage, les concentrations des ions H^+ et OH^- sont données par

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a v}{v_0 + v} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = \frac{c_b v}{v_0 + v} \quad (2.17)$$

avec $2.3 < -\log[\text{H}^+] < 3.0$ et $2.3 < -\log[\text{OH}^-] < 3.0$ comme recommandent plusieurs auteurs [5, 9]. Nous avons utilisé un volume initial de 100 mL. Seuls les points compris dans cette gamme de concentration de H^+ et OH^- ont été utilisés pour la construction de courbes E_{cell} versus $-\log[\text{H}^+]$ ou E_{cell} versus $-\log[\text{OH}^-]$.

2.2.4. Procédé 2 : titrage acide-base

Dans ce cas, les concentrations de H^+ et OH^- sont données par

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a v_0 - c_b v}{v_0 + v} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = \frac{c_b v - c_a v_0}{v_0 + v} \quad (2.18)$$

où c_a et v_0 désignent respectivement la concentration et le volume d'un acide fort avant le titrage, c_b et v sont respectivement la concentration et le volume de la base ajouté.

Dans ce procédé, l'évaluation des paramètres nécessaires a été faite en prenant 20 à 25 points avant et après le point équivalent de titrage d'une solution de HNO_3 par NaOH à force ionique constante. Tous les titrages ont été effectués en milieu de force ionique constante, ajustée successivement à 0.010, 0.050, 0.075, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.000, 1.500 et 2.000 M à l'aide de NaNO_3 .

2.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.3.1. Calibrage en milieu sans variation d'acidité significative

Les courbes typiques E_{cell} versus $-\log[\text{H}^+]$ ou E_{cell} versus $-\log[\text{OH}^-]$ ont été obtenues en calibrant l'électrode de pH suivant le procédé 1. La figure 1 montre quelques exemples de ces courbes obtenues par addition d'un acide fort (A) ou d'une base forte (B) à une solution d'électrolyte indifférent de 2.000 (a), 1.000 (b), 0.250 (c) et 0.100 M (d).

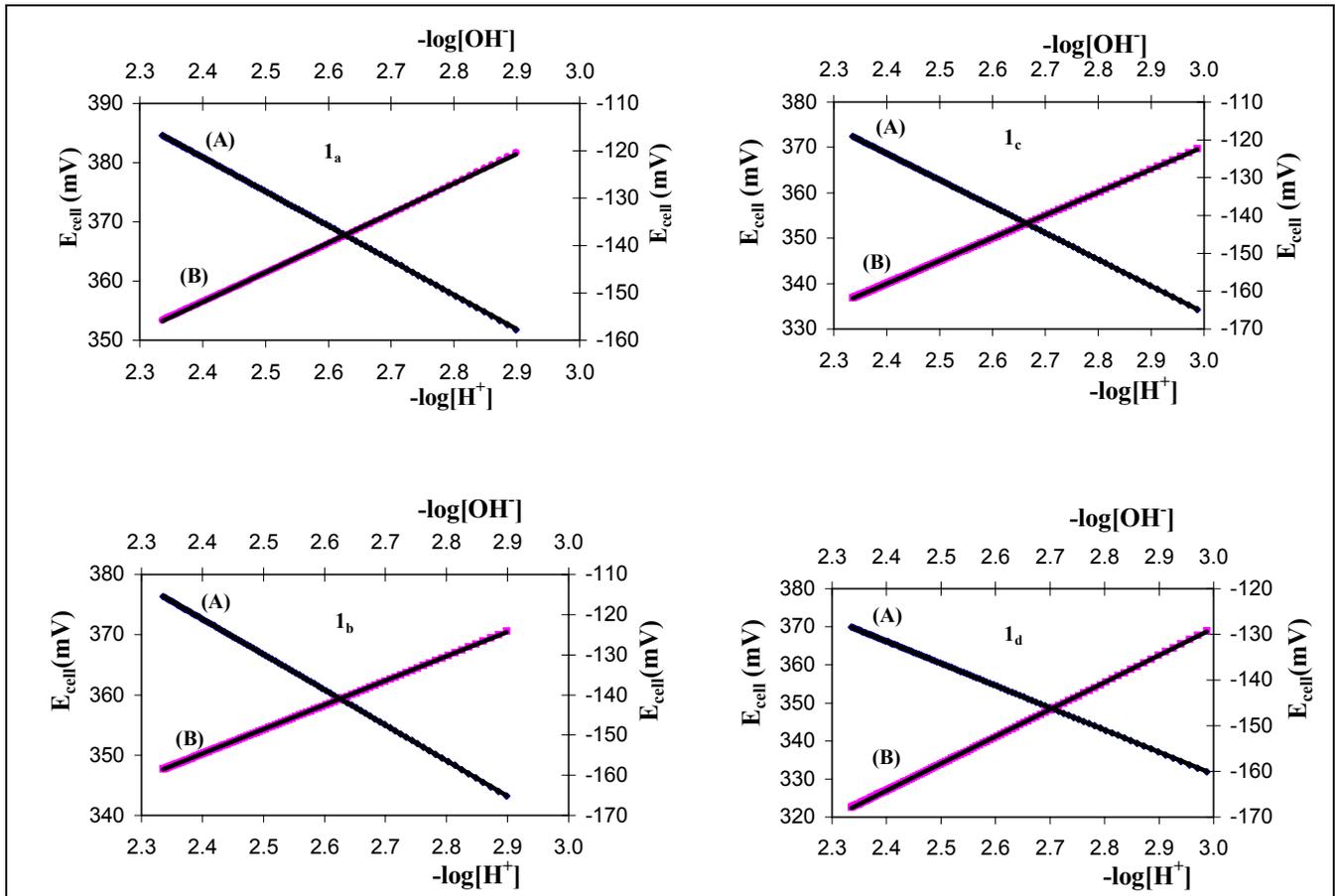


Fig.1. Courbes de calibrage par addition d'un acide fort (A) ou d'une base forte (B) à une solution d'électrolyte indifférent de 2.000 (a), 1.000 (b), 0.250 (c) et 0.100 M (d).

La figure 1 montre qu'en calibrant l'électrode pH par l'addition d'un acide fort ou d'une base forte à une solution d'électrolyte indifférent, on obtient des courbes E_{cell} versus $-\log[\text{H}^+]$ ou E_{cell} versus $-\log[\text{OH}^-]$ d'excellente linéarité, dont les valeurs de pentes sont voisines de la valeur théorique. Les valeurs des paramètres S , E^0 et E^0 ont été déterminées à partir des courbes du

même genre pour différentes forces ioniques suivant les expressions (2.4) et (2.5), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2. On constate que les potentiels normaux apparents déterminés en milieu acide (E^0) et en milieu alcalin (E^0), diminuent avec la force ionique. Par contre, les valeurs des pentes S déterminées sont variables pour différentes forces ioniques comme le montre la figure 2.

Tableau 2. Paramètres d'électrode de pH combinée déterminés en milieu sans variation d'acidité significative

I (mol L ⁻¹)	E^0 (mV)	E^0 (mV)	S (mV)
2.000	522.70±0.10	-294.05±0.20	59.19±0.07
1.500	518.01±0.07	-294.73±0.14	58.99±0.04
1.000	514.07±0.08	-295.12±0.15	59.17±0.04
0.750	511.12±0.05	-296.81±0.13	59.32±0.03
0.500	510.29±0.08	-298.27±0.16	59.01±0.05
0.250	509.01±0.05	-299.86±0.11	59.22±0.02
0.100	508.27±0.05	-305.12±0.12	59.27±0.03
0.075	508.15±0.06	-307.14±0.11	59.07±0.02
0.050	507.83±0.08	-307.75±0.17	59.35±0.05
0.010	506.92±0.04	-309.06±0.09	58.96±0.06
			$S_{av}^* = 59.15 \pm 0.04$

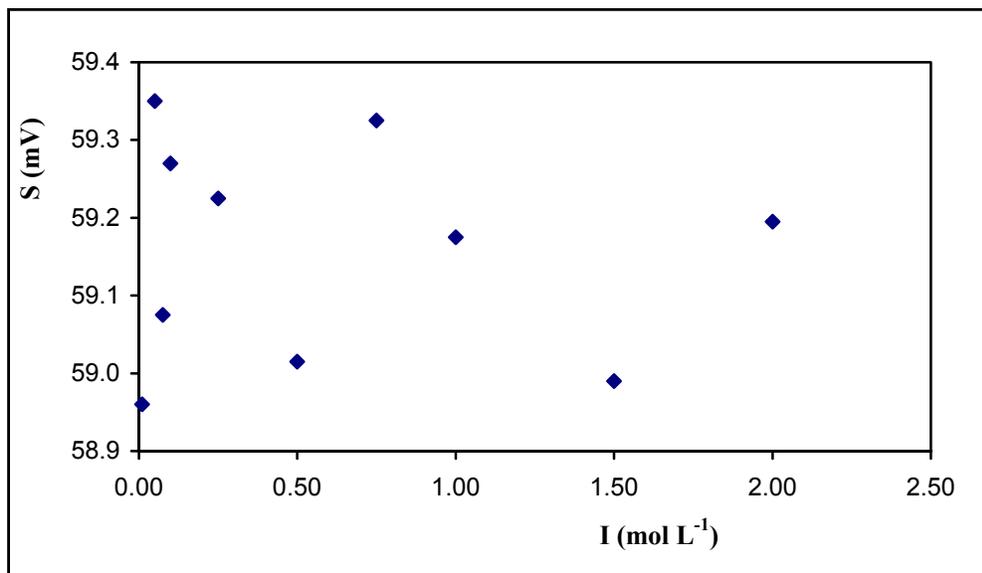


Fig. 2. Variation des valeurs de pente (S) de l'électrode pH en fonction de la force ionique

* S_{av} désigne la valeur moyenne de la pente S

Comme on peut le constater, pour toutes les forces ioniques, les valeurs trouvées correspondant à la pente de l'électrode, ne dévient pas significativement de la valeur théorique (59.16mV à 25.0°C). Ceci confirme le comportement nernstien de l'électrode de pH utilisée.

2.3.2. Calibrage en milieu d'acidité variable

Le calibrage de l'électrode suivant le procédé 2 a permis de déterminer quelques paramètres spécifiques de l'électrode pH utilisée et le produit ionique de l'eau en milieu nitrate aqueux. Les figures 3a et 3b illustrent les exemples de courbes $E_{\text{cell}} - S \log[H^+]$ versus $[H^+]$ et $E_{\text{cell}} + S \log[OH^-]$ versus $[OH^-]$ ayant été utilisées pour évaluer les paramètres $E_{(\text{H}^+)}^0$, J_{ac} , $E_{(\text{OH}^-)}^0$, et J_{alk} suivant les équations (2.9) et (2.13).

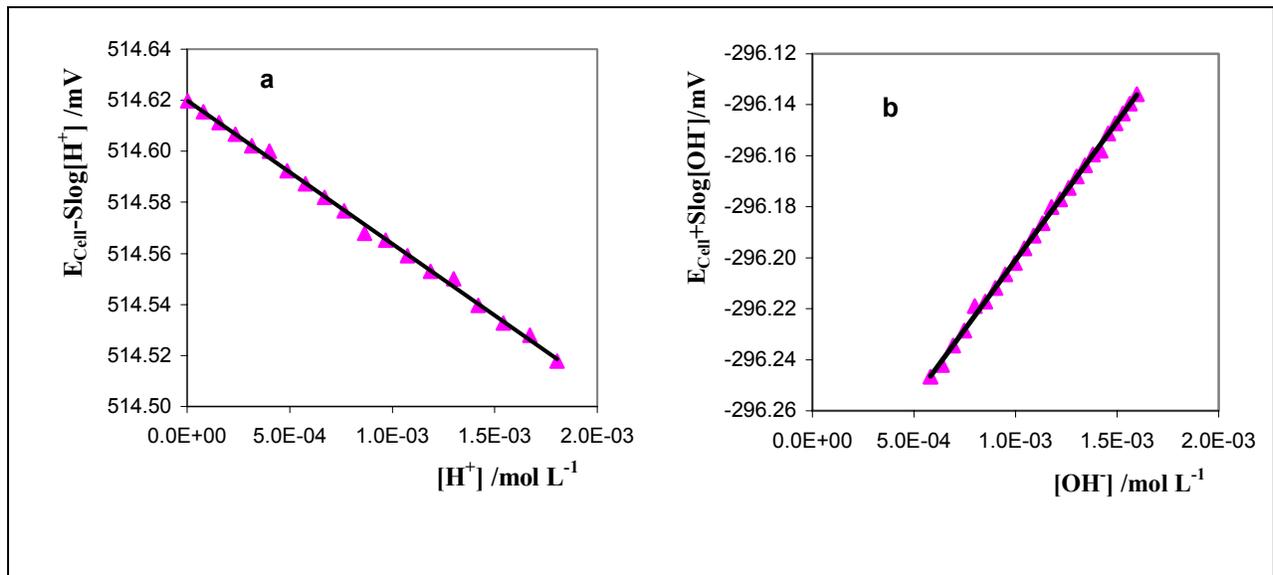


Fig.3. Courbes $E_{\text{cell}} - 59.15 \log[H^+]$ versus $[H^+]$ (a) et $E_{\text{cell}} - 59.15 \log[OH^-]$ versus $[OH^-]$ (b) obtenues par titrage d'un acide fort (HNO_3) par une base forte (NaOH) à force ionique $I = 1.000 \text{ M}$.

Equation de droite (a) $y = -56.61x + 514.7$, $R^2 = 0.997$ et (b) $y = 109.03x - 296.21$, $R^2 = 0.992$.

Connaissant les valeurs de $E_{(\text{H}^+)}^0$ et $E_{(\text{OH}^-)}^0$ à chaque force ionique, la valeur de pK_w est obtenue à chaque force ionique suivant l'équation (2.16). Pour ce faire, nous avons utilisé la valeur moyenne de la pente (S_{av}) antérieurement déterminée (59.15 mV). L'ensemble des différents paramètres évalués suivant ce procédé sont regroupés dans le tableau 3.

Table 3. Paramètres de l'électrode de pH combinée et du milieu évalués suivant le procédé 2.

I (mol L ⁻¹)	E _(H⁺) ⁰ (mV)	E _(OH⁻) ⁰ (mV)	J _{ac} (mV L mole ⁻¹)	J _{alk} (mV L mole ⁻¹)	pK _w
2.000	523.05±0.15	-293.73±0.71	-46.31±0.13	75.60±0.22	13.80±0.03
1.500	518.81±0.13	-294.76±0.27	-52.19±0.21	97.49±0.11	13.75±0.07
1.000	514.63±0.07	-296.30±0.35	-56.60±0.09	109.00±0.37	13.71±0.02
0.750	512.80±0.10	-297.87±0.25	-60.38±0.42	118.11±0.08	13.70±0.05
0.500	510.65±0.06	-299.50±0.35	-61.72±0.18	126.18±0.27	13.69±0.01
0.250	510.78±0.13	-299.75±0.23	-64.59±0.33	133.01±0.36	13.70±0.03
0.100	508.32±0.15	-306.15±0.08	-65.81±0.14	137.03±0.17	13.77±0.02
0.075	508.28±0.20	-307.34±0.11	-66.29±0.32	139.05±0.24	13.79±0.04
0.050	508.04±0.21	-307.73±0.12	-67.00±0.37	141.10±0.15	13.80±0.06
0.010	507.40±0.19	-310.05±0.21	-69.30±0.29	144.12±0.31	13.82±0.03

2.3.3. Dépendance des paramètres d'électrode pH et du milieu à la force ionique

Les figures 4a et 4b montrent la variation des paramètres E_(H⁺)⁰ et E_(OH⁻)⁰ en fonction de la force ionique. On constate que E_(H⁺)⁰ et E_(OH⁻)⁰ diminuent avec la force ionique et que cette diminution est plus ou moins linéaire pour le potentiel normal apparent déterminé en région acide (E_(H⁺)⁰) mais ne l'est pas pour E_(OH⁻)⁰ déterminé en région alcaline.

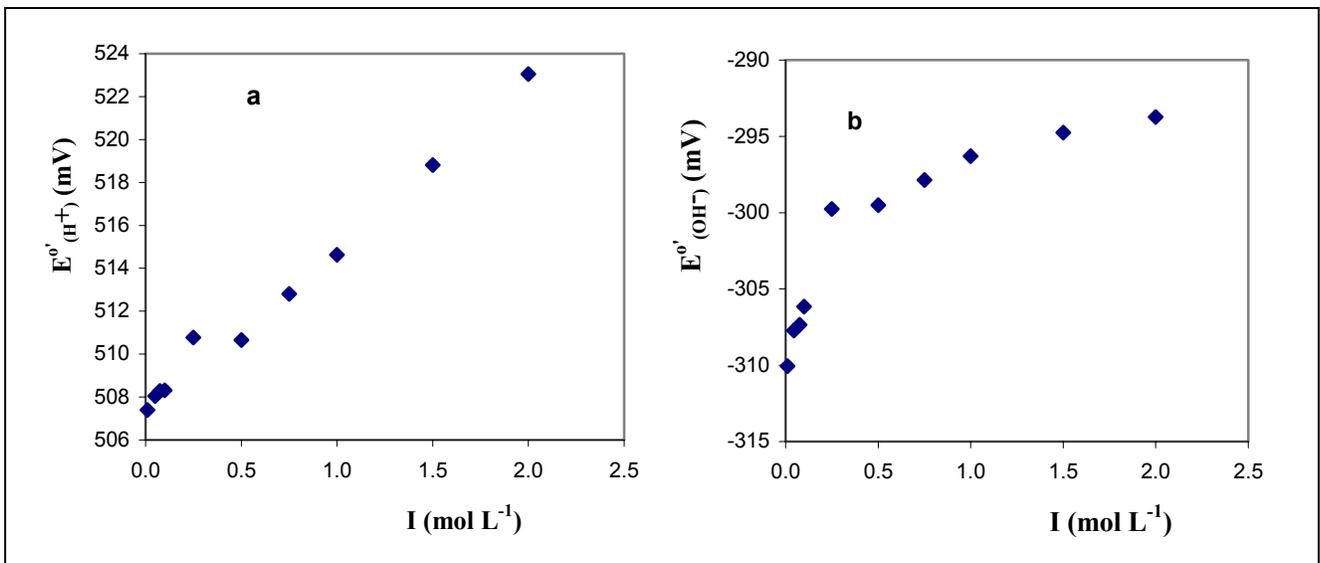


Fig.4. Variation de E_(H⁺)⁰ (a) et E_(OH⁻)⁰ (b) avec la force ionique I pour l'électrode pH utilisée.

D'une part, la variation de $E_{(H^+)}^0$ avec la force ionique est due à la fois à la variation du coefficient d'activité de H^+ et du paramètre J_{ac} avec la force ionique, et d'autre part, la variation de $E_{(OH^-)}^0$ est probablement liée à la variation de K_w et J_{alk} avec la force ionique.

Les courbes $E_{cell} - S \log[H^+]$ versus $[H^+]$ et $E_{cell} + S \log[OH^-]$ versus $[OH^-]$ sont des droites dont les pentes sont respectivement égales à J_{ac} et à J_{alk} . Les valeurs de J_{alk} obtenues sont presque le double de celles de J_{ac} en valeur absolue. La variation de ces paramètres de potentiel de jonction J_{ac} et J_{alk} , avec la force ionique est illustrée respectivement par les figures 5a et 5b. On constate que ces deux paramètres diminuent (en valeur absolue) linéairement avec la force ionique de la solution. Ce qui indique que l'erreur de mesure de $[H^+]$ ou $[OH^-]$ avec l'électrode de pH devient de plus en plus problématique en milieu de très basse force ionique [19].

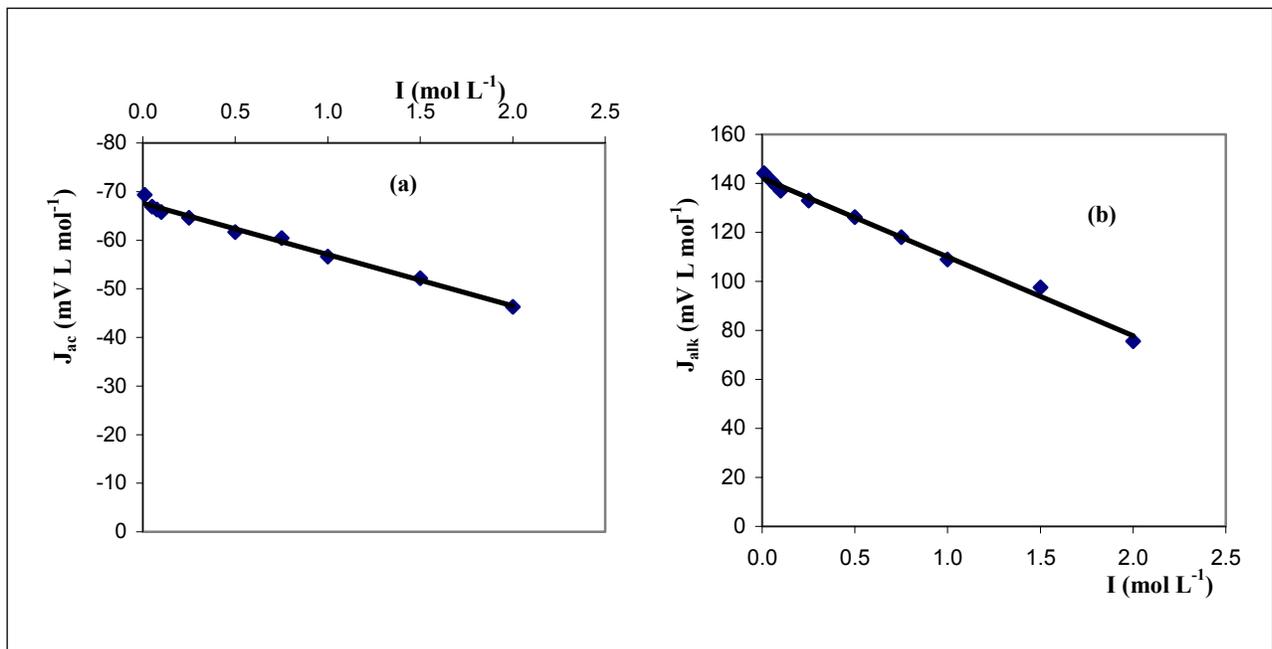


Fig.5. Variation des paramètres J_{ac} (a) et J_{alk} (b) en fonction de la force ionique I .

Equation de droite (a) $y = 10.58x - 67.60$, $R^2 = 0.9885$

(b) $y = -32.19x + 142.12$, $R^2 = 0.9933$

En se référant à l'équation (2.3) et en tenant compte des valeurs des paramètres J_{ac} et J_{alk} déterminées, il semble évident que le terme d'une partie du potentiel de jonction dépendant de

l'acidité (E_j^2) peut être négligé pour les solutions acides (ou alcalines) de très faible concentration (inférieure à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

L'application de l'équation (2.16) a permis d'évaluer à chaque force ionique, le produit ionique de l'eau, qui est un paramètre indispensable pour la détermination des constantes de dissociation des acides faibles [18-20]. Les valeurs de pK_w obtenues en appliquant cette relation pour chaque force ionique, sont dans le tableau 3 et la figure 6a montre la variation de pK_w en fonction de I . On observe que cette courbe présente un minimum aux environs de $I=0.5\text{M}$, au-delà duquel, la courbe devient virtuellement linéaire. On peut remarquer que cette variation de pK_w avec I est un peu similaire à celle de $\log y_{H^+}$ en fonction de la force ionique [2]. Cette similarité est observée en superposant la courbe $S \log y_{H^+}$ versus I et la courbe expérimentale pK_w versus I (fig. 6a et 6b). Les coefficients d'activité des protons sont tirés des tables de Kielland [20], sauf pour les valeurs élevée de I ($I>0.1\text{M}$) où ils ont été calculés en se basant sur le formalisme de Pitzer [21].

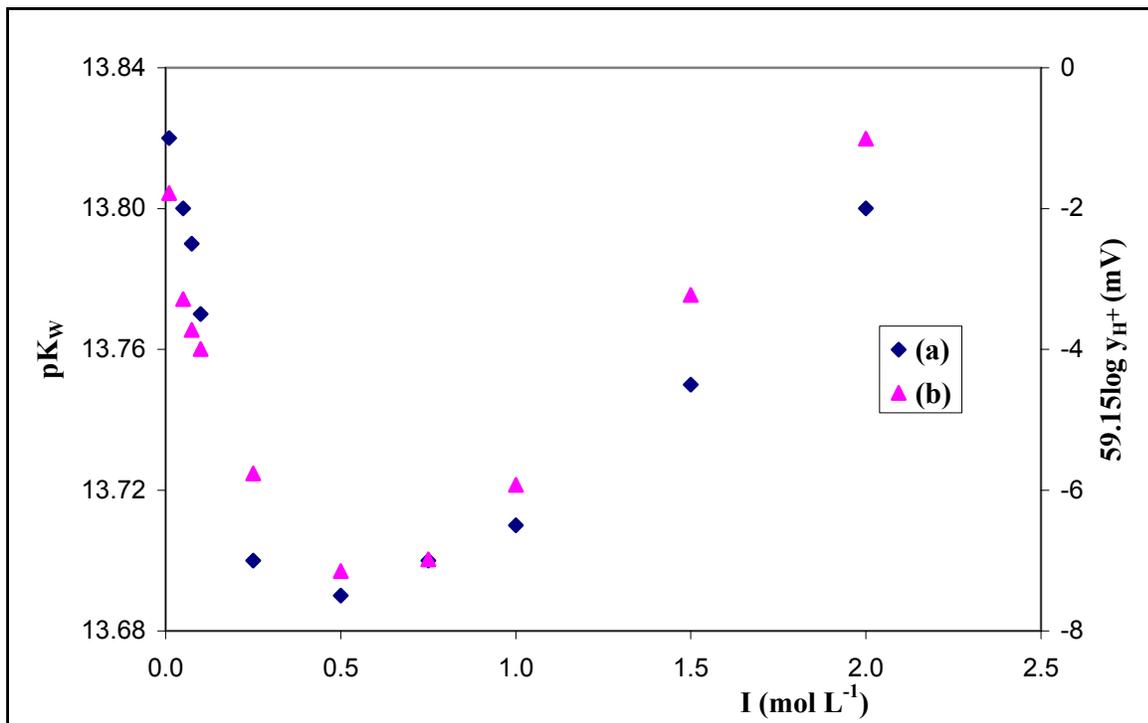


Fig.6. Courbes de pK_w versus I (a) et $59.15 \log y_{H^+}$ versus I (b) à $25^{\circ}C$

2.4. CONCLUSIONS

Le calibrage de l'électrode de pH combinée en terme de concentration en protons a été réalisé suivant deux procédures expérimentales différentes. Des résultats obtenus, on peut conclure que le calibrage par l'addition d'un acide fort ou d'une base forte à une solution d'électrolyte indifférent, permet d'examiner si et dans quelle mesure, l'électrode présente un comportement nernstien lorsqu'une partie du potentiel de jonction (dépendant de l'acidité) est supposée constante pour de faibles variations d'acidité.

En calibrant l'électrode de pH suivant la procédure 2 (titrage acide-base), il a été possible d'évaluer des paramètres nécessaires à la détermination des constantes de dissociation des acides faibles tels que les acides humiques. Ces paramètres sont notamment les potentiels normaux apparents, les coefficients de potentiel de jonction dépendant de l'acidité (J_{ac} et J_{alk}) et le produit ionique de l'eau (exprimé en terme de pK_w).

Cependant, à partir des valeurs obtenues de J_{ac} et J_{alk} , on peut conclure que pour notre système d'électrode de pH combinée, utilisée en milieu nitrate aqueux, le terme E_j^2 peut être négligé dans le cas des solutions d'acidité (ou d'alcalinité) modérée ou très diluées. Ce fait se manifeste également dans la similarité des valeurs des potentiels normaux apparents [$(E^0$ et $E'_{(H^+)})$ et $(E^0$ et $E'_{(OH^-)})$] ayant été déterminés suivant les deux procédés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. P. Serjeant, Potentiometry and potentiometric titrations, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [2] H.S. Harned, B.B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic solutions, 3rd ed., Reinhold, New York 1958.
- [3] R.A. Robinson, R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, 2nd ed., Butterworths, London 1959.
- [4] R.G. Bates, Determination of pH; Theory and Practice, 2nd ed., Wiley, New York, 1973.
- [5] A. Brabanti, G. Ostrali, P. Paoletti, D. Petit, S. Sammartano, Pure Appl. Chem., 59 (1987) 1721.
- [6] L. Pehrsson, F. Ingman and A. Johansson, Talanta, 23 (1976) 769.
- [7] H. Galster, pH measurement, VCH, New York, 1991.
- [8] P.W. Linder, R.G. Torrington, D.R. Williams, Analysis using glass electrodes, Open University Press, Oxford, 1984.
- [9] P. Mary, D.R. Williams, P.W. Linder, R.G. Torrington, Talanta 29 (1982) 249.
- [10] S. Fiol, F. Arce, X.L. Armesto, F. Penedo, and M. Sastre de Vicente, Fresenius J. Anal. Chem., 343 (1992) 469.
- [11] C. Jorge Masini, E.S.O. Godinho, L.M. Aleixo, Fresenius J. Anal. Chem., 360 (1998) 104.
- [12] W.A.E. McBryde, Analyst, 96 (1971) 739.
- [13] H.S. Dunsmore, D. Midley, Anal. Chim. Acta 61 (1972) 115.
- [14] L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C.B. Melios, J.O. Tognolli, Talanta, 43 (1996) 1689.
- [15] E.W. Baumann, Anal. Chim. Acta 64 (1973) 284.
- [16] H.M. Irving, M.G. Miles, L.D. Petit, Anal. Chim. Acta 38 (1967) 475.
- [17] G.R. Hedwig, H.K.J. Powell, Anal. Chem. 43 (10) (1971) 1206.
- [18] J. Koryta, J. Dvořák and L. Kavan, Principles of electrochemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1993.
- [19] S. Sjöberg, K.A. Bolton and L.J. Evans, Soil Sci. Soc. Am. J., 60 (1996) 1064.
- [20] J. Kielland, Am. J. Chem. Soc. 59 (1937) 1675.
- [21] K.S. Pitzer, Theory : Ion interaction approach in K.S. Pitzer (Ed), Activity coefficients in electrolytes solutions, CRC Press, Boca Raton, Fl., 1991.

CHAPITRE III

ACIDES HUMIQUES : EXTRACTION, PURIFICATION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE

3.1. INTRODUCTION

Les substances macromoléculaires naturelles qui constituent ce qu'il convient d'appeler la matière organique (MO), sont formées essentiellement par les processus de dégradation des molécules biologiques issues d'organismes (végétaux et animaux) et de l'activité des micro-organismes. Elles représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux interstitielles des sols (60-70%) [1] et dans les eaux lacustres, fluviales et marines (30-50%) [2] et sont probablement considérées comme les macromolécules organiques naturellement les plus abondantes sur terre ($2-3 \cdot 10^{10}$ t) [3]. Cette fraction du matériel organique, constituée pour une grande part des substances humiques, est composée de mélanges hétérogènes de biopolymères de masses moléculaires comprises entre 500 et 300000.

La formation des substances humiques implique des processus d'humification qui ont lieu dans les sols, dans les sédiments et dans les eaux naturelles. Plusieurs mécanismes d'humification ont été proposés dont les réactions impliquant la lignine [4], les réactions de condensation des polyphénols [4,5] et d'acides aminés [6]. Les différentes combinaisons possibles sont presque illimitées et ceci explique le caractère hétérogène des substances humiques qui en résultent. Etant donné des périodes très longues des processus de biodégradation des précurseurs organiques et l'exposition de ces produits à l'eau et aux radiations (solaires) dans l'environnement, les substances humiques peuvent être considérées comme « des molécules vieilles » qui, à la fin du processus de biodégradation et d'oxydation ne sont pas susceptibles de subir d'autres transformations à moins qu'elles soient exposées aux autres agents chimiques spécifiques.

Outre le rôle qu'elles jouent dans la fertilité des sols, leur importance dans le transport, l'immobilisation, la biodisponibilité, la dégradation ou la toxicité des substances xénobiotiques dans les sols ou dans les eaux est considérable. Elles doivent ce rôle à leurs caractéristiques chimiques et structurales qui leur confèrent la possibilité de piéger ou de fixer des espèces chimiques variées minérales ou organiques telles que les pesticides, les composés aromatiques polycycliques ou les métaux lourds. D'un compartiment aquatique à un autre, en fonction des conditions de pH ou de force ionique, leur structure et leur caractéristique chimique peuvent être profondément modifiées, entraînant des variations dans les processus d'interaction avec les polluants et par voie de conséquence dans la répartition, le transport ou la dégradation de ces derniers.

Sur base de leur solubilité en milieu aqueux, les substances humiques sont en général classifiées en trois groupes principaux :

- acide humique (HA) qui est la fraction soluble en milieu de pH supérieur à 2,
- acide fulvique (FA) qui est la fraction humique soluble aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin,
- humine qui est la fraction insoluble en milieu acide et en milieu alcalin.

Le poids moléculaire de ces substances augmente des acides fulviques (500-2000) aux acides humiques (2000-100000) et à l'humine. Seule la fraction d'acides humiques ayant fait l'objet de notre étude sera uniquement concernée.

3.2. STRUCTURE

Les acides humiques sont structurellement de larges complexes macromoléculaires ayant une apparence brune-noire en solution de pH supérieur à 2, ils sont généralement hétérogènes et sont principalement constitués de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et occasionnellement de soufre et de phosphore. Malgré plusieurs décennies de recherche, la structure des acides humiques reste jusqu'à présent mal définie. Les connaissances actuelles se limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces macromolécules (modélisation, mise évidence de fragments) mais la biochimie de formation de ces composés reste l'un des aspects les moins connus. Un certain nombre de voies concernant la synthèse des acides humiques ont été

étudiées ou sont à l'étude [36,37]. Les résultats apporteront une aide en termes de connaissance de la structure.

Néanmoins, un certain nombre de structures hypothétiques ont été proposées [4,7-14]. Globalement, ces structures peuvent être décrites comme des assemblages de résidus aromatiques et aliphatiques portant des groupes carboxyliques, phénoliques et alcoylés. L'existence des groupes hydroquinones et semiquinones dans la structure des substances humiques a été également signalée [9,11]. A titre d'exemple, la figure 7 montre la structure modèle de l'acide humique selon Stevenson [6], qui est généralement la plus citée et permet de donner une idée de la complexité structurale de ce type de molécule. En annexe A, il est également présentée la structure d'un modèle d'acide humique basée sur des études de pyrolyse, proposée par Schulten et Schnitzer [15].

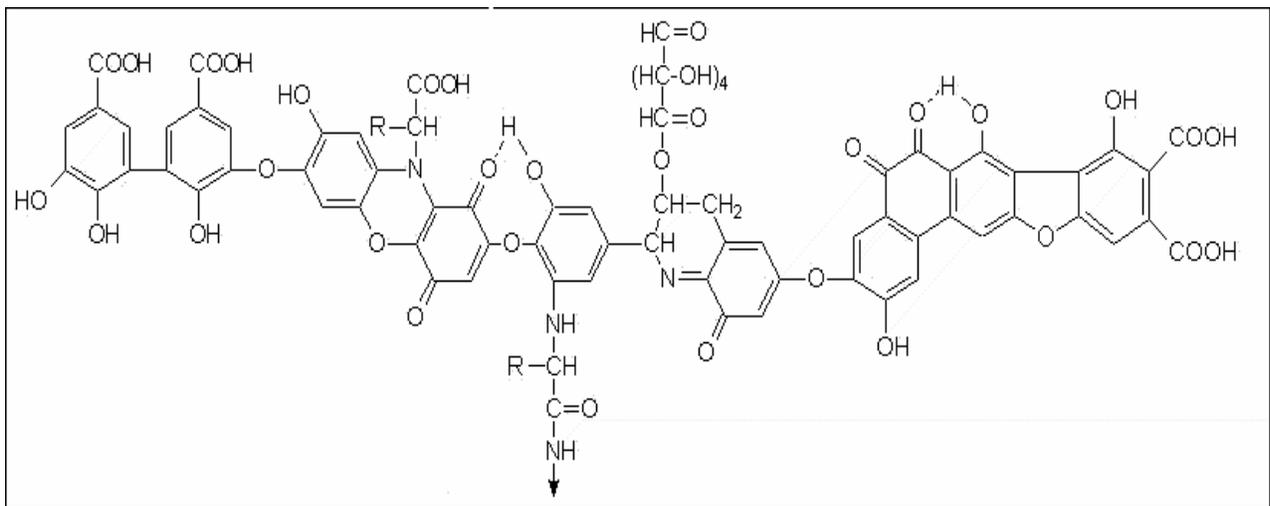


Fig.7. Structure modèle d'acide humique (selon Stevenson [6])

Cependant, malgré cette difficulté de définir une structure spécifique de l'acide humique, il est indispensable de reconnaître les principales classes des groupements fonctionnels présentes dans l'acide humique responsables de sa réactivité. Ce sont essentiellement des groupements carboxyliques (COOH), phénoliques et alcooliques (OH), groupements carbonyles des quinones et des cétones et des groupements amines.

Sposito [16] souligne que quatre propriétés dominent le comportement d'acides humiques :

- **polyfonctionnalité** : l'existence d'une variété de groupements fonctionnels et leur large réactivité typique aux mélanges de polymères hétérogènes,
- **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,
- **hydrophilicité** : la tendance à former des fortes liaisons hydrogène avec des molécules d'eau solvatant les groupes polaires comme COOH et OH,
- **labilité structurale** : la capacité à former des associations intermoléculaires et à changer de conformation moléculaire en réponse aux changements des conditions de pH, d'oxydo-réduction, de concentration d'électrolyte et de complexation de ses groupes fonctionnels.

3.3. EXTRACTION, PURIFICATION ET CARACTERISATION ANALYTIQUE

3.3.1. Aperçu sur les méthodes d'extraction d'acides 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). De ce fait l'isolation de la matière humique de sa matrice inorganique constitue une première étape dans l'étude de ses propriétés acide-base et de complexation [17].

L'extraction des matières humiques des sols a fait l'objet de nombreuses recherches. On ne passera pas ici en revue les différentes techniques qui ont été proposées, car d'autres auteurs et en particulier Wiesemulle, cité par Flaig [18] et Stevenson [6], ont fait des comparaisons concernant les extractions d'acides humiques et fulviques par différents solvants. Ces solvants sont principalement :

- la soude 1%, employée soit à chaud, soit à froid et précédée d'un traitement à l'acide chlorhydrique de concentration 2% à 5% soit à chaud, soit à froid,
- un autre réactif est le pyrophosphate de sodium 0.1M employé seul à chaud ou à froid,
- enfin, les solvants pyrophosphate et soude peuvent être utilisés en mélange.

Les résultats des extractions et des fractionnements varient selon la nature des solvants et le procédé d'extraction. En particulier, l'utilisation des liqueurs acides et alcalines à forte

concentration et à chaud, provoque une dégradation importante des substances humiques. Cette dégradation se manifeste par une diminution importante du résidu non extractible ou humine et par une augmentation d'une fraction d'acides fulviques. Les différentes méthodes à froid présentent davantage d'analogie entre elles dans les résultats obtenus : en particulier le résidu non extractible est plus élevé et plus constant.

Flaig préconise donc l'emploi de la méthode Kononova et Belchikova [19] 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.

D'autres auteurs notamment Thomann [20], ont utilisé le pyrophosphate de sodium seul. Quant à Duchaufour et Jacquin [21], ils ont présenté une méthode basée sur plusieurs extractions successives : d'abord une élimination des matières végétales légères par des liqueurs organiques lourdes (mélange alcool bromoforme), puis extraction des produits humiques solubles par des solutions à pH croissant, employées successivement sur le même échantillon :

- pyrophosphate tamponné à pH 7 par H_2SO_4 ;
- pyrophosphate 0.1 M à pH 9.8 ;
- 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 assez toxique.

La méthode idéale d'extraction de la matière humique est celle qui remplit ces conditions :

- la méthode doit donner un matériel humique non altéré ;
- la matière humique obtenue ne doit pas contenir des impuretés inorganiques comme les cations polyvalents;
- la méthode doit être universelle c'est-à-dire applicable à tous les types d'échantillons de sol.

Suite à un grand nombre de techniques d'extraction, la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS) a proposé un protocole qui s'avère être un des plus efficace. Ce protocole a été mis en place afin d'uniformiser et d'apporter une base commune aux chercheurs amenés à travailler dans ce domaine. Le protocole détaillé de IHSS se trouve en annexe B et la figure 8 résume les principales étapes de cette procédure pour l'extraction et la purification d'acide humique des échantillons de sol.

3.3.2. Matériel et méthodes

3.3.2.1. Réactifs et échantillons

Tous les réactifs utilisés étaient de qualité analytique. Les solutions de HCl 1M et 6M, NaOH 1M et 0.1M, KOH 0.1M, KCl, HF 0.3M ont été utilisées pour l'extraction et la purification des acides humiques. La dialyse a été effectuée dans des tubes à dialyse de 10000 de MWCO (Molecular Weight Cut Off) de Spetra/Por Biotech. Les solutions de Ba(OH)₂ 0.1M, HCl 0.5M (titrisol), (CH₃COO)₂Ca et NaOH 0.1M (titrisol) ont été utilisés pour la détermination d'acidité totale et des groupements carboxyliques. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau doublement désionisée obtenue par un système de Millipore-Q.

L'extraction d'acide humique a été faite à partir de deux échantillons de sols :

- un échantillon de sol forestier de la province d'Anvers, ayant été fourni par le laboratoire de pédologie, département de Géologie et Science du sol;
- un échantillon de sol prélevé sur un site de dépôts de tourbe de Gishoma (Sud-ouest du Rwanda) avec une teneur en matière organique de l'ordre de 85% [23].

L'échantillonnage a été effectué au courant du mois d'Août 2000.

3.3.2.2. Extraction et purification de l'acide humique

Le protocole d'extraction de l'acide humique du sol a été élaboré en s'appuyant sur la procédure recommandée par la Société Internationale des Substances Humiques [22]. Les principales étapes de ce protocole sont reproduites sur le schéma de la figure 8 et l'annexe B donne le protocole détaillé.

L'échantillon d'acide humique obtenu de Fluka (lot 45729/120799) contenait environ 20% de cendres et il a été décidé de procéder d'abord à sa purification avant son utilisation ultérieure. La méthode utilisée est celle proposée par Khan [24] et recommandée par IHSS qui consiste à traiter l'échantillon avec une solution de HCl/HF et ensuite dialyser et lyophiliser. Cette méthode permet l'obtention d'un acide humique avec un taux de cendres inférieur à 3%.

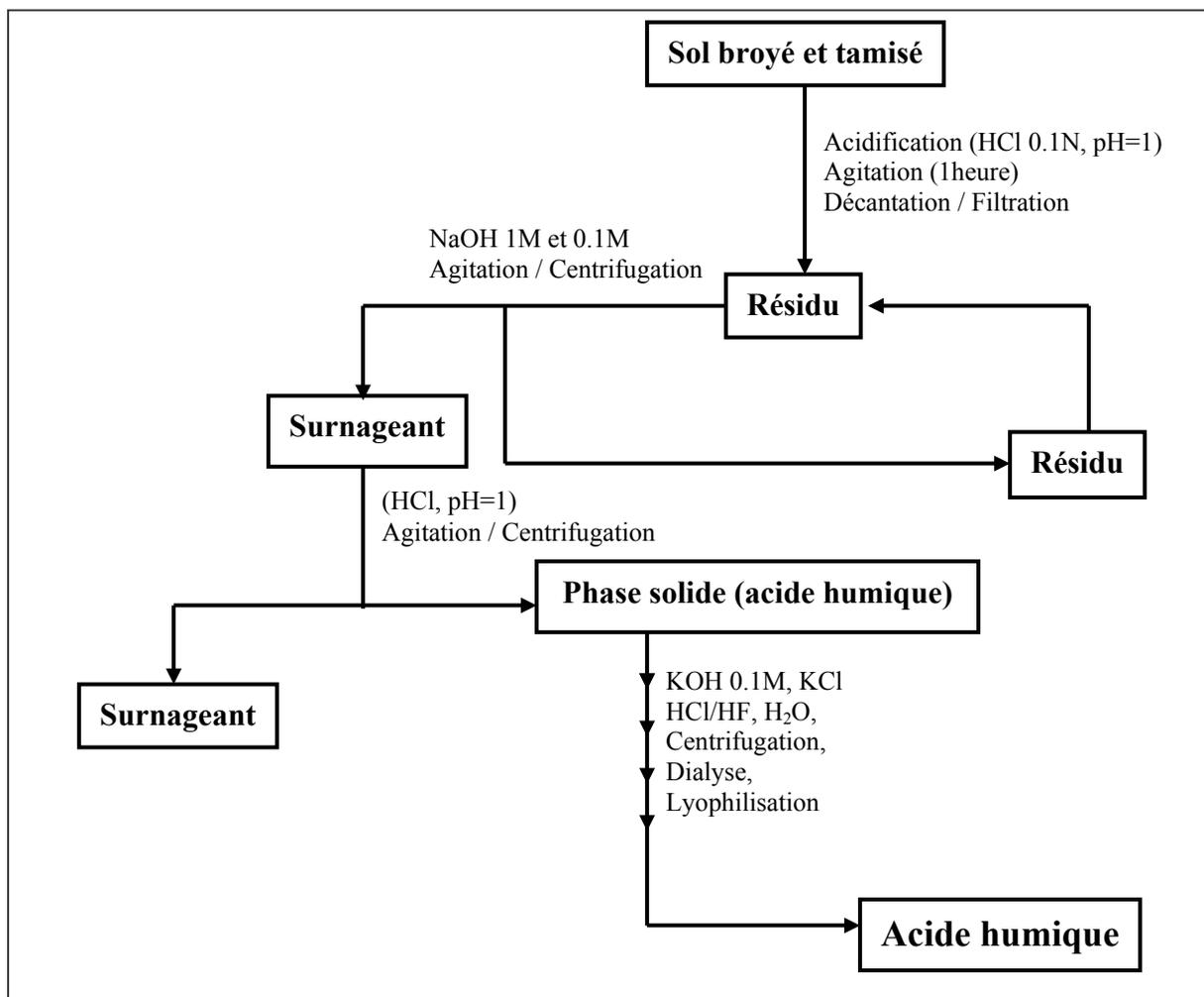


Fig.8. Principales étapes du protocole d'extraction d'acide humique des sols

3.3.2.3. Méthodes analytiques

Le domaine de la chimie analytique fournit, par sa diversité et ses évolutions, des informations sur les principaux groupements fonctionnels d'une molécule et sur la structure par des méthodes de dégradation. Le domaine de la spectroscopie contribue à apporter des informations sur la nature et la composition chimique par des techniques telles que l'infrarouge (IR), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dans ce travail, après l'extraction d'acides humiques des échantillons de sols (BHA*, RHA*) et la purification de l'acide humique Fluka (FHA*), nous avons effectué leur caractérisation analytique avant de faire l'étude de leurs propriétés acide-base et de complexation avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par la méthode potentiométrique. Cette caractérisation a porté d'une part sur la composition élémentaire, détermination du taux de cendres, l'évaluation de l'acidité totale et de la teneur en groupements carboxyliques, et d'autre part sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

A. Composition élémentaire

Les mesures de la composition élémentaire des trois échantillons d'acides humiques ont été effectuées à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris en France, laboratoire de microanalyse. Le dosage n'a porté que sur le carbone, l'hydrogène et l'azote. Le pourcentage d'oxygène a été déterminé par différence.

B. Taux de cendres

L'estimation du taux de cendres associé à un composé supposé organique, permet de déterminer massivement le taux d'impuretés inorganiques contenu dans celui-ci. Il se calcule de la manière suivante [25] :

$$\text{Taux de cendres} = \left(\frac{W_C}{W_S} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

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 .

C. Acidité totale (COOH +OH phénoliques et/ou énoliques)

Elle a été déterminée par la méthode à l'hydroxyde de baryum de Schnitzer et Khan [26]. Cette méthode est l'une des plus populaires utilisées pour l'évaluation de l'acidité totale des substances humiques [6]. Elle consiste à faire réagir un échantillon d'acide humique avec l'excès de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et à titrer la quantité de la base en excès par une solution acide standard.

* BHA : Acide humique extrait d'échantillon de sol forestier de la province d'Anvers (Belgique).

RHA : Acide humique extrait d'échantillon de sol de la région tourbière du Rwanda.

FHA : Acide humique Fluka (purifié)

La réaction de l'acide humique avec l'hydroxyde de baryum peut être schématisée par



Dans cette méthode une quantité de 50 à 100 mg d'acide humique est dissoute dans un erlenmeyer de 250 mL à laquelle on ajoute 20 mL de solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.1M et simultanément, on prépare une solution blanco de 20 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.1M. On agite les deux solutions sous courant d'azote pendant 24 heures. Après avoir filtré et lavé le filtrat avec de l'eau distillée sans CO_2 , on titre le filtrat et l'eau de lavage potentiométriquement avec une solution standard de HCl 0.5M jusqu'à pH 8.4 à 25°C. L'acidité totale (en termes de mmol g^{-1}) est donnée par

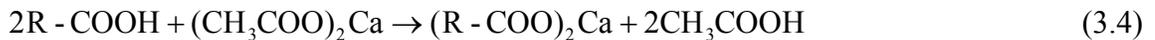
$$\text{Acidité totale (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{(V_b - V_s)M_{\text{HCl}} \times 10^3}{Q_{\text{HA}}} \quad (3.3)$$

avec V_b et V_s représentant des volumes de l'acide standard utilisés respectivement pour le titrage de la solution blanco et de la solution contenant l'échantillon, M_{HCl} est la molarité de HNO_3 et Q_{HA} , la quantité d'acide humique exprimée en mg.

Cette méthode est un dosage en retour où globalement, pour la solution blanco, on dose la quantité de OH^- présents en solution après 24 heures et pour la solution avec échantillon, les ions OH^- n'ayant pas réagi avec les protons acides issus de l'échantillon. La différence permet d'obtenir la quantité de OH^- consommés et donc de tous les protons acides de l'échantillon.

D. Teneur en groupes COOH

Le dosage des groupements acides carboxyliques (COOH) a été effectué suivant la méthode d'acétate de Ca dont la réaction d'échange peut être schématisée par



L'acide acétique libéré dans cette réaction d'échange est titré par NaOH standard suivant la procédure suggérée par Schnitzer et Khan [26] : entre 50 et 100 mg d'acide humique sont placés dans un erlenmeyer de 250 mL, on y ajoute 10 mL d'acétate de calcium 0.5M et 40 mL d'eau distillée sans CO_2 . Une autre solution blanco est préparée, consistant à placer 10 mL d'acétate de Calcium 0.5M et 40mL d'eau distillée exempte de CO_2 dans un autre erlenmeyer. Les deux solutions sont placées sous N_2 pendant 24 heures et sous agitation. Après ce temps, la suspension présente dans l'erlenmeyer contenant l'échantillon est récupérée par filtration, et le résidu est lavé à l'eau distillée sans CO_2 . Après avoir combiné le filtrat et l'eau de lavage, on titre la solution

obtenue par une solution standard de NaOH 0.1M jusqu'à pH 9.8. La teneur en groupements COOH (exprimée en mmol g⁻¹) est obtenue par l'expression suivante

$$\text{Teneur en COOH (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{(V_s - V_b)M_{\text{NaOH}} \times 10^3}{Q_{\text{HA}}} \quad (3.5)$$

où V_s et V_b sont des volumes de base standard utilisés respectivement pour l'échantillon et pour le blanco, M_{NaOH} est la molarité de NaOH et Q_{HA} est la quantité en mg d'échantillon d'acide humique. La méthode utilisée est également un dosage en retour où globalement, pour la solution blanco, on dose la quantité d'acide acétique formé présente en solution après 24 heures et pour la solution avec échantillon d'acide humique. La différence permet d'obtenir la quantité d'acide acétique formée uniquement par l'apport des protons de l'échantillon et donc de tous les protons COOH de l'échantillon.

E. Spectres IR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier d'acides humiques (à pH 3), ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1600-FTIR dans le domaine de 4000 à 400 cm⁻¹, en utilisant une pastille de KBr (1 mg d'échantillon d'acide humique + 200 mg de KBr solide) au département de chimie organique.

3.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.3.3.1. Composition élémentaire et taux de cendres

Les résultats de la composition élémentaire des trois échantillons d'acides humiques ainsi que les rapports molaires sont reproduits dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4. Composition élémentaire de trois échantillons d'acides humiques

Acides humiques	% C	% H	% N	% O*	% cendre
BHA	47.882	4.255	2.160	44.083	1.620
RHA	49.662	4.747	3.032	41.049	1.510
FHA	52.240	4.112	1.717	40.261	1.670

Tableau 5. Rapports molaires H/C, N/C et O/C de trois acides humiques

Acides humiques	H/C	N/C	O/C
BHA	1.059	0.039	0.691
RHA	1.139	0.052	0.620
FHA	1.039	0.031	0.700

Le tableau 4 montre les résultats de la composition élémentaire et du taux de cendres pour les trois échantillons d'acides humiques. La faible teneur en cendre (inférieure à 2%) obtenue pour les trois acides indique une bonne élimination plus ou moins complète de la matière minérale pendant la procédure d'extraction et de purification.

Les résultats de la composition élémentaire montrent que l'acide humique BHA contient moins de carbone et plus d'oxygène que les acides humiques RHA et FHA. Par contre, l'acide humique Fluka purifié (FHA) présente un pourcentage de carbone plus élevé et un pourcentage d'oxygène

* % O déterminé par différence

plus bas que les deux autres échantillons. On observe que c'est l'acide humique RHA qui renferme plus d'azote (3.032%) par rapport aux deux autres. Une explication plausible au regard de la composition élémentaire différente pour les trois acides étudiés, peut être trouvée dans leurs matériaux précurseurs et à l'influence des conditions climatiques pendant le processus d'humification [27].

Les rapports élémentaires molaires H/C, N/C et O/C sont différents pour les trois types d'acides mais sont voisins des rapports obtenus pour les autres acides humiques d'origine pédogénique [28-29]. Pour ces trois acides, le pourcentage des éléments polaires (O+N) diminue suivant l'ordre : **BHA > RHA > FHA**. Cependant, bien qu'il a été montré que le pourcentage en oxygène est explicitement lié à l'acidité, il faut noter que l'oxygène est également impliqué dans d'autres fonctions telles que éther et hydroxyle alcoolique qui ne contribuent pas considérablement à l'acidité totale des substances humiques.

3.3.3.2. Acidité totale et teneur en groupes carboxyliques

Les résultats obtenus pour l'acidité totale et la teneur en groupes carboxyliques pour les trois acides, sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6. Acidité totale et teneur en COOH

Acide humique	Acidité totale (mmol g ⁻¹)	COOH (mmol g ⁻¹)
BHA	6.33±0.02	4.69±0.03
RHA	5.97±0.03	4.02±0.02
FHA	5.35±0.01	3.69±0.02

Pour les trois échantillons d'acides étudiés, l'acide humique extrait des sols forestiers de la province d'Anvers (BHA) montre une acidité totale (6.33 mmol g⁻¹) et une teneur en groupements carboxyliques (4.69 mmol g⁻¹) nettement plus élevées que les acides humiques extraits de sol de Gishoma (RHA) et d'acide humique Fluka (FHA). En considérant l'acidité totale et la teneur en groupes carboxyliques, ces trois acides peuvent être classés dans l'ordre : **BHA > RHA > FHA**, qui correspond à l'ordre de leur pourcentage d'oxygène (tableau 4).

La quantité de groupements carboxyliques obtenue avec la méthode d'acétate de calcium doit être interprétée avec prudence. En effet, cette méthode implique une réaction d'échange ionique et, sachant que l'acide humique contient des groupements OH qui peuvent être parfois fortement acide (phénols substitués par exemple), ces derniers peuvent subir aussi des réactions d'échange avec Ca^{2+} et contribuer donc à une augmentation relative du nombre de groupements COOH [30,31]. La plupart des méthodes utilisées pour déterminer les groupes réactifs des substances humiques sont basées sur les propriétés acides des groupes impliqués. Cependant, suite à la nature complexe des substances humiques, l'acidité de ces groupes ne peut pas être quantitativement évaluée avec une grande précision et les résultats obtenus ne peuvent fournir qu'une indication approximative de l'acidité réelle [32].

3.3.3.3. Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier enregistrés pour les acides humiques BHA, RHA et FHA, sont respectivement montrés dans les figures 9, 10 et 11.

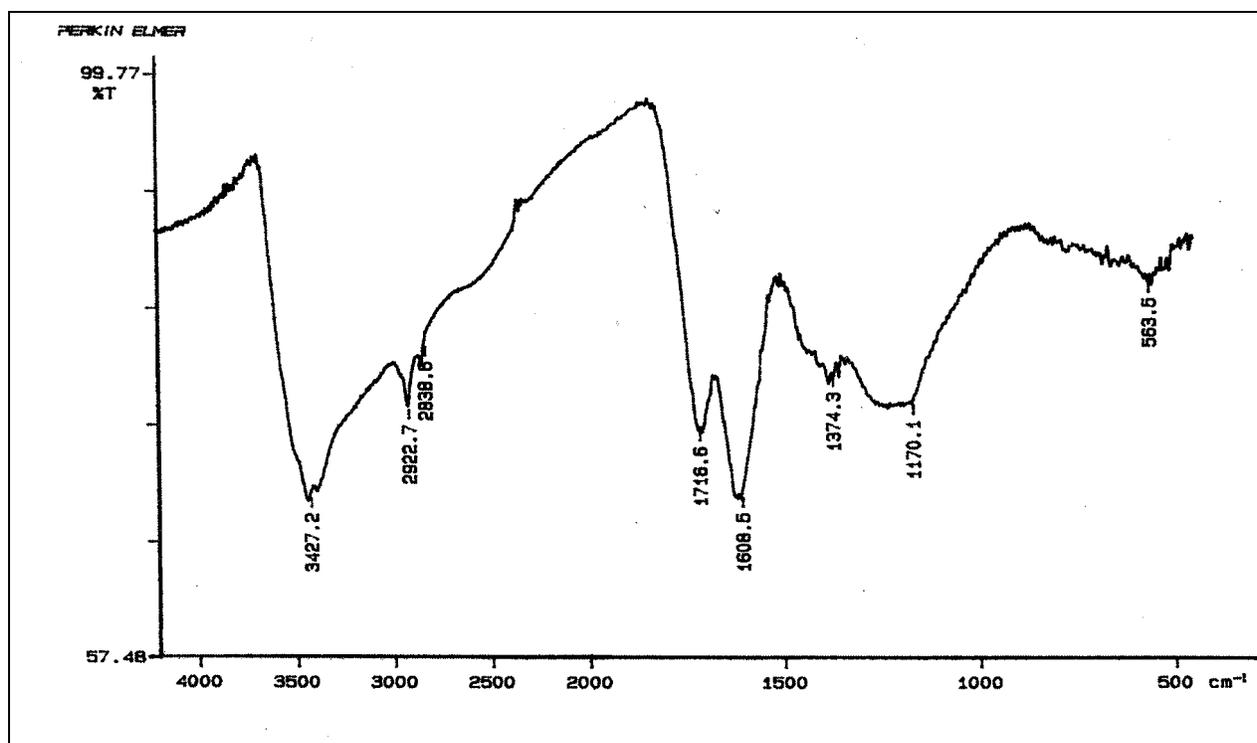


Fig. 9. Spectre infrarouge de l'acide humique BHA

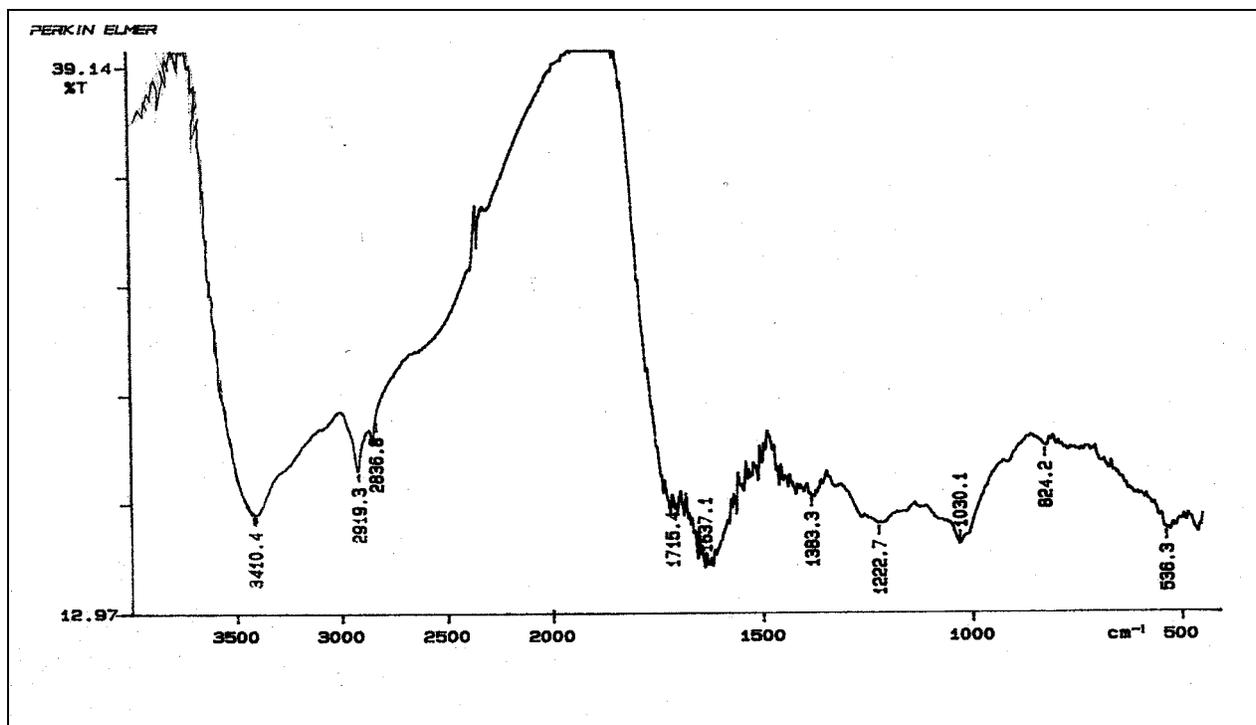


Fig.10. Spectre infrarouge de l'acide humique RHA.

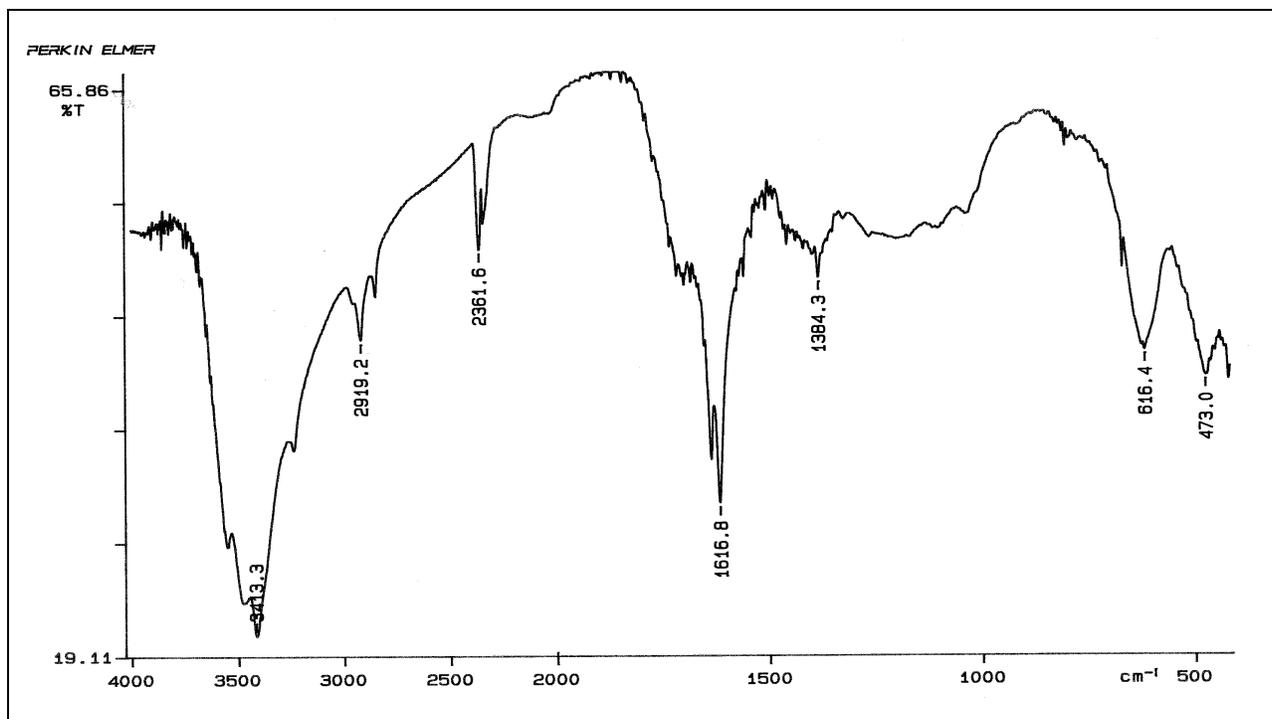


Fig.11. Spectre infrarouge de l'acide humique FHA

Ces spectres montrent des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels d'acides humiques [6,33] :

- entre 3450 et 3300 cm^{-1} , on peut observer des bandes harmoniques de –OH phénoliques et des liaisons hydrogène O...H-O. Cette bande est très large et intense pour BHA par rapport aux acides humiques RHA et FHA,
- entre 2950 et 2850 cm^{-1} , les spectres de trois acides montrent des bandes de vibration caractéristiques de la liaison C-H avec les fréquences* suivantes :

$$v_{\text{as}}(\text{CH}_3)=2960\text{cm}^{-1}$$

$$v_{\text{s}}(\text{CH}_3)=2872\text{cm}^{-1}$$

$$v_{\text{as}}(\text{CH}_2)=2926\text{cm}^{-1}$$

$$v_{\text{s}}(\text{CH}_2)=2853\text{cm}^{-1}$$

Ces bandes de vibration sont très faibles pour les trois types d'acides humiques,

- la bande d'intensité moyenne observée vers 2360 cm^{-1} sur les spectres de FHA et de RHA est probablement due aux dérivés azotés chargés absorbant dans cette région,
- entre 1725 et 1640 cm^{-1} , on peut observer la présence d'une bande harmonique correspondant à l'élongation de la liaison C=O des acides carboxyliques, des aldéhydes acycliques, des cétones et des quinones. Cette bande est très intense pour l'acide humique BHA et RHA mais moins large pour l'acide humique Fluka (FHA),
- la faible bande observée vers 1385 cm^{-1} correspond à une bande d'absorption asymétrique de l'ion carboxylate (COO^-) : la faible intensité de cette bande s'explique par le faible degré de dissociation de l'acide humique à pH 3,
- dans le domaine de 1300 à 1000 cm^{-1} , on devrait observer des bandes de déformation dans le plan des H aromatiques [34,35] : sur nos spectres, ces bandes sont tellement faibles qu'on ne peut pas s'en servir pour une identification fonctionnelle cohérente,
- les bandes de déformation de OH phénoliques en dehors du plan (de la molécule), sont observées dans la région de 685 \pm 115 cm^{-1} , mais les phénols renfermant également le groupement carbonyle, laissent apparaître des bandes d'absorption vers 750 \pm 50 cm^{-1} [35].

* v_{as} : vibration d'élongation asymétrique

v_{s} : vibration d'élongation symétrique

3.3.4. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus montrent que la procédure d'extraction d'acide humique des sols recommandée par IHSS est appropriée, car elle permet l'obtention d'acide humique de bonne qualité avec un taux de cendre inférieur à 2%.

Les méthodes analytiques utilisées dans ce chapitre ont permis d'identifier et de caractériser de façon élémentaire, les groupements fonctionnels, responsables de la réactivité d'acide humique. Cette caractérisation préliminaire se révèle indispensable avant de mener des investigations sur des propriétés acide-base et de complexation de ces acides par la méthode potentiométrique, car les propriétés de ces substances sont fonction de la nature de ces différents groupements.

Cependant, les résultats obtenus avec ces techniques ne sont pas simples à interpréter suite à la complexité des substances humiques qui manifestent une acidité variable. En plus, certains groupes peuvent se révéler non réactifs à cause de liaisons hydrogène ou pour de raisons d'encombrement stérique.

Les autres problèmes liés à la détermination des groupements fonctionnels sont notamment dus à l'insolubilité de l'acide humique dans l'eau et dans un grand nombre de solvants organiques, et aux réactions d'oxydo-réduction pouvant avoir lieu suite aux interactions avec les réactifs utilisés, ce qui peut contribuer à la formation des produits dérivés et à la non-stoechiométrie des réactions (3.2) et (3.4).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.M. Woodwell, R.H. Whittaker, W.A. Reiners, G. Likens, C.C. Delwiche, D.B. Botkin, *Science* 199 (1978) 141.
- [2] E.M. Thurman, R.L. Malcolm, *Environ. Sci. Technol.*, 15 (1981) 463.
- [3] M.M. Knonova, *Soil Organic Matters*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [4] M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift, *Humic Substances II : In search of structure*; J. Wiley, Chichester, 1989.
- [5] W. Flaig, in : F.H. Frummel, R.F. Christman (Eds), *Generation of Model Chemical Precursors in Humic Substances and their Role in the Environment*, John Wiley, New York, 1988.
- [6] F.J. Stevenson, *Humus Chemistry : Genesis, Composition and Reactions*, John Wiley, New York, 1982.
- [7] C.H. Langford, D.S. Gamble, A.W. Underdown, S. Lee, in : R.F. Christman E.T. Gjessing (Eds), *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, Ann Arbor Science, Michigan, 1983.
- [8] M. Schnitzer, D.S. Gamble in : R.F. Christman E.T. Gjessing (Eds), *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, Ann Arbor Science, Michigan, 1983.
- [9] R.C. Averett, J.A. Leenheer, D.M. McKnight, *Humic Substances in the Suwanee River, Georgia : Interactions, Properties and Proposed Structures*, US Geological Survey Open File Report 87, Denver, Colorado, 1989.
- [10] F.H. Swain, *Non-marine Organic Geochemistry*, Cambridge University Press, 1970.
- [11] F.H. Frummel, R.F. Christman, *Humic substances and their role in the environment*, Wiley Interscience, New York, 1988.
- [12] H.R. Schulten, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 64, (1996) 147.
- [13] H.R. Schulten, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, 3 (1999) 85.
- [14] H.R. Schulten, M. Schnitzer, *Naturwissenschaften*, 80, (1993) 29.
- [15] H.R. Schulten, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25 (1993) 97.
- [16] G. Sposito, *the Chemistry of soils*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [17] Y. Chen, N. Senesi, M. Schnitzer, *Geoderma* 20 (1978) 87.
- [18] W. Flaig, *Science du sol*, 2 (1970) 39.
- [19] M.M. Kononova and N. Belchikova, *Soils Fertility, Pochvoved II*, 1961.
- [20] C. Thomann, *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, n°3 (1963) 43.

- [21] P. Duchaufour, F. Jacquin, Bulletin de l'Ecole Nationale Agronomique de Nancy, tome 8, fasc.1, 1966.
- [22] <http://www.ihss.gatech.edu/>
- [23] P. Hannu, Physical and Chemical properties of peat in Rwanda, Central Africa. Geological Survey of Finland, Bulletin 394, 1997.
- [24] S. U. Khan, Soil Sci., 111 (1971) 71.
- [25] X.Q. Lu, J.V. Hanna and W.D. Johnson, Applied Geochemistry, 15 (2000) 1019.
- [26] M. Schnitzer and S.U. Khan, Humic Substances in the Environment, Marcel Dekker, New York, 1972.
- [27] D. Bernard, Cahier Orstom, sér. Pédol., vol XIV, 4 (1976) 287.
- [28] J.A. Rice, P. MacCarthy, Org. Geochem., 17: 5 (1991) 635.
- [29] N. Senesi, T.M. Miano, M.R. Provenzano, Sci. Total Environ. 81/82 (1989) 143.
- [30] P. Dubach, N.C. Mehta, T. Jakab, F. Martin and N. Roulell, Geochim. Cosmochim. Acta, 28 (1964) 1567.
- [31] K.M. Holtzclaw and G. Sposito, Soil Sci. Am. J., 43 (1979), 318.
- [32] A. Gibelto and Jorge C.J. Masini, Braz. Chem. Society, 12 (2001) 109.
- [33] G. Ricca, F. Severini, Geoderma, 58 (1993) 367.
- [34] G. Varasanyi : Assignments for vibrational spectra of 700 Benzen Derivatives, J. Wiley and Sons, New York, 1974.
- [35] P.G. Noël Roeges : A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures, Jonh Wiley and Sons, 1994.
- [36] L.R. Wershaw, K.R. Kennedy and E.J. Heurich in Humic Substances, Structures, Properties and Uses (eds: G. Davies and E.A.Ghabbour), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [37] L.R. Cook and C.H. Langford in Understanding Humic Substances, Advanced Methods, Properties and Applications (eds: G. Davies and E.A.Ghabbour), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

CHAPITRE IV

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES PROPRIETES ACIDE-BASE D'ACIDES HUMIQUES

4.1. INTRODUCTION

Les substances humiques sont des mélanges d'acides faibles polyélectrolytiques largement distribuées dans les sols et dans les milieux aquatiques naturels [1,2]. La connaissance des équilibres acide-base de ces substances fournit des informations précieuses pour élucider leurs interactions avec un grand nombre de polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques (pesticides, hydrocarbures) [3-5], et la dégradation de ces polluants dans l'environnement [6].

La possibilité de ces interactions et leur intensité sont largement déterminées par la capacité d'ionisation des groupes fonctionnels qui dépend du pH et de la force ionique du milieu. Les informations détaillées sur des équilibres acide-base des substances humiques en général, et d'acides humiques (HA) en particulier, ne peuvent être obtenues que par des titrages potentiométriques.

Malgré de nombreux travaux effectués sur des équilibres acide-base des solutions d'acides humiques [5-18], jusqu'à présent, il n'y a jamais eu à notre connaissance d'approche unifiée pour interpréter des données obtenues de titrages pour plusieurs raisons :

- premièrement, l'acide humique contient des groupes carboxyliques, phénoliques, alcooliques et autres groupes très hétérogènes : les groupements fonctionnels de même nature chimique, occupant des positions différentes dans une molécule présentent des propriétés d'acidité différentes [19,20],
- les courbes de titrage ne montrent pas de points d'inflexion discernables pour permettre une détermination exacte des points d'équivalence,

- les acides humiques sont souvent considérés comme des polyélectrolytes, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives importantes dues aux différents groupes ionisés. La présence de ces charges engendre des interactions électrostatiques inter- et intramoléculaires entre les groupements fonctionnels d'acides humiques qui affectent leurs constantes de dissociation,
- l'intensité d'interaction électrostatique dépend du poids moléculaire de la macromolécule [12,14,18].

Les propriétés submentionnées montrent des difficultés pour la description des propriétés acide-base d'acides humiques, ayant conduit à l'utilisation de plusieurs modèles simplifiés [9-19,21-23].

Etant donné ces difficultés, cette partie de l'étude vise à contribuer à l'élucidation du comportement acide-base des solutions aqueuses d'acides humiques d'origine différente, et à examiner l'influence de certaines variables (force ionique et concentration d'acide humique). Le choix d'approches méthodologiques utilisées s'est basé sur leur simplicité et la disponibilité du programme d'analyse de régression non linéaire dans lequel le modèle de distribution gaussienne est incorporé.

Ce chapitre comprend trois parties principales : la première concerne la mise en évidence de la nature polyélectrolytique des acides humiques, la seconde porte sur la méthode de linéarisation des courbes de titrage et la troisième est consacrée à l'application du modèle de distribution gaussienne dans l'interprétation des propriétés acide-base d'acides humiques.

4.2. NATURE POLYELECTROLYTIQUE D'ACIDES HUMIQUES

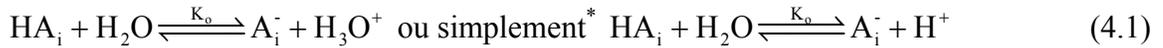
4.2.1. Considérations théoriques

Dans l'étude des propriétés acido-basique et de complexation des acides humiques, la première difficulté est la définition même de la « concentration de ligand ». En effet, la nature polymérique de ces composés fait qu'ils soient pauvrement caractérisés chimiquement : leur poids moléculaire n'étant pas connu avec certitude, la concentration molaire de ces composés ne peut pas non plus être déterminée. Comme les groupes carboxyliques et phénoliques constituent pratiquement les véritables sites réactifs présents sur la structure polymérique des acides

humiques, il est plus raisonnable de définir une « acidité totale titrable C_A » qui correspond à la concentration totale du nombre de sites réactifs plutôt que la concentration molaire de ligand.

La caractérisation acide-base d'un polyelectrolyte comme l'acide humique n'est pas simple, car la force d'acidité de ses groupes fonctionnels (et donc des constantes de dissociation apparentes K_i) varient avec le degré de dissociation qui dépend de la force ionique du milieu [21-23].

La dissociation d'un acide faible quelconque HA_i en milieu aqueux peut être représentée par



où K_o est la constante de dissociation thermodynamique donnée par

$$K_o = \frac{a_{A_i^-} a_{H^+}}{a_{HA_i}} \quad (4.2)$$

où $a_{A_i^-}$, a_{H^+} et a_{HA_i} représentent respectivement les activités des espèces A_i^- , H_3O^+ et HA_i .

En introduisant les coefficients d'activité molaires de ces espèces (y_i) dans l'équation (4.2), on obtient

$$K_o = \frac{[A_i^-][H^+]}{[HA_i]} \cdot \frac{y_{A_i^-} y_{H^+}}{y_{HA_i}} \quad (4.3)$$

A force ionique constante (présence d'un électrolyte indifférent), les différents coefficients d'activité sont pratiquement constants et on peut écrire

$$\frac{[A_i^-][H^+]}{[HA_i]} = K_o \frac{y_{HA_i}}{y_{A_i^-} y_{H^+}} = K_{HA_i} = K_i \quad (4.4)$$

où K_i est dite « constante d'acidité apparente d'acide faible HA_i ».

A chaque point du titrage d'un acide HA_i par une base forte telle que NaOH par exemple, la loi de conservation de charges permet d'écrire

$$[A_i^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+] \quad (4.5)$$

où $[Na^+]$ est la concentration de NaOH dans la cellule électrochimique après dilution, d'où

$$[A_i^-] = [NaOH] + [H^+] - [OH^-] \quad (4.6)$$

* H^+ désigne H_3O^+ par simplicité.

Pendant le titrage d'un polyélectrolyte protonique HA_i par une solution alcaline, sa dissociation peut être caractérisée par un coefficient de dissociation α_A calculé à partir des courbes de titrage (volume du titrant versus pH) selon la procédure dérivée de la méthode d'Irving-Rossotti [24]

$$\alpha_A = \frac{[A_i^-]}{C_{A_i}} = \frac{([B] + [H^+] - [OH^-])}{C_{A_i}} \quad (4.7)$$

où $[A_i^-]$: concentration des formes dissociées des groupements fonctionnels A_i ,

C_{A_i} : concentration totale des groupes titrables, $C_{A_i} = [HA_i] + [A_i^-]$

$[B]$: concentration de la solution alcaline dans la cellule électrochimique,

$[H^+]$: concentration des protons libres donnée par $[H^+] = \frac{10^{-pH}}{y_{H^+}}$,

$[OH^-]$: concentration des ions OH^- libres donnée par $[OH^-] = \frac{10^{(pH-pK_w)}}{y_{OH^-}}$ où pK_w est le produit

ionique de l'eau, y_{H^+} et y_{OH^-} sont respectivement les coefficients d'activité molaires d'ions hydrogène et hydroxyle.

La concentration d'acide non dissocié est donnée par

$$[HA_i] = C_{A_i} - [A_i^-] = (1 - \alpha_A)C_{A_i} \quad (4.8)$$

En combinant les équations (4.4), (4.7) et (4.8) on obtient

$$K_i = \frac{[H^+]}{\frac{(1 - \alpha_A)}{\alpha_A}} \quad (4.9)$$

et en prenant la forme logarithmique de cette expression, on obtient

$$pH = pK_i + \log\left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A}\right) \quad (4.10)$$

qui est l'équation de Henderson-Hasselbalch [25]. Certains auteurs ont utilisé une forme modifiée de cette équation pour exprimer le comportement particulier des polyélectrolytes synthétiques et naturels [26]

$$pH = pK_i + \eta \log\left(\frac{\alpha_A}{(1 - \alpha_A)}\right) \quad (4.11)$$

où η est une constante empirique exprimant la contribution des forces électrostatiques intra- et inter-moléculaires qui influencent la dissociation protonique. La représentation graphique de

l'équation de Henderson-Hasselbalch modifiée permet une détermination des valeurs de pK_i et η [27].

La nature polyélectrolytique des acides humiques BHA, RHA et FHA a été examinée en s'appuyant sur la forme modifiée de l'équation de Henderson-Hasselbalch et en se référant au comportement d'acide acétique (acide organique simple et faible) et d'acide polyacrylique (polymère linéaire d'acide acrylique, pris comme modèle de polyélectrolyte linéaire).

4.3. METHODE DE LINEARISATION DES COURBES DE TITRAGE

4.3.1. Généralités

Comme les courbes de titrage potentiométrique d'acides humiques ne montrent pas de points d'inflexion facilement discernables pour permettre une détermination de la stoechiométrie et des constantes d'acidité des groupes titrables, une approche analytique basée sur la méthode de segmentation et de linéarisation des courbes de titrage d'acides humiques a été appliquée pour évaluer les concentrations et les constantes d'acidité des groupes impliqués dans les équilibres acide-base des solutions d'acides humiques.

La première application de cette technique remonte au milieu du vingtième siècle avec les travaux de Gran [28,29] et par la suite, d'autres formes de fonctions linéaires furent leur apparition [30-33] dont certaines permettent une détermination des points d'équivalence et des constantes de dissociation d'acides titrés [30,34-36]. Encouragés par les résultats de ces travaux, et en particulier ceux de Seymour et ses collaborateurs [36,37], Godinho, Aleixo et Hora [38,39] développèrent une méthode de linéarisation des courbes de titrage des protéines et des substances humiques qui leur permirent une évaluation de concentration et de constante d'acidité de chaque groupe titrable de ces substances.

4.3.2. Principe de la méthode

Cette méthode est basée sur la technique de Seymour et al [37] consistant à linéariser la courbe de titrage à l'aide des fonctions Gran modifiées. Pour ce faire, l'acide humique est considéré comme un mélange d'acides faibles monoprotoniques, qui en réalité représentent les différents groupes titrables de molécule d'acide humique.

4.3.3. Equations

Les équations utilisées et la procédure de leur application ont été décrites de façon détaillée par Aleixo et al [38] et Godinho et al [39]. Dans le cas présent, les fonctions Gran ont été modifiées pour les adapter au titrage d'un mélange d'un acide fort (HNO₃) et d'acides faibles monoprotoniques [40]. Les fonctions Gran modifiées correspondant à l'excès d'acide nitrique et à chaque groupe titrable d'acide humique peuvent être déduites d'après les considérations suivantes :

- les différents groupes titrables sont assimilés aux acides faibles monoprotoniques symbolisés par HA₁, HA₂, HA_n,
- les volumes de titrant au point d'équivalence de l'excès d'acide nitrique et de n groupes titrables sont respectivement symbolisés par : V_{HA₀}, V_{HA₁}, V_{HA₂}, V_{HA_n} où V_{HA₀} = V_{HNO₃} .

La dissociation d'un acide faible quelconque HA_i peut être exprimée par la réaction (4.1) dont la constante d'acidité apparente K_{HA_i} est donnée par la relation (4.4).

A partir de la loi de conservation de la matière, les concentrations d'excès d'acide nitrique et des différents groupes titrables sont données par les expressions suivantes

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{V_{\text{HA}_0} C_B}{V_0 + V} = [\text{NO}_3^-] \quad (4.12)$$

$$C_{\text{HA}_1} = \frac{(V_{\text{HA}_1} - V_{\text{HA}_0}) C_B}{V_0 + V} = [\text{HA}_1] + [\text{A}_1^-] \quad (4.13)$$

$$C_{\text{HA}_2} = \frac{(V_{\text{HA}_2} - V_{\text{HA}_1}) C_B}{V_0 + V} = [\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] \quad (4.14)$$

⋮

$$C_{\text{HA}_n} = \frac{(V_{\text{HA}_n} - V_{\text{HA}_{(n-1)}}) C_B}{V_0 + V} = [\text{HA}_n] + [\text{A}_n^-] \quad (4.15)$$

où C_B et V sont respectivement la concentration et le volume de la base (NaOH),

V₀ le volume initial de la solution S₁,

C_{HA₀}, C_{HA₁}, C_{HA₂}, C_{HA_n} représentent des concentrations analytiques d'excès d'acide nitrique et des groupes titrables d'acide humique.

La concentration en ions Na⁺ provenant de la dissociation de la base NaOH ajoutée est donnée par

$$[\text{Na}^+] = \frac{VC_B}{V_0 + V} \quad (4.16)$$

Les termes A_1, A_2, \dots, A_n désignant des fractions molaires des espèces dissociées $A_1^-, A_2^-, \dots, A_n^-$, on peut écrire

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{[A_1^-]}{C_{\text{HA}_1}} = \frac{[A_1^-]}{[A_1^-] + [\text{HA}_1]} = \frac{K_{\text{HA}_1}}{K_{\text{HA}_1} + [\text{H}^+]} \\ A_2 &= \frac{[A_2^-]}{C_{\text{HA}_2}} = \frac{[A_2^-]}{[A_2^-] + [\text{HA}_2]} = \frac{K_{\text{HA}_2}}{K_{\text{HA}_2} + [\text{H}^+]} \\ &\vdots \\ A_n &= \frac{[A_n^-]}{C_{\text{HA}_n}} = \frac{[A_n^-]}{[A_n^-] + [\text{HA}_n]} = \frac{K_{\text{HA}_n}}{K_{\text{HA}_n} + [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (4.17)$$

avec $K_{\text{HA}_1}, K_{\text{HA}_2}, \dots, K_{\text{HA}_n}$ des constantes de dissociation apparentes des groupes titrables

La condition d'électroneutralité est exprimée par la relation

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = \sum_{i=1}^n [A_i^-] + [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] \quad (4.18)$$

$$\text{où } \sum_{i=1}^n [A_i^-] = [A_1^-] + [A_2^-] + \dots + [A_n^-] \quad (4.19)$$

Après substitution des équations (4.12) à (4.15) et en introduisant les termes A_1, A_2, \dots, A_n donnés par les équations (4.17) dans l'expression (4.18), on obtient après réarrangement

$$\begin{aligned} &V_{\text{HA}_0} C_B - VC_B \\ &= ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])(V_0 + V) - (V_{\text{HA}_1} - V_{\text{HA}_0})C_B A_1 - \dots - (V_{\text{HA}_n} - V_{\text{HA}_{(n-1)}})C_B A_n \end{aligned} \quad (4.20)$$

La fonction Gran modifiée correspondant à l'excès d'acide fort est donnée par l'expression

$$F_{\text{HA}_0} = V_{\text{HA}_0} C_B - VC_B = ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])(V_0 + V) - \sum_{i=1}^n (V_{\text{HA}_n} - V_{\text{HA}_{(n-1)}})C_B A_n \quad (4.21)$$

Les autres fonctions Gran modifiées correspondant aux différents groupes titrables d'acide humique HA_n (avec n variant de 1 à N), sont données par une expression générale

$$\begin{aligned} &F_{\text{HA}_n} = V_{\text{HA}_n} - VK_{\text{HA}_n} \\ &= ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])(V_0 + V)(K_{\text{HA}_n} + [\text{H}^+])/C_B + (V - V_{\text{HA}_0})[\text{H}^+] + (V_{\text{HA}_{(n-1)}} - V_{\text{HA}_0})K_{\text{HA}_n} \\ &\quad - \left[\sum_{j=1, n>1}^{n-1} (V_{\text{HA}_j} - V_{\text{HA}_{(j-1)}})A_j + \sum_{j=n+1}^N (V_{\text{HA}_j} - V_{\text{HA}_{(j-1)}})A_j \right] (K_{\text{HA}_n} + [\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Il en découle que le volume de neutralisation de chaque groupe titrable individuel équivaut à V_{HA_0} , $(V_{HA_1} - V_{HA_0})$, $(V_{HA_2} - V_{HA_1})$,....., $(V_{HA_n} - V_{HA_{(n-1)}})$. Les termes V_{HA_j} et A_j de l'équation (4.22) sont similaires aux termes V_{HA_n} et A_n .

En considérant l'équation (4.21), la courbe de F_{HA_0} versus le volume V de la base ajoutée est une droite ayant comme pente $-C_B$ et interceptant l'axe V à la valeur $V_{HA_0} = V_{HNO_3}$. De façon analogue, en considérant l'équation (4.22), les courbes des autres fonctions Gran modifiées F_{HA_1} , F_{HA_2} ,....., F_{HA_n} versus le volume de la base ajoutée V donnent d'une part, des droites dont les pentes sont $-K_{HA_1}$, $-K_{HA_2}$, $-K_{HA_n}$, respectivement et d'autre part, ces droites interceptent l'axe V à des valeurs V_{HA_1} , V_{HA_2} ,....., V_{HA_n} respectivement.

4.3.4. Application des équations

Connaissant les valeurs du volume initial de la solution V_0 et du volume de la base ajoutée, à partir des valeurs de pH mesuré et en utilisant les coefficients d'activité de H^+ et de OH^- ainsi que le produit ionique de l'eau préalablement déterminé [41], il est possible de calculer les concentrations $[H^+]$ et $[OH^-]$ pour chaque point de titrage.

En raison de plusieurs paramètres inconnus figurant dans les expressions (4.21) et (4.22), il est nécessaire de procéder tout d'abord au calcul des valeurs approximatives des fonctions Gran modifiées qui seront ensuite raffinées.

- Ainsi, pour obtenir les valeurs de la fonction F_{HA_0} , la concentration des ions OH^- étant négligeable au début du titrage, on peut utiliser seulement le premier terme du second membre de l'équation (4.21), d'où

$$F_{HA_0(\text{approx.})} \approx [H^+](V_0 + V) \quad (4.23)$$

Les quatre ou les cinq premiers points de la courbe de titrage sont suffisants pour obtenir des valeurs approximatives de F_{HA_0} et sa courbe en fonction de V est une droite qui fournit la valeur approximative de $V_{HA_0} = V_{HNO_3}$.

- De la même manière, en considérant les premiers points de la courbe de titrage où $V > V_{HA_0}$, et en utilisant seulement les deux premiers termes de l'équation (4.22), on obtient les valeurs approximatives de la fonction F_{HA_1} donnée par l'expression suivante

$$F_{HA_1(\text{approx.})} = V_{HA_1} K_{HA_1} - VK_{HA_1} \approx ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)(K_{HA_1} + [H^+]) / C_B \quad (4.24)$$

Dans cette région, le terme K_{HA_1} peut être ignoré, car il est négligeable par rapport à $[H^+]$ et l'équation (4.24) devient

$$F_{HA_1(\text{approx.})} \approx ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)[H^+] / C_B \quad (4.25)$$

La fonction F_{HA_1} versus le volume V donnent une droite dont les valeurs approximatives V_{HA_1} et K_{HA_1} sont respectivement obtenues à partir de l'intersection de cette droite avec l'axe V et de la pente de cette droite.

- De la même manière, les valeurs approximatives de F_{HA_2} , F_{HA_3} , ..., F_{HA_n} sont calculées respectivement pour les premiers points où $V > V_{HA_1}$, $V > V_{HA_2}$, ..., $V > V_{HA_{(n-1)}}$ en utilisant uniquement les deux premiers termes des équations correspondantes déduites de l'expression générale (4.22). Les courbes des fonctions F_{HA_2} , F_{HA_3} , ..., F_{HA_n} versus V fournissent respectivement les valeurs approximatives de V_{HA_2} et K_{HA_2} , V_{HA_3} et K_{HA_3} , ..., V_{HA_n} et K_{HA_n} .

4.3.5. Raffinement des fonctions Gran modifiées

A ce stade de calcul, les valeurs approximatives obtenues des paramètres V_{HA_0} , V_{HA_1} et K_{HA_1} , V_{HA_2} et K_{HA_2} , V_{HA_3} et K_{HA_3} , ..., V_{HA_n} et K_{HA_n} sont utilisées pour obtenir les valeurs des fonctions Gran modifiées plus raffinées de la façon suivante :

- dans la région de la courbe où $0 < V < V_{HA_0}$, les valeurs de F_{HA_0} sont calculées pour chaque point de titrage. La courbe F_{HA_0} versus V donne la valeur de V_{HA_0} plus raffinée,

- dans la région de la courbe où $V_{HA_0} < V < V_{HA_1}$, les valeurs plus affinées de F_{HA_1} sont calculées en utilisant la nouvelle valeur de V_{HA_0} et les valeurs des autres paramètres (initialement estimées) avec l'équation (4.22). La courbe de F_{HA_1} versus V fournira les valeurs plus affinées de V_{HA_1} et K_{HA_1} .

Poursuivant cette séquence, les valeurs plus raffinées de F_{HA_2} dans la région où $V_{HA_1} < V < V_{HA_2}$, de F_{HA_3} dans la région où $V_{HA_2} < V < V_{HA_3}$, ..., et de F_{HA_n} dans la région où $V_{HA_{(n-1)}} < V < V_{HA_n}$ sont respectivement obtenues. Cette procédure d'itération est répétée jusqu'à ce qu'une précision désirée (0.01%) des valeurs des paramètres soit atteinte.

4.4. INTERPRETATION DES PROPRIETES ACIDE-BASE D'ACIDES HUMIQUES PAR UN MODELE DE DISTRIBUTION GAUSSIENNE

4.4.1. Introduction

Suite à la complexité de la nature chimique des substances humiques, un grand nombre de modèles ont été développés pour tenter de décrire leurs propriétés acide-base [9-19, 21-23]. Les modèles de distribution continue des valeurs des constantes d'acidité (exprimées en terme de $pK_i = -\log K_i$) ont été élaborés, dans lesquels la distribution d'acidité dans les molécules des substances humiques est exprimée par plusieurs fonctions [42-47]. Ainsi, Posner [48,49] montra que les constantes de dissociation d'acide humique peuvent être décrites au moyen d'un modèle de distribution des valeurs de pK_i de ses sites acides, en considérant que la concentration relative de chaque site est normalement distribuée par rapport aux valeurs de pK_i . En particulier, le modèle de distribution gaussienne s'est révélé approprié pour décrire les propriétés acide-base et de complexation des substances humiques [15]. Ce modèle a été appliqué avec succès pour déterminer des valeurs des constantes d'acidité et des concentrations des groupes dissociables d'acides fulvique [15] et humique [50], des constantes de stabilité des complexes métal-substances humiques ainsi que la capacité de complexation des substances humiques [51].

4.4.2. Formulation du modèle

Le modèle de distribution gaussienne est un exemple d'une distribution continue que Gamble proposa en 1970 en supposant l'existence d'une distribution continue de différents groupes fonctionnels d'acide humique [17]. Le modèle de distribution gaussienne utilisé dans ce travail a été développé à partir du modèle proposé par Dobbs et ses collaborateurs [52,53], qui est une extension du modèle de Posner [47] et développé plus tard par Perdue et Lytle [15], et par Perdue et ses collaborateurs [54].

La déprotonation d'un groupe (ou site) acide arbitraire d'acide humique HA_i peut s'écrire comme une dissociation d'acide faible monoprotonique selon la réaction (4.1) dont la constante de dissociation conditionnelle est donnée par

$$K_i = \frac{[H^+][A_i^-]}{[HA_i]} \quad (4.4)$$

Les concentrations des groupes acides arbitraires C_{A_i} peuvent être écrites comme

$$C_{A_i} = \sum C_{A_i} = \sum ([HA_i] + [A_i^-]) \quad (4.26)$$

En outre, la concentration totale des groupes acides déprotonés $\sum [A_i^-]$ peut être déduite, en combinant les équations (4.4) et (4.26)

$$\sum [A_i^-] = \frac{K_i \sum C_{A_i}}{(K_i + [H^+])} \quad (4.27)$$

Selon de nombreux auteurs [15,45,50,55], l'ensemble des groupes acides dans un polyélectrolyte peut être décrit par une fonction de distribution continue $f(K_i)$ (ou simplement $f(pK_i)$) de façon à ce que la variation infinitésimale de concentration des groupes dissociables arbitraires dC_{A_i} puisse être définie comme

$$dC_{A_i} = f(pK_i) dpK_i \quad (4.28)$$

En considérant une distribution gaussienne des valeurs de pK_i des groupes dissociables d'acide humique, $f(pK_i)$ peut être exprimée par [55,56]

$$f(pK_i) = \frac{C_{A_i}}{C_{A_i}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{pK_i - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4.29)$$

σ et μ représentent respectivement la déviation standard et la valeur moyenne des pK_i des groupes acides dissociables d'acide humique.

En tenant compte de la constante d'autoprotolyse de l'eau (K_w) et en combinant les équations (4.27), (4.28) et (4.29), on en déduit l'expression suivante après réarrangement et en intégrant pour toutes les valeurs de pK_i

$$\sum_{i=1}^n [A_i^-] = \frac{C_{A_i}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + 10^{pK_i - pH}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{pK_i - \mu}{\sigma}\right)^2\right) dpK_i - \frac{10^{-pH} - 10^{pH - pK_w}}{[HA]} \quad (4.30)$$

où $[HA]$ représente la concentration d'acide humique en $g L^{-1}$.

En outre, la concentration des groupes déprotonés $\sum [A_i^-]$ (exprimée en mole par gramme d'acide humique), peut être calculée, à chaque point du titrage à partir de l'équation d'équilibre des charges ioniques des espèces en solution d'acide humique contenant un excès de base forte NaOH et titrée par un acide fort HNO_3 [57]

$$\sum [A_i^-] = \frac{1}{[HA]} \left(C_{NaOH} - C_{HNO_3} + \frac{10^{-pH}}{y_{H^+}} - \frac{10^{(pH - pK_w)}}{y_{OH^-}} \right) \quad (4.31)$$

où C_{NaOH} et C_{HNO_3} représentent respectivement les concentrations (en mol L⁻¹) de NaOH et HNO₃, y_{H^+} et y_{OH^-} les coefficients d'activité molaires d'ions hydrogène et hydroxyle.

Les données de titrage (pH, mmoles HNO₃) ont préalablement été réarrangées en (pH, $\sum[A_i^-]$) saisies et ensuite analysées par un programme de régression non linéaire NLSQ-pK développé à cette fin. Le programme permet l'évaluation des paramètres correspondant au modèle en minimisant la somme pondérée des carrés des écarts résiduels entre les valeurs expérimentales $\sum[A_i^-]_{\text{exp}}$ et les valeurs générées par le modèle $\sum[A_i^-]_{\text{mod}}$ (notée RSS*), donnée par [58]

$$\text{RSS} = \sum_{i=1}^N W \left(\sum [A_i^-]_{\text{exp}} - \sum [A_i^-]_{\text{mod}} \right)^2 = \varphi(B) \quad (4.32)$$

W étant le facteur de pondération donné par $1/\sum [A_i^-]_{\text{exp}}$, N le nombre de points expérimentaux et $\varphi(B)$ une fonction des paramètres du modèle à évaluer.

Le choix du modèle qui convient s'est fait en considérant trois cas :

1^{er} cas : modèle de distribution assumant la présence d'un seul type de groupe dissociable dans la molécule d'acide humique : dans ce cas, on utilise l'expression (4.30) et les paramètres μ , σ et C_A sont évalués par le programme NLSQ-pK.

2^{ème} cas : modèle de distribution assumant la présence de deux types de groupes dissociables; dans ce cas les équations (4.29) et (4.30) sont respectivement réarrangées en

$$C_{A_i} = \frac{C_{A_1}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\text{pK}_i - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2\right) + \frac{C_{A_2}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\text{pK}_i - \mu_2}{\sigma_2}\right)^2\right) \quad (4.33)$$

et

$$\sum_{i=1}^n [A_i^-] = \frac{C_{A_1}}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_i - \text{pH}}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\text{pK}_i - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2\right) d\text{pK}_i + \frac{C_{A_2}}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_i - \text{pH}}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\text{pK}_i - \mu_1}{\sigma_2}\right)^2\right) d\text{pK}_i - \frac{10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pK}_w}}{[\text{HA}]} \quad (4.34)$$

$$\text{avec } C_{A_t} = C_{A_1} + C_{A_2} \quad (4.35)$$

* RSS : Residual Sum of Squares

Les paramètres d'ajustement du modèle ($C_{A_1}, C_{A_2}, \mu_1, \mu_2, \sigma_1$ et σ_2) aux données expérimentales, sont évalués par le programme NLSQ-pK.

3^{ème} cas : modèle de distribution considérant trois types de groupes dissociables dans la molécule d'acide humique : dans ce cas, les équations (4.29) et (4.30) sont réarrangées en

$$C_{A_i} = \frac{C_{A_1}}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2\right) + \frac{C_{A_2}}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_2}{\sigma_2}\right)^2\right) + \frac{C_{A_3}}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_3}{\sigma_3}\right)^2\right) \quad (4.36)$$

et

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n [A_i^-] &= \frac{C_{A_1}}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+10^{pK_i - pH}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2\right) dpK_i + \frac{C_{A_2}}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+10^{pK_i - pH}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_2}{\sigma_2}\right)^2\right) dpK_i \\ &+ \frac{C_{A_3}}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+10^{pK_i - pH}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{pK_i - \mu_3}{\sigma_3}\right)^2\right) dpK_i - \frac{10^{-pH} - 10^{(pH - pK_w)}}{[HA]} \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\text{avec } C_{A_i} = C_{A_1} + C_{A_2} + C_{A_3} \quad (4.38)$$

Les paramètres $C_{A_1}, C_{A_2}, C_{A_3}, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \sigma_1, \sigma_2$ et σ_3 peuvent être également évalués par le programme de régression non linéaire NLSQ-pK.

Les intégrales dans les expressions (4.30), (4.34) et (4.37) sont résolues par intégration numérique. Comme le modèle de distribution gaussienne est considéré, les limites d'intégration sont réduites de $\pm\infty$ à $\mu \pm 4\sigma$ dans le premier cas, de $\pm\infty$ à $\mu_1 \pm 4\sigma_1$ et de $\pm\infty$ à $\mu_2 \pm 4\sigma_2$ dans le second cas et de $\pm\infty$ à $\mu_1 \pm 4\sigma_1$, de $\pm\infty$ à $\mu_2 \pm 4\sigma_2$ et de $\pm\infty$ à $\mu_3 \pm 4\sigma_3$ dans le troisième cas.

4.4.3. Principe d'évaluation des paramètres du modèle

Le programme de régression non linéaire NLSQ-pK est un programme qui permet l'ajustement du modèle de distribution gaussienne aux données expérimentales* ($pH, \sum[A_i^-]$). Ce programme a été mis au point par M. Fukushima de NRE** et utilise un algorithme basé sur le principe de la méthode de Marquardt [59] qui est une amélioration de la méthode d'approximation classique de Newton-Raphson [60].

Le problème posé est de chercher à exprimer la relation entre deux variables (pH et $\sum[A_i^-]$) sous forme d'une fonction f qui dépend de manière non linéaire d'un vecteur de paramètres B

* Les données expérimentales peuvent être également ($[M^{2+}], \sum[ML_i]$), (section 5.3.2)

** NRE : National Institute for Resources and Environment (Japan).

$$\sum [A_i^-] = f(\text{pH}, B) \quad (4.39)$$

Le principe de la méthode consiste à chercher les valeurs des paramètres B qui rendent minimale la somme pondérée des carrés des écarts résiduels entre les valeurs observées $\sum [A_i^-]_{\text{exp}}$ et les valeurs $\sum [A_i^-]_{\text{mod}}$ calculées par le modèle (RSS) donnée par la relation (4.32).

Lorsque f est une fonction non linéaire des paramètres B, le minimum ne peut être trouvé que par une méthode itérative : on part avec une estimation initiale des paramètres, que l'on affine à chaque étape jusqu'à ce que les paramètres ne varient plus.

Ce problème peut en principe être résolu par n'importe lequel des nombreux algorithmes de minimisation dont celui de Marquardt utilisé par ce programme. La convergence de cet algorithme dépend du nombre de paramètres à évaluer, du nombre de données expérimentales (N) et des valeurs initiales des paramètres.

Le programme NLSQ-pK contient plusieurs blocs notamment :

- le bloc d'entrée des données (INPUT) : ce bloc permet l'entrée et la lecture des données expérimentales ainsi que la vérification des erreurs y afférentes,
- le bloc de minimisation : ce bloc recherche les valeurs des paramètres qui minimisent RSS,
- le bloc d'analyse d'erreurs : ce bloc calcule l'intervalle de confiance des paramètres, leurs déviations standards estimées à partir de la matrice de covariance,
- le bloc de simulation des données : ce bloc calcule la courbe analogue à la courbe expérimentale mais avec des incertitudes pseudo-hasard,
- le bloc de sortie (output) : les paramètres estimés sont imprimés ainsi que le tableau avec toutes les informations utiles.

4.5. PARTIE EXPERIMENTALE

4.5.1. Réactifs

Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique. Les solutions de NaOH, de HNO₃ et d'acide acétique ont été préparées par dilution à partir des titrisols obtenus de Fluka. Le nitrate de sodium (NaNO₃) obtenu de Vel, a servi comme électrolyte indifférent pendant tous les titrages. L'acide polyacrylique a été obtenu d'Acros Organics (lot A014910001 avec un poids moléculaire moyen d'environ 90000). Les acides humiques BHA et RHA ont été extraits respectivement de sol forestier d'Anvers et de la région tourbière du Sud-Ouest du Rwanda suivant le protocole de la Société Internationale des Substances Humiques. L'acide humique commercial FHA obtenu de Fluka a été purifié suivant la méthode proposée par Khan [61] pour réduire sa teneur en cendres.

4.5.2. Dispositif expérimental et procédures de titrages

4.5.2.1. Dispositif expérimental

Tous les titrages potentiométriques ont été réalisés à l'aide d'un système de titrage semi automatique. Ce système est constitué par l'appareillage et le programme de titrage.

L'appareillage utilisé est le même que celui décrit dans le chapitre 2, sous section 2.2.2.

Le programme utilisé par notre système de titrage potentiométrique est TITRATE. BAS, développé par Arnold et al [62]. Ce programme a été modifié dans notre laboratoire pour l'adapter aux caractéristiques techniques d'appareillage et aux conditions expérimentales. Il comprend les sous-programmes permettant de :

- tester le fonctionnement et la communication de la burette titronic T-200,
- tester la communication entre le pH-mètre et l'ordinateur en modes pH et mV,
- entrée des paramètres relatifs à l'électrode et aux concentrations des solutions,
- évolution et représentation graphique des courbes de titrage,
- révision éventuelle des paramètres et arrêt de titrage.

La figure 12 montre le schéma de notre dispositif de titrage potentiométrique qui a également servi aux expériences décrites au chapitre 5.

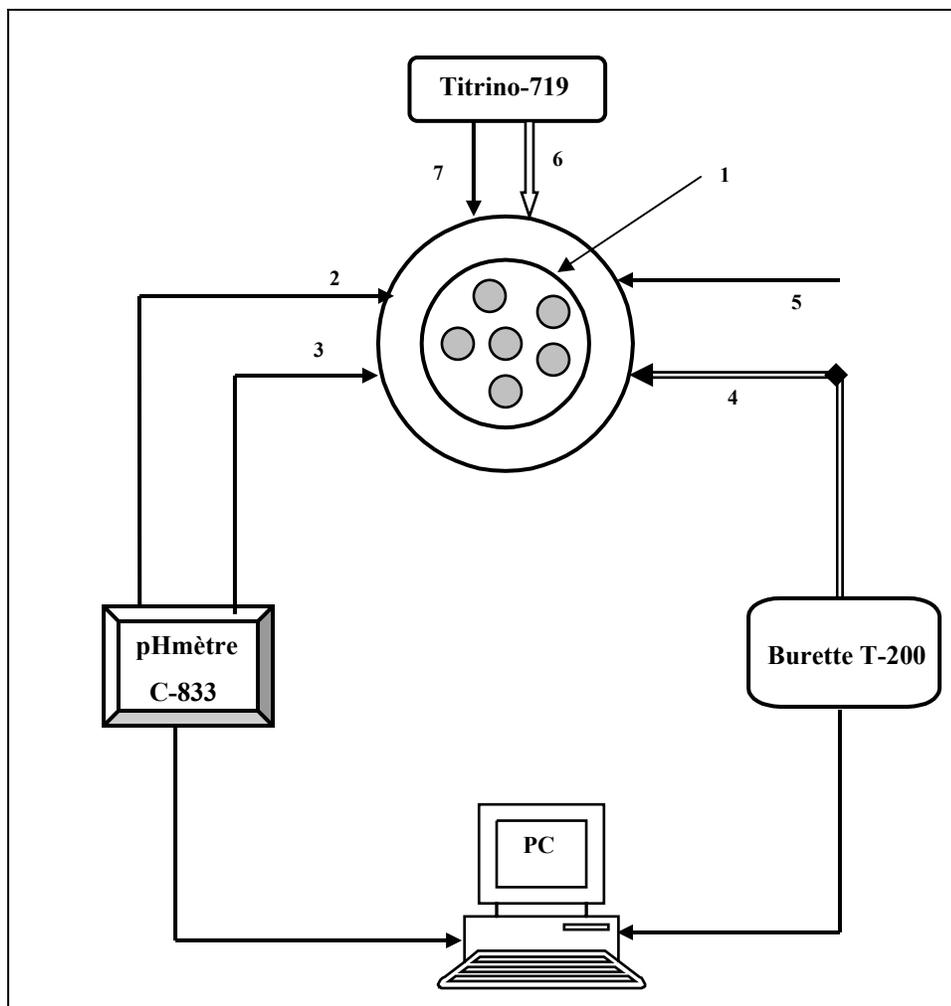


Fig.13. Présentation schématique du dispositif expérimental de mesure

(1) cellule de mesure thermostatée de 150 mL de volume avec 6 ouvertures pour : (2) électrode pH (ou Cu^{2+} ou Pb^{2+} sélective), (3) sonde de température, (4) tuyau de la burette T-200, (5) tuyau de barbotage de l'azote, (6) tuyau de titrino 719 et (7) électrode pH.

4.5.2.2. Procédures de titrages

Trois séries de titrages ont été effectuées dans une cellule de mesure.

- Pour la mise en évidence de la nature polyélectrolytique des acides humiques BHA, RHA et FHA, les solutions $S_1^{(*)}$ contenant soit l'acide acétique ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$), soit l'acide polyacrylique (10^{-3}M), soit l'acide humique BHA (ou RHA ou FHA), concentration d'acide humique égale à 400 mg L^{-1} , plus l'électrolyte indifférent (NaNO_3) ont été titrées par NaOH standardisée exempte de CO_2 . Les solutions ont été désoxygénées par un barbotage d'azote

(*) S_1 : solution à mesurer dans la cellule (C.E)

pendant environ 20 minutes avant le début de chaque titrage. La protection de la solution de NaOH contre la contamination de CO₂ a été assurée par un système de piégeage de CO₂ connecté au flacon contenant une solution de NaOH standardisée.

- La deuxième série de titrages a été réalisée dans le but d'appliquer la méthode de linéarisation des courbes de titrage. Pour ce faire, les solutions S₁ constituées d'environ 400 mg L⁻¹ d'acide humique BHA (ou RHA ou FHA) plus un acide fort standardisé (pour avoir un pH initial inférieur à 3) et l'électrolyte indifférent (pour maintenir la force ionique à I = 0.005, 0.010, 0.050, 0.100, 0.500 et 1.000M) ont été préparées. Ces solutions ont été titrées par NaOH préalablement standardisée suivant la procédure proposée par Jeffery et al [63] sous courant d'azote et à 25.0°C. Chaque titrage consistait en une série de plus de 120 points (volume, pH) et dure environ trois heures.
- La troisième série des titrages a été effectuée pour l'application d'un modèle de distribution gaussienne. Ces titrages ont été réalisés avec des solutions S₁ constituées par l'acide humique de concentration variable (10, 25, 50, 100, 200, 400, 600 et 1000 mg L⁻¹) dans un excès de base forte (NaOH) plus un électrolyte indifférent. Ces solutions ont été titrées par HNO₃ contenant la même concentration d'électrolyte indifférent que la solution à titrer. Les titrages ont été effectués à différentes forces ioniques (0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750 et 1.000 M).

4.6. RESULTATS ET DISCUSSION

4.6.1. Comportement polyélectrolytique d'acides humiques

Comme on l'a évoqué, la nature polyélectrolytique des acides humiques BHA, RHA et FHA a été examinée en se basant sur la forme modifiée de l'équation de Henderson-Hasselbalch et en se référant au comportement de deux acides pris comme modèles d'acide organique faible et de polyélectrolyte linéaire (acide acétique et l'acide polyacrylique respectivement).

Les courbes de Henderson-Hasselbalch (pH versus $\log\left(\frac{\alpha_A}{(1-\alpha_A)}\right)$) pour l'acide acétique et polyacrylique obtenues, sont montrées dans les figures 13 et 14. Ces courbes sont linéaires mais présentent des pentes différentes. Les valeurs des pentes sont d'environ 1 et 2 respectivement pour l'acide acétique et l'acide polyacrylique à force ionique $I=0.1M$. Ces résultats sont en accord avec la littérature [64,66]. Les valeurs de pK_1 ($\alpha_A=0.5$), évaluées à $I=0.1M$ sont 4.61 ± 0.12 et 5.54 ± 0.16 respectivement pour l'acide acétique et polyacrylique. Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Fukushima et al [65] et par Morlay et al [66] à cette force ionique.

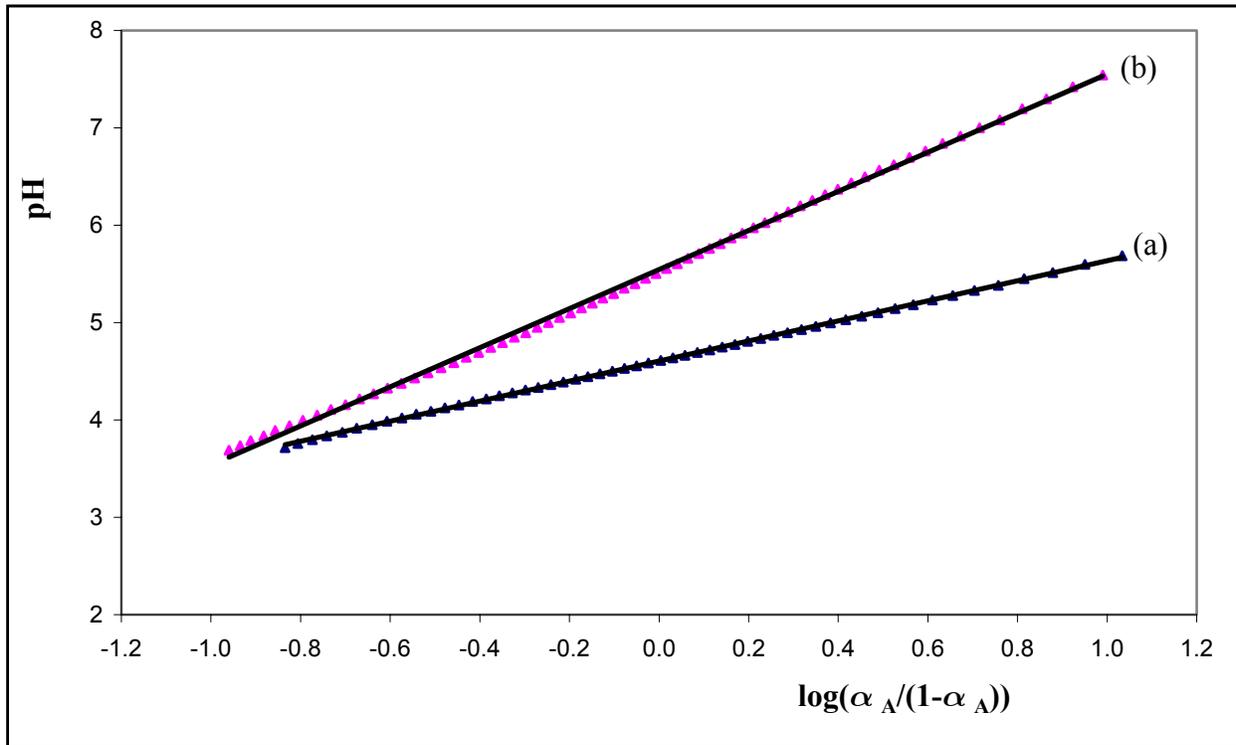


Fig.13. Courbes de Henderson-Hasselbalch d'acides acétique (a) et polyacrylique (b) à $I=0.10M$.

Equations de droites : (a) $y = 1.03x + 4.61$, $R^2 = 0.9998$ et (b) $y = 2.01x + 5.54$, $R^2 = 0.9989$

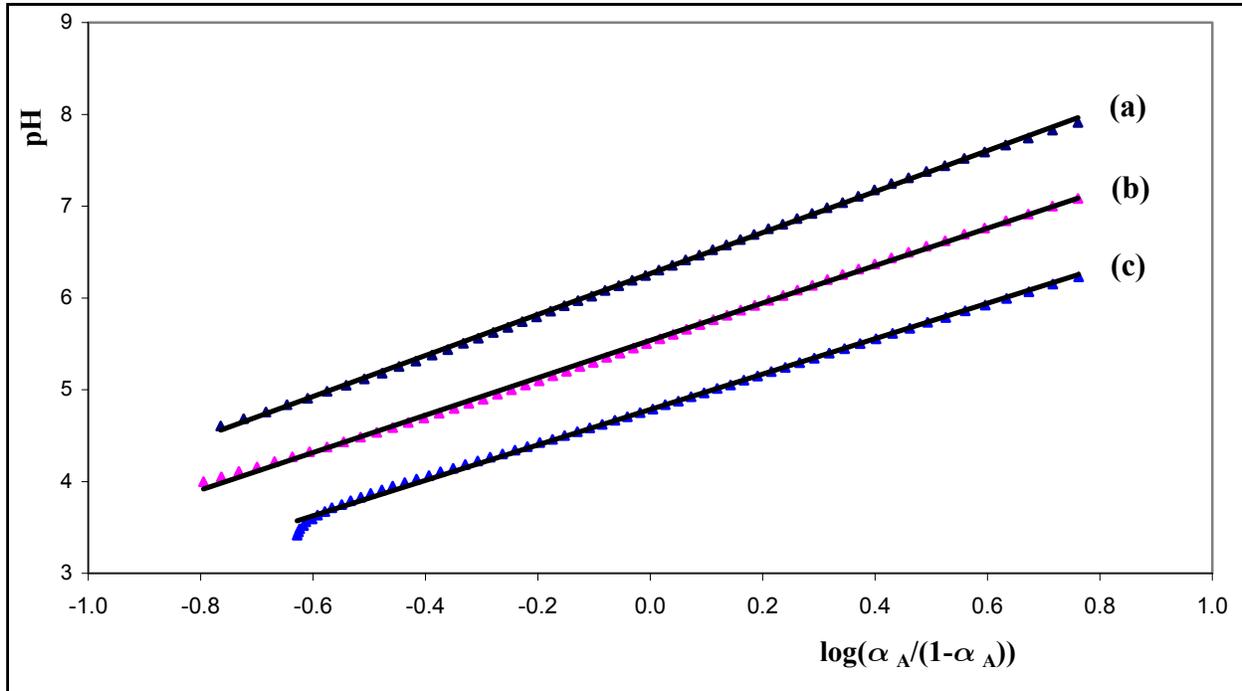


Fig.14. Courbes de Henderson-Hasselbalch d'acide polyacrylique à $I=0.01M$ (a), $I=0.10M$ (b) et

$I=1.00M$ (c). Equations de droites (a) $y = 2.12x + 6.26$, $R^2 = 0.9996$;

(b) $y = 2.01x + 5.54$, $R^2 = 0.9989$ et

(c) $y = 1.93x + 4.78$, $R^2 = 0.9979$

La figure 14 permet de visualiser les courbes de Henderson-Hasselbalch pour l'acide polyacrylique à forces ioniques de 0.01, 0.10 et 1.00M. On peut observer que l'équation de Henderson-Hasselbalch modifiée est raisonnablement applicable pour des valeurs de α_A comprises entre 0.15 et 0.85 c'est-à-dire pour des valeurs de $\log\left(\frac{\alpha_A}{(1-\alpha_A)}\right)$ comprises entre -0.75 et $+0.75$. Ces courbes montrent que la dissociation de l'acide polyacrylique augmente avec la force ionique (les valeurs de pK_i et η diminuent avec la force ionique). Les valeurs de pK_i à $\alpha_A=0.5$ correspondant à la valeur de $\log\left(\frac{\alpha_A}{(1-\alpha_A)}\right)=0$, estimées à partir de ces courbes sont de 6.26, 5.54 et 4.78 respectivement à $I=0.01$, 0.10 et 1.00M. Les valeurs de η évaluées à ces forces ioniques, sont respectivement de 2.12, 2.03 et 1.93. La diminution de η avec la force ionique est une indication que les interactions entre les sites ioniques diminuent avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte indifférent [27].

Les figures 15, 16 et 17 montrent les courbes de Henderson-Hasselbalch obtenues respectivement pour les acides humiques BHA, RHA et FHA à force ionique $I= 0.01, 0.100$ et $1.00M$.

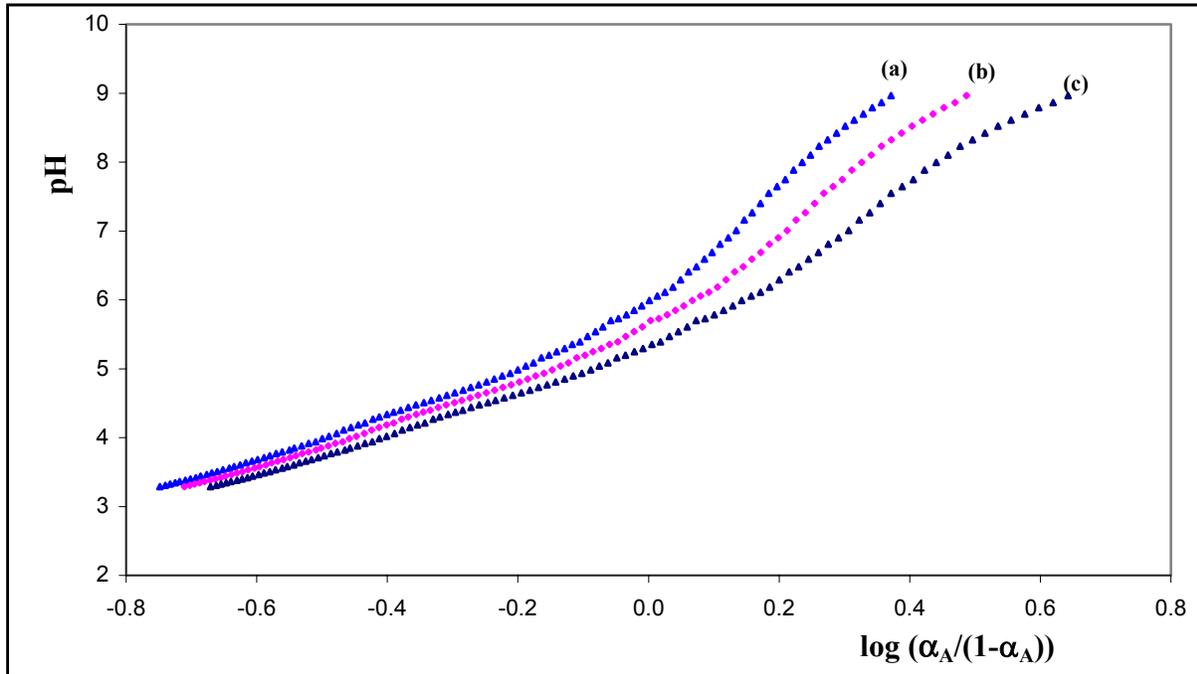


Fig. 15. Courbes de Henderson-Hasselbalch pour l'acide humique BHA (400 mg L^{-1}), $I=0.01(a)$, $0.10 (b)$ et $1.0M (c)$

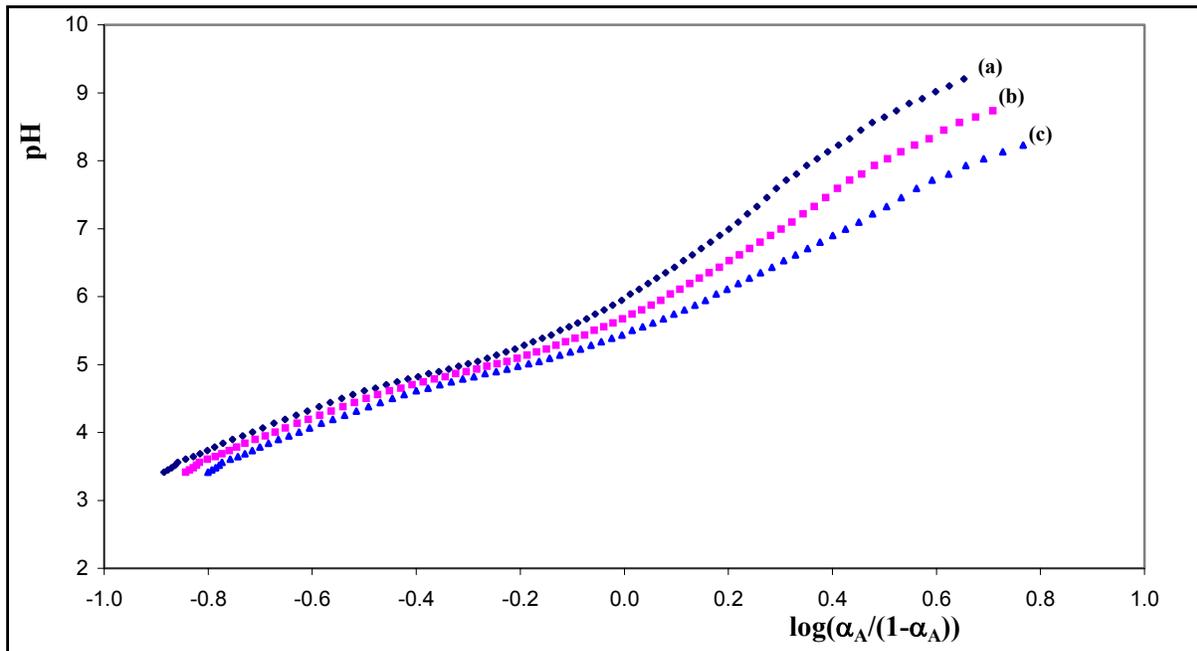


Fig. 16. Courbes de Henderson-Hasselbalch pour l'acide humique RHA (400 mg L^{-1}), $I=0.01(a)$ $0.10 (b)$ et $1.0M (c)$

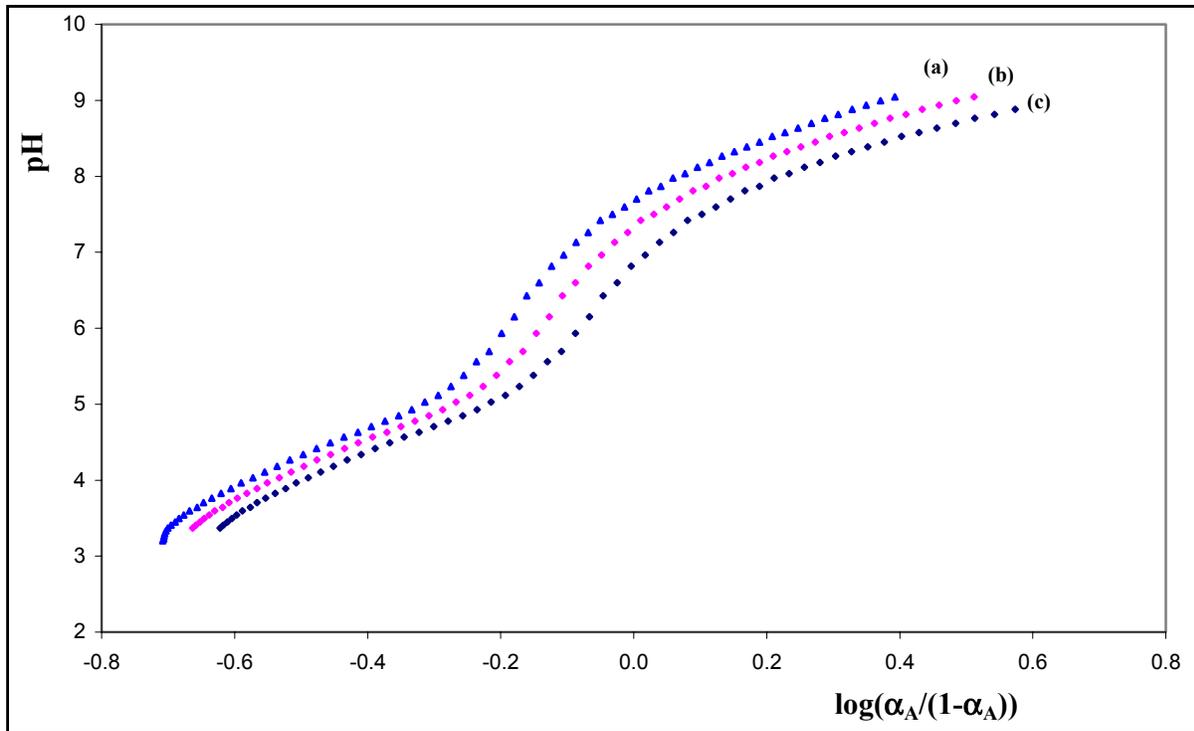
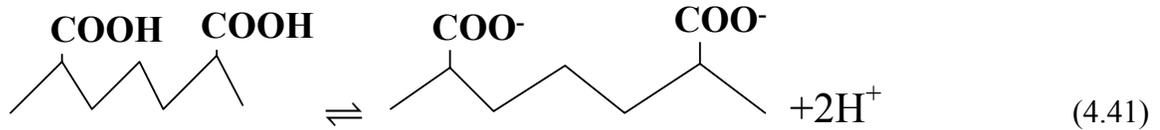


Fig. 17. Courbes de Henderson-Hasselbalch pour l'acide humique FHA (400 mg L^{-1}), $I=0.01$ (a), 0.10 (b) et $1.0M$ (c)

Comme on peut l'observer, contrairement aux acides acétique et polyacrylique, ces courbes ne sont pas linéaires. Elles présentent toutes des pentes qui varient en fonction du degré de dissociation α_A . Ceci est une indication que l'acide humique contient plusieurs groupes dissociables [67] et que les valeurs de leurs constantes de dissociation varient fortement avec α_A . Pour les trois acides humiques BHA, RHA et FHA, le degré de dissociation α_A augmente avec la force ionique et les valeurs de pK_i varient fortement en fonction de α_A (pK_i augmente avec α_A). Ceci est une caractéristique des molécules polyélectrolytiques [27].

D'après ces résultats, on peut confirmer que l'acide humique se comporte comme un polyélectrolyte (complexe) dont la structure renferme plusieurs groupes fonctionnels dissociables avec des valeurs de pK_i qui dépendent du degré de dissociation. En effet, au fur et à mesure que le degré de dissociation augmente, la mobilité des protons restant sur le squelette macromoléculaire diminue, d'où une diminution continue des valeurs de pK_i . Ce phénomène est souvent attribué à une grande élongation de la structure de la macromolécule suite à une répulsion électrostatique résultant d'une accumulation des charges, accumulation qui augmente

avec le degré de dissociation. La réaction conduisant à ce phénomène d'élongation peut être schématisée par [20]



Les valeurs de pK_i sont fortement affectées par des interactions intra- et inter-moléculaires et par des changements de conformations moléculaires [65].

4.6.2. Linéarisation des courbes de titrage d'acides humiques

Des exemples de courbes de titrage de solutions d'acides humiques **BHA**, **RHA** et **FHA** plus un acide fort (HNO_3) par l'hydroxyde de sodium, sont respectivement présentés dans les figures 18, 19 et 20. Les courbes linéaires obtenues en portant les fonctions F_{HA_n} en fonction du volume de la base ajoutée y sont également montrées. Les courbes de titrage sont construites avec plus de 120 points expérimentaux (volume, pH).

L'application des équations (4.21) et (4.22) aux données expérimentales de titrage des trois acides, fournit six fonctions linéaires dont l'une correspond à l'excès d'acide fort (F_{HA_0}), et d'autres, aux différents groupes titrables d'acide humique (F_{HA_1} , F_{HA_2} , F_{HA_3} , F_{HA_4} et F_{HA_5}). La droite obtenue en portant F_{HA_0} en fonction du volume V donne les valeurs de C_B comme pente et de volume équivalent à l'excès d'acide nitrique à partir de l'intersection avec l'axe V .

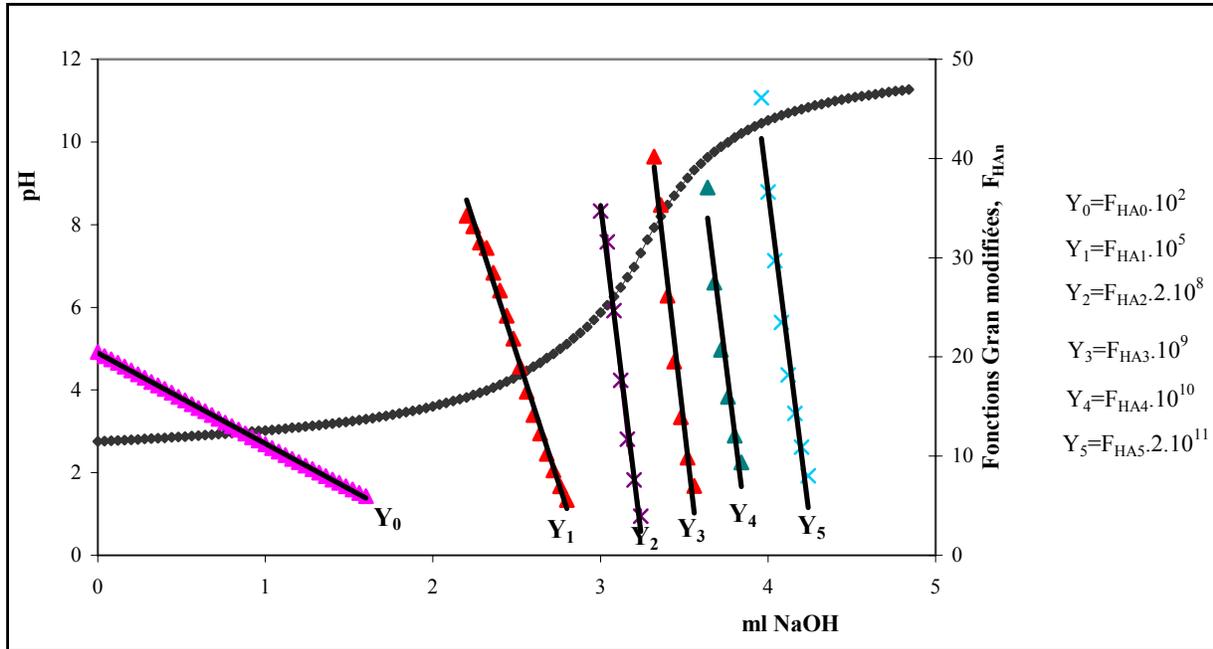


Fig. 18. Courbe de titrage et les fonctions Gran modifiées F_{HAn} pour un titrage d'une solution de 400 mg L^{-1} d'acide humique (BHA) plus un excès de HNO_3 par NaOH à $I=0.10M$.

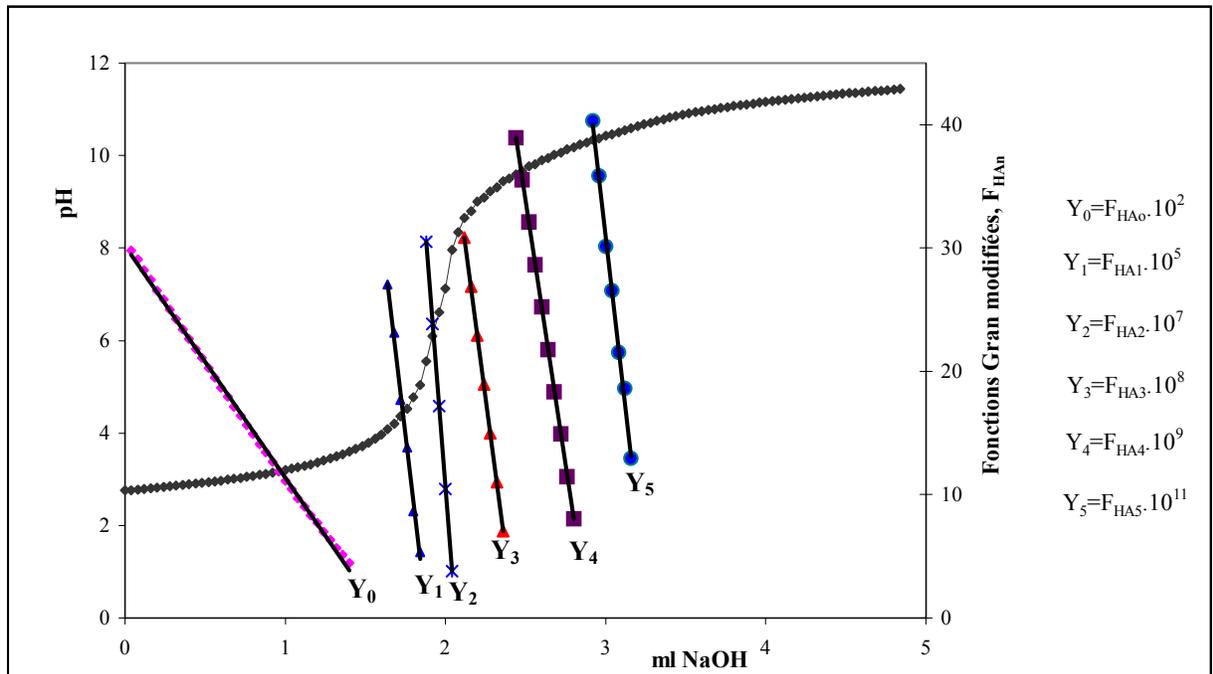


Fig. 19. Courbe de titrage et les fonctions Gran modifiées F_{HAn} pour un titrage d'une solution de 400 mg L^{-1} d'acide humique (RHA) plus un excès de HNO_3 par NaOH à $I=0.10M$.

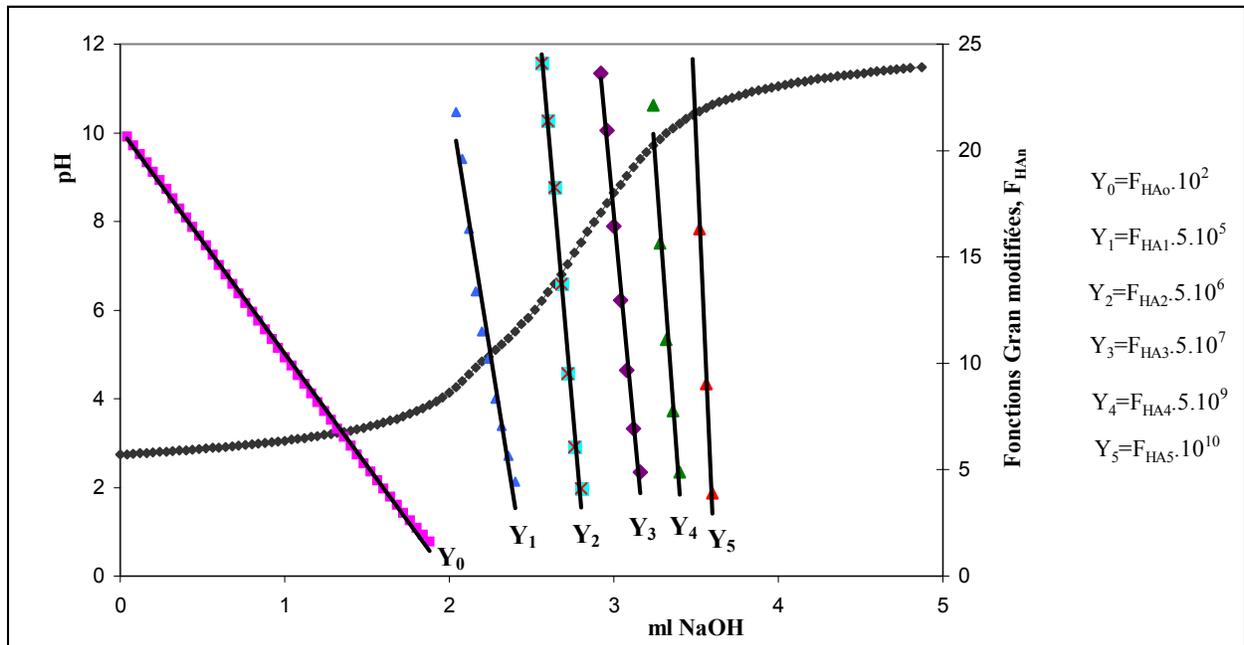


Fig.20. Courbe de titrage et les fonctions Gran modifiées F_{HA_n} pour un titrage d'une solution de 400 mg L^{-1} d'acide humique (FHA) plus un excès de HNO_3 par NaOH à $I=0.10M$.

L'équation (4.22) montre que des droites obtenues à partir des courbes de F_{HA_n} versus le volume de la base ajouté, permettent une évaluation des constantes d'acidité et des volumes totaux V_{HA_1} , V_{HA_2} , V_{HA_3} , V_{HA_4} et V_{HA_5} . Le volume de neutralisation de chaque groupe titrable est obtenu par différence, soit $V_{HA_1} - V_{HA_0}$ pour HA_1 , $V_{HA_2} - V_{HA_1}$ pour HA_2 , $V_{HA_3} - V_{HA_2}$ pour HA_3 , $V_{HA_4} - V_{HA_3}$ pour HA_4 et $V_{HA_5} - V_{HA_4}$ pour HA_5 . Les résultats obtenus, après la procédure de raffinement des fonctions Gran modifiées, pour les trois acides humiques BHA, RHA et FHA, titrés à différentes forces ioniques, sont respectivement regroupés dans les tableaux 7, 8 et 9. Ces tableaux montrent les valeurs des concentrations (en mmol g^{-1} d'acide humique) et de pK_{HA_n} ($\text{pK}_{HA_n} = -\log K_{HA_n}$) pour chaque groupe titrable. Les valeurs des concentrations C_{HA_n} ont été obtenues à partir des volumes des groupes titrables.

Tableau 7. Valeurs des constantes d'acidité (pK_{HA_n}) et des concentrations* de groupes titrables (C_{HA_n}) obtenues par la méthode de linéarisation des courbes de titrage d'acide humique (BHA)

I Groupes titrables	1.0 M		0.5 M		0.1 M		0.05 M		0.01 M		0.005 M		ΔpK_i^{**}
	C_{HA_n}	pK_{HA_n}											
HA ₁	1.75	4.01	1.75	4.03	1.74	4.05	1.72	4.06	1.70	4.08	1.70	4.11	0.10
HA ₂	0.86	5.13	0.85	5.17	0.85	5.19	0.84	5.22	0.83	5.25	0.82	5.28	0.15
HA ₃	0.57	6.22	0.57	6.25	0.54	6.30	0.53	6.41	0.51	6.53	0.49	6.62	0.40
$\sum_{n=1}^3 C_{HA_n}$	3.18		3.17		3.13		3.09		3.04		3.01		
HA ₄	0.94	8.31	0.90	8.33	0.87	8.39	0.82	8.48	0.78	8.67	0.73	8.76	0.45
HA ₅	0.93	9.44	0.89	9.52	0.82	9.71	0.79	9.82	0.75	9.90	0.71	10.07	0.63
$\sum_{n=4}^5 C_{HA_n}$	1.87		1.79		1.69		1.61		1.53		1.44		
$\sum_{n=1}^5 C_{HA_n}$	5.05		4.96		4.82		4.70		4.57		4.45		

* C_{HA_n} exprimée en mmol g⁻¹ d'acide humique

** $\Delta pK_i = pK_{HA_n(I=5.10^{-3}M)} - pK_{HA_n(I=1M)}$

Tableau 8. Valeurs des constantes d'acidité (pK_{HA_n}) et des concentrations* de groupes titrables (C_{HA_n}) obtenues par la méthode de linéarisation des courbes de titrage d'acide humique (RHA)

I Groupes titrables	1.0 M		0.5 M		0.1 M		0.05 M		0.01 M		0.005 M		ΔpK_i^{**}
	C_{HA_n}	pK_{HA_n}											
HA ₁	1.51	4.23	1.50	4.24	1.49	4.27	1.47	4.31	1.46	4.34	1.44	4.36	0.13
HA ₂	0.98	5.42	0.98	5.43	0.97	5.46	0.96	5.47	0.95	5.51	0.94	5.53	0.11
HA ₃	0.41	6.60	0.40	6.63	0.40	6.66	0.39	6.68	0.37	6.73	0.36	6.75	0.15
$\sum_{n=1}^3 C_{HA_n}$	2.90		2.88		2.86		2.82		2.78		2.74		
HA ₄	0.83	8.87	0.81	8.89	0.79	8.93	0.76	8.98	0.72	9.01	0.70	9.08	0.21
HA ₅	0.67	9.56	0.64	9.63	0.60	9.75	0.58	9.90	0.56	10.06	0.51	10.19	0.63
$\sum_{n=4}^5 C_{HA_n}$	1.50		1.45		1.39		1.34		1.28		1.21		
$\sum_{n=1}^5 C_{HA_n}$	4.40		4.33		4.25		4.16		4.06		3.95		

* C_{HA_n} exprimée en mmol g⁻¹ d'acide humique

** $\Delta pK_i = pK_{HA_n(I=5.10^{-3}M)} - pK_{HA_n(I=1M)}$

Tableau 9. Valeurs des constantes d'acidité (pK_{HA_n}) et des concentrations* de groupes titrables (C_{HA_n}) obtenues par la méthode de linéarisation des courbes de titrage d'acide humique (FHA)

I Groupes titrables	1.0 M		0.5 M		0.1 M		0.05 M		0.01 M		0.005 M		ΔpK_i^{**}
	C_{HA_n}	pK_{HA_n}											
HA ₁	1.42	4.37	1.41	4.39	1.41	4.43	1.40	4.48	1.38	4.53	1.37	4.56	0.19
HA ₂	0.86	5.21	0.86	5.26	0.85	5.29	0.83	5.34	0.82	5.36	0.80	5.39	0.18
HA ₃	0.32	6.41	0.31	6.44	0.29	6.58	0.28	6.63	0.27	6.73	0.26	6.81	0.40
$\sum_{n=1}^3 C_{HA_n}$	2.60		2.58		2.55		2.51		2.47		2.43		
HA ₄	0.73	8.54	0.70	8.63	0.67	8.70	0.63	8.81	0.60	8.93	0.58	9.01	0.47
HA ₅	0.63	9.59	0.60	9.81	0.54	9.97	0.51	9.97	0.48	10.15	0.46	10.21	0.62
$\sum_{n=4}^5 C_{HA_n}$	1.36		1.30		1.21		1.14		1.08		1.04		
$\sum_{n=1}^5 C_{HA_n}$	3.98		3.88		3.76		3.65		3.55		3.47		

* C_{HA_n} exprimée en mmol g⁻¹ d'acide humique

** $\Delta pK_i = pK_{HA_n(I=5.10^{-3}M)} - pK_{HA_n(I=1M)}$

En examinant les résultats obtenus, on constate que d'une manière générale, l'acide humique BHA renferme plus de groupes titrables (5.05 mmol g^{-1} à $I=1.0\text{M}$) que les acides RHA et FHA. Les trois premiers groupes (HA_1 , HA_2 et HA_3) peuvent être attribués aux groupes carboxyliques avec des valeurs de pK_{HA_n} variant de 4.01 à 6.62, de 4.23 à 6.75 et de 4.37 à 6.81 selon la force ionique, respectivement pour les acides humiques BHA, RHA et FHA. La concentration correspondant à ces trois groupes, évaluée à force ionique $I=1\text{M}$ est 3.18 , 2.90 et 2.60 mmol g^{-1} respectivement pour BHA, RHA et FHA. Bien que la stoechiométrie et les constantes d'acidité évaluées pour chaque acide humique dépendent de la force ionique, ces résultats montrent que la variation n'est pas significative pour les premiers trois groupes titrables.

En effet, $\sum_{n=1}^3 C_{\text{HA}_n}$ ne varie que de 3.18 à 3.01 mmol par gramme d'acide humique BHA lorsque la force ionique varie de 1.000 à 0.005M par exemple, et les valeurs de ΔpK_i ne sont que de 0.10 , 0.15 et 0.40 respectivement pour les groupes HA_1 , HA_2 et HA_3 d'acide humique BHA.

Les groupes HA_4 et HA_5 peuvent être attribués aux groupes acides très faibles comme les groupes phénoliques et/ou énoliques avec un total de 1.87 , 1.50 et 1.36 mmol g^{-1} d'acide humique BHA, RHA et FHA à $I=1\text{M}$. Leur faible acidité fait que leurs stoechiométries et constantes de dissociation soient plus affectées par des interactions électrostatiques que les groupes carboxyliques [68]. Ainsi, lorsque la force ionique varie de 1.000 à 0.005M , $\sum_{n=4}^5 C_{\text{HA}_n}$ varie de 1.87 à 1.44 , de 1.50 à 1.21 et de 1.36 à 1.04 mmol g^{-1} respectivement pour les acides humiques BHA, RHA et FHA. Les valeurs de ΔpK_i correspondant aux groupes HA_4 et HA_5 sont beaucoup plus élevées que celles correspondant aux groupes HA_1 , HA_2 et HA_3 pour les trois acides humiques.

Il est impératif de noter que les courbes de titrage potentiométrique des substances humiques sont très affectées par la force ionique ; les résultats confirmant ce comportement sont rapportés dans la littérature [70,71]. L'effet de l'interaction électrostatique sur les propriétés acide-base, se manifeste par une augmentation systématique des valeurs de pK_{HA_n} lorsque la force ionique diminue. Les valeurs les plus élevées de ΔpK_a sont observées pour les groupes dissociables à pH élevé. Ceci est une conséquence d'une accumulation des charges négatives et une interaction électrostatique plus accentuée dans ce domaine de valeurs de pH [72,73].

Les constantes d'acidité évaluées avec cette technique sont comparables aux valeurs obtenues par Masini et ses collaborateurs [74] en appliquant la même méthode à l'acide humique Fluka malgré que les concentrations des groupes titrables déterminées soient différentes. Cependant, les concentrations totales des groupes titrables évaluées avec cette technique, sont inférieures à celles trouvées avec la méthode à l'hydroxyde de baryum (chapitre 3, section 3.3.4.2).

4.6.3. Application d'un modèle de distribution gaussienne dans l'interprétation des propriétés acide-base d'acides humiques

Les données expérimentales de titrage d'acides humiques préalablement réarrangées en (pH, $\Sigma[A_i^-]$) sont analysées par un programme de régression non linéaire NLSQ-pK dans lequel est incorporé le modèle de distribution gaussienne.

4.6.3.1. Vérification du modèle

Le modèle approprié pour l'ensemble des données de titrage a été adopté après avoir considéré trois cas : distribution monomodale, bimodale et trimodale (équations (4.30), (4.34) et (4.37)). L'application d'une distribution monomodale aux données expérimentales (pH, $\Sigma[A_i^-]$) a montré que l'ajustement de ce modèle n'est pas satisfaisant (fig.21a). Un second modèle assumant la présence de deux groupes dissociables a été adopté et son ajustement s'est révélé meilleur (fig.21b). L'essai d'application d'un modèle assumant trois groupes dissociables dans une molécule d'acide humique a montré que la procédure d'itération n'était pas convergente et par conséquent, ce dernier modèle et le premier ont été rejetés.

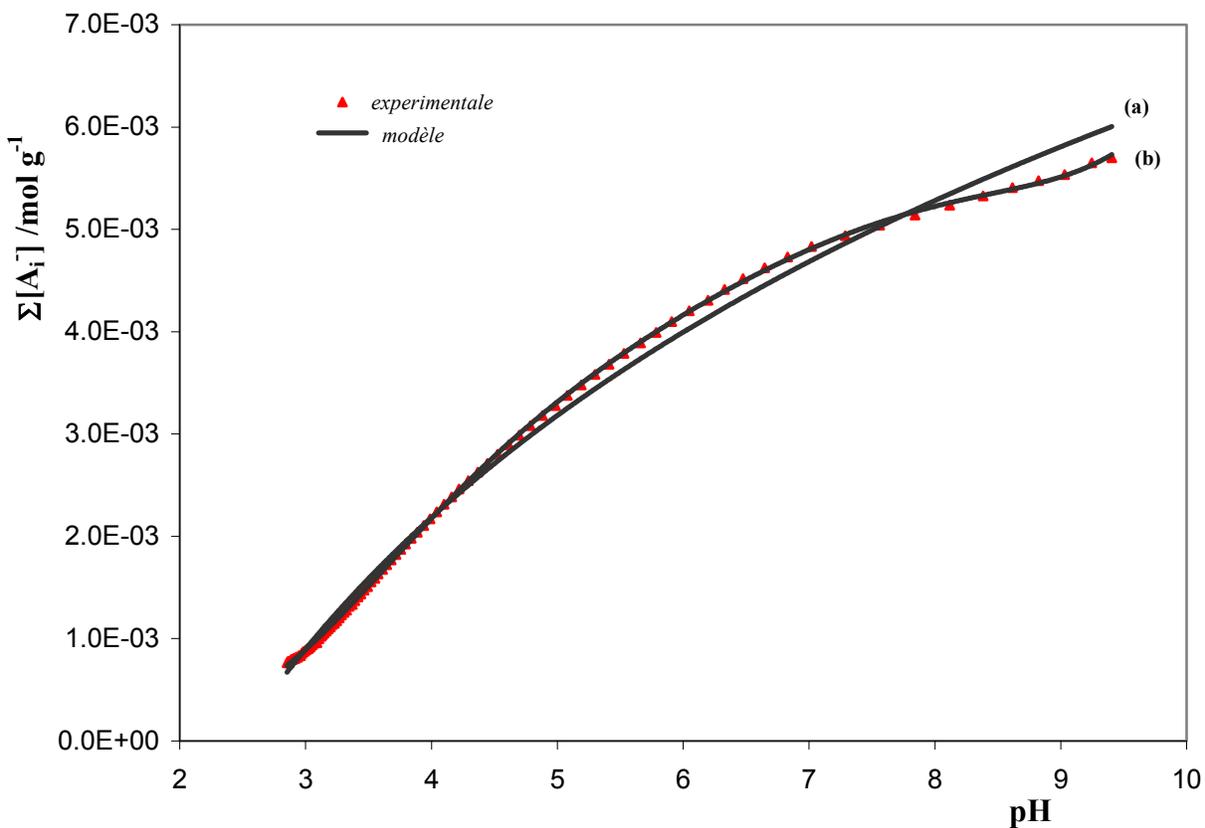


Fig.21. Comparaison d'une distribution monomodale (a) et bimodale (b) des valeurs des constantes de dissociation (pK_i) de l'acide humique BHA (400 mg L^{-1} à $I=0.1M$) : la ligne brisée représente la courbe expérimentale tandis que les lignes continues sont générées par les modèles (a) et (b).

De ce fait, le modèle assumant deux groupes dissociables dans l'acide humique a été appliqué à toutes les données expérimentales de titrage d'acides humiques (BHA, RHA et FHA) obtenues à différentes forces ioniques. Les courbes de titrage (expérimentales et celles générées par le modèle) sont présentées dans les figures 22, 23 et 24.

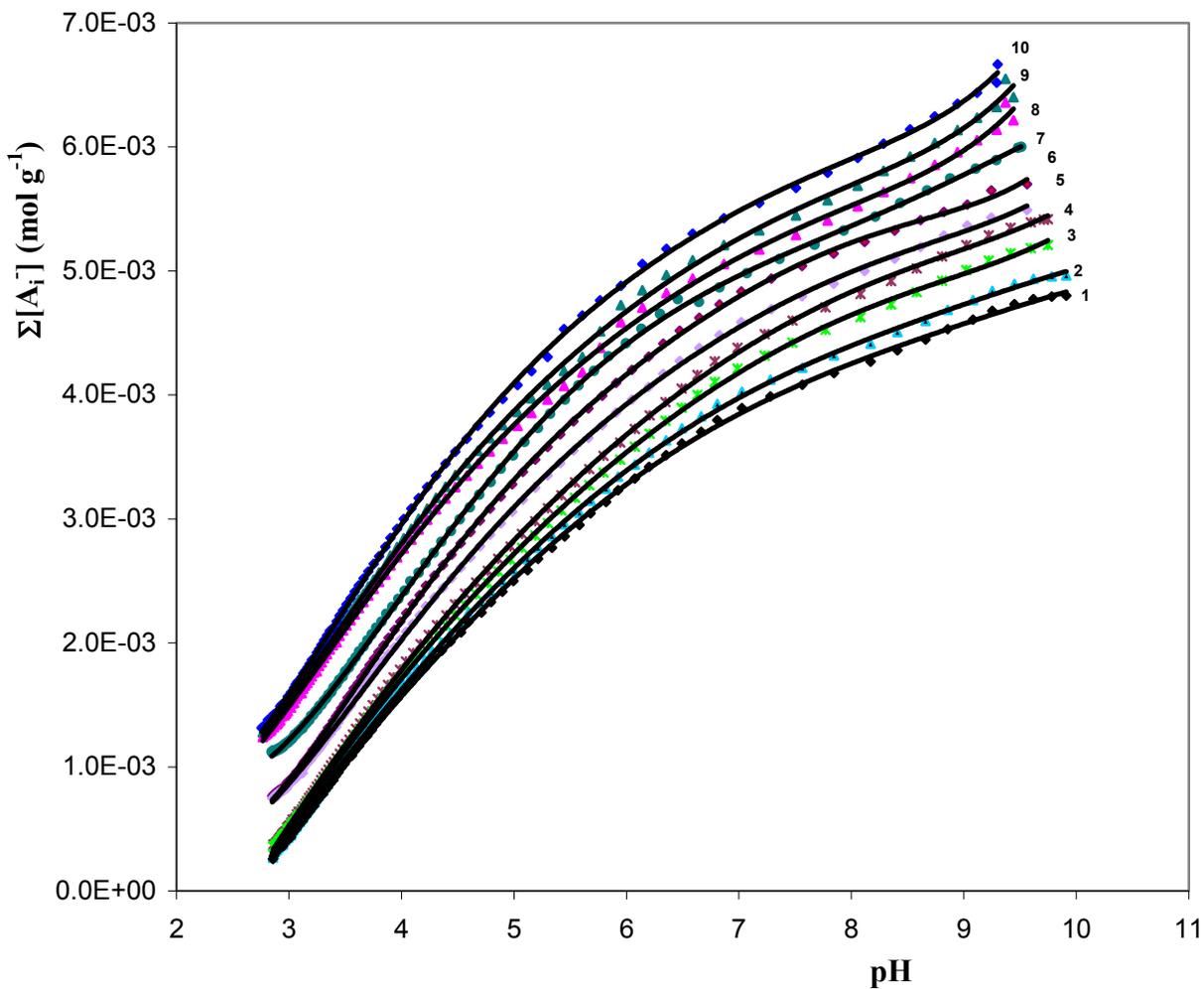


Fig. 22. Courbes ($\Sigma[A_i]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique **BHA** (400 mg L^{-1}) dans une solution de $\text{NaOH } 3.10^{-3} \text{ M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I = 0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et 1.000 M (10) ; température: 25.0°C .

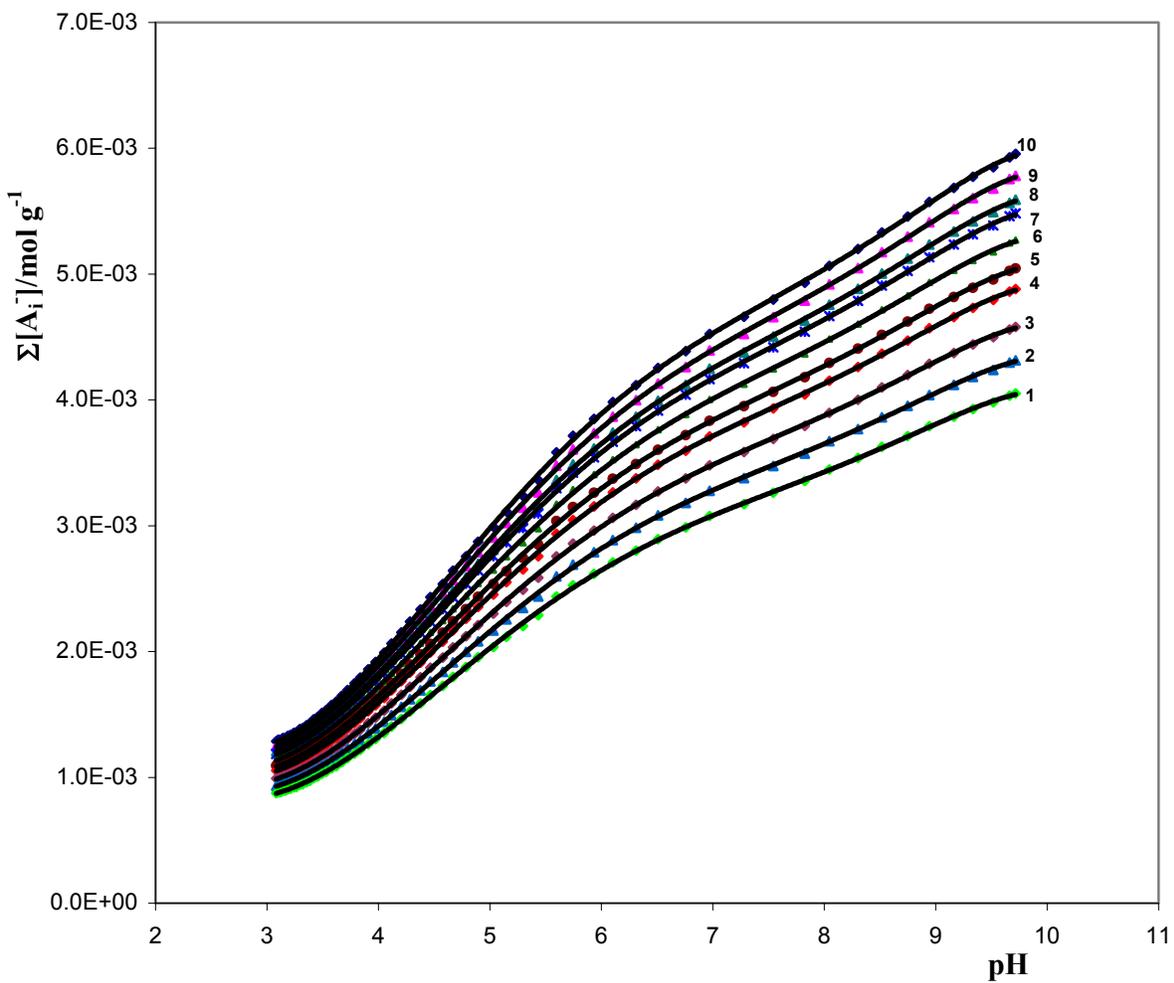


Fig. 23. Courbes ($\Sigma[A_i^-]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique **RHA** (400 mg L^{-1}) dans une solution de $\text{NaOH } 3.10^{-3} \text{ M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I = 0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et 1.000 M (10) ; température: 25.0°C .

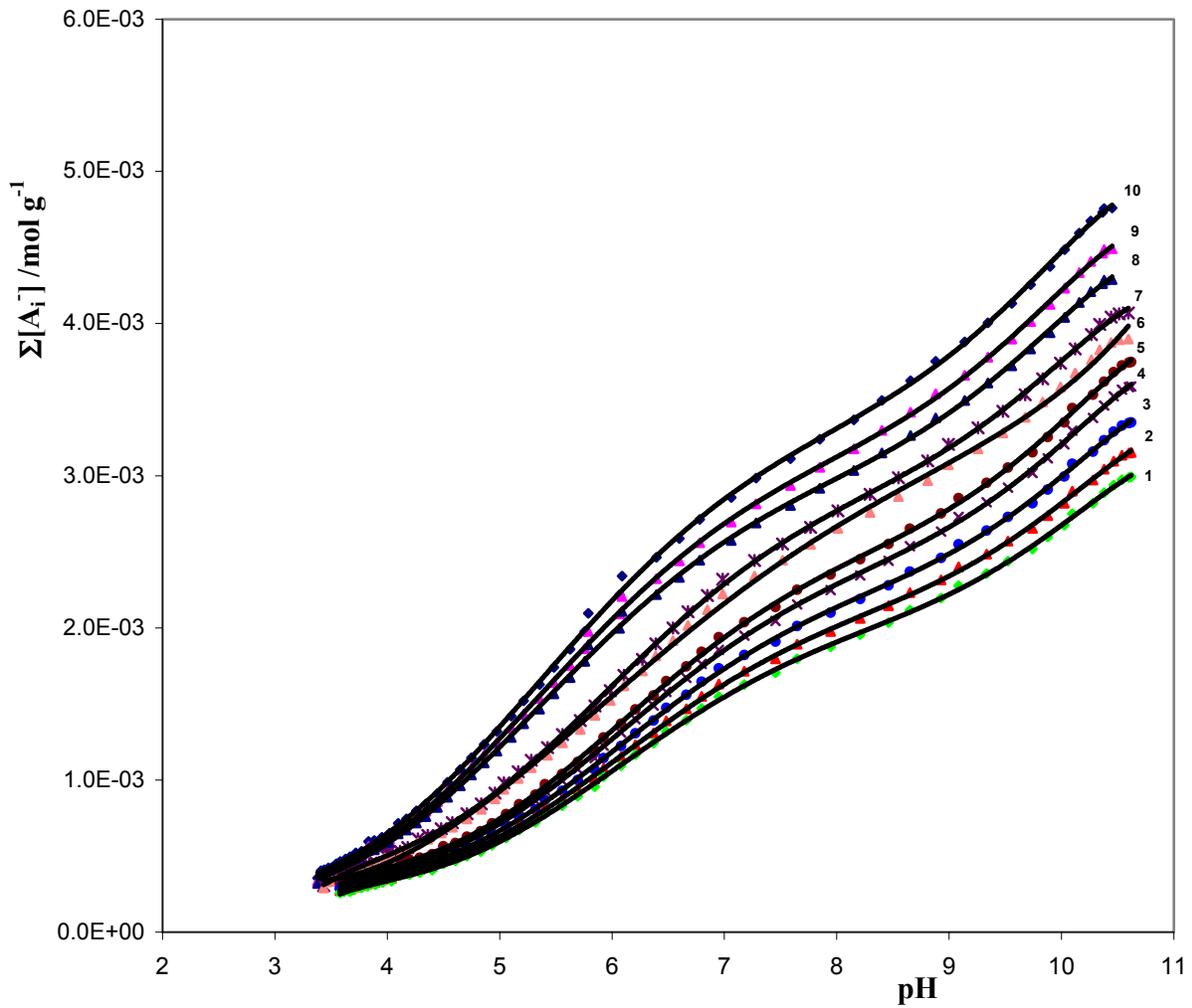


Fig. 24. Courbes ($\Sigma[A_i^-]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique *FHA* (400 mg L^{-1}) dans une solution de $\text{NaOH } 3.10^{-3} \text{ M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I = 0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et 1.000 M (10) ; température: 25.0°C .

Toutes les courbes des figures 22, 23 et 24 montrent que la déprotonation des groupes fonctionnels augmente avec la force ionique pour les trois types d'acides humiques étudiés (BHA, RHA et FHA).

4.6.3.2. Evaluation des paramètres

Les différents paramètres C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2 du modèle ont été évalués à l'aide d'un programme de régression non linéaire NLSQ-pK. Cependant, dans le but de réduire le nombre de paramètres à évaluer, la concentration des groupes dissociables C_{A_1} a été traitée comme un paramètre fixe et sa valeur a été calculée en considérant la courbe de titrage d'une solution de NaOH $3 \cdot 10^{-3} M$ seule et celle de NaOH $3 \cdot 10^{-3} M$ contenant l'acide humique par une solution de HNO_3 standardisée comme le montre la figure 25. La détermination de la concentration C_{A_1} d'acide humique a été faite par différence de nombre de mmoles d'acide nitrique nécessaire pour atteindre l'équivalence ($pH \approx 7$) dans un titrage d'une solution de NaOH seule et d'une solution de NaOH de même concentration contenant l'acide humique [56].

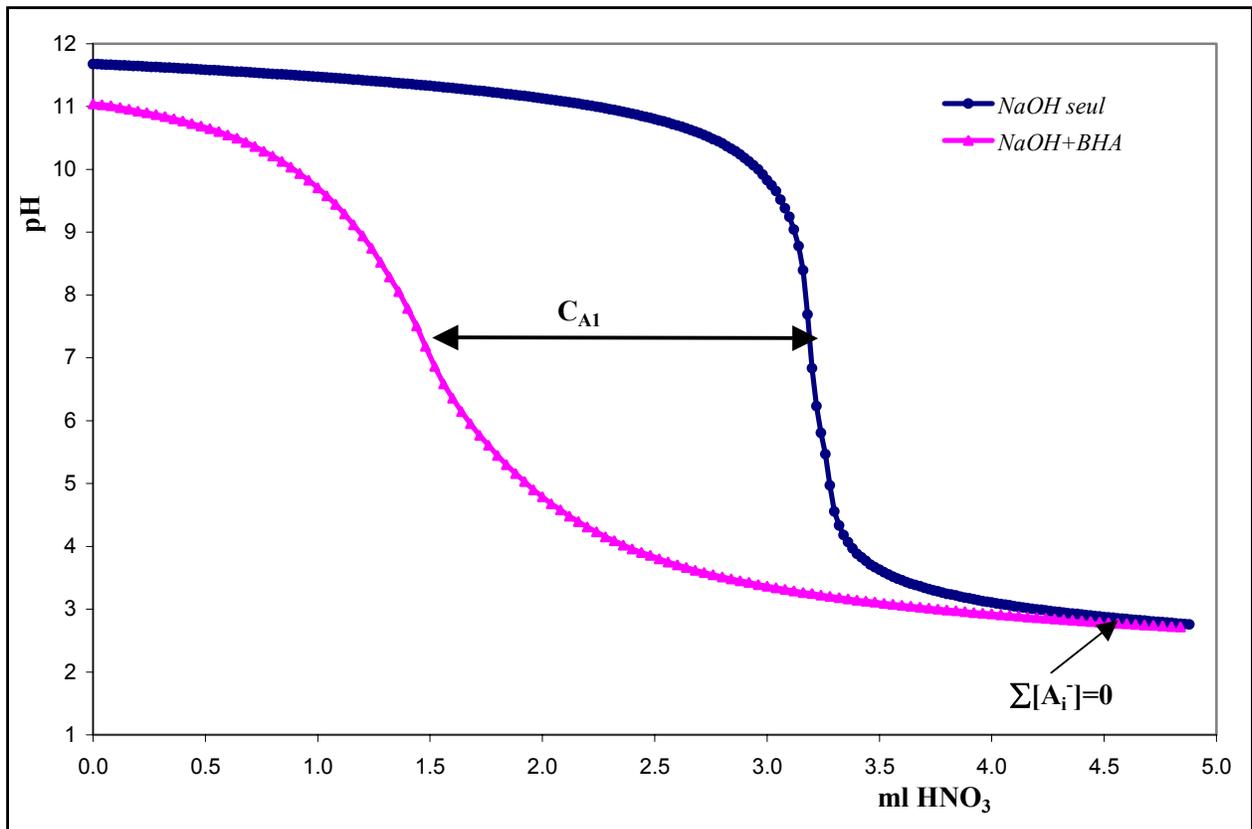


Fig. 25. Courbes de titrage de NaOH $3 \cdot 10^{-3} M$ sans ou avec l'acide humique $[BHA]=400 \text{ mg L}^{-1}$ par HNO_3 à $I=0.1M$, illustrant l'évaluation de C_{A_1} .

Le nombre de paramètres étant réduit (de 6 à 5), l'évaluation des autres paramètres (C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2) par le programme de régression non linéaire devient plus rapide suite à l'amélioration de la convergence d'algorithme de minimisation. A chaque force ionique I, la qualité de l'ajustement du modèle aux données expérimentales est jugée par la somme pondérée des carrés des écarts résiduels entre les valeurs $\Sigma[A_i^-]$ expérimentales et celles générées par le modèle (équation (4.32)). Les valeurs de C_{A_1} déterminées et des autres paramètres (C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2) évalués par le programme NLSQ-pK pour le titrage des trois acides humiques BHA, RHA et FHA sont respectivement rassemblées dans les tableaux 10, 11 et 12.

Tableau 10. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton-BHA

I(mol L ⁻¹)	C_{A_1} (mmol g ⁻¹)	C_{A_2} (mmol g ⁻¹)	C_{A_1} (mmol g ⁻¹)	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	RSS (mmol g ⁻¹)
0.005	2.82	1.46	4.28	4.96	9.21	1.20	1.58	0.12
0.010	2.96	1.55	4.51	4.85	9.07	1.18	1.57	0.11
0.025	3.06	1.60	4.66	4.66	8.83	1.16	1.55	0.13
0.050	3.07	1.63	4.70	4.49	8.62	1.13	1.53	0.09
0.075	3.10	1.69	4.79	4.38	8.49	1.10	1.51	0.10
0.100	3.19	1.78	4.97	4.30	8.40	1.08	1.49	0.09
0.250	3.22	1.85	5.07	4.09	8.15	1.00	1.43	0.08
0.500	3.24	1.91	5.15	4.02	8.01	0.90	1.35	0.08
0.750	3.25	1.91	5.16	4.02	8.00	0.83	1.29	0.08
1.000	3.25	1.92	5.17	4.00	7.99	0.76	1.24	0.07

Tableau 11. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton -RHA

I(mol L ⁻¹)	C _{A₁} (mmol g ⁻¹)	C _{A₂} (mmol g ⁻¹)	C _{A_t} (mmol g ⁻¹)	μ ₁	μ ₂	σ ₁	σ ₂	RSS (mmol g ⁻¹)
0.005	2.51	1.04	3.55	5.78	9.70	1.27	1.47	0.12
0.010	2.58	1.14	3.72	5.60	9.64	1.26	1.46	0.12
0.025	2.61	1.27	3.88	5.36	9.40	1.23	1.44	0.10
0.050	2.82	1.32	4.14	5.19	9.32	1.21	1.42	0.10
0.075	2.83	1.38	4.21	5.09	9.24	1.19	1.40	0.09
0.100	2.84	1.39	4.23	4.91	9.19	1.17	1.38	0.09
0.250	2.87	1.44	4.31	4.81	9.11	1.10	1.31	0.08
0.500	2.89	1.48	4.37	4.65	9.06	1.02	1.24	0.09
0.750	2.90	1.50	4.40	4.56	9.04	0.96	1.18	0.06
1.000	2.91	1.52	4.43	4.54	9.03	0.90	1.13	0.07

Tableau 12. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton-FHA

I(mol L ⁻¹)	C _{A₁} (mmol g ⁻¹)	C _{A₂} (mmol g ⁻¹)	C _{A_t} (mmol g ⁻¹)	μ ₁	μ ₂	σ ₁	σ ₂	RSS (mmol g ⁻¹)
0.005	2.24	0.94	3.18	5.92	10.33	1.36	1.60	0.12
0.010	2.30	1.02	3.32	5.72	9.86	1.30	1.54	0.13
0.025	2.35	1.09	3.44	5.54	9.64	1.23	1.48	0.11
0.050	2.45	1.16	3.61	5.18	9.43	1.18	1.43	0.09
0.075	2.52	1.19	3.71	5.00	9.21	1.15	1.40	0.10
0.100	2.54	1.20	3.74	4.88	9.08	1.13	1.38	0.11
0.250	2.56	1.26	3.82	4.79	9.00	1.07	1.32	0.08
0.500	2.57	1.30	3.87	4.73	8.98	1.02	1.28	0.08
0.750	2.58	1.31	3.89	4.69	8.96	1.00	1.26	0.09
1.000	2.59	1.31	3.90	4.66	8.93	0.98	1.24	0.14

Les résultats regroupés dans les tableaux 10, 11 et 12 montrent que d'une manière générale, les trois acides humiques présentent des propriétés acide-base différentes. Les valeurs

de C_{A_1} et C_{A_2} obtenues, montrent que l'acide humique extrait des sols forestiers de la province d'Anvers (BHA) renferme plus de groupes dissociables que les acides humiques RHA et FHA.

En variant la force ionique de 0.005 à 1.000 M, C_{A_1} varie de 4.28 à 5.17, de 3.55 à 4.43 et de 3.18 à 3.90 mmole g^{-1} respectivement pour l'acide humique BHA, RHA et FHA. En outre les valeurs moyennes des constantes de dissociation μ_1 et μ_2 , montrent que l'acide humique BHA se dissocie plus facilement que les deux autres. Les valeurs obtenues de μ_1 et μ_2 varient respectivement de 4.00 à 4.96 et de 7.99 à 9.21 pour BHA, de 4.54 à 5.78 et de 9.03 à 9.70 pour RHA et finalement de 4.66 à 5.92 et de 8.93 à 10.33 pour l'acide humique FHA. Ces valeurs permettent d'attribuer respectivement A_1 et A_2 aux groupes carboxyliques et phénoliques (ou autres groupes acides très faibles) [75].

Les valeurs obtenues de σ_1 et σ_2 (respectivement associées à la variance de pK_i des groupes A_1 et A_2) sont indicatives d'une large distribution des valeurs de pK_i des molécules d'acides humiques. On constate que dans tous les cas, σ_1 et σ_2 diminuent quand la force ionique augmente. Les valeurs de σ_1 sont petites que celles de σ_2 pour les trois types d'acides humiques, ce qui témoigne la grande hétérogénéité des groupes A_2 caractérisée par une acidité faible, surtout à force ionique très basse [76]. Les faibles valeurs de la somme pondérée des carrés des écarts résiduels (RSS), prouvent que le modèle de distribution gaussienne assumant deux centres de distribution des valeurs de pK_i (μ_1 et μ_2), est approprié pour l'interprétation des propriétés acide-base des acides humiques.

4.6.3.3. Influence de la force ionique sur les paramètres d'acidité

L'influence de la force ionique sur les paramètres d'acidité C_{A_1} , C_{A_2} et C_{A_1} pour les acides humiques BHA, RHA et FHA est respectivement illustrée par les figures 26, 27 et 28 alors que les figures 29, 30 et 31 montrent la dépendance de μ_1 et μ_2 à la force ionique, respectivement pour les acides humiques BHA, RHA et FHA.

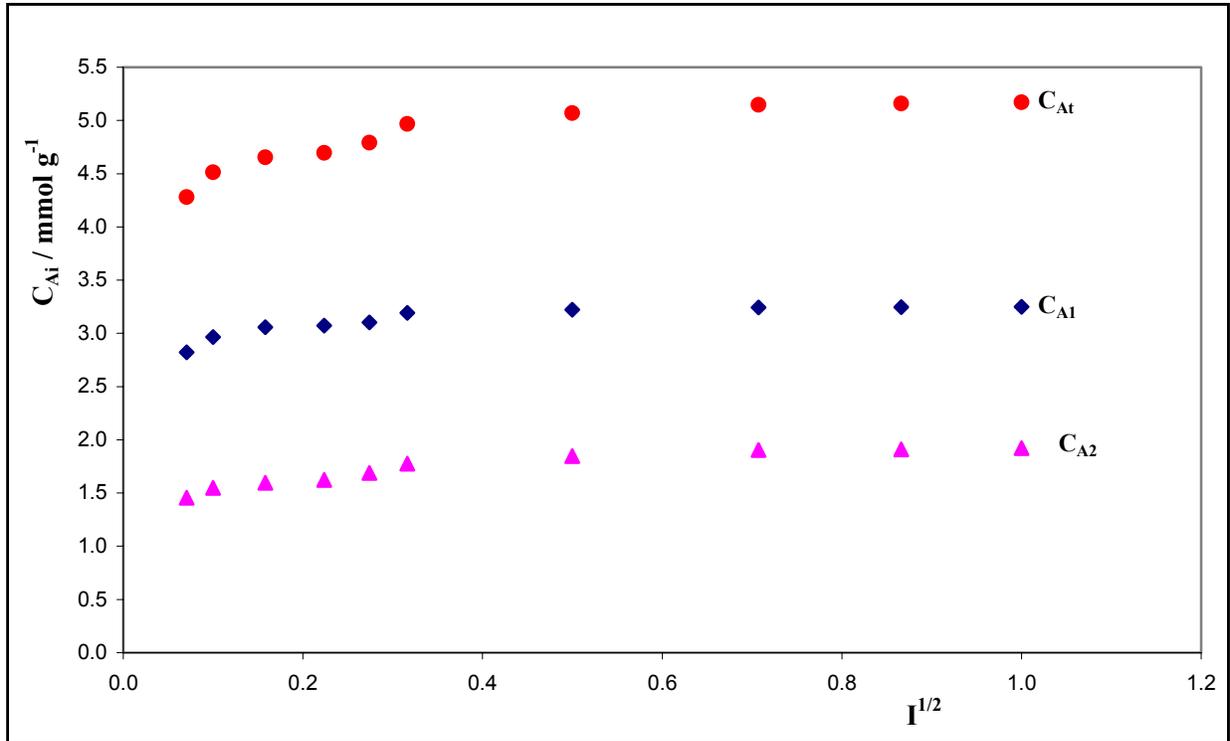


Fig.26. Dépendance de C_{A_1} , C_{A_2} et C_{A_t} à la force ionique pour l'acide humique BHA.

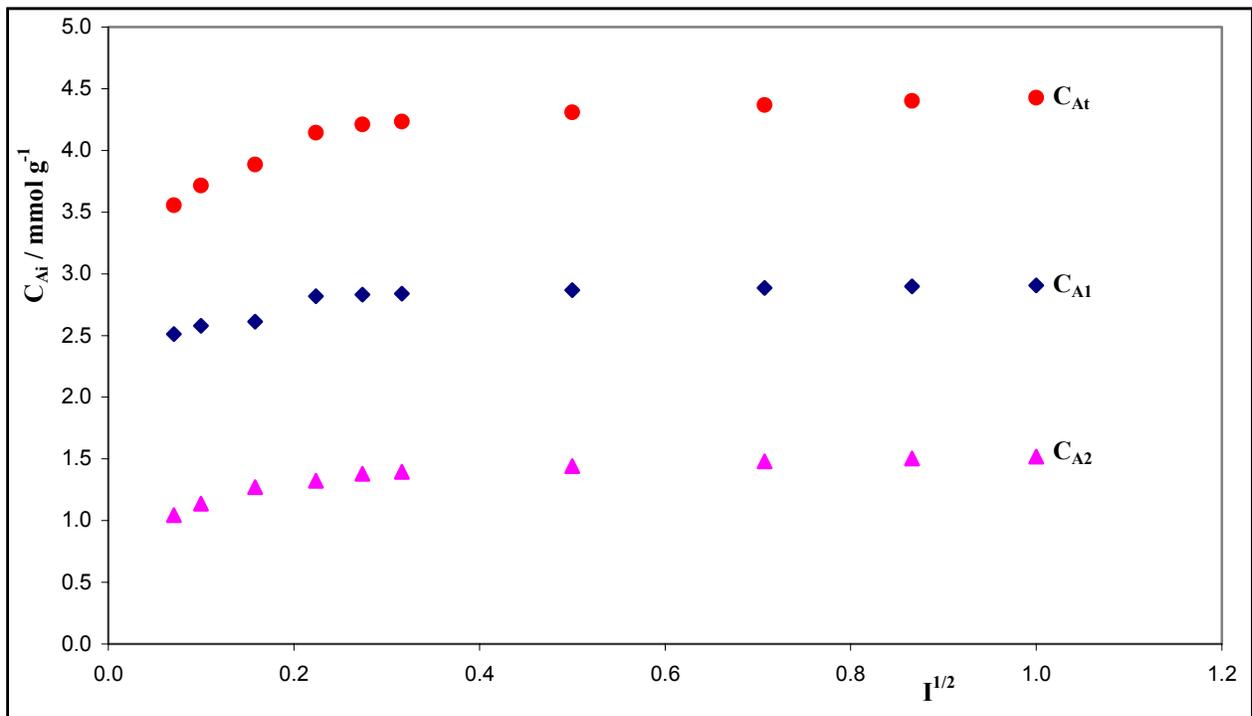


Fig.27. Dépendance de C_{A_1} , C_{A_2} et C_{A_t} à la force ionique pour l'acide humique RHA

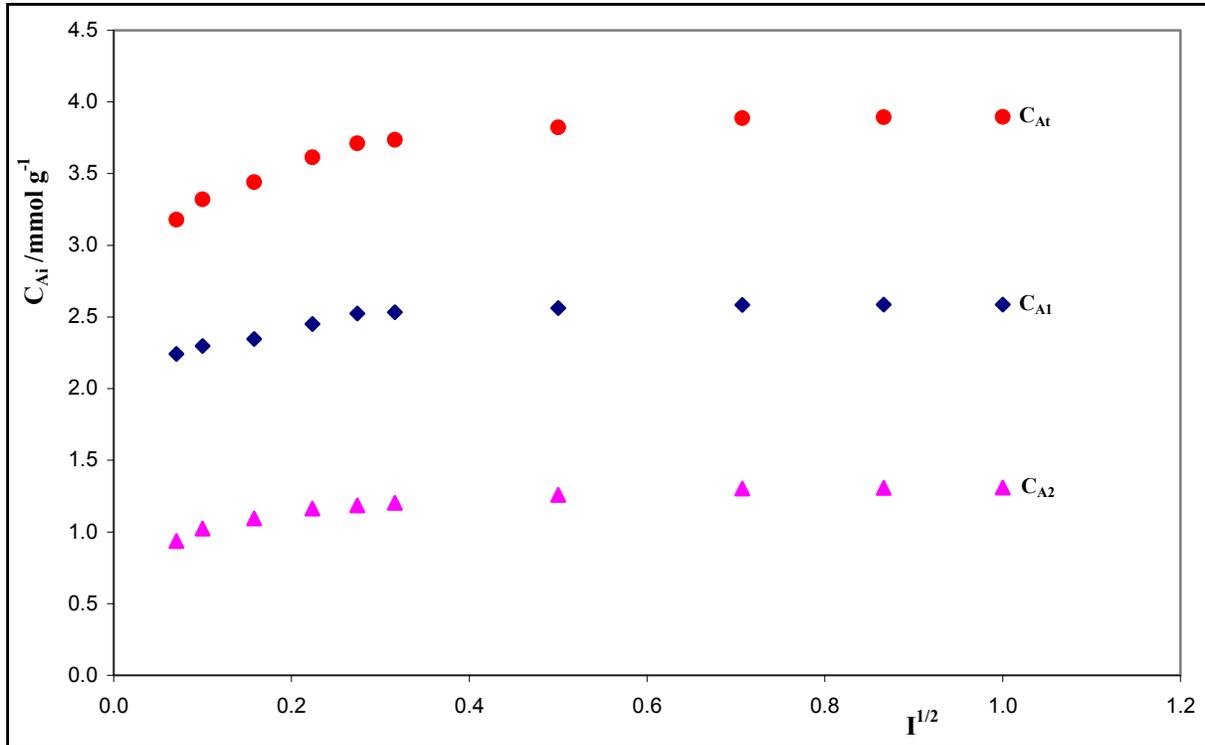


Fig.28. Dépendance de C_{A_1} , C_{A_2} et C_{A_t} à la force ionique pour l'acide humique FHA.

On observe que pour les trois acides humiques, C_{A_1} , C_{A_2} et C_{A_t} augmentent avec la force ionique et tendent à des valeurs asymptotiques à force ionique élevée (I comprise entre 0.25 et 1.00 M). Egalement, les figures 29, 30 et 31 montrent l'effet de la force ionique sur les valeurs moyennes de pK_i (μ_1 et μ_2). En accord avec la littérature [76,77], on observe une diminution systématique de ces valeurs avec la force ionique, diminution qui tend également à être asymptotique à force ionique élevée. En effet, une concentration élevée de cations (Na^+) d'électrolyte indifférent ($NaNO_3$) réduit les répulsions intra- et inter-moléculaires dues aux charges électriques négatives (résultant de la dissociation des groupes acides), et favorise donc de cette manière la déprotonation d'acides humiques jusqu'à une concentration de $NaNO_3$ d'environ 0.25M au delà de laquelle son augmentation n'a pratiquement pas d'effet [76].

Pour les trois acides humiques étudiés, les valeurs intrinsèques de ces paramètres d'acidité (C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 et μ_2) peuvent être obtenues par extrapolation à force ionique tendant vers l'infini ($I \rightarrow \infty$), c'est-à-dire dans les conditions d'absence plus ou moins totale d'interaction électrostatique entre les groupes ioniques.

A force ionique comprise entre 0.005 et 1.000M, la variation des paramètres μ_1 et μ_2 avec $I^{1/2}$ peut être exprimée par une relation polynôme du troisième degré (lignes continues des figures 29, 30 et 31). Ces expressions permettent d'estimer les constantes d'acidité μ_1 et μ_2 de chaque acide humique à force ionique nulle ($I=0$). Les valeurs de ces constantes (notées $\mu_{1(0)}$ et $\mu_{2(0)}$), ainsi que les expressions et les coefficients de corrélation correspondants (R^2) sont regroupés dans le tableau 13.

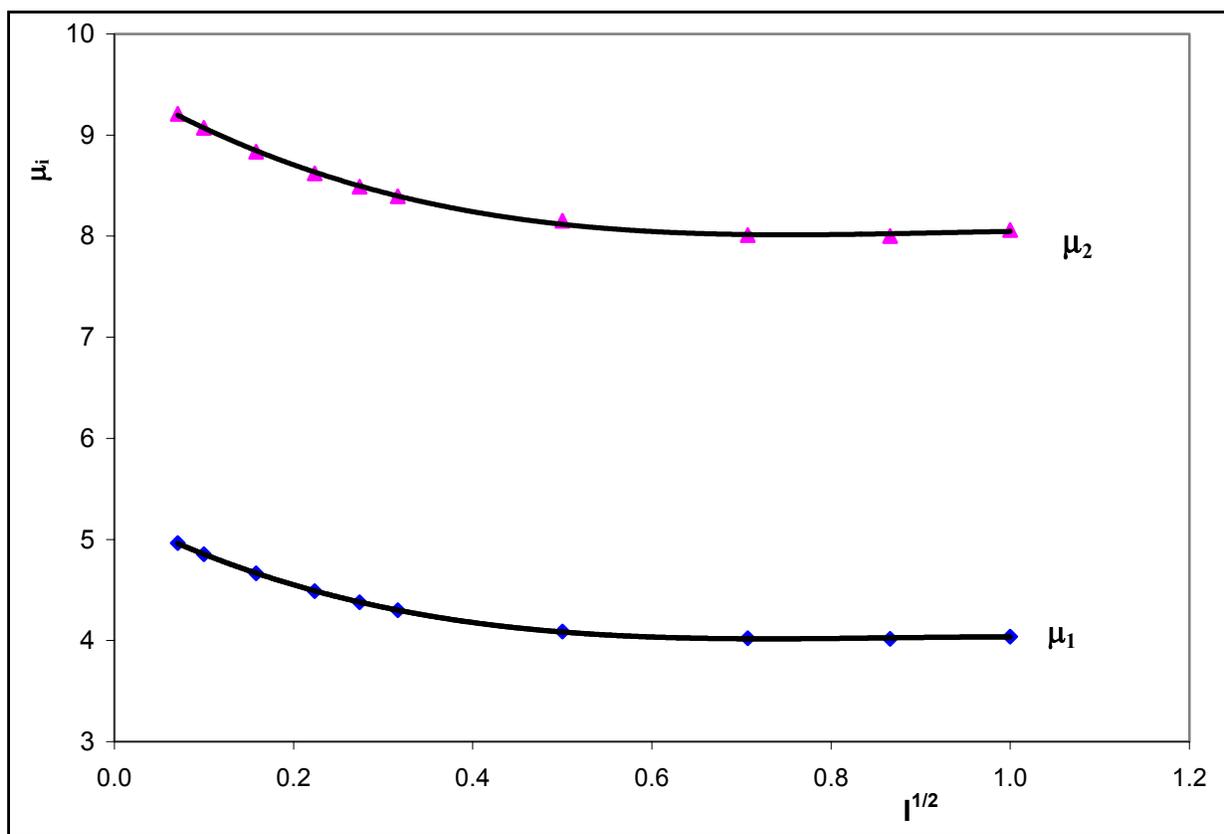


Fig. 29. Dépendance de μ_1 et μ_2 à la force ionique pour l'acide humique BHA

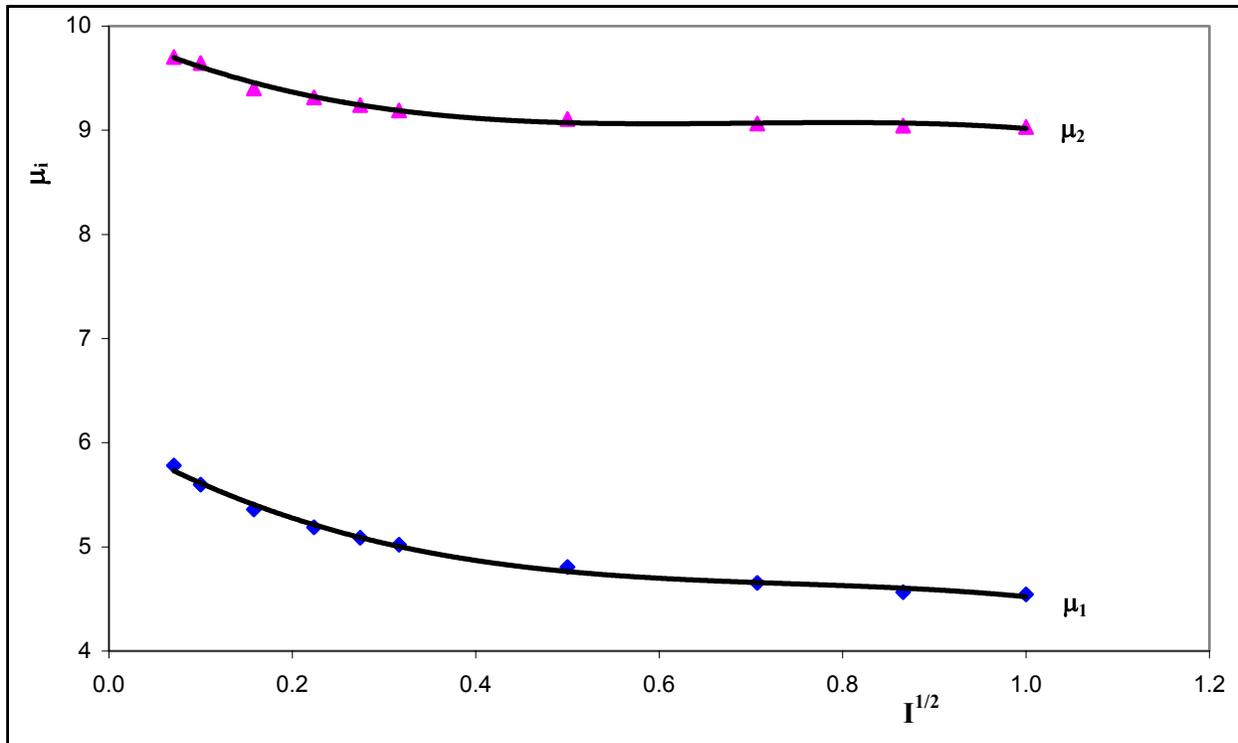


Fig. 30. Dépendance de μ_1 et μ_2 à la force ionique pour l'acide humique RHA

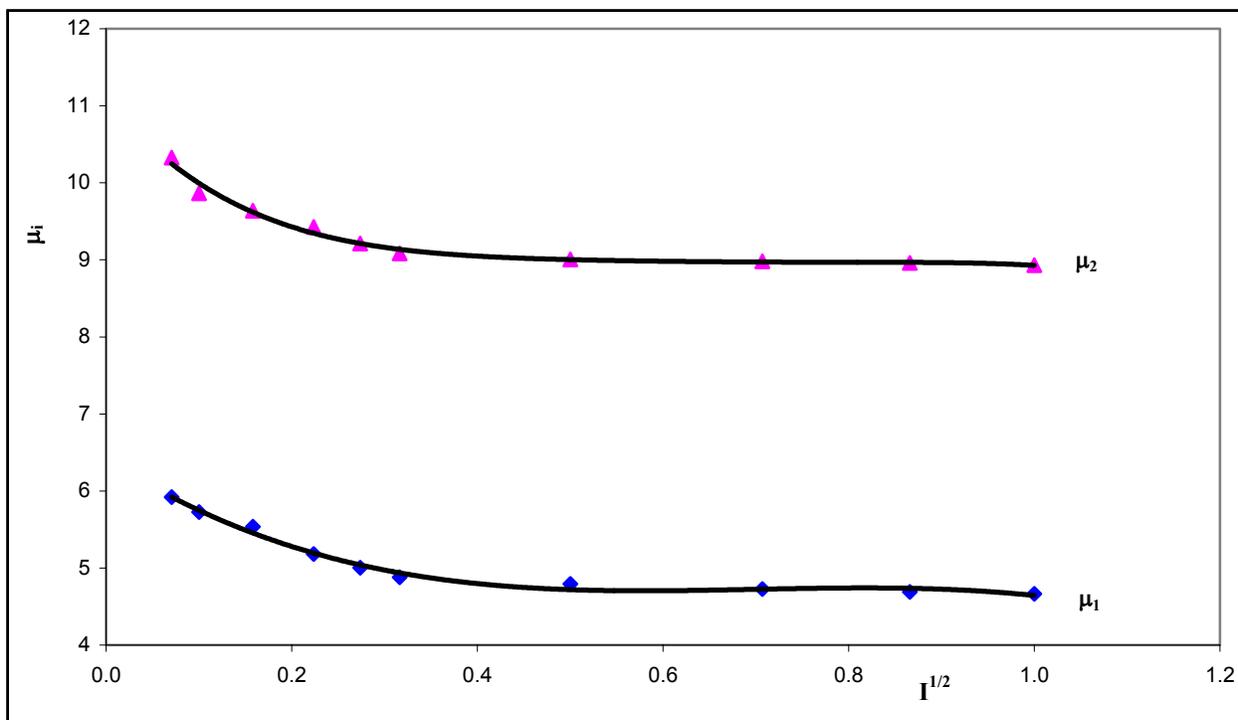


Fig. 31. Dépendance de μ_1 et μ_2 à la force ionique pour l'acide humique FHA

Tableau 13. Expressions reliant μ_i et $I^{1/2}$ pour les trois acides humiques

Acide humique	Expression	R ²	$\mu_{1(0)}$ ou $\mu_{2(0)}$
BHA	$\mu_1 = 5.26 - 4.61 I^{\frac{1}{2}} + 5.72 I - 2.37 I^{\frac{3}{2}}$	1.00	5.26
	$\mu_2 = 9.55 - 5.46 I^{\frac{1}{2}} + 6.52 I - 2.63 I^{\frac{3}{2}}$	0.99	9.55
RHA	$\mu_1 = 6.05 - 5.07 I^{\frac{1}{2}} + 6.38 I - 2.85 I^{\frac{3}{2}}$	0.99	6.05
	$\mu_2 = 9.99 - 3.96 I^{\frac{1}{2}} + 5.81 I - 2.78 I^{\frac{3}{2}}$	0.99	9.99
FHA	$\mu_1 = 6.65 - 9.32 I^{\frac{1}{2}} + 14.34 I - 7.04 I^{\frac{3}{2}}$	0.98	6.65
	$\mu_2 = 10.75 - 8.85 I^{\frac{1}{2}} + 13.78 I - 6.79 I^{\frac{3}{2}}$	0.97	10.75

4.6.3.4. Courbes de distribution

Les courbes de distribution ont été calculées à l'aide de l'équation (4.33) en utilisant les paramètres évalués (C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2) regroupés dans les tableaux 10, 11 et 12. Les courbes obtenues pour les trois acides humiques BHA, RHA et FHA sont respectivement montrées dans les figures 32, 33 et 34.

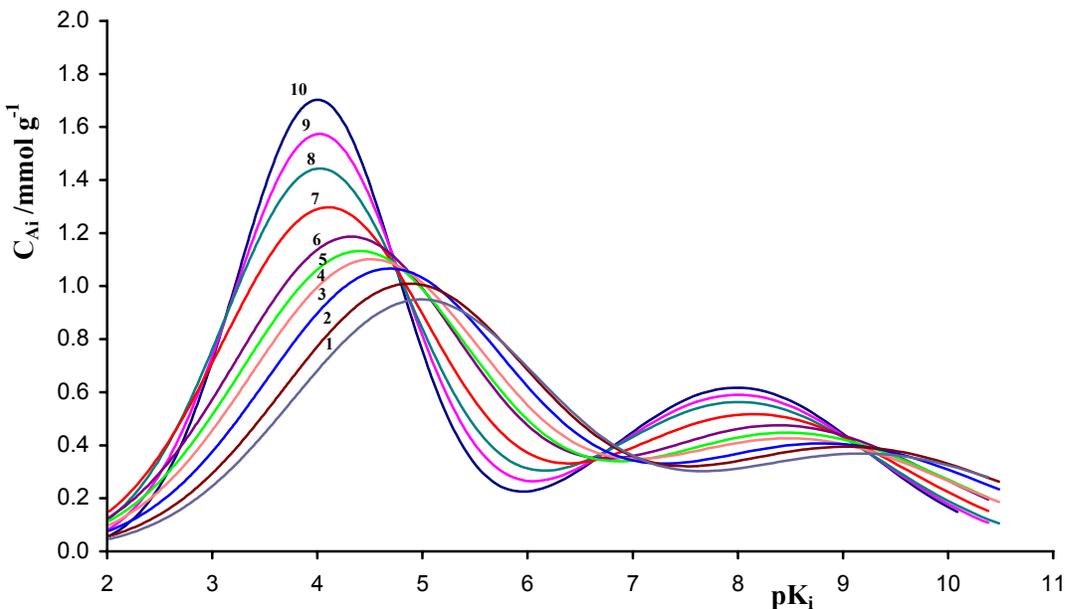


Fig. 32. Courbes de distribution de pK_i d'acide humique (BHA) à $I=0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et $I=1.000$ M (10).

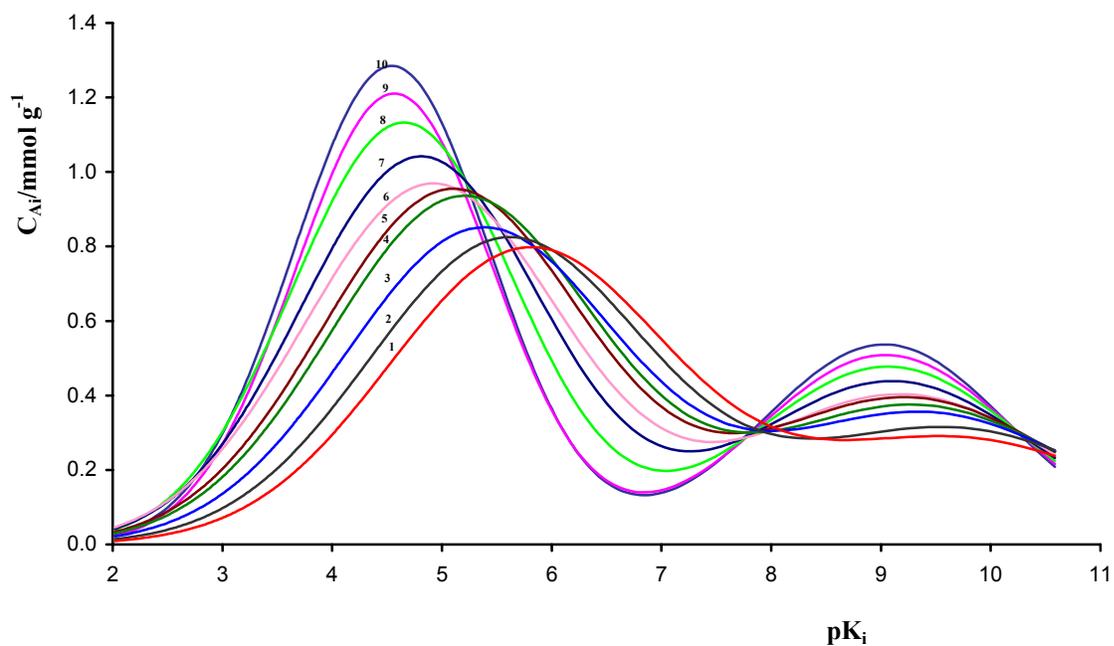


Fig. 33. Courbes de distribution de pK_i d'acide humique (RHA) à $I=0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et $I=1.000$ M (10).

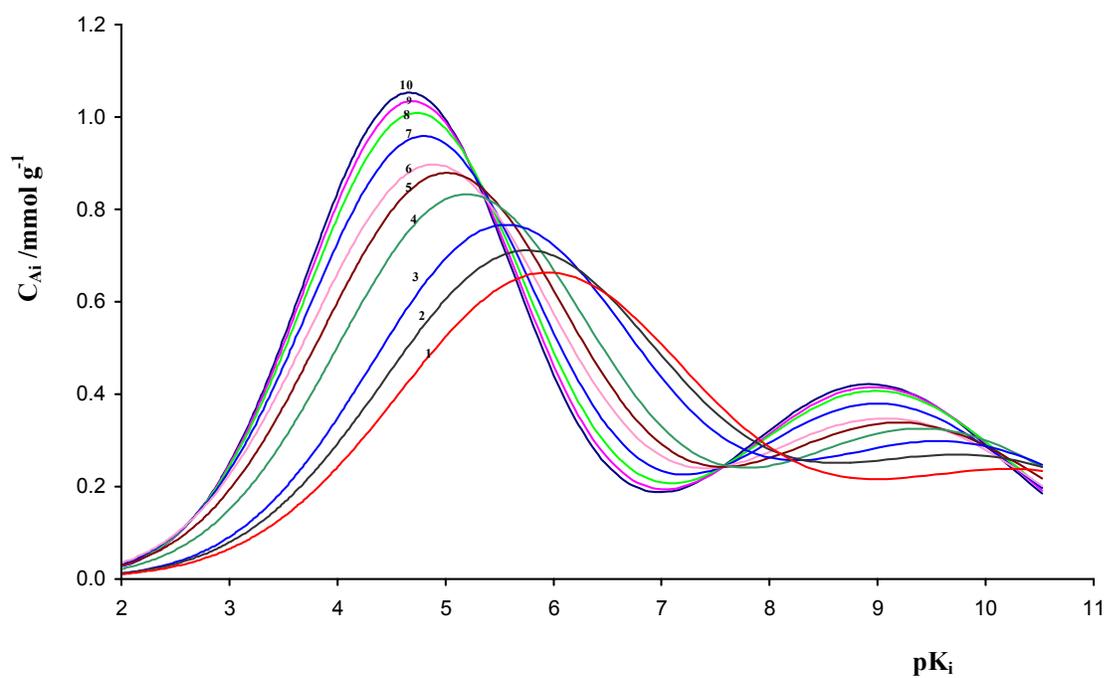


Fig. 34. Courbes de distribution de pK_i d'acide humique (FHA) à $I=0.005$ (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.050 (4), 0.075 (5), 0.100 (6), 0.250 (7), 0.500 (8), 0.750 (9) et $I=1.000$ M (10).

Pour les trois acides humiques, les courbes de distribution obtenues présentent deux pics dont les positions sont différentes suivant la force ionique considérée. D'une manière générale, on peut observer deux caractéristiques communes :

- au fur et à mesure que la force ionique diminue, les deux pics sont déplacés vers des valeurs élevées de pK_i (μ_1 et μ_2 augmentent) et deviennent plus élargis à cause de σ_1 et σ_2 qui augmentent lorsque I diminue,
- le second pic correspondant à μ_2 est toujours plus large que celui qui correspond à μ_1 et ceci indique que des valeurs de pK_i des groupes acides très faibles sont très variables. L'examen de ces courbes permet d'attribuer avec consistance les paramètres μ_1 et μ_2 à deux classes de groupes fonctionnels d'acidité différente : μ_1 aux groupes carboxyliques et μ_2 aux groupes phénoliques, énoliques ou carboxyliques très faibles dont les valeurs moyennes des constantes d'acidité pK_i varient respectivement de 4.00 à 5.50 et de 8.00 à 10.50 [15]. La dépendance de ces courbes de distribution à la force ionique reflète le caractère polyélectrolytique des acides humiques étudiés.

4.6.3.5. Influence de la concentration

L'influence de la concentration d'acide humique sur ses propriétés acide-base a été examinée en faisant une série de titrages des solutions de concentration variable d'acides humiques ($C_{HA}=10, 25, 50, 100, 200, 400, 600$ et 1000 mg L^{-1}) à force ionique constante ($I=0.1M$) et à température constante de 25.0°C .

Les figures 35, 36 et 37 montrent des courbes de titrage expérimentales et celles générées par le modèle de distribution gaussienne respectivement obtenues pour les acides humiques BHA, RHA et FHA à différentes concentrations et à $I= 0.1M$.

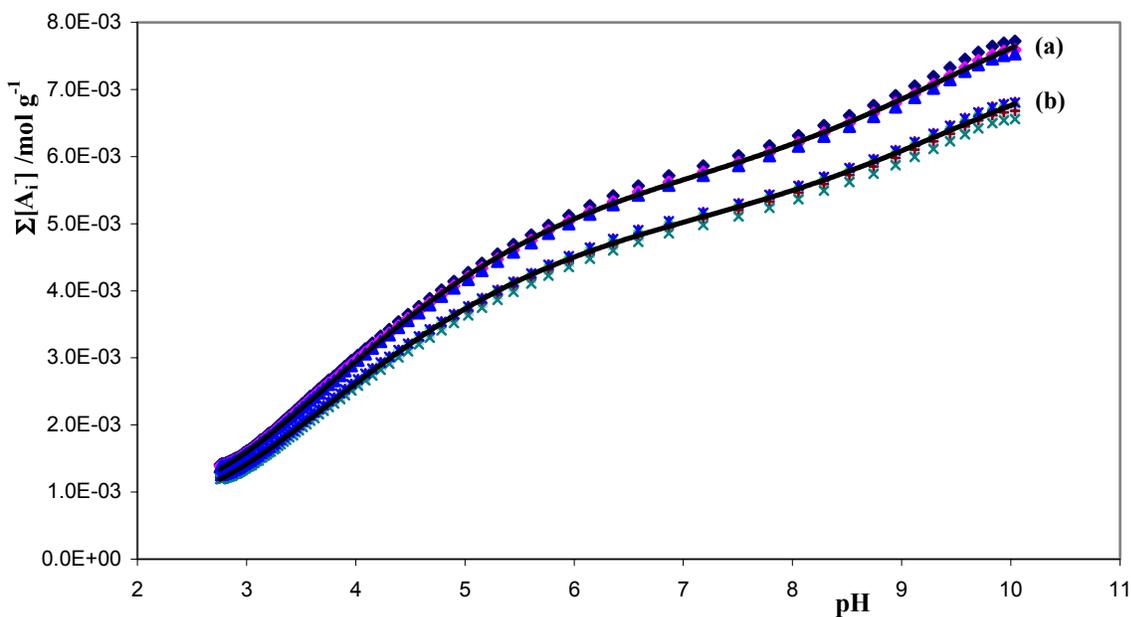


Fig. 35. Courbes ($\Sigma[A_i]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique **BHA** dans $\text{NaOH } 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I=0.1 \text{ M}$ et à différentes concentrations de $[\text{BHA}] = 10, 25, 50 \text{ mg L}^{-1}$ (a) et $[\text{BHA}] = 100, 200, 400, 600, 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (b) ; température : 25.0°C

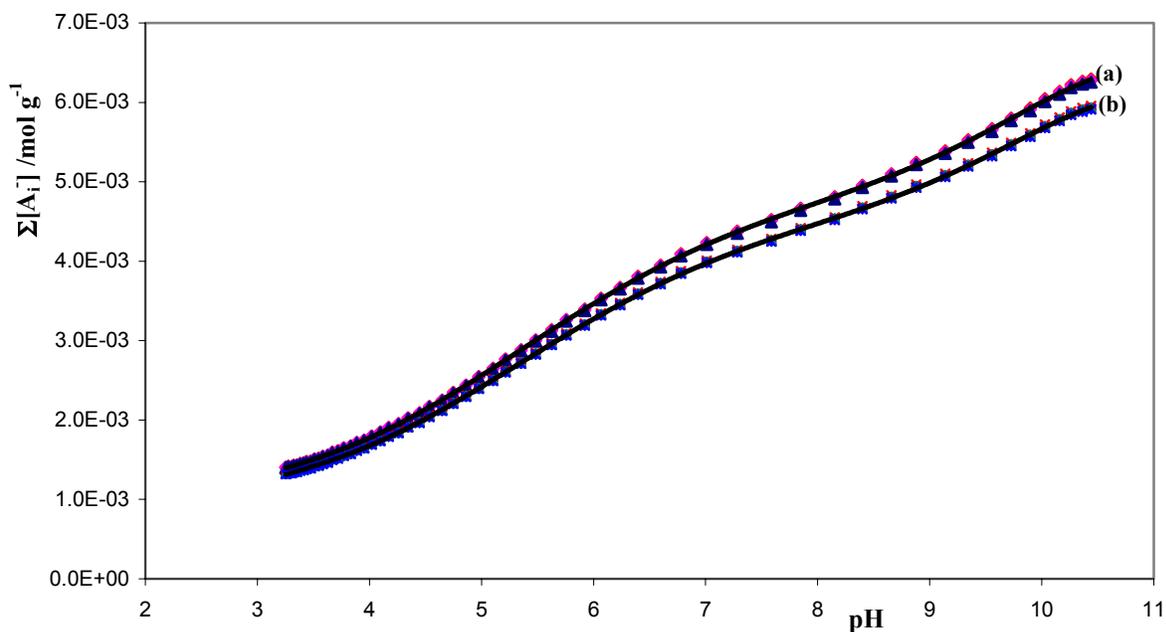


Fig. 36. Courbes ($\Sigma[A_i]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique **RHA** dans $\text{NaOH } 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I=0.1 \text{ M}$ et à différentes concentrations de $[\text{RHA}] = 10, 25, 50 \text{ mg L}^{-1}$ (a) et $[\text{RHA}] = 100, 200, 400, 600, 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (b) ; température : 25.0°C .

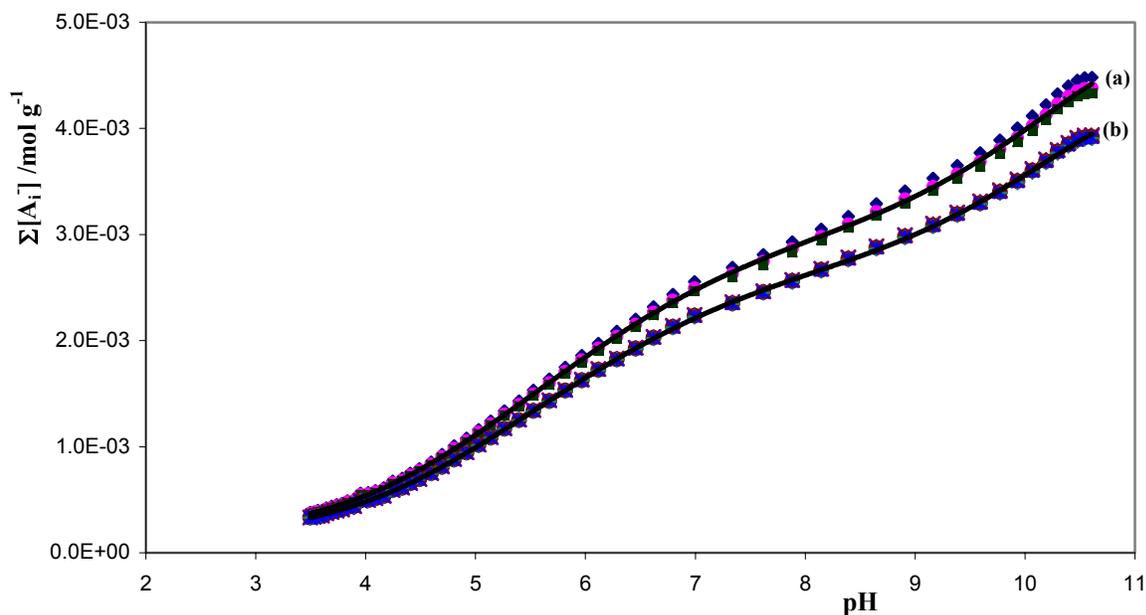


Fig. 37. Courbes ($\Sigma[A_i^-]$ vs pH) obtenues du titrage d'acide humique *FHA* dans $\text{NaOH } 3.10^{-3}\text{M}$ par HNO_3 standardisé : expérimentales (lignes brisées) et celles générées par le modèle (lignes continues) à force ionique $I=0.1\text{M}$ et à différentes concentrations de $[FHA]=10, 25, 50 \text{ mg L}^{-1}$ (a) et $[FHA]=100, 200, 400, 600, 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (b) ; température: 25.0°C .

Les courbes illustrées par des figures 35, 36 et 37, présentent trois caractéristiques :

- une double superposition dont l'une correspond aux concentrations d'acide humique variant de 10 à 50 mg L^{-1} et l'autre aux concentrations d'acides qui varient de 100 à 1000 mg L^{-1} ,
- une concentration totale des groupes acides déprotonés plus grande à faibles concentrations qu'à concentrations élevées d'acides humiques,
- une évolution convergente qui se manifeste au fur et à mesure que le pH diminue.

L'influence de la concentration d'acides humiques sur les propriétés acide-base se manifeste par un changement de conformation des molécules d'acides humiques (contraction, gonflement, association et formation d'agrégats) [78].

En effet, les données physico-chimiques sur les acides humique et fulvique indiquent qu'ils ont une structure flexible faite d'unités en blocs maintenues ensemble par des liaisons inter- ou intramoléculaires telles que les liaisons hydrogène [79,80].

Ces phénomènes d'agrégation dépendent de la concentration des substances humiques (acides humiques et fulviques) [81] dont Buffle [21], en combinant les résultats connus sur la littérature des substances humiques, proposa une classification suivante :

- $[HA] < 0.1 \text{ g L}^{-1}$ (gamme de concentrations où l'agrégation est très faible ou nulle),
- $0.1 \leq [HA] \leq 4 \text{ g L}^{-1}$ (concentrations où le degré d'association est intermédiaire),
- $[HA] > 4 \text{ g L}^{-1}$ (concentrations où l'on observe une formation de larges particules).

La superposition plus ou moins complète des courbes ($\sum[A_i^-]$ versus pH) observée sur les figures 35, 36 et 37 peut probablement s'expliquer en s'appuyant sur cette classification [21].

Les données de titrage obtenues à différentes concentrations ont été analysées par le programme de régression non linéaire NLSQ-pK en tenant compte de cette classification de Buffle. Les paramètres C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2 ont été déterminés en considérant les deux gammes de concentrations d'acide humique [(10, 25 et 50 mg L^{-1}) et (100, 200, 400, 600 et 1000 mg L^{-1})] . Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 14, 15 et 16.

Tableau 14. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton-BHA à $I=0.1\text{M}$ et à différentes concentrations de BHA

Concentrations Paramètres	[BHA]=10, 25, 50 mg L^{-1}	[BHA]=100, 200, 400, 600, 1000 mg L^{-1}
C_{A_1} (mmol g^{-1})	3.25	3.20
C_{A_2} (mmol g^{-1})	1.84	1.77
C_{A_t} (mmol g^{-1})	5.09	4.97
μ_1	4.06	4.31
μ_2	8.30	8.41
σ_1	1.09	1.12
σ_2	1.54	1.61
RSS (mmol g^{-1})	0.08	0.09

Tableau 15. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton-RHA à I=0.1M et à différentes concentrations de RHA.

Concentrations Paramètres	[RHA]=10, 25, 50 mg L ⁻¹	[RHA]=100, 200, 400, 600, 1000 mg L ⁻¹
C_{A_1} (mmol g ⁻¹)	2.89	2.84
C_{A_2} (mmol g ⁻¹)	1.41	1.38
C_{A_t} (mmol g ⁻¹)	4.30	4.22
μ_1	4.89	5.02
μ_2	9.13	9.21
σ_1	1.07	1.15
σ_2	1.53	1.60
RSS (mmol g ⁻¹)	0.07	0.09

Tableau 16. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système proton-FHA à I=0.1M et à différentes concentrations de FHA

Concentrations Paramètres	[FHA]=10, 25, 50 mg L ⁻¹	[FHA]=100, 200, 400, 600, 1000 mg L ⁻¹
C_{A_1} (mmol g ⁻¹)	2.60	2.54
C_{A_2} (mmol g ⁻¹)	1.36	1.31
C_{A_t} (mmol g ⁻¹)	3.96	3.85
μ_1	4.60	4.79
μ_2	9.68	9.94
σ_1	1.03	1.12
σ_2	1.48	1.53
RSS (mmol g ⁻¹)	0.10	0.11

Les résultats obtenus montrent que pour les trois acides humiques étudiés (BHA, RHA et FHA), la concentration des groupes acides totale C_{A_t} déterminée est plus grande à faible

concentration qu'à concentration élevée. On observe que les valeurs de μ_1 et μ_2 évaluées en solutions d'acides humiques diluées, sont plus petites que celles évaluées en solutions d'acides humiques concentrées. Ceci indique que la dilution favorise la dissociation.

Ces résultats peuvent être interprétés en se basant sur le comportement conformationnel des acides humiques en fonction de leur concentration en milieu aqueux [77]. Considérées comme des entités flexibles susceptibles de se contracter et gonfler en solutions aqueuses, l'augmentation de la concentration d'acides humiques se traduit par des associations moléculaires [81-83] et par un faible groupement de molécules d'eau autour des groupes ionisés [84].

L'influence de la concentration sur la conformation en solution d'acides humiques a été étudiée par Avena et al [85] en mesurant la viscosité des solutions aqueuses de différentes concentrations. Ghosh et Schnitzer [81] ont décrit les molécules d'acide humique et fulvique comme des entités ayant une structure en hélice à basses valeurs de pH, déroulée et plus ou moins linéaire à pH élevé. Les travaux d'Avena et al [85] sur l'influence de la concentration à la conformation d'acides humiques, ont montré qu'à pH très bas, il y a une réduction des forces répulsives intra- et inter-moléculaires entre les groupes chargés. De ce fait, une contraction moléculaire accompagnée d'association moléculaire peut avoir lieu. La convergence des courbes ($\sum[A_i^-]$ versus pH) observée lorsque le pH diminue, peut s'expliquer par ce phénomène (fig.35 à 37). Aussi le microscope électronique a-t-il permis d'observer les particules de forme sphérique de quelques nm en solutions de faible concentration alors qu'au fur et à mesure que la concentration augmente, les particules d'acide humique s'agglomèrent d'abord en paquets et ensuite en chaînes d'environ 10 μm de longueur. A concentration très élevée, ces agrégats prennent la forme réticulaire et ensuite forment des films [86, 87].

Courbes de distribution

Les courbes de distribution des constantes d'acidité obtenues pour les trois types d'acides humiques obtenues à différentes concentrations d'acides sont illustrées par les figures 38, 39 et 40. Elles ont été calculées à l'aide de l'expression (4.33) en utilisant les paramètres C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2 , qui sont rassemblés dans les tableaux 14, 15 et 16.

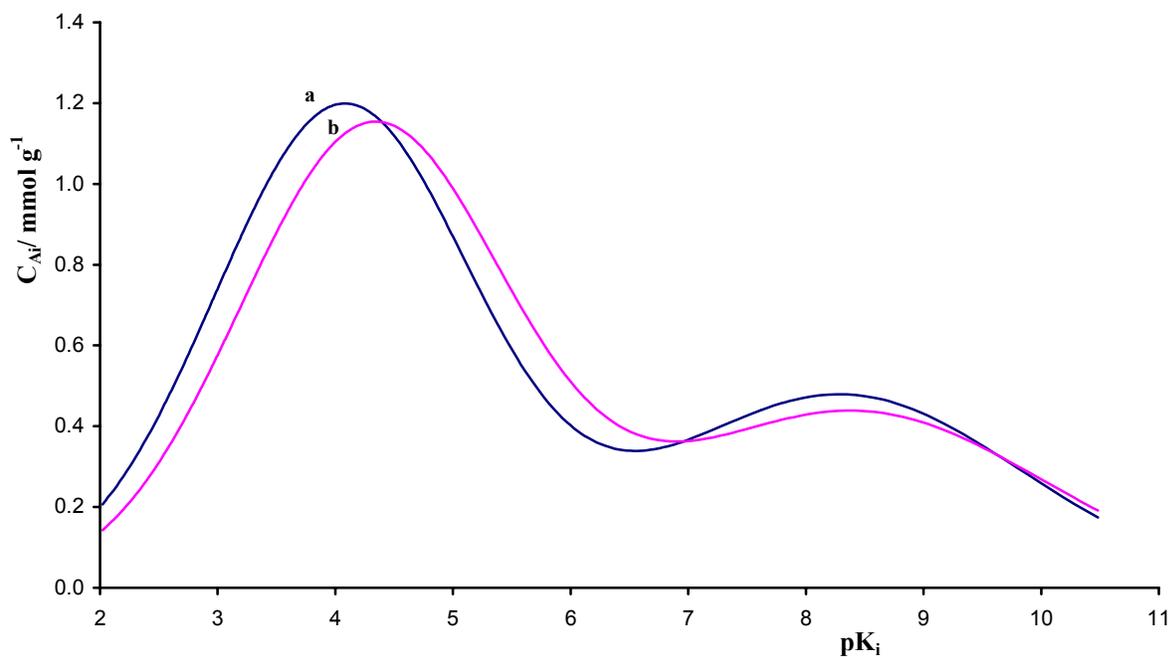


Fig. 38. Courbes de distribution de pK_i à différentes concentrations d'acide humique BHA :

(a) $[BHA]=10, 25$ et 50 mg L^{-1} .

(b) $[BHA]=100, 200, 400, 600$ et 1000 mg L^{-1}

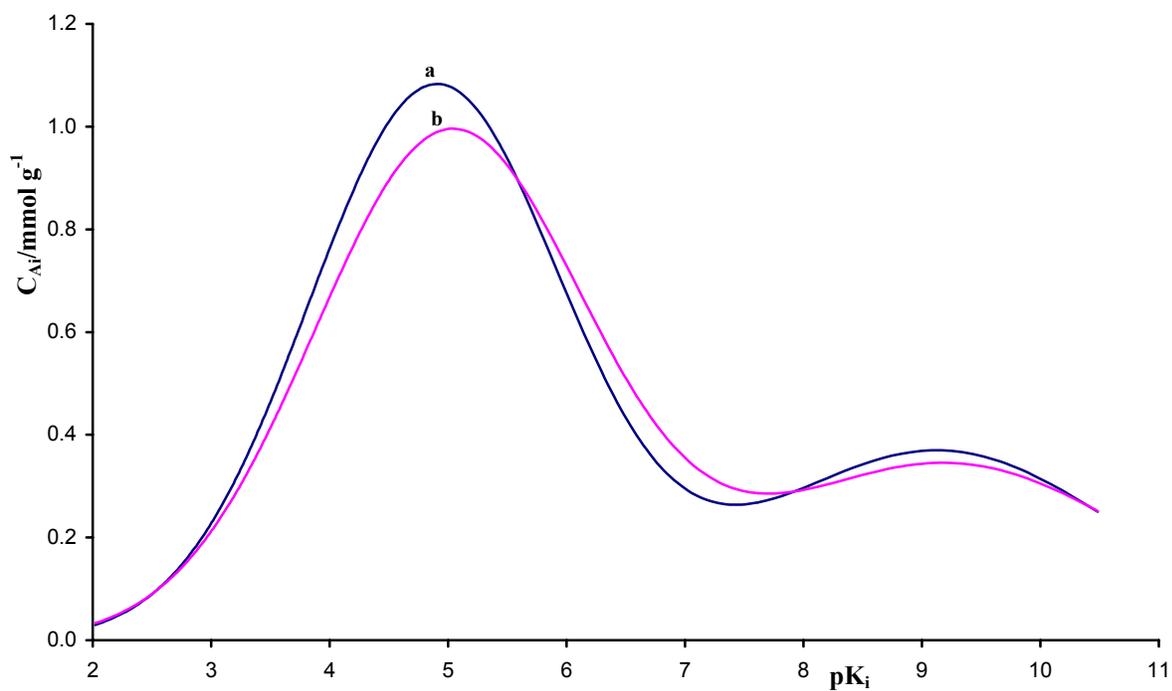


Fig.39. Courbes de distribution de pK_i à différentes concentrations d'acide humique RHA

(a) $[RHA]=10, 25$ et 50 mg L^{-1}

(b) $[RHA]=100, 200, 400, 600$ et 1000 mg L^{-1}

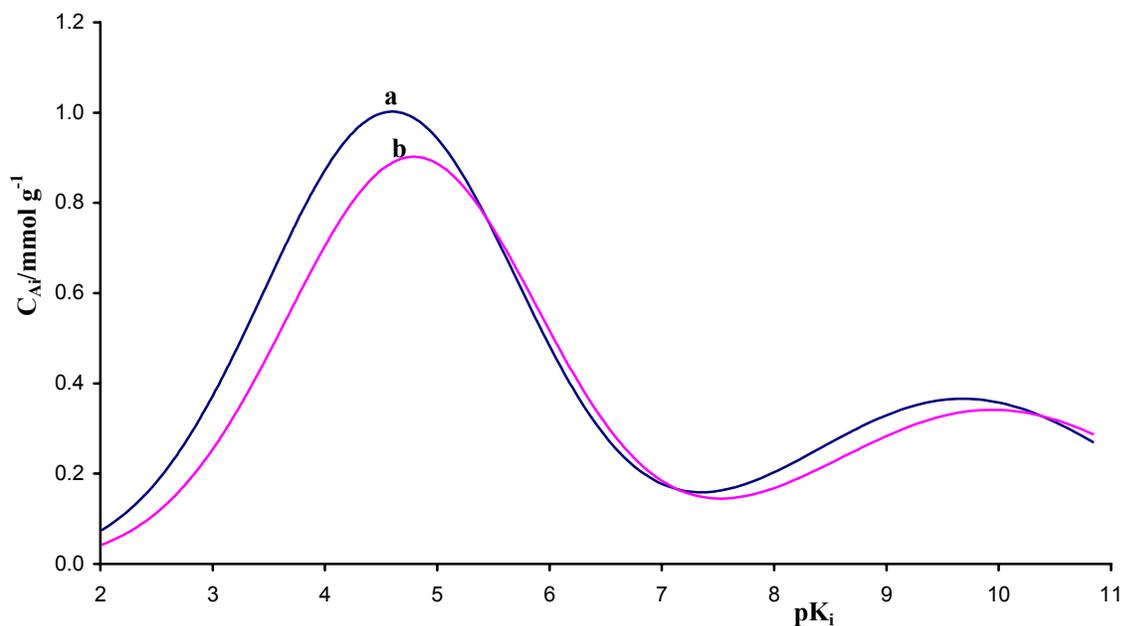


Fig.40. Courbes de distribution de pK_i à différentes concentrations d'acide humique FHA :

(a) $[FHA]=10, 25$ et 50 mg L^{-1}

(b) $[FHA]=100, 200, 400, 600$ et 1000 mg L^{-1}

Ces figures montrent que pour les trois acides humiques BHA, RHA et FHA, les courbes de distribution obtenues présentent deux pics correspondant respectivement à μ_1 et μ_2 dont les positions sont variables selon le type d'acide humique et la gamme de concentrations considérée.

4.7. CONCLUSIONS

L'étude réalisée consistait à examiner les propriétés acido-basiques des trois acides humiques d'origine différente, de manière à obtenir des informations nécessaires afin de prévoir le comportement des acides humiques en milieu aqueux quelque soient les conditions du milieu (pH, force ionique, présence des métaux complexants).

Pour ce faire, la nature polyélectrolytique de ces composés a d'abord été examinée sur base de l'équation de Henderson-Hasselbalch et en se référant aux composés pris comme modèles (acides acétique et polyacrylique). Après, deux approches méthodologiques ont été utilisées pour déterminer les paramètres qui caractérisent les propriétés acido-basiques d'acides humiques (stoechiométrie et constante d'acidité). Deux séries de titrages ont été effectuées à

force ionique constante et comprise entre 0.005 et 1.000M. Ces titrages ont été effectués de manière semi automatique par ajout de titrant (alcalin ou acide) à incréments constants en millilitres, technique qui permet d'avoir la même précision dans la détermination des paramètres d'acidité.

Des résultats obtenus, on peut tirer des conclusions suivantes :

- les acides humiques étudiés présentent un comportement polyélectrolytique complexe qui s'explique par la présence des groupes fonctionnels de nature différente,

- à force ionique identique, les deux approches fournissent des résultats qui sont comparables, surtout en ce qui concerne la stoechiométrie. Ainsi, on peut associer respectivement les valeurs de

$\sum_{n=1}^{n=3} C_{HA_n}$ et $\sum_{n=4}^{n=5} C_{HA_n}$ (obtenues avec la méthode de linéarisation) à celles de C_{A_1} et C_{A_2} (obtenues en

appliquant le modèle de distribution gaussienne). Ces résultats confirment que l'acide humique renferme deux principales catégories de groupes ayant une acidité différente (carboxyliques avec

acidité moyenne ($C_{A_1} = \sum_{n=1}^{n=3} C_{HA_n}$) et autres (phénoliques, énoliques et/ou carboxyliques) de faible

acidité ($C_{A_2} = \sum_{n=4}^{n=5} C_{HA_n}$)). Les valeurs de pK_{HA_n} et μ_i ne peuvent cependant pas être comparées car,

les premières sont caractéristiques des groupes titrables individuelles alors que les secondes sont des valeurs moyennes de pK_i des groupes dissociables dans un domaine de variation de pK_i bien déterminé,

- en fonction des conditions expérimentales (force ionique, concentration), chaque groupe titrable (ou dissociable) d'acide humique est caractérisé par sa propre affinité intrinsèque pour le proton. Dans tous les cas, l'augmentation de la force ionique favorise leur dissociation alors qu'une concentration élevée d'acide humique en est défavorable suite à la possibilité d'associations moléculaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Schnitzer and S.U. Khan, Humics Substances in the environment, Dekker, New York, 1972.
- [2] S.J. Faust and J.V. Hunter, Organic compounds in aquatic environment, Dekker, New York, 1971.
- [3] W.T. Bresnahan, C.L. Grant and J.H. Weber, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1675.
- [4] J.C. Dobbs, W. Susetyo, L.A. Careira and L. V. Azarrzga, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1519.
- [5] Z.D. Wang, D.S. Gamble and C.H. Langford., *Anal. Chim. Acta* , 232 (1990) 181.
- [6] Z.D. Wang, D.S. Gamble and C.H. Langford, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 560.
- [7] L.M. Aleixo, O.E.S. Godihno, and W.F. da Costa, *Anal. Chim. Acta*, 257,(1992) 35.
- [8] K.A. Bolton, S. Sjoberg, L.J. Evans, *Soil. Sci. Soc. Am.J.*, 60, (1996) 1064.
- [9] H. Davis and C.J.B. Mott, *J. Soil Sci.*, 32 (1981) 379.
- [10] J.L. Lead, T.J. Hamilton, N. Hesketh, *Anal. Chim. Acta*, 294 (1994) 319.
- [11] J.A. Marinsky and J. Ephraim, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 349.
- [12] J.C. Masini, *Anal. Chim. Acta*, 283 (1993) 803.
- [13] J.C Masini, *Talanta*, 41 (8) (1994) 1383.
- [14] J.C Masini, O.E.S. Godihno & L.M. Aleixo, *Fresenius Z Anal. Chem*,360(1998)104.
- [15] E.M. Perdue and C.R. Lytle, *Environ. Sci. Technol.*, 17 (1983) 654.
- [16] J.A. Marinsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, 19 (1976) 125.
- [17] D.S. Gamble, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2662.
- [18] B.A. Bonn and W. Fish, *Environ. Sci. Technol.*, 25, (1991) 232.
- [19] A.G. Zavarzina and V.V. Demin, *Eurasian soil science*, 32 (10) (1999), 1115
- [20] F.J. Stevenson., *Humus Chemistry : Genesis, composition, reactions*, New York: Wiley 1982.
- [21] J. Buffle : *complexation reactions in aquatic systems : An analytical approach*. Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [22] H. Dautzenber, W. Jaeger, J. Köt, B. Philip, C. Seidel, D. Stscherbina, *Polyelectrolytes : Formation, characterization and application*, Hanser, Munich, 1994.
- [23] S. J. Marshall, S.D.Young and K. Gregson, *Eur. J. Soil Sci.*, 46 (1995) 471.

- [24] H.M. Irving, H.S. Rossotti, *J. Chem. Soc.* (1954) 2904.
- [25] A. Katchalsky, P. Spitnik, *J. Polymer. Sci.*, 2 (1947) 432.
- [26] H.A. Strobel, R.W. Gable, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5911.
- [27] V.S. Soldatov, *React. and Func. Polym.*, 38 (1998) 73.
- [28] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 559.
- [29] G. Gran, *Analyst*, (London), 77 (1952) 661.
- [30] F. Ingman and E. Still, *Talanta*, 13 (1966) 1431.
- [31] A. Johansson, *Analyst*, (London), 95 (1970) 535.
- [32] A. Ivaska, *Talanta*, 21 (1974) 1167.
- [33] A. Ivaska and E. Wanninen, *Anal. Lett.*, 6 (1973) 961.
- [34] T.N. Briggs and J.E Stuehr, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1517.
- [35] A. Ivaska and L. Harju, *Talanta*, 22 (1975) 1051.
- [36] M. D. Seymour and Q. Fernando, *J.Chem. Educ.* ,54 (1977) 225.
- [37] M.D. Seymour, J.W. Clayton and Q. Fernando, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1429.
- [38] L.M. Aleixo and O.E.S. Godinho, *Anal. Biochem.*, 112 (1981) 323
- [39] O.E.S. Godinho, L.M. Aleixo and J.P. Hora Alves , *Anal. Biochem.*, 123 (1982) 244
- [40] L.M. Aleixo , O.E.S. Godinho and W.F. da Costa. *Anal. Chim. Acta*, 257 (1992) 35
- [41] F. Twagiramungu, *cette thèse, chapitre II.*
- [42] A.K. Thakur, P.J. Munson, D.L. Hunston and D. Robard, *Anal. Biochem.*,
103 (1980) 240.
- [43] B. Lewnberger and P.W. Schindler, *Anal. Chem.*, 58 (1988) 1471.
- [44] B.A. Bonn and W. Fish, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 232.
- [45] D.A. Dzombak, W. Fishand F.M.M. Morel, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (1986) 669.
- [46] J.A. Marinsky, T. Miyajima, E. Hogfeldt and M.Muhammed, *React. Polym.*
11 (1989) 291.
- [47] T. Miyajima, K. Yoshida, Y. Kanegae, H. Tohfuku and J.A. Marinsky, *React.*
Polym., 15 (1991) 55.
- [48] A.M. Posner, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*,1964.
- [49] A.M. Posner, *J. Soil Sci.*, 17 (1966) 65.
- [50] C. Gessa, S. Deiana, V. Maddau, B. Manunza, R.Ransa, *Agrochimica*, 38 :12 (1994) 85.
- [51] Y. Yujun, E. Herbert, C.P. Huang and P.F. Sanders, *Anal. Chim. Acta*,341 (1997) 73

- [52] J.C. Dobbs, W. Susetyo, F.E. Knight, M.A. Castles, L.V. Carreira and Azarraga, *Anal. Chem.* 61(1989) 483.
- [53] J.C. Dobbs, W. Susetyo, L.V. Carreira and Azarraga, 61(1989) 483, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1519.
- [54] E.M. Perdue, J.H. Reuter & R.S. Parrish, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984)1257.
- [55] B. Manuza, S. Deiana, V. Maddau, C. Gessa and R. Seeber, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59 (1995) 1570.
- [56] M. Fukushima, S.Tanaka, K. Hasebe, M. Taga and H. Nakamura, *Anal. Chim. Acta*, 302 (1995) 365.
- [57] S.E. Cabaniss, *Anal. Chim. Acta*, 255 (1991) 23.
- [58] Robert de Levie, *Critic. Rev. in Anal. Chem.*, 30 (1) (2000) 59.
- [59] D.W. Marquardt, *Journal of The Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11 (1963) 431.
- [60] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C, Second Edition*, Cambridge University Press, 1992.
- [61] S. Khan, *Soil Sci.*, 114 (1971) 357.
- [62] A. Arnold and S. Daignault, Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta T6G 2G2, Canada, 1995.
- [63] G.H. Jeffry, J. Basset, J. Mendham, R.C. Denny, *Vogel's Text book of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
- [64] H.P. Gregor, L. B. Luttinger, E.M. Loebel, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 34.
- [65] M. Fukushima, S. Tanaka, H. Nakamura and Saburo Ito, *Talanta*, 43 (1996) 383.
- [66] C. Morlay, M. Cromer, Y. Mougino and O. Vittori, *Talanta*, 45(1998) 1177.
- [67] J.V. McLaren, J.D. Watts, A. Gilbert, *J. Polym. Sci.*, 16c (1967) 1900.
- [68] E. Tipping, C.A. Backes and M.A. Hurley, *Wat. Res.*, 22 (1988) 597.
- [69] J.C. Masini *Anal. Chim. Acta* , 283 (1993) 803.
- [70] J. Ephraim, S. Alegret, A. Mathuthu, M. Bichiny, R.L. Malcolm and J.A. Marinsky, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (1986) 354
- [71] E.Tipping, M.M. Reddy and M.A. Hurley, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1700
- [72] J.C.M. de Witt, W.H. van Riemsdijk and L. K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2005.

- [73] J.C.M. de Witt, W.H. van Riemsdijk and L. K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2015.
- [74] J.C. Masini, G. Abate, E.C. Lima, C.H. Lucas, M.S. Nakamura, J. Lichtig, R.N. Hélio, *Anal. Chim. Acta*, 364 (1998) 223.
- [75] S.J. Marshall, S.D. Young and K. Gregson, *European J. Soil Sci*, 46 (1995) 471.
- [76] A. Falzoni, R. Seeber, D. Tonelli, C. Ciavatta, G. Gessa and D. Montecchio, *Analisis*, 26 (1998)214.
- [77] R. López, S. Fiol, J. M. Antelo, F. Arce, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2001) 105.
- [78] E. Tombácz and J. A. Rici in *Understanding Humic Substances : Advanced Methods, Properties and Applications*, E.A. Ghabbour and G. Davies (eds), The Royal Society of Chemistry, 1999.
- [79] M. Schnitzer, *Agrochimica*, 22 (1978) 216.
- [80] M. Schnitzer in *Soil Organic Matter*, Schnitzer and S.U. Khan (eds), Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [81] K. Ghosh and M. Schnitzer, *Soil Sci.*, 129 (1980) 266.
- [82] F. Rey, M. Ferreyra, P. Facal, A.A.S.C Machado, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 295.
- [83] M.H.B. Hayes, R.S. Swift in : M.F. De Blood et al (eds), *Soil Colloids and their Associations in Aggregates*, Plenum Press, New York, 1990.
- [84] Y. Chen, M. Schnitzer, *Soil Soc. Am. J.* 40 (1976) 866.
- [85] M.J. Avena, A.W.P. Vermeer, L.K. Koopal, *Colloids and Surfaces*, 151 (1999) 213.
- [86] Y. Chen, M. Schnitzer, *Soil Soc. Am. J.* 40 (1976) 682.
- [87] G.D. Cagle, *Can. J. Micribiol.*, 21 (1975) 395.

CHAPITRE V

DETERMINATION POTENTIOMETRIQUE DES PARAMETRES DE COMPLEXATION D'ACIDES HUMIQUES AVEC Cu^{2+} ET Pb^{2+}

5.1. INTRODUCTION

Dans les milieux naturels, les ions métalliques peuvent être libres ou complexés avec des ligands simples inorganiques ou par des macromolécules organiques souvent contenant un grand nombre de sites complexants par molécule [1-4,47-49]. Parmi ces macromolécules, les acides humiques constituent la principale source de ligands des métaux dont le rôle est déterminant en ce qui concerne la biodisponibilité ou la toxicité des métaux ainsi que le transfert de matière entre différents compartements de l'hydrosphère. Les propriétés de complexation de ces systèmes naturels sont simultanément influencées par plusieurs facteurs concurrents dont les plus importants sont : les effets de compétition pour la complexation, l'hétérogénéité et la nature polyélectrolytique.

Afin de prévoir la spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel, notamment vis-à-vis de la matière organique et plus particulièrement des acides humiques (HA), de nombreux types de modèles de complexation ont été développés et appliqués aux données de titrages potentiométriques. Parmi ces modèles les plus utilisés sont ceux qui se basent sur une distribution continue des sites complexants d'acide humique et le modèle discret de ligands supposés représenter des principaux sites complexants d'acides humiques [4-11,50-52]. Toutefois, et malgré de nombreux travaux effectués dans ce domaine, il est encore difficile de modéliser correctement le comportement des acides humiques vis-à-vis des ions métalliques car la plupart des études ont été réalisées dans des conditions où il y avait une compétition entre des protons et des ions métalliques. Dans ces conditions, le pH et la quantité d'ions libres sont mesurés par titrages des solutions d'ions-macromolécules par une solution alcaline [1,2,7,8].

En ce qui concerne les techniques électroanalytiques, les méthodes voltampérométriques sont les plus utilisées dans les études de spéciation [2,53,54]. Cependant, la plupart des études voltampérométriques se limitent aux cas où la présence des différentes sortes de molécules (simples ou macromolécules) et de complexes dans le milieu sont bien connus. Ces études ne fournissent pas des informations directes sur les différents sites de la molécule responsables de sa capacité de complexation. De telles informations peuvent être obtenues, en principe par titrages potentiométriques d'une quantité fixe de ligand avec un ion métallique. Cette technique permet d'évaluer la quantité d'ions libres et complexés et la construction des courbes de complexation [12].

Dans ce travail, la complexation entre les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} et les trois acides humiques d'origine différente a été étudiée par la méthode potentiométrique à pH et à force ionique constants. Une procédure expérimentale a été développée avec comme objectif de déterminer, en première approximation, la nature du processus de complexation et d'en évaluer, sous les conditions expérimentales contrôlées, les paramètres de complexation en mesurant directement la concentration des ions libres et complexés. Dans ce contexte, l'hétérogénéité des systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques a d'abord été examinée, ensuite un modèle de distribution gaussienne a été appliqué aux données expérimentales pour évaluer des paramètres de complexation de ces systèmes.

5.2. HETEROGENEITE DES SYSTEMES Cu^{2+} - ET Pb^{2+} -ACIDES HUMIQUES

L'acide humique est une macromolécule ayant un nombre important de sites complexants des ions métalliques. Ces sites peuvent être de même nature ou de nature chimique différente. En général, dans les études de complexation impliquant des ligands macromoléculaires, il est souvent considéré que chaque ion métallique est complexé par un seul site avec une constante de stabilité intrinsèque k_i . Dans le cas des macromolécules monofonctionnelles, toutes les constantes de stabilité intrinsèques sont équivalentes (complexation homogène) et dans le cas des macromolécules avec des sites de nature différente (complexation hétérogène), une distribution des constantes de stabilité intrinsèques k_i , avec une probabilité relative au poids de chaque site par rapport à l'ensemble des sites complexants, est souvent considérée. La grande difficulté pour

caractériser la complexation macromolécule-ion métallique est de pouvoir obtenir ces constantes de stabilité microscopiques [13,14].

La complexation d'un site arbitraire L_i d'une macromolécule quelconque par un ion métallique M peut être représentée par



avec K_o : constante d'équilibre de la réaction (5.1) et qui représente la constante de complexation thermodynamique donnée par l'expression

$$K_o = \frac{a_{ML_i}}{a_M a_{L_i}} \quad (5.2)$$

où a_{ML_i} , a_M et a_{L_i} représentent respectivement les activités des espèces ML_i , M et L_i .

L'introduction des coefficients d'activité dans l'expression (5.2) permet d'écrire

$$K_o = \frac{y_{ML_i}}{y_M y_{L_i}} \cdot \frac{[ML_i]}{[M][L_i]} \quad (5.3)$$

A pH et à force ionique constants, les coefficients d'activité sont pratiquement constants et l'expression (5.3) peut être réarrangée en

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[M][L_i]} = K_o \frac{y_M y_{L_i}}{y_{ML_i}} = K_o f^{-1}(y_i) \quad (5.4)$$

où K_i^* représente la constante de stabilité conditionnelle ou apparente de ML_i et $f(y_i) = \frac{y_{ML_i}}{y_M y_{L_i}}$.

Les signes sur les espèces libres et complexées sont omis pour des raisons de simplicité.

La concentration des sites complexants (C_{L_i}) de type i peut être obtenue à partir de l'équation bilan

$$C_{L_i} = [L_i] + [ML_i] \quad (5.5)$$

La combinaison des expressions (5.4) et (5.5) aboutit à

$$[ML_i] = K_i ([M]C_{L_i} - [M][ML_i]) \quad (5.6)$$

$$D'où \frac{[ML_i]}{[M]} = K_i (C_{L_i} - [ML_i]) \quad (5.7)$$

Les courbes $[ML_i]/[M]$ versus $[ML_i]$ sont dites « courbes de Scatchard ».

* Dans ce chapitre, K_i représente K_{ML_i}

Ces courbes sont appropriées pour analyser les données expérimentales des systèmes simples et donnent également une indication sur la nature du processus de complexation des systèmes plus compliqués [4,8]. Ainsi, si la courbe $[ML_i]/[M]$ versus $[ML_i]$ est linéaire, le processus de complexation est homogène et les paramètres K_i et C_{Li} sont obtenus des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. Dans le cas où cette courbe est curvilinéaire et concave, le processus de complexation est hétérogène et l'approche de Scatchard ne permet pas d'accéder aux paramètres de complexation [4,14].

Dans ce travail, l'hétérogénéité des systèmes Cu^{2+} - HA et Pb^{2+} - HA a été examinée en se basant sur des courbes de Scatchard de ces systèmes et celles des systèmes Cu^{2+} - APA et Pb^{2+} - APA (où APA désigne l'acide polyacrylique (macromolécule synthétique homogène et monofonctionnelle communément choisi comme modèle pour étudier la complexation des macromolécules organiques naturelles tels que les acides humiques [15,16])).

5.3. APPLICATION DU MODELE DE DISTRIBUTION GAUSSIENNE AUX SYSTEMES Cu^{2+} - ET Pb^{2+} -ACIDES HUMIQUES

5.3.1. Généralités

Le modèle de distribution gaussienne appliqué dans cette section est analogue au modèle utilisé pour l'interprétation des propriétés acido-basique d'acides humiques (section 4.4). Ce modèle est incorporé dans un programme de régression non linéaire et permet une évaluation des paramètres de complexation par l'ajustement du modèle approprié aux données expérimentales de titrage. Deux cas sont envisagés : une distribution monomodale et bimodale des sites complexants d'acides humiques. Chaque classe de sites complexant l'ion M^{2+} est caractérisé par un $\log K_i$ moyen (noté μ_i') de tous les $\log K_i$ et une déviation standard (σ) [17,55]. En général, les sites complexants d'acides humiques sont constitués par différents groupes fonctionnels à caractère acide dont les plus importants sont des groupes carboxyliques. D'autres groupes acides faibles difficilement quantifiables sont des phénols, des éthers et des alcools [18].

Dans son interprétation des propriétés acide-base de la matière organique extraite de la rivière Suwannée, Serkiz considéra deux types de sites [19]. Tipping utilisa également deux types de sites (carboxyliques et phénoliques) dans sa représentation du modèle V des substances humiques, tout comme Bernedetti et al [20, 21].

5.3.2. Formulation du modèle de distribution gaussienne des systèmes métal-acide humique

La complexation entre un site arbitraire L_i d'une molécule d'acide humique et un ion métallique M (où M désigne Cu^{2+} ou Pb^{2+}), peut être représentée par la réaction (5.1) dont la constante de stabilité conditionnelle est donnée par l'expression (5.4).

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[M][L_i]} \quad (5.4)$$

La concentration totale des ions M^{2+} complexés par l'ensemble de sites complexants de classe i dans l'acide humique est représentée par $\sum [ML_i]$. A partir de l'équation bilan, cette concentration totale peut s'écrire comme

$$\sum [ML_i] = [M^{2+}]_t - [M^{2+}] \quad (5.8)$$

où $[M^{2+}]_t$ et $[M^{2+}]$ désignent respectivement les concentrations totale et libre de l'ion M^{2+} .

A chaque point du titrage, la concentration totale de l'ion métallique $[M^{2+}]_t$ est donnée par

$$[M^{2+}]_t = \frac{VC_M}{(V_o + V + V_B)} \quad (5.9)$$

Où V et C_M sont respectivement le volume et la concentration de la solution titrante d'ion métallique ajoutée, V_o est le volume initial de la solution à titrer et V_B le volume de la base (NaOH) délivré par la burette pour maintenir le pH de la solution à une valeur constante donnée.

A partir des valeurs de pente de l'électrode et du potentiel standard apparent déterminées pendant la procédure d'étalonnage, la concentration de l'ion M^{2+} libre est calculée et, à chaque point du titrage, la concentration des ions complexés ($\sum [ML_i]$) est obtenue par la relation (5.8).

En outre, la concentration totale de sites complexants de classe i , dans une molécule d'acide humique C_{L_i} peut également être obtenue à partir de l'équation bilan

$$C_{L_i} = \sum C_{L_i} = \sum ([L_i] + [ML_i]) \quad (5.10)$$

La combinaison des équations (5.4), (5.8) et (5.10) permet de déduire l'expression suivante

$$\sum [ML_i] = \frac{\sum C_{L_i} K_i [M^{2+}]}{1 + K_i [M^{2+}]} \quad (5.11)$$

En s'appuyant sur des déductions de Perdue et Lytle [22,23], qui considèrent que la concentration relative de site complexant d'acide humique est normalement distribuée par rapport aux logarithmes de leurs constantes de stabilité conditionnelles ($\log K_i$), on a l'expression

$$\frac{C_{L_i}}{C_{L_t}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\mu' - \log K_i)^2\right] \quad (5.12)$$

où μ' et σ représentent respectivement la moyenne et la déviation standard des $\log K_i$ de tous les sites complexant l'ion M^{2+} et $\frac{C_{L_i}}{C_{L_t}}$, la fraction molaire de sites complexants.

En combinant les équations (5.11) et (5.12) et en substituant dans (5.11) K_i par $10^{\log K_i}$, la concentration totale d'espèces ML_i peut s'écrire selon l'expression

$$\begin{aligned} \sum [ML_i] &= [M^{2+}]_t - [M^{2+}] \\ &= \frac{C_{L_t}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{\log K_i} [M^{2+}]}{1 + 10^{\log K_i} [M^{2+}]} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\mu' - \log K_i)^2\right] d \log K_i \end{aligned} \quad (5.13)$$

En outre, la capacité de complexation totale (C_{C_t}) d'un acide humique vis-à-vis d'un ion métallique M^{2+} est définie comme étant la quantité d'ions M^{2+} liés par tous les sites complexants d'acide humique [4], d'où

$$C_{C_t} = \frac{C_{L_t}}{[HA]} \quad (5.14)$$

où $[HA]$ représente la concentration d'acide humique exprimée en $g L^{-1}$.

En considérant la relation (5.14), les expressions (5.12) et (5.13) peuvent être réarrangées en

$$\frac{C_{C_t}}{C_{L_t}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\mu' - \log K_i)^2\right] \quad (5.15)$$

et

$$\sum [ML_i] = \frac{C_{C_t} [HA]}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{\log K_i} [M^{2+}]}{1 + 10^{\log K_i} [M^{2+}]} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\mu' - \log K_i)^2\right] d \log K_i \quad (5.16)$$

Les données expérimentales de titrage ($[M^{2+}]$, $\sum [ML_i]$) sont analysées par un programme de régression non linéaire NLSQ-pK. Ce programme permet l'évaluation des paramètres d'ajustement du modèle aux données expérimentales, en minimisant la somme pondérée des carrés des écarts résiduels (RSS) entre les valeurs expérimentales Y_e et les valeurs prédites par le modèle Y_m

$$RSS = \sum_{i=1}^N \frac{(Y_m - Y_e)^2}{Y_e} = \varphi(B) \quad (5.17)$$

où N est le nombre de points expérimentaux utilisés dans la modélisation,

Y_e et Y_m sont respectivement des concentrations d'ions métalliques complexés ($\sum[ML_i]$) déterminées expérimentalement et prédites par le modèle, $1/Y_e$ représente le facteur de pondération et $\varphi(B)$ est une fonction de paramètres du modèle à évaluer.

Deux cas sont à considérer :

a. 1^{er} cas : modèle de distribution assumant une seule classe de sites complexant M^{2+} .

Dans ce cas, l'expression (5.16) est utilisée et les paramètres correspondant à cette distribution monomodale μ' , C_{C_1} et σ sont évalués. La qualité de l'ajustement du modèle adopté aux données expérimentales est jugée par la valeur de RSS.

b. 2^{ème} cas : modèle de distribution assumant deux classes de sites complexant M^{2+} .

Dans ce cas, un modèle avec deux centres de distribution de $\log K_i$ est appliqué et les équations (5.15) et (5.16) sont réarrangées en

$$C_{C_i} = \frac{C_{C_1}}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_1^2}(\mu'_1 - \log K_i)^2\right] + \frac{C_{C_2}}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_2^2}(\mu'_2 - \log K_i)^2\right] \quad (5.18)$$

et

$$\begin{aligned} \sum[ML_i] = & \frac{[HA]}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{C_{C_1}}{\sigma_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{\log K_i} [M^{2+}]}{1 + 10^{\log K_i} [M^{2+}]} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_1^2}(\mu'_1 - \log K_i)^2\right] d \log K_i \right] \\ & + \frac{[HA]}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{C_{C_2}}{\sigma_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{\log K_i} [M^{2+}]}{1 + 10^{\log K_i} [M^{2+}]} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_2^2}(\mu'_2 - \log K_i)^2\right] d \log K_i \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\text{où } C_{C_i} = C_{C_1} + C_{C_2} \quad (5.20)$$

Les paramètres C_{C_1} , C_{C_2} , μ'_1 , μ'_2 , σ_1 et σ_2 correspondant à ce modèle, sont également évalués par le programme de régression non linéaire NLSQ-pK. La qualité de l'ajustement du modèle aux données expérimentales de titrage est également exprimée par la somme pondérée des carrés des écarts résiduels (RSS), calculée en utilisant l'équation (5.17). Les intégrales dans les expressions (5.16) et (5.19) sont résolues par la méthode numérique [24]. Ces modèles de distribution gaussienne, ont été appliqués successivement aux systèmes Pb^{2+} - et Cu^{2+} - acide humique (BHA, RHA et FHA) à différentes forces ioniques et pH constants.

5.4. PARTIE EXPERIMENTALE

5.4.1. Réactifs

Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique, les solutions standard d'ions Cu^{2+} (CuNO_3) et Pb^{2+} (PbNO_3) ont été obtenus de Fluka. Les solutions de NaOH et de HNO_3 ont été préparées à partir des solutions standard commerciales (titrisols) par dilution et après, standardisées respectivement contre le phtalate et le tétraborate de Na obtenus également de Fluka [25]. Le nitrate de sodium (NaNO_3) a été utilisé comme électrolyte indifférent pour tous les titrages potentiométriques effectués. La solution d'acide polyacrylique (APA) 25% a été obtenue d'Acros Organics (lot A014910001, poids moléculaire moyen ≈ 90000). Les acides humiques BHA, RHA et FHA respectivement extraits et purifiés (suivant le protocole de IHSS) d'échantillon de sol forestier d'Anvers, de sol de région tourbière du Rwanda et acheté chez Fluka (lot 45729/120799) ont été utilisés.

5.4.2. Appareillage

Toutes les mesures potentiométriques ont été réalisées avec un pH-mètre Consort (C-833), précision de 0.1mV. Les électrodes de Pb^{2+} et Cu^{2+} utilisées sont à membrane solide à base de sulfure métallique ($\text{Ag}_2\text{S}+\text{PbS}$ ou $\text{Ag}_2\text{S}+\text{CuS}$) de type Consort combinées avec leurs systèmes de référence. Leurs numéros de série sont respectivement BNC13259/01 et BNC13649/01. Pendant les titrages complexométriques, un titrateur Titrimo 719 de Metrohm connectée à une électrode pH combinée (de Metrohm) a été utilisée pour maintenir le pH constant (4.00, 5.00 et 6.00 ± 0.05). Toutes les expériences ont été réalisées à $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$.

La température a été contrôlée à l'aide d'un système de thermostatisation (thermostat de type Lauda équipé d'un relais box R10).

Une burette à piston Titronic T-200 (de Scott Geräte), capacité de 20 mL et d'une précision de 0.002 mL a été utilisée pour ajouter des solutions standard titrantes.

La désaération des solutions a été assurée par un barbotage au courant d'azote à 99.98%.

Une cellule de mesure consistant en une vase en polyéthylène d'une capacité de 150 mL dont le couvercle possède 6 ouvertures pour l'électrode indicatrice à Pb^{2+} (ou à Cu^{2+}), pour l'électrode pH, pour la sonde de température (de Scott Geräte W5870NN), pour le tuyau de barbotage

d'azote, pour le tuyau de la burette T-200 et pour le tuyau de la Titrino719. L'agitation est constamment assurée par un agitateur magnétique Metrohm.

Un PC 486 (avec un programme de titrage TITRATE.BAS) permet un titrage semi automatique ainsi que l'acquisition des résultats de titrage. La figure 13 (section 4.5.2) montre le schéma complet de ce dispositif expérimental.

5.4.3. Procédure d'étalonnage des électrodes de Pb^{2+} et Cu^{2+}

La procédure d'étalonnage des électrodes Pb^{2+} et Cu^{2+} à force ionique constante, consiste à déterminer le potentiel normal apparent (E^0) et la pente (S) de ces deux électrodes.

Avant chaque étalonnage, l'électrode est d'abord polie à l'aide d'un papier approprié (polishing strip d'Orion 94-82-01) et conservée dans une solution $10^{-6}M$ d'ion correspondant pendant au moins 45 minutes. A chaque force ionique, la courbe d'étalonnage est obtenue en titrant une solution de 100 mL de $NaNO_3$ (0.01 ou 0.10 ou 1.00 M) par une solution standard de $Cu(NO_3)_2$ ou de $Pb(NO_3)_2$ à $25.0 \pm 0.1^\circ C$. L'équation (5.21) exprime la relation entre le potentiel d'électrode mesuré et l'activité de l'ion Cu^{2+} ou Pb^{2+} dans la solution

$$E_{cell} = E^0 + S \log a_{M^{2+}} \quad (5.21)$$

$$\text{où } E_{cell} = E^0 + S \log [M^{2+}] \quad (5.22)$$

où E^0 est le potentiel normal apparent donné par

$$E^0 = E^0 + S \log y_{M^{2+}} \quad (5.23)$$

qui est considéré constant, à force ionique et température constantes, S est la pente de l'électrode.

Dans des conditions expérimentales où l'influence d'ions interférents est négligeable, l'erreur relative (ϵ_r) dans la mesure de $[M^{z+}]$ due à l'erreur de mesure du potentiel d'électrode (δE) est donnée par [4]

$$\epsilon_r = \frac{zF}{RT} \delta E = 2.303 \frac{\delta E}{S} \quad (5.24)$$

Pour $z = 2$ et $\delta E = 1mV$, à $25.0^\circ C$, cette erreur est d'environ 8% et lorsque $\delta E = 0.1mV$ (comme c'est le cas dans nos mesures), ϵ_r est estimée à 0.8%.

Les titrages de Pb^{2+} ou Cu^{2+} en présence d'acides humiques ont été réalisés à pH 4.00, 5.00 et 6.00 et à $I = 0.01, 0.10$ et $1.00 M$. La concentration d'ion libre et le pH de la solution sont simultanément mesurés par les électrodes appropriées respectivement connectées au pHmètre

Consort C-833 et au Titrino-719. Au besoin le pH est ajusté à une valeur constante (± 0.05) à l'aide d'une solution de NaOH 0.01M.

5.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.5.1. Etalonnage des électrodes de Pb^{2+} et Cu^{2+}

Avant de procéder à l'étalonnage de deux électrodes utilisées, nous avons d'abord testé leur réponse en fonction de la variation de pH. La concentration des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} a été maintenue constante ($10^{-4}M$) pendant que le pH est augmenté de 3.00 à 9.50 par addition d'une solution de NaOH 0.05M à $I=0.10 M$.

Les figures 41 et 42 montrent les courbes de potentiel de ces deux électrodes en fonction de pH de la solution à force ionique $I=0.10M$ et à $25.0^{\circ}C$.

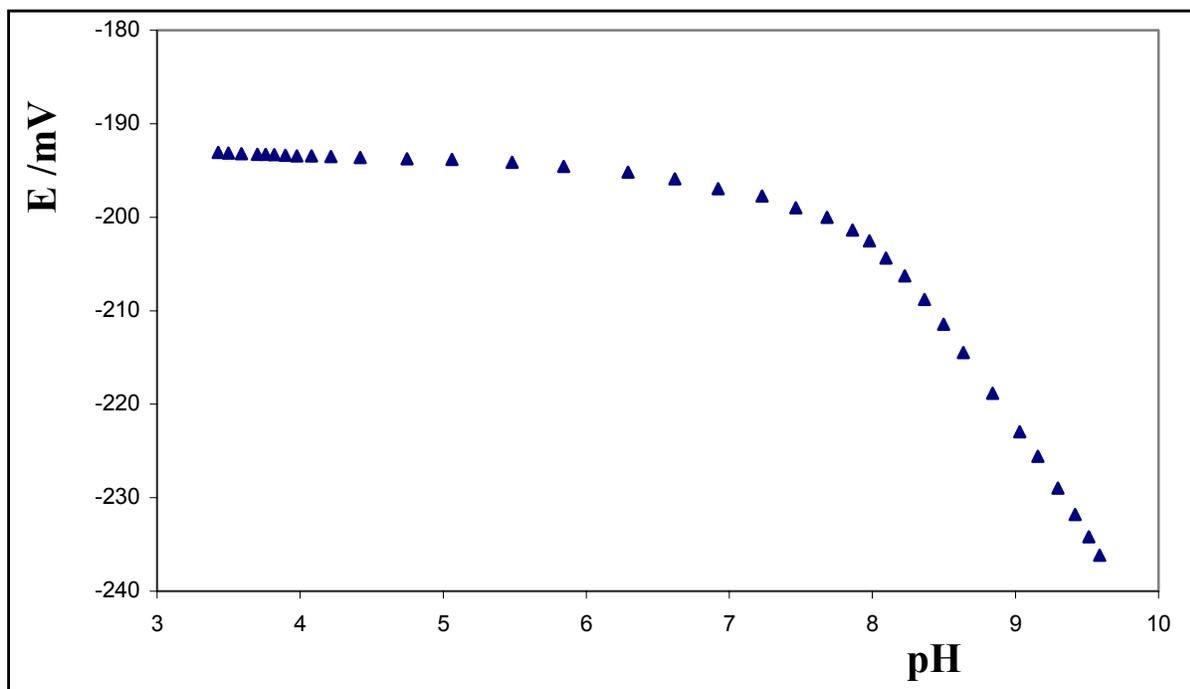


Fig.41. Réponse de l'électrode de Pb^{2+} en fonction de pH de la solution à $25.0^{\circ}C$; concentration de $Pb^{2+} = 10^{-4} M$ et $I=0.10 M$.

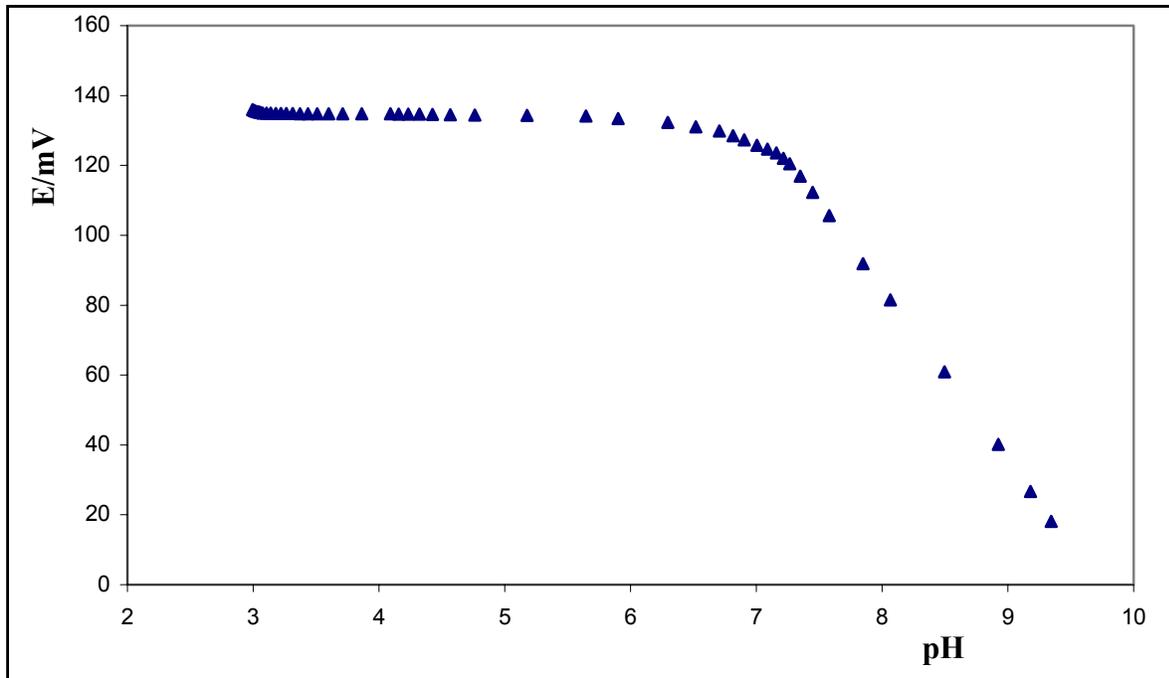


Fig.42. Réponse de l'électrode de Cu^{2+} en fonction de pH de la solution à 25.0°C ; concentration de $\text{Cu}^{2+}=10^{-4}\text{ M}$ et $I=0.10\text{ M}$.

Il apparaît clairement que pour les deux électrodes, la différence de potentiel mesurée diminue très faiblement de pH 3.20 à 6.50 et ensuite une diminution importante est observée dès que le pH dépasse 6.50. Ce fait peut être attribué à la formation progressive de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ au fur et à mesure que le pH de la solution augmente et plus particulièrement à pH supérieur à 7. Cependant, en se référant aux valeurs des produits de solubilité de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ respectivement de 1.2×10^{-15} et 1.6×10^{-19} , l'hydrolyse de Pb^{2+} et Cu^{2+} est négligeable dans ces conditions, vu que les pH de formation de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont estimés respectivement à 6.75 et 8.54. Se basant sur ces observations, les titrages potentiométriques des trois acides humiques avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} ont été effectués à pH inférieur à 6.50 et trois valeurs de pH (4.00, 5.00 et 6.00) ont été choisies.

Les courbes d'étalonnage obtenues dans la gamme de concentration totale en ions Pb^{2+} et Cu^{2+} variant de 10^{-5} à 5.10^{-4}M sont linéaires avec des valeurs de pentes qui varient de $\pm 1.0\text{ mV}$ d'une expérience à une autre, à des forces ioniques constantes $I=1.00, 0.10$ et 0.01M . Les coefficients de corrélation (R^2) des courbes d'étalonnage obtenues (E_{cell} vs $\log[\text{M}^{2+}]$) sont supérieurs à 0.999. La pente et le potentiel normal apparent E^0 ont été déterminés avant et après

chaque série d'expériences. Il a été observé que le potentiel d'électrode était stable dans le temps (variation de ± 0.5 mV). Deux exemples de courbes d'étalonnage obtenues pour les deux électrodes à $I=0.10M$ et à pH 5.00, sont présentés aux figures 43 et 44.

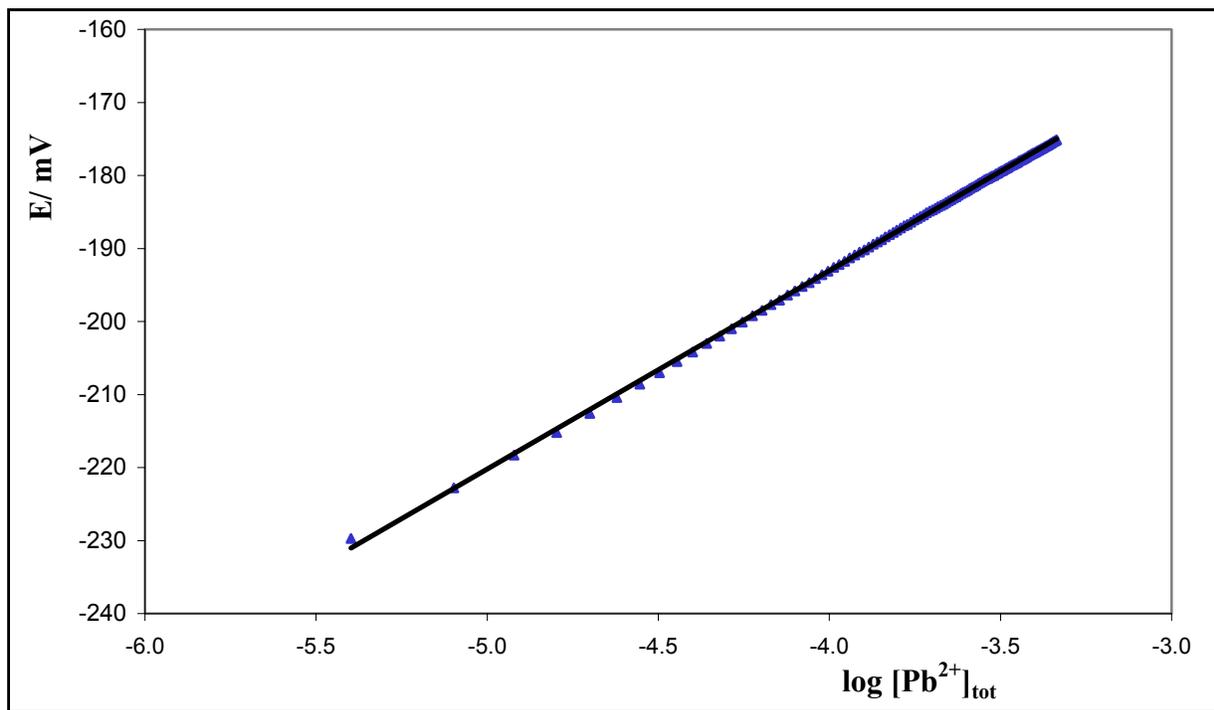


Fig. 43. Courbe d'étalonnage de l'électrode de Pb^{2+} à $25^{\circ}C$; $I=0.10 M$ et pH 5.00

Equation de droite : $y = 28.98x - 84.33$, $R^2 = 0.9997$

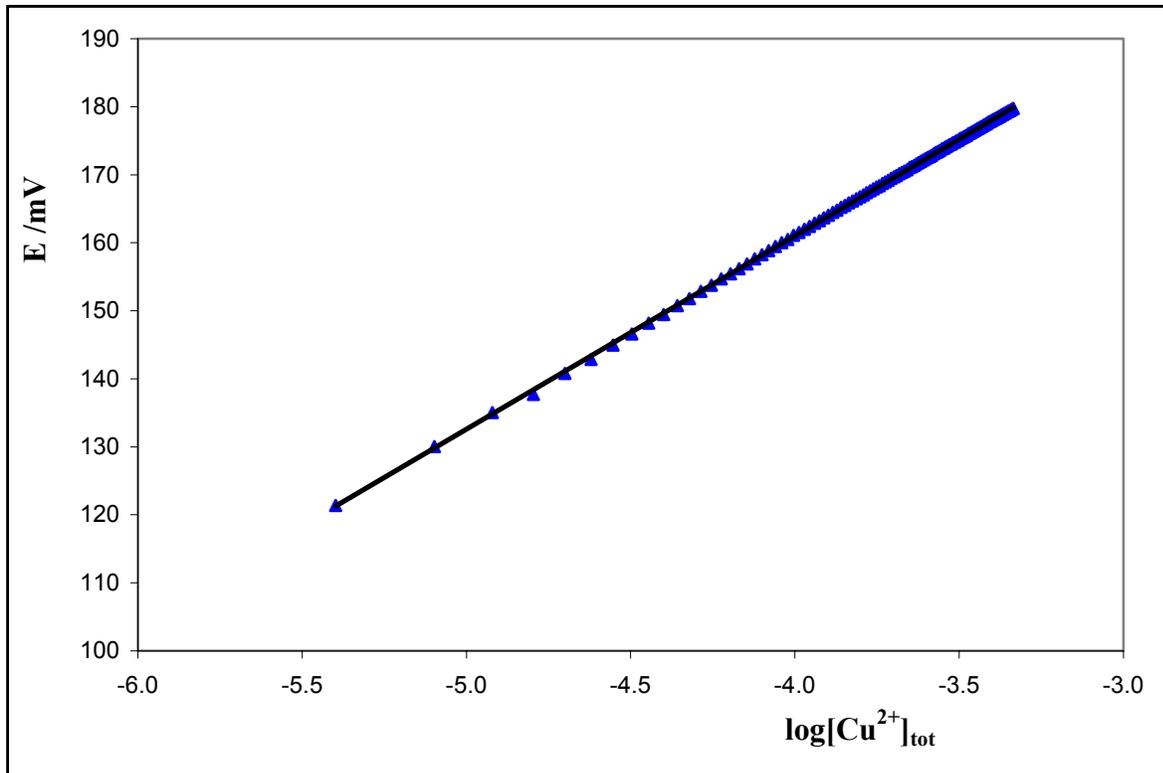


Fig.44. Courbe d'étalonnage de l'électrode de Cu^{2+} à 25.0°C ; $I=0.10\text{M}$ et $\text{pH } 5.00$.

Equation de droite : $y = 29.44x + 274.77$, $R^2 = 0.9999$

On constate que les performances des électrodes de Pb^{2+} et de Cu^{2+} sont nernstiennes dans la gamme de 5.5 à 3.0 de pM_T^* , les valeurs de pentes obtenues pour les deux électrodes sont voisines de la valeur théorique (29.6 mV à 25.0°C).

5.5.2. Comportement des systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -macromolécules

Le comportement des systèmes Cu^{2+} et Pb^{2+} - acides humiques a été examiné en se basant sur l'approche de Scatchard (courbes $[\text{ML}_i]/[\text{M}]$ vs $[\text{ML}_i]$) : une comparaison de ce type de courbes correspondant aux systèmes Cu^{2+} et Pb^{2+} - acide polyacrylique (APA) et aux systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques (HA) a été faite à partir des résultats obtenus en prenant soin de maintenir les mêmes conditions expérimentales de titrage (pH, force ionique et concentration d'ions métalliques).

* $\text{pM}_T = -\log[\text{M}_T]$

5.5.2.1. Systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acide polyacrylique.

Les systèmes Cu^{2+} et Pb^{2+} - acide polyacrylique (APA) ont été étudiés à pH 5.00 et à force ionique $I=0.10\text{M}$. A cette valeur de pH, le coefficient de dissociation de l'acide polyacrylique α_{APA} est d'environ 0.33 [26,56]. Au cours du titrage, la concentration totale des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} a été variée de 4.10^{-6} à 5.10^{-4} M. Le pH de la solution est maintenu constant (5.00 ± 0.05) à l'aide d'une solution de $\text{NaOH } 10^{-2}\text{M}$ contenant la même concentration d'électrolyte indifférent ($\text{NaNO}_3 0.10\text{M}$) que la solution à titrer. A partir des valeurs de $[\text{M}^{2+}]_i$, de pente de l'électrode et du potentiel standard apparent déterminées pendant la procédure d'étalonnage, les concentrations des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} , libres et complexés ont été évaluées et les courbes de Scatchard ont été construites. Les figures 45 et 46 montrent des courbes obtenues respectivement pour les systèmes Cu^{2+} -APA et Pb^{2+} -APA.

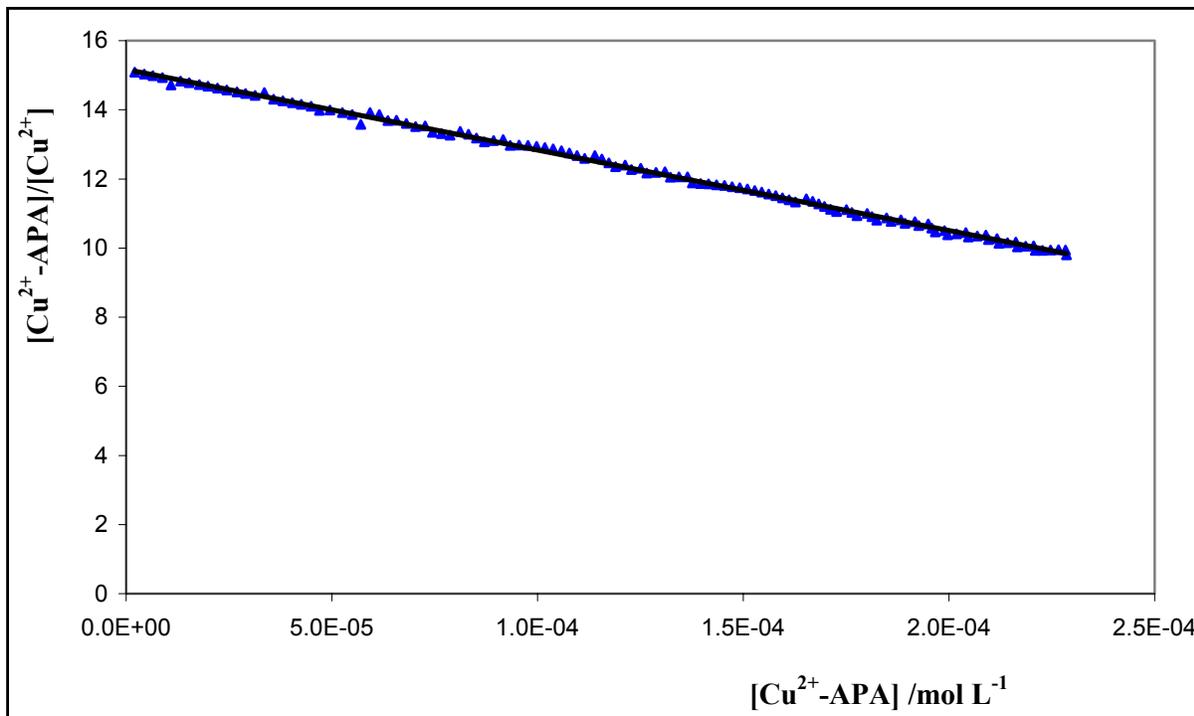


Fig.45. Courbe de Scatchard pour le système Cu^{2+} -APA à 25.0°C ; $I=0.10 \text{ M}$ et $\text{pH } 5.00$; $[\text{APA}]=3.02.10^{-3}\text{M}$

Equation de droite : $y = -23152x + 15.142$, $R^2 = 0.9977$

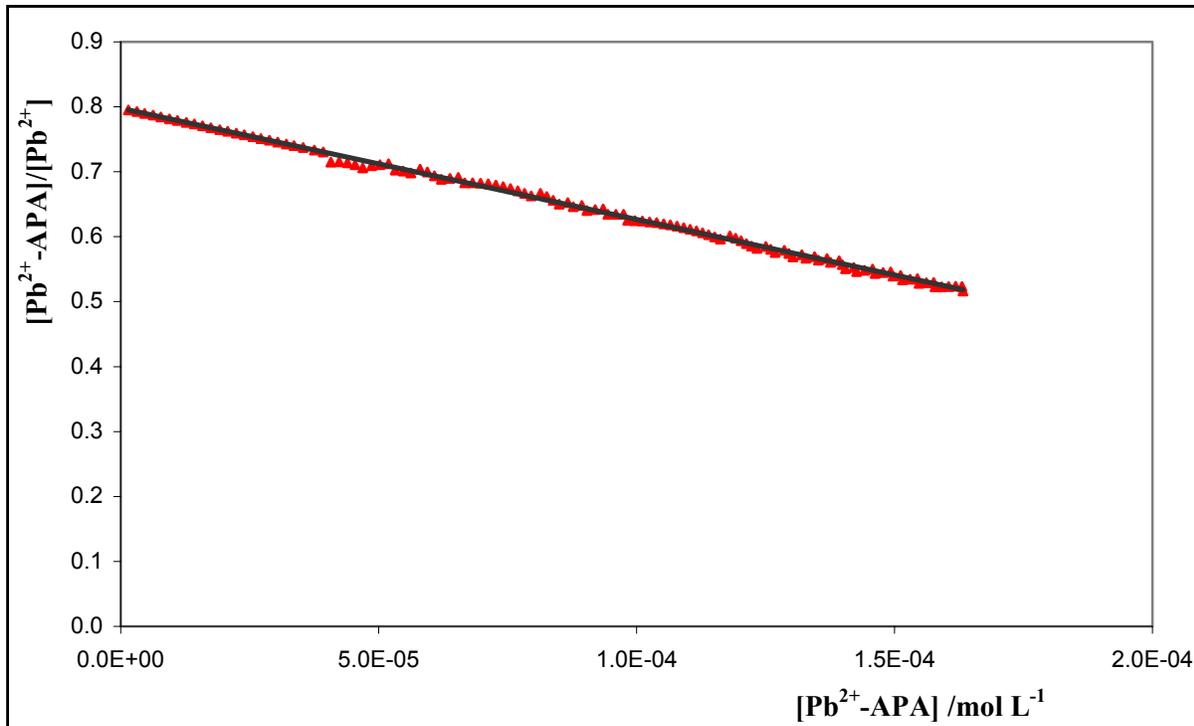


Fig.46. Courbe de Scatchard pour le système Pb^{2+} -APA à $25.0^{\circ}C$; $I=0.10 M$ et $pH 5.00$; $[APA]=3.02.10^{-3}M$
 Equation de droite : $y = -1711.7x + 0.7976$, $R^2 = 0.9979$

On constate que pour une concentration d'acide polyacrylique d'environ $3.02.10^{-3}M$, les courbes obtenues sont linéaires aussi bien pour le système Cu^{2+} -APA que pour le système Pb^{2+} -APA en accord avec les prévisions théoriques pour les systèmes homogènes. Les valeurs de $\log K_{Cu-APA}$ et $\log K_{Pb-APA}$ déterminées sont respectivement 4.36 ± 0.09 et 3.23 ± 0.06 qui sont voisines des valeurs obtenues par Morlay et ses collaborateurs [27]. Ces résultats corroborent l'hypothèse d'homogénéité du processus de complexation d'acide polyacrylique avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} .

5.5.2.2. Systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques

Comme pour les systèmes Cu^{2+} -APA et Pb^{2+} -APA, la nature du processus de complexation des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} avec l'acide humique a été examinée sur base de l'approche de Scatchard. Pour ce faire, ces systèmes ont été étudiés à force ionique constante de $0.10M$ et à $pH 5.00$, la concentration d'acide humique étant $400 mg L^{-1}$. Pendant le titrage, la concentration totale d'ions Cu^{2+} ou Pb^{2+} est variée de 4.10^{-6} à $5.10^{-4} mol L^{-1}$. Les courbes de Scatchard des

systèmes Pb^{2+} et Cu^{2+} -acides humiques obtenues dans ces conditions, sont présentées aux figures 47 et 48.

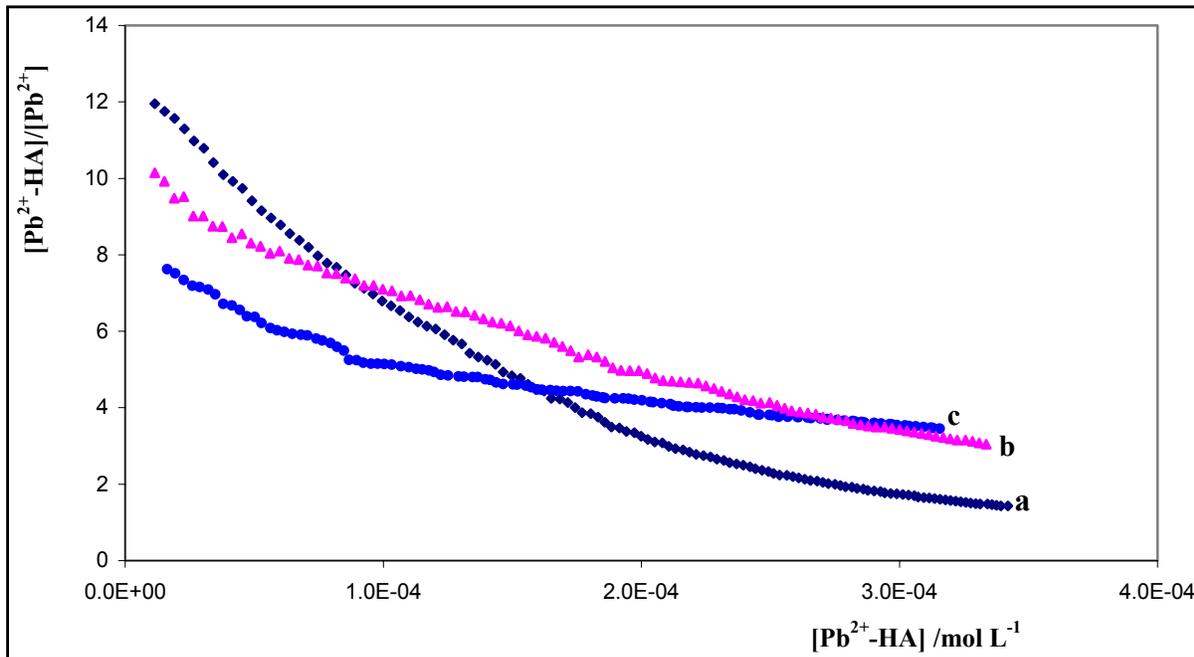


Fig.47. Courbes de Scatchard des systèmes Pb^{2+} -BHA (a), Pb^{2+} -RHA (b) et Pb^{2+} -FHA (c)
 $[BHA]=[RHA]=[FHA]=400 \text{ mg L}^{-1}$; $I=0.10 \text{ M}$ et $pH 5.00$.

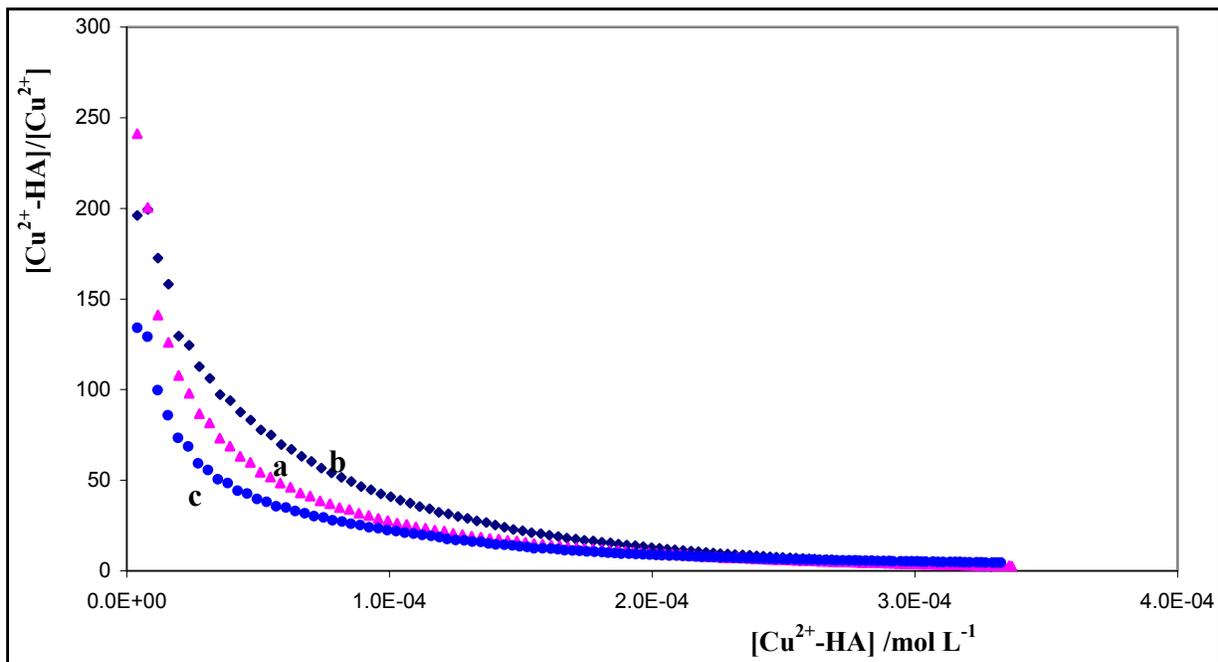


Fig.48. Courbe de Scatchard des systèmes Cu^{2+} -BHA (a), Cu^{2+} -RHA (b) et Cu^{2+} -FHA (c)
 $[BHA]=[RHA]=[FHA]=400 \text{ mg L}^{-1}$; $I=0.10 \text{ M}$ et $pH 5.00$.

Contrairement aux systèmes Cu^{2+} -APA et Pb^{2+} -APA, les courbes obtenues ici sont toutes curvilinéaires quelle que soit la nature de l'ion (Cu^{2+} ou Pb^{2+}) ou celle de l'acide humique (BHA, RHA ou FHA). Sahu et Banejee [28] stipulèrent qu'un tel résultat est la preuve que la réaction de complexation a lieu sur deux ou plusieurs classes de sites complexants d'acide humique alors que d'autres auteurs notamment Bresnahan et al, Saar et Weber, Perdue et Lytle [22] ainsi que Stevenson et Chen, suggèrent qu'un tel comportement est le résultat d'une distribution continue des sites complexants [29-31]. Tuschall et Brezonik soulignèrent quant à eux, que cette forme des courbes de Scatchard est probablement due à un grand nombre d'effets secondaires (entre autres des changements conformationnels et électrostatiques) se manifestant pendant le processus de complexation d'ions métalliques par les acides humiques [32]. De toute évidence, la curvilinéarité observée est une indication du comportement hétérogène du processus de complexation de ces deux types d'ions par les acides humiques. De plus, à concentration équivalente d'acide humique et d'ions Cu^{2+} et Pb^{2+} , on constate que la curvilinéarité des courbes des systèmes Cu^{2+} -HA et Pb^{2+} -HA est différente, ce qui laisse présager que Cu^{2+} et Pb^{2+} se comportent différemment vis-à-vis d'acides humiques.

De toute évidence, la forme des courbes obtenues montre que l'approche de Scatchard consistant même à subdiviser arbitrairement la courbe en deux segments de droite [33,57], n'est pas appropriée pour accéder aux deux paramètres de complexation de ces systèmes; d'où une nécessité d'application d'une autre approche méthodologique tenant compte de l'hétérogénéité des sites complexants d'acides humiques.

5.5.3. Détermination des paramètres de complexation d'acides humiques avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} à l'aide d'un modèle de distribution gaussienne

Dans le but de déterminer les paramètres de complexation d'acides humiques de différentes origines (BHA, RHA et FHA) avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} , un modèle de distribution gaussienne tenant compte de l'hétérogénéité des sites complexants des molécules d'acides humiques a été appliqué aux données expérimentales ($[\text{M}^{2+}]_{\text{libre}}, \sum[\text{ML}_i]$). Des systèmes Pb^{2+} - et Cu^{2+} -acides humiques ont été étudiés séparément mais dans des conditions expérimentales identiques (température, pH, force ionique et concentration d'acides humiques), et à la fin, les résultats obtenus pour les deux systèmes ont fait l'objet d'une brève comparaison en se basant sur des propriétés acido-basiques d'acides humiques examinées dans le chapitre 4.

5.5.3.1. Systèmes Pb^{2+} -acides humiques

5.5.3.1.1. Vérification du modèle

L'application d'un modèle de distribution gaussienne assumant la présence d'une seule classe de sites complexants d'acide humique aux données expérimentales de titrage ($[Pb^{2+}]_{libre}$, $\sum[PbL_i]$), a montré que l'ajustement de ce modèle n'était pas satisfaisant (fig.49a). Pour ce faire, un second modèle assumant deux classes de sites complexant Pb^{2+} a été adopté et son application aux mêmes données expérimentales a montré un excellent ajustement (fig. 49b).

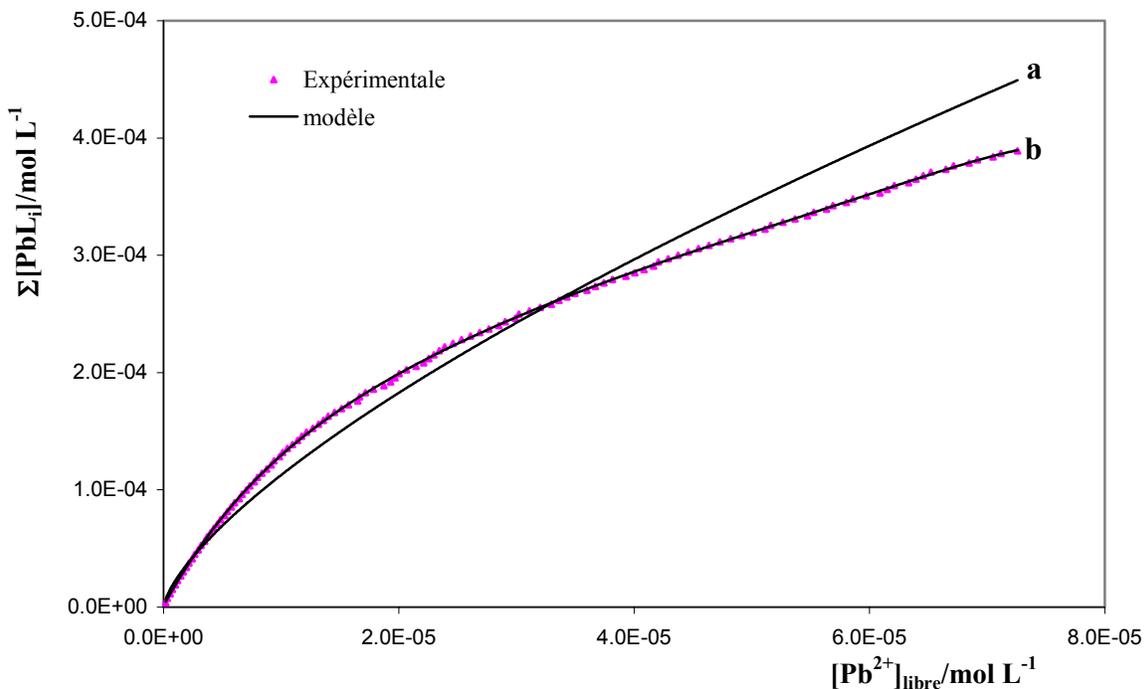


Fig. 49. Comparaison d'une distribution gaussienne monomodale (a) et bimodale (b) des valeurs de $\log K_i$ pour le système Pb^{2+} -RHA à $I=0.10M$ et $pH 5.00$, $[RHA]=400 mg L^{-1}$. La ligne brisée correspond à la courbe expérimentale alors que les lignes continues sont générées par les modèles (a) et (b).

En conséquence, le modèle de distribution gaussienne avec deux centres de distribution des valeurs de $\log K_i$ a été appliqué à toutes les données expérimentales (fig.50, 51 et 52). Les différents paramètres ($\mu'_1, \mu'_2, \sigma_1, \sigma_2, C_{C_1}$ et C_{C_2}) correspondant à l'ajustement de ce modèle, ainsi que la somme pondérée des carrés des écarts résiduels (RSS) ont été évalués respectivement pour les systèmes Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA.

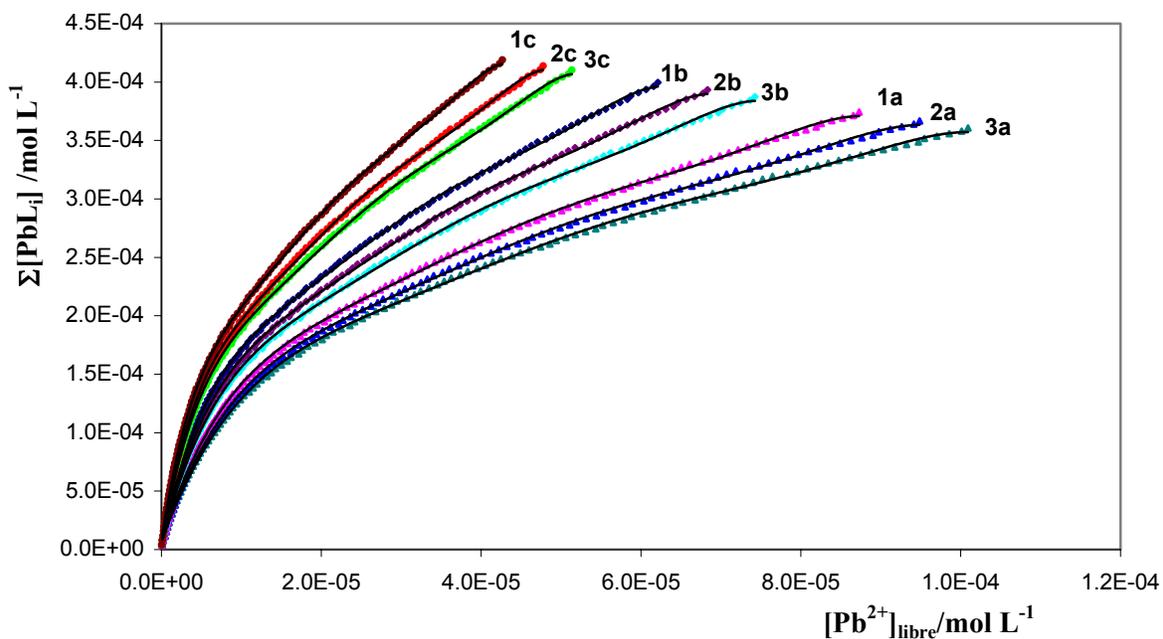


Fig. 50. Courbes de titrage d'acide humique BHA par Pb^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[\text{BHA}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), 5.00 (b) et 6.00 (c) et à $I = 0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00 M (3).

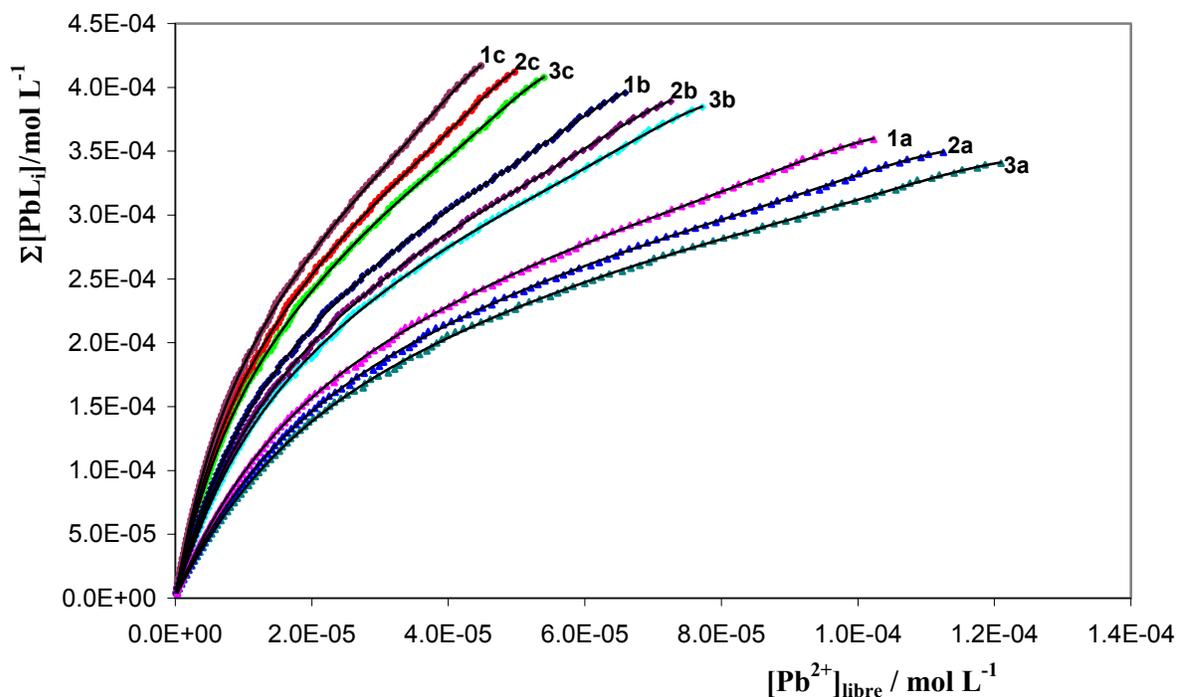


Fig.51. Courbes de titrage d'acide humique RHA par Pb^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[\text{RHA}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), pH 5.00 (b), pH 6.00 (c) et $I = 0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00 M (3).

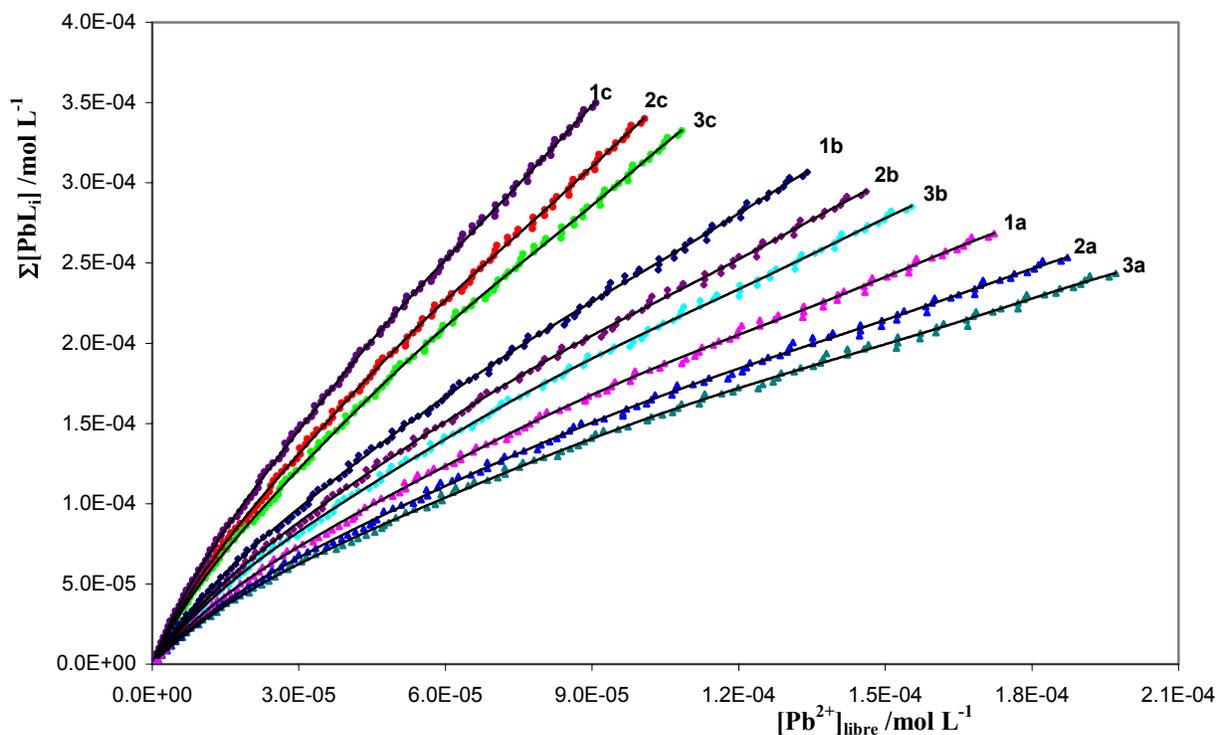


Fig.52. Courbes de titrage d'acide humique FHA par Pb^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[FHA]=400$ $mg L^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), 5.00 (b), 6.00 (c) et à $I=0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00M (3).

Les courbes des figures 50, 51 et 52 montrent que la complexation de Pb^{2+} par l'acide humique est influencée aussi bien par la nature de l'acide humique (BHA, RHA ou FHA) que les deux variables expérimentales (pH et force ionique). A pH et à force ionique identiques, la concentration d'ions Pb^{2+} complexés est relativement plus importante pour le système Pb^{2+} -BHA que pour le système Pb^{2+} -RHA dont la concentration est à son tour plus élevée que pour le système Pb^{2+} -FHA. Ce fait peut être relié à la différence d'acidité totale des trois types d'acides humiques qui suit l'ordre : BHA>RHA>FHA..

5.5.3.1.2. Evaluation des paramètres de complexation

Les différents paramètres d'ajustement (μ_1' , μ_2' , σ_1 , σ_2 , C_{C_1} et C_{C_2}) du modèle de distribution gaussienne aux données expérimentales, évalués par le programme de régression non linéaire NLSQ-pK pour les systèmes Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA, sont respectivement regroupés dans les tableaux 17, 18 et 19.

Tableau 17. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb²⁺-BHA.

Paramètres		μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
pH	I (mol L ⁻¹)								
4	1.00	4.21	3.53	0.98	1.26	0.96	0.33	1.29	4.01
	0.10	4.38	3.67	0.87	1.36	0.99	0.36	1.35	3.83
	0.01	4.59	3.85	0.91	1.22	1.02	0.37	1.39	3.14
5	1.00	4.77	4.08	0.78	1.38	1.50	0.56	2.06	2.57
	0.10	5.02	4.29	0.95	1.28	1.55	0.59	2.14	3.38
	0.01	5.16	4.43	0.97	1.35	1.58	0.61	2.19	3.96
6	1.00	5.12	4.46	0.81	1.22	1.87	0.63	2.50	4.03
	0.10	5.31	4.60	0.93	1.18	1.96	0.68	2.64	2.91
	0.01	5.69	4.98	1.00	1.26	2.03	0.70	2.73	3.72

Tableau 18. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb²⁺-RHA.

Paramètres		μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
pH	I (mol L ⁻¹)								
4	1.00	4.09	3.37	0.79	1.15	0.51	0.18	0.69	3.81
	0.10	4.18	3.51	0.92	1.30	0.52	0.19	0.71	3.63
	0.01	4.35	3.67	0.81	1.28	0.54	0.21	0.75	4.10
5	1.00	4.41	3.74	0.98	1.41	0.98	0.36	1.34	2.98
	0.10	4.56	3.82	0.85	1.36	1.02	0.38	1.40	3.48
	0.01	4.62	3.94	0.84	1.30	1.05	0.40	1.45	3.06
6	1.00	4.78	4.10	0.87	1.37	1.48	0.59	2.07	2.83
	0.10	5.02	4.23	0.78	1.21	1.51	0.62	2.13	3.01
	0.01	5.13	4.36	0.79	1.23	1.53	0.64	2.17	2.92

Tableau 19. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb²⁺-FHA.

Paramètres		μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_3} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
pH	I (mol L ⁻¹)								
4	1.00	3.72	3.07	0.92	1.41	0.47	0.16	0.63	7.31
	0.10	3.88	3.16	1.01	1.65	0.49	0.19	0.68	6.94
	0.01	4.05	3.31	0.98	1.46	0.52	0.21	0.73	7.65
5	1.00	4.08	3.42	0.89	1.37	0.89	0.25	1.14	8.02
	0.10	4.19	3.53	0.91	1.25	0.91	0.28	1.19	8.38
	0.01	4.31	3.60	0.85	1.22	0.94	0.31	1.25	7.66
6	1.00	4.34	3.72	0.98	1.50	1.29	0.48	1.77	7.73
	0.10	4.46	3.79	0.85	1.27	1.34	0.51	1.85	8.11
	0.01	4.60	3.85	0.91	1.51	1.38	0.55	1.93	7.92

L'ensemble des résultats obtenus pour les systèmes Pb²⁺-acides humiques, montre que Pb²⁺ est complexé par deux classes de sites avec μ_1 et μ_2 comme valeurs moyennes des constantes de stabilité conditionnelles ($\log K_{\text{PbLi}}$). Les valeurs de μ_1 et μ_2 varient respectivement de 3.72 à 5.69 et de 3.07 à 4.98. D'une manière générale, on constate que les valeurs de μ_1 et μ_2 obtenues augmentent avec le pH et diminuent avec la force ionique. Sous les mêmes conditions expérimentales, la stabilité des complexes formés en fonction de trois types d'acides humiques suit l'ordre : $\mu_{i(\text{Pb}^{2+}\text{-BHA})} > \mu_{i(\text{Pb}^{2+}\text{-RHA})} > \mu_{i(\text{Pb}^{2+}\text{-FHA})}$, qui correspond à l'ordre de la teneur en groupes carboxyliques et en acidité totale des trois acides humiques étudiés (chapitre 3 et 4). Cependant, pour les trois systèmes Pb²⁺-acides humiques étudiés, à pH et à force ionique identiques, les valeurs de μ_1 et μ_2 ne sont pas très éloignées et dans la plupart des cas, elles ne diffèrent que d'environ 0.70 unité. Le paramètre μ_1 peut être attribué à la constante de complexation conditionnelle de Pb²⁺ avec la 1^{ère} classe de sites complexants forts de l'acide humique (généralement de nature carboxylique), alors que μ_2 peut être associé à la constante de complexation conditionnelle de Pb²⁺ avec la seconde classe de sites complexants faibles de l'acide humique (également de nature carboxylique ou phénolique, ou autre mais très faible).

Les valeurs de la capacité de complexation totale C_{C_i} déterminées pour les trois systèmes varient également d'un acide humique à l'autre et pour un même système, la capacité de complexation totale augmente avec le pH et diminue avec la force ionique du milieu. Les valeurs de C_{C_i} varient de 1.29 à 2.73 mmol g⁻¹, de 0.69 à 2.17 mmol g⁻¹ et de 0.63 à 1.93 mmol g⁻¹ respectivement pour les systèmes Pb²⁺-BHA, Pb²⁺-RHA et Pb²⁺-FHA en passant de pH 4_(I=1.00M) à pH 6_(I=0.01M). Dans tous les cas, les valeurs de C_{C_i} obtenues montrent que la première classe de sites complexants C_{C_i} joue le principal rôle dans la complexation de Pb²⁺. En effet, les résultats obtenus montrent que C_{C_i} contribue environ à 70% de la capacité de complexation totale de Pb²⁺, ce qui semble indiquer que pour les systèmes Pb²⁺-acide humique, la capacité de complexation est en étroite relation avec la teneur en groupes acides facilement dissociables, qui sont essentiellement de nature carboxylique [34-36].

La capacité complexante des trois acides humiques étudiés vis-à-vis de Pb²⁺ est dans l'ordre : $C_{C_i(\text{Pb}^{2+}\text{-BHA})} > C_{C_i(\text{Pb}^{2+}\text{-RHA})} > C_{C_i(\text{Pb}^{2+}\text{-FHA})}$. Les résultats obtenus permettent d'apprécier l'effet de deux variables expérimentales (pH et force ionique I) sur la complexation de Pb²⁺ par l'acide humique. D'une part, la différence observée pour les courbes de titrage à différentes valeurs de pH résulte principalement de la compétition entre les protons et les ions Pb²⁺ dans le processus de complexation d'acide humique. En effet, avant une addition d'ions Pb²⁺ à une solution d'acide humique, on estime qu'environ 35%, 40% et 49% de leurs groupes acides sont protonés respectivement à pH 6.00, 5.00 et 4.00. Ce fait explique pourquoi la quantité d'ions Pb²⁺ complexés et la stabilité des complexes Pb²⁺-acides humiques augmentent avec le degré de dissociation de l'acide humique, qui est fonction de pH. D'autre part, à pH donné, la quantité de Pb²⁺ complexés et la stabilité des complexes formés, diminuent modérément avec la force ionique car la conformation des molécules humiques est susceptible de subir des altérations pouvant affecter leur capacité de complexation à force ionique élevée [37,38]. Une concentration d'électrolyte indifférent (NaNO₃) de 1.00 M apporte 100 fois plus d'ions Na⁺ qu'une solution 0.01M. Ces ions sont susceptibles de former des paires ioniques avec les sites complexants des molécules d'acides humiques et par conséquent, contribuer à une compétition de complexation de l'acide humique par Pb²⁺[39].

5.5.3.1.3. Courbes de distribution

Les courbes de distribution des sites complexants pour les systèmes Pb^{2+} -acides humiques ont été calculées à l'aide de l'équation (5.18) en utilisant les paramètres ($\mu_1', \mu_2', \sigma_1, \sigma_2, C_{C_1}$ et C_{C_2}) évalués. Les figures 53, 54 et 55 montrent des courbes de distribution obtenues à pH 4.00, 5.00 et 6.00 et à force ionique de 0.10 M respectivement pour les systèmes Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA.

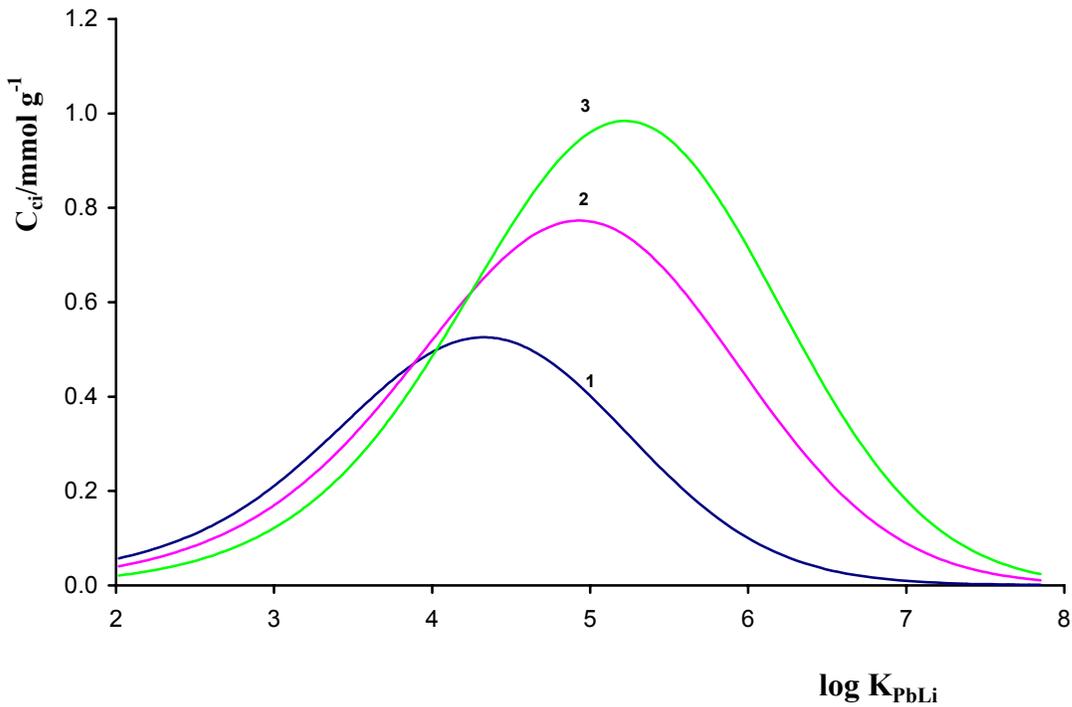


Fig.53. Courbes de distribution des sites complexants Pb^{2+} versus $\log K_{PbLi}$ à $I=0.10\ M$ et pH 4.00 (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Pb^{2+} -BHA

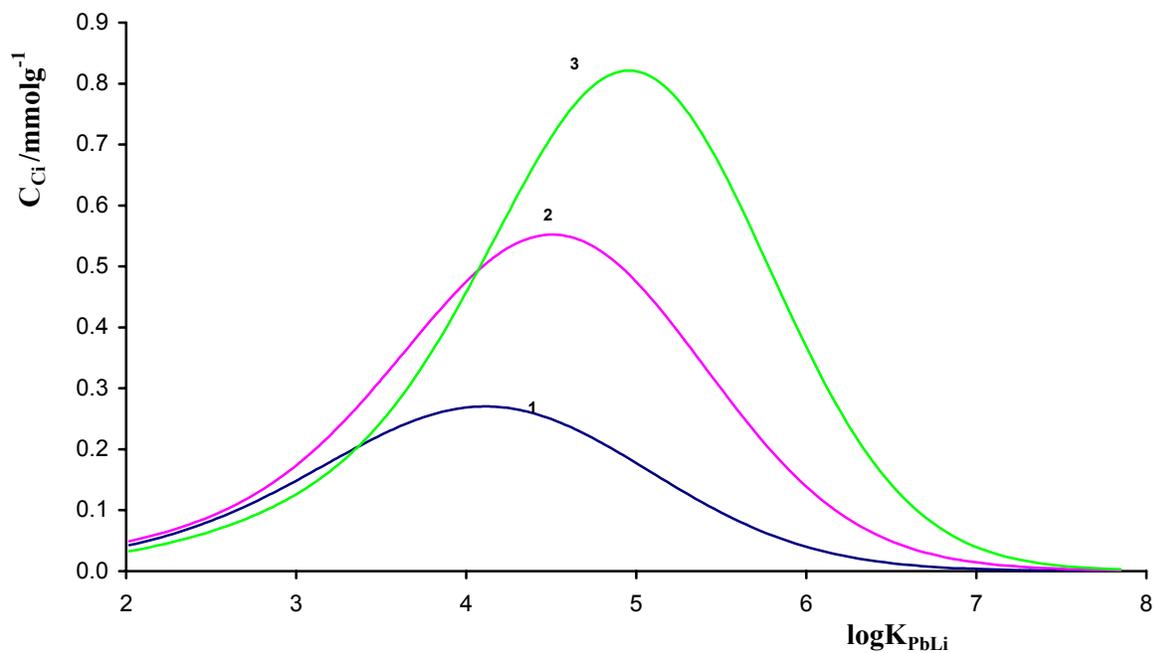


Fig.54. Courbes de distribution des sites complexants Pb^{2+} versus $\log K_{PbLi}$ à $I= 0.10 M$ et $pH 4.00$ (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Pb^{2+} -RHA

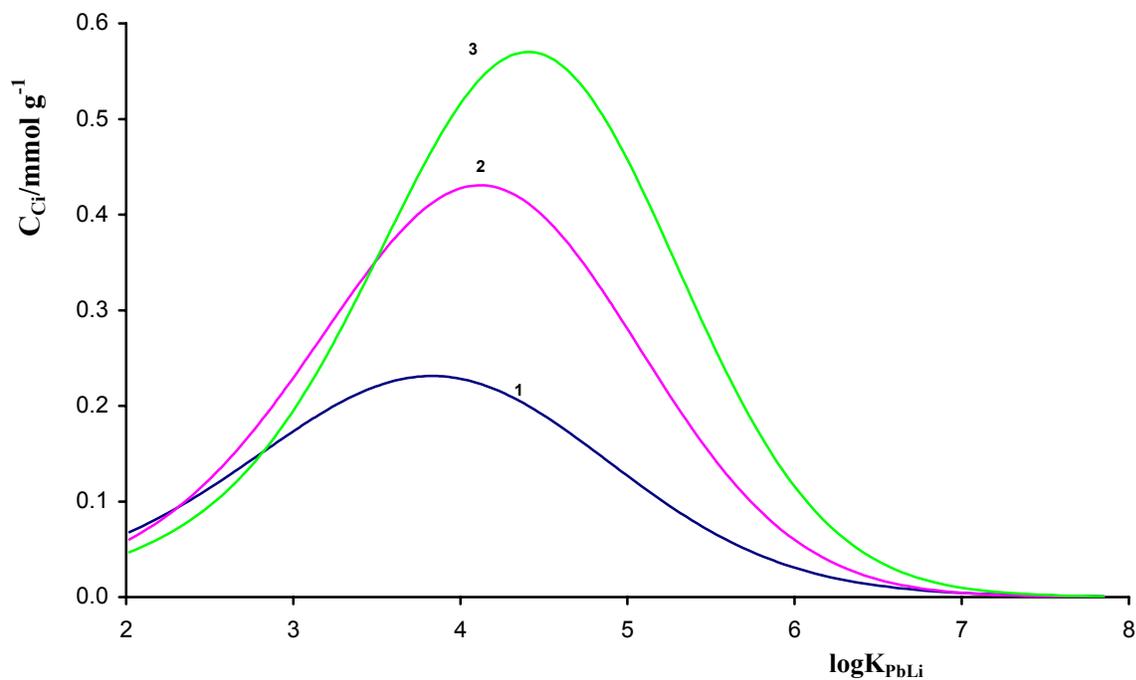


Fig.55. Courbes de distribution des sites complexants Pb^{2+} versus $\log K_{PbLi}$ à $I=0.10 M$ et $pH 4.00$ (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Pb^{2+} -FHA

Comme le montrent les figures 53, 54 et 55, toutes les courbes obtenues présentent un seul pic malgré qu'elles soient calculées à l'aide de l'équation (5.18) d'une distribution bimodale. Le pic correspondant à μ_2' n'apparaît pas probablement à cause de ses valeurs qui ne sont pas éloignées de celles de μ_1' et de la faible contribution de sites complexants de la seconde classe (moins de 30%) de la capacité de complexation totale. On observe que pour chaque système Pb^{2+} -acide humique étudié, la différence entre les valeurs de μ_1' et μ_2' obtenues sous les mêmes conditions est inférieure à une unité, et cette différence est plus petite que les valeurs de σ_2 déterminées (tableau 17, 18 et 19). Le déplacement et la résolution des pics de pH 4.00 à 6.00 montrent que la stabilité des complexes Pb^{2+} -acides humiques et la capacité de complexation correspondante, augmentent de pH 4.00 à 6.00 suite à la disponibilité des sites complexants favorisée par la dissociation des groupes carboxyliques d'acides humiques.

5.5.3.1.4. Influence de la concentration d'acide humique

L'influence de la concentration d'acide humique sur les propriétés de complexation des trois types d'acides humiques vis-à-vis de Pb^{2+} a été examinée à pH 5.00 et à force ionique de 0.10 M en faisant varier la concentration de chaque acide de 10 à 1000 mg L⁻¹. Les figures 56, 57 et 58 montrent les courbes $\sum [PbL_i]$ vs $[Pb^{2+}]_{libre}$ expérimentales et celles générées par le modèle de distribution gaussienne, obtenues respectivement pour les systèmes Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA.

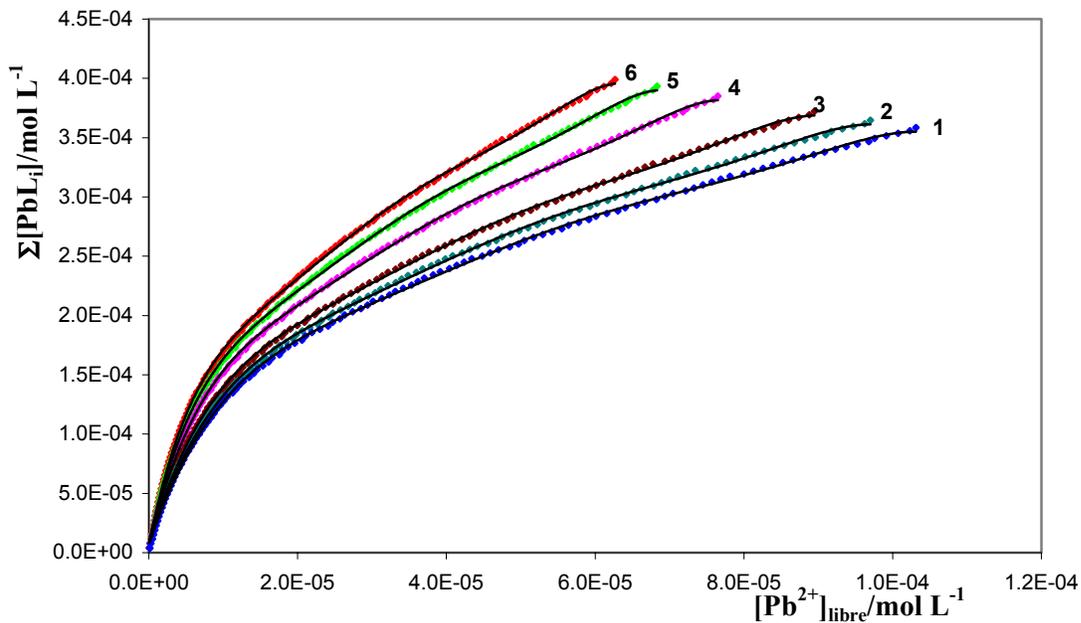


Fig.56 .Courbes de titrage de BHA par Pb^{2+} à pH 5.00 et $I=0.10$ M, à différentes concentrations de BHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et 1000 $mg L^{-1}$ (6).

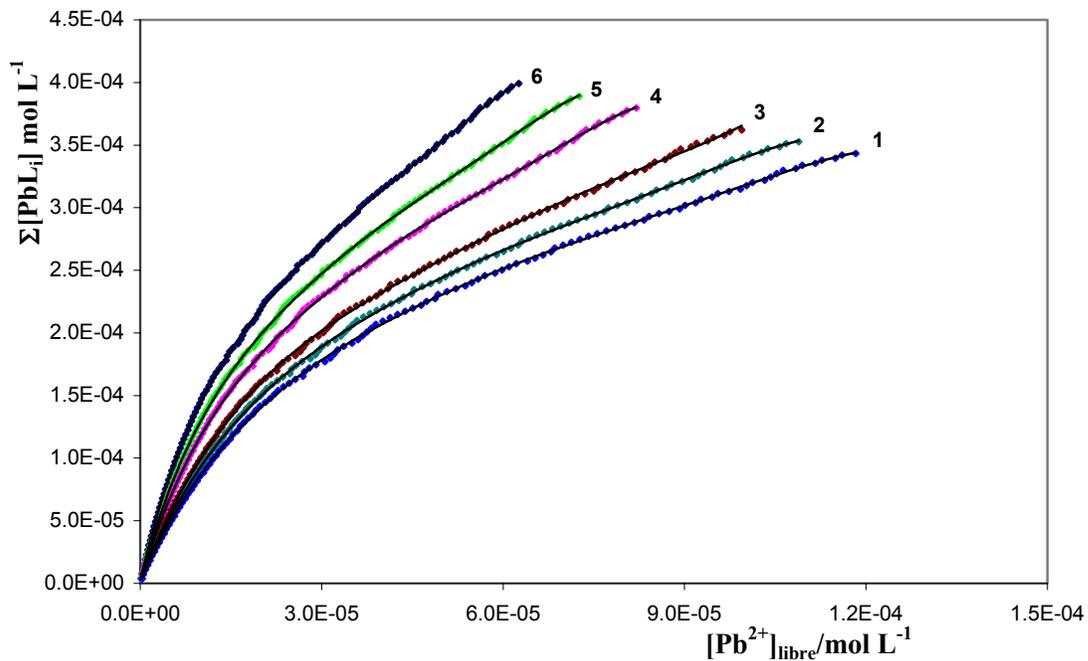


Fig.57 .Courbes de titrage de RHA par Pb^{2+} à pH 5.00 et $I=0.10$ M, à différentes concentrations de RHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et 1000 $mg L^{-1}$ (6).

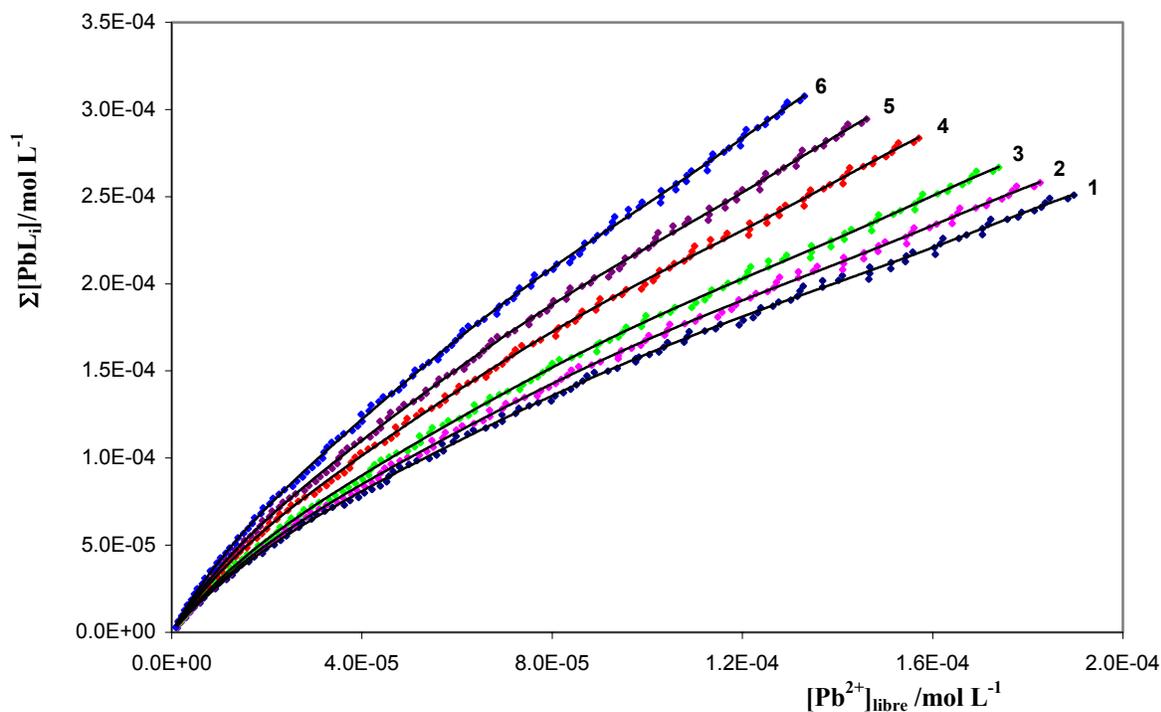


Fig.58. Courbes de titrage de FHA par Pb^{2+} à $pH=5.00$ et $I=0.10 M$, à différentes concentrations de FHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et $1000 mg L^{-1}$ (6).

Les figures 56, 57 et 58 montrent qu'à $pH 5.00$ et à $I=0.1M$, pour les trois systèmes Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA, la concentration des ions Pb^{2+} complexés augmente avec la concentration d'acide humique. Ici également les différents paramètres d'ajustement du modèle ont été évalués par le programme de régression non linéaire à chaque concentration d'acide humique (BHA, RHA et FHA) et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 20, 21 et 22.

Tableau 20. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb^{2+} -BHA à différentes concentrations de BHA.

Paramètres [BHA] (mg L ⁻¹)	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_t} (mmol g ⁻¹)	RSS (μ mol L ⁻¹)
10	4.43	3.71	0.96	1.24	1.25	0.45	1.70	3.83
25	4.51	3.86	0.83	1.17	1.24	0.46	1.70	3.03
50	4.64	4.02	0.91	1.42	1.26	0.45	1.71	2.99
100	4.89	4.15	0.79	1.32	1.46	0.52	1.98	3.12
400	5.02	4.29	0.95	1.28	1.55	0.59	2.14	3.38
1000	5.11	4.40	0.86	1.13	1.61	0.64	2.25	3.77

Tableau 21. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb^{2+} -RHA à différentes concentrations de RHA.

Paramètres [RHA] (mg L ⁻¹)	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_t} (mmol g ⁻¹)	RSS (μ mol L ⁻¹)
10	4.17	3.42	0.93	1.24	0.83	0.29	1.12	4.01
25	4.30	3.58	0.87	1.19	0.83	0.30	1.13	3.54
50	4.42	3.71	0.78	1.21	0.84	0.31	1.15	3.83
100	4.51	3.77	0.86	1.15	0.95	0.35	1.30	2.92
400	4.56	3.82	0.85	1.36	1.02	0.38	1.40	3.48
1000	4.60	3.85	0.87	1.28	1.07	0.42	1.49	3.63

Tableau 22. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Pb^{2+} -FHA à différentes concentrations de FHA.

Paramètres [FHA] (mg L^{-1})	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g^{-1})	C_{C_2} (mmol g^{-1})	C_{C_t} (mmol g^{-1})	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
10	3.75	3.08	0.78	1.32	0.69	0.21	0.90	6.99
25	3.82	3.21	0.84	1.27	0.70	0.19	0.89	8.33
50	3.96	3.32	0.93	1.15	0.71	0.20	0.91	7.42
100	4.08	3.47	0.86	1.33	0.89	0.26	1.15	8.31
400	4.19	3.53	0.91	1.25	0.91	0.28	1.19	8.38
1000	4.22	3.57	0.95	1.21	0.95	0.31	1.26	7.57

A partir des courbes de titrage obtenues à différentes concentrations d'acide humique, on constate qu'à pH et à force ionique donnés, la quantité d'ions Pb^{2+} complexés augmente avec la concentration d'acide humique. Les valeurs moyennes des constantes de stabilité conditionnelles correspondant aux sites complexant Pb^{2+} de classes 1 et 2, augmentent également avec la concentration d'acide humique. Ceci est probablement le résultat d'une augmentation du nombre de groupes complexants forts qui est fonction d'une augmentation du nombre de molécules d'acide humique dans la solution. A titre d'exemple, la figure 59 montre la variation de μ_1 en fonction de la concentration d'acide humique pour les trois systèmes (Pb^{2+} -BHA, Pb^{2+} -RHA et Pb^{2+} -FHA), et on constate que les valeurs de μ_1 augmentent avec la concentration de l'acide humique, avec une tendance asymptotique à concentration élevée ($[\text{HA}] \geq 100 \text{ mg L}^{-1}$), résultant probablement d'une aggrégation moléculaire. Quant à la capacité de complexation, on constate que pour des concentrations de 10, 25 et 50 mg L^{-1} , les valeurs de C_{C_1} obtenues pour chacun des trois systèmes, demeurent approximativement constantes (fig.60). Cependant à une concentration d'acide humique de 100 mg L^{-1} , la capacité de complexation totale augmente brusquement et ensuite très modérément à concentrations plus élevées (supérieures à 100 mg L^{-1}). Ce comportement pourrait être attribué au changement de conformation des molécules d'acides humiques en fonction de leur concentration dans la solution et donc de leurs propriétés complexantes [40].

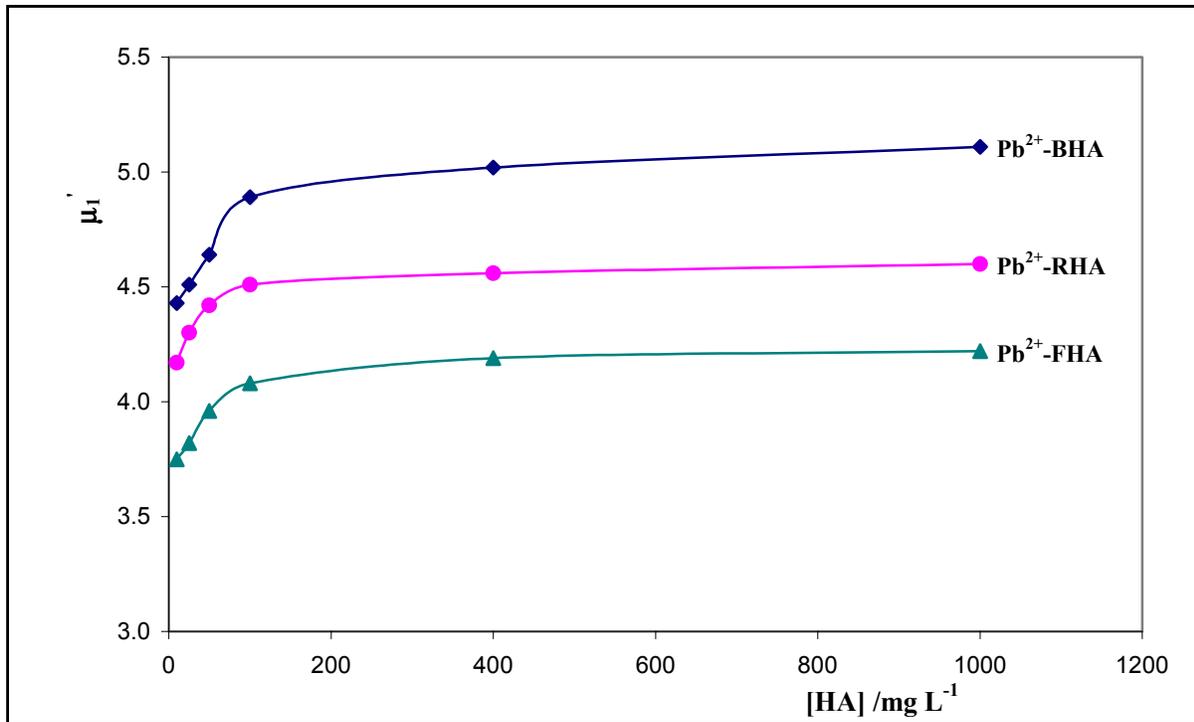


Fig.59. Variation de μ_1 en fonction de la concentration d'acide humique pour les systèmes Pb^{2+} -acides humiques; $pH\ 5.00$ et $I=0.10\ M$

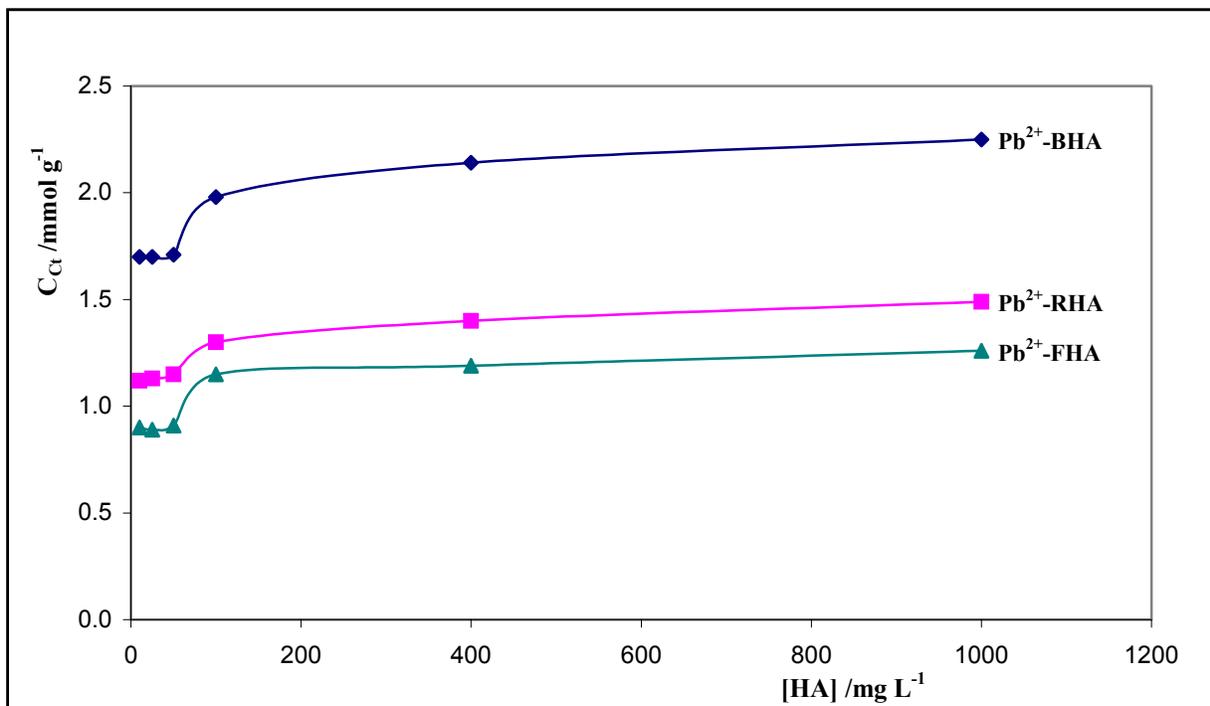


Fig.60. Variation de la capacité de complexation totale des trois types d'acides humiques vis-à-vis de Pb^{2+} en fonction de la concentration ; $pH\ 5.00$, $I=0.10\ M$

5.5.3.2. Systèmes Cu^{2+} -acides humiques

5.5.3.2.1. Vérification du modèle

Comme précédemment, le modèle qui exprime correctement les données expérimentales ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}, \sum[\text{CuL}_i]$) pour les systèmes Cu^{2+} -acides humiques a été choisi en considérant deux types de modèles (monomodal et bimodal). On a observé que le modèle de distribution gaussienne assumant deux classes de sites complexants Cu^{2+} pour l'acide humique s'ajuste parfaitement aux données expérimentales (fig.61b) par rapport à un modèle assumant la présence d'une seule classe de sites complexants (fig.61a).

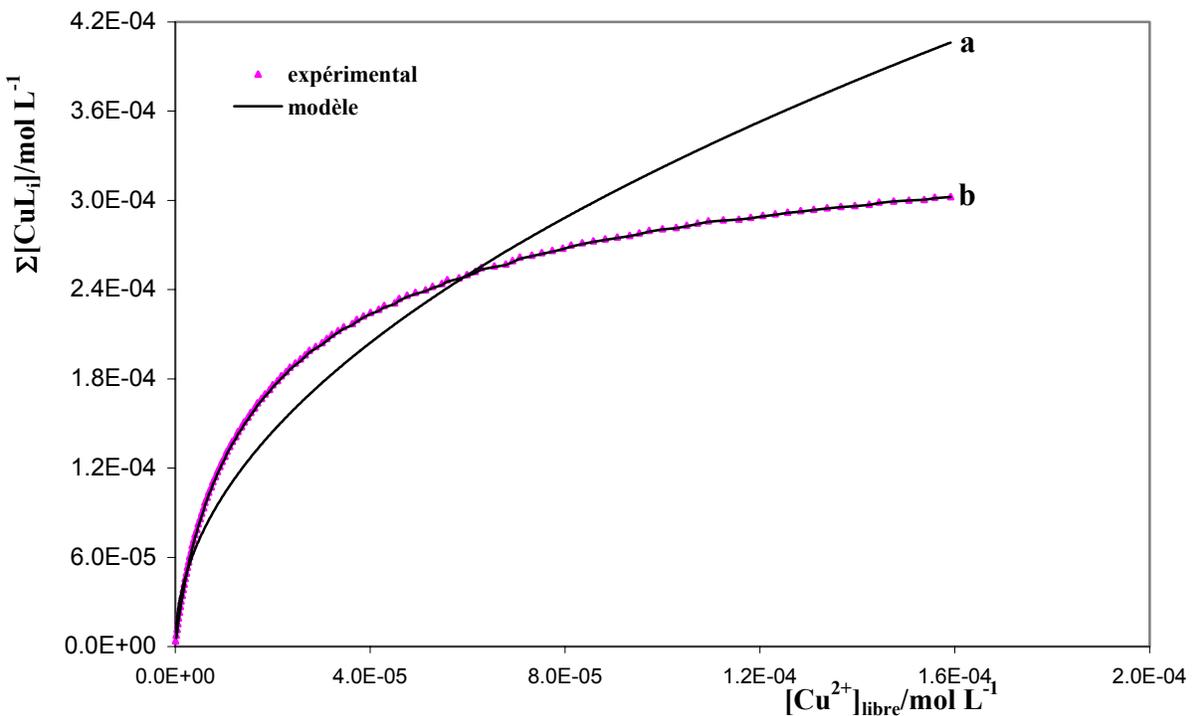


Fig.61. Comparaison d'une distribution gaussienne monomodale (a) et bimodale (b) des valeurs de $\log K_i$ pour le système Cu^{2+} -RHA à $I=0.10$ M et pH 5.00, $[\text{RHA}]=400$ mg L⁻¹. La ligne brisée correspond à la courbe expérimentale alors que les lignes continues sont générées par les modèles (a) et (b).

De ce fait, ce modèle a été appliqué à toutes les données de titrages potentiométriques des solutions d'acides humiques par Cu^{2+} à différentes valeurs de pH (4.00, 5.00 et 6.00) et à force ionique constante (0.01, 0.10 et 1.00M). Les figures 62, 63 et 64 montrent les courbes expérimentales ($\sum[\text{CuL}_i]$ vs $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}$), et celles générées par ce modèle respectivement pour les systèmes Cu^{2+} -BHA, Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA.

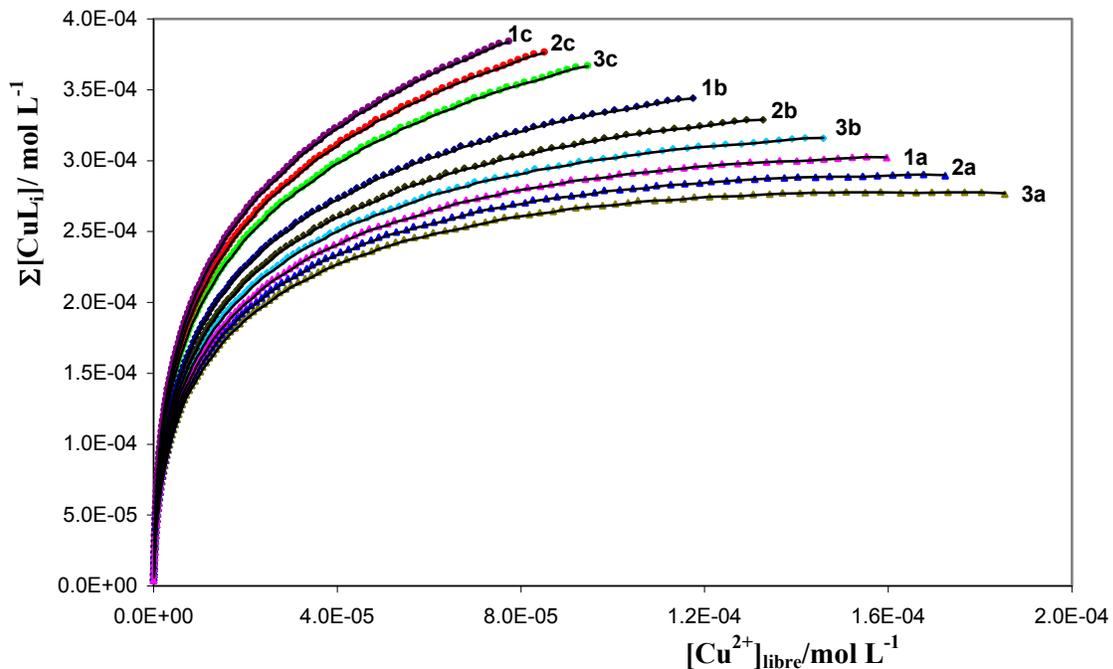


Fig. 62. Courbes de titrage d'acide humique BHA par Cu^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[\text{BHA}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), 5.00 (b) et 6.00 (c) et à $I = 0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00 M (3).

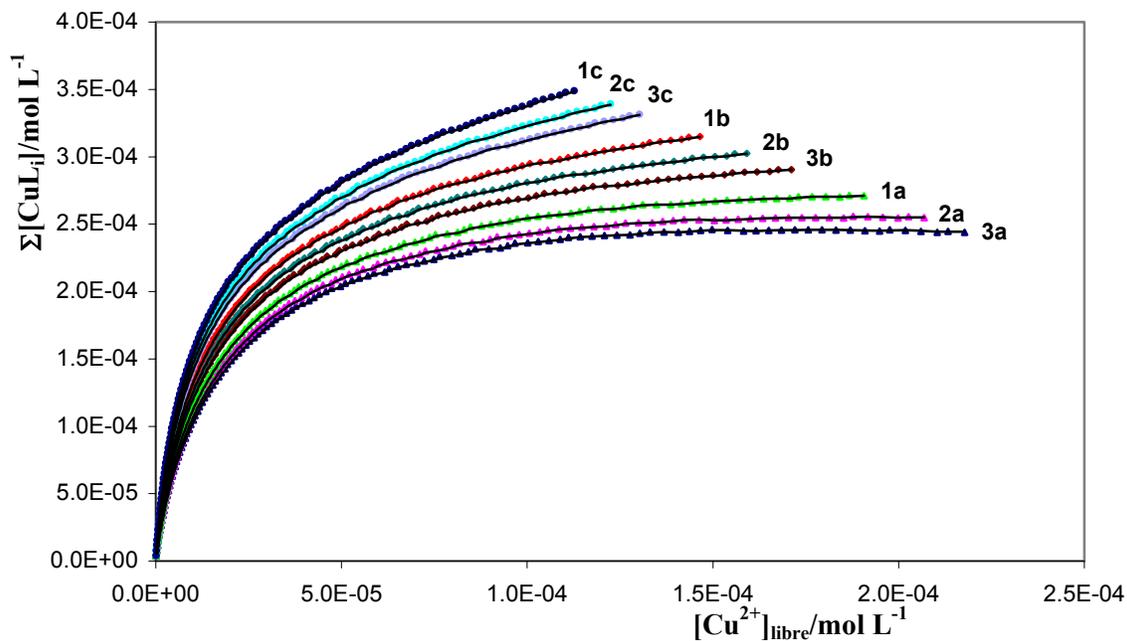


Fig. 63. Courbes de titrage d'acide humique RHA par Cu^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[\text{RHA}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), 5.00 (b) et 6.00 (c) et à $I = 0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00 M (3).

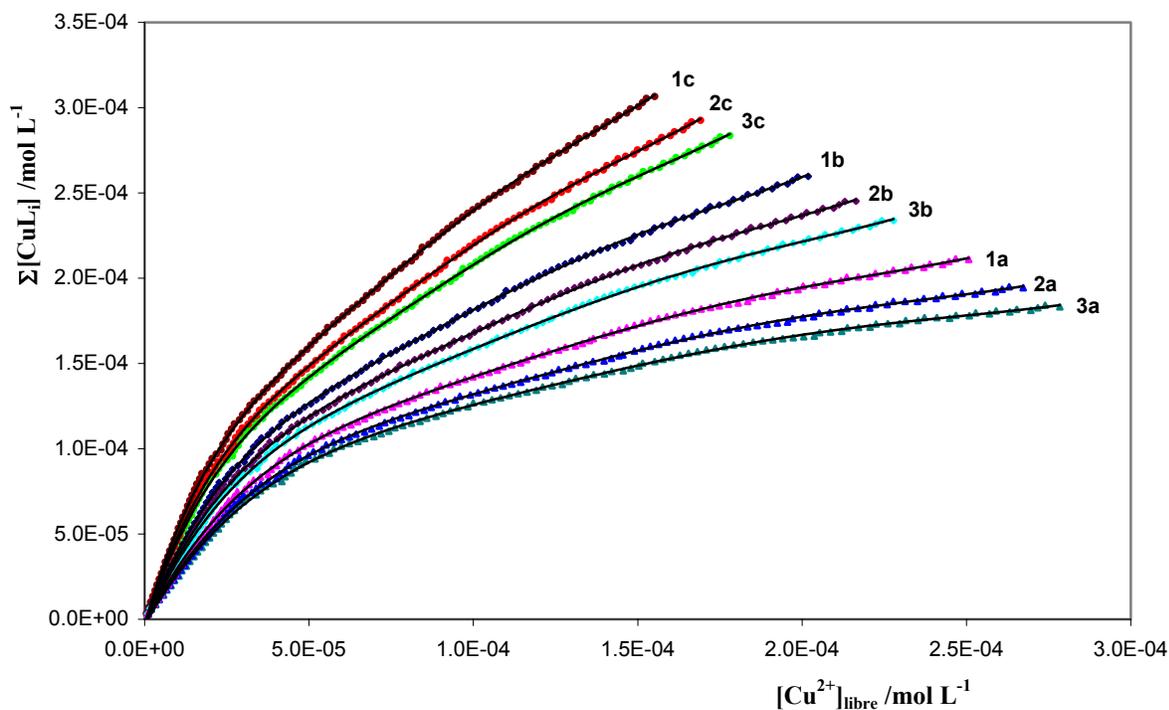


Fig.64. Courbes de titrage d'acide humique FHA par Cu^{2+} à différents pH et forces ioniques, $[\text{FHA}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes brisées correspondent aux courbes expérimentales alors que les lignes continues sont générées par le modèle à pH 4.00 (a), 5.00 (b) et 6.00 (c) et à $I = 0.01$ (1), 0.10 (2) et 1.00M (3).

Les figures 62, 63 et 64 montrent que la complexation des ions Cu^{2+} par l'acide humique dépend de la nature de l'acide humique mis en présence (BHA, RHA ou FHA) et qu'elle est fonction des variables expérimentales telles que le pH et la force ionique. A pH et à force ionique identique, la quantité d'ions Cu^{2+} complexés suit l'ordre : $\text{Cu}^{2+}\text{-BHA} > \text{Cu}^{2+}\text{-RHA} > \text{Cu}^{2+}\text{-FHA}$. Cet ordre est fonction de l'acidité de trois types d'acides humiques et ceci confirme que ce sont les groupes fonctionnels acides qui jouent le principal rôle dans la complexation. On constate que ces courbes présentent un plateau quand la concentration d'ions Cu^{2+} totale augmente, surtout à pH 4.00. Ce plateau peut indiquer une saturation des sites complexants des molécules d'acides humiques par Cu^{2+} .

5.5.3.2.2. Evaluation des paramètres de complexation

L'application du modèle de distribution gaussienne assumant deux classes de sites complexants pour les systèmes Cu^{2+} -acides humiques a permis une détermination des paramètres d'ajustement de ce modèle aux données expérimentales par le programme de régression non

linéaire NLSQ-pK. Les paramètres évalués sont $\mu_1', \mu_2', \sigma_1, \sigma_2, C_{C_1}, C_{C_2}$ et la somme pondérée des carrés des écarts résiduels entre les points expérimentaux et ceux prédits par le modèle (RSS). Les résultats obtenus pour l'ensemble des systèmes Cu^{2+} -BHA, Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA sont respectivement regroupés dans les tableaux 23, 24 et 25.

Tableau 23. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -BHA.

Paramètres		μ_1'	μ_2'	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_t} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mole L}^{-1}$)
pH	I (mol L ⁻¹)								
4	1.00	5.77	3.16	0.86	1.27	0.21	0.39	0.60	2.39
	0.10	5.96	3.40	0.88	1.24	0.22	0.43	0.65	3.01
	0.01	6.13	3.57	0.75	1.33	0.24	0.49	0.73	2.55
5	1.00	6.28	3.69	0.83	1.20	0.28	0.63	0.91	3.48
	0.10	6.50	3.81	0.84	1.27	0.34	0.69	1.03	2.92
	0.01	6.68	3.90	0.78	1.32	0.37	0.74	1.11	2.36
6	1.00	7.05	3.82	0.92	1.42	0.39	0.80	1.19	2.74
	0.10	7.18	3.96	0.87	1.26	0.42	0.84	1.26	3.11
	0.01	7.53	4.32	0.96	1.33	0.47	0.92	1.39	3.04

Tableau 24. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -RHA.

Paramètres		μ_1'	μ_2'	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_t} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mole L}^{-1}$)
pH	I (mol L ⁻¹)								
4	1.00	5.26	2.72	0.82	1.13	0.13	0.23	0.36	3.30
	0.10	5.44	2.95	0.87	1.20	0.14	0.27	0.41	2.96
	0.01	5.67	3.21	0.91	1.15	0.16	0.27	0.43	3.07
5	1.00	5.83	3.40	0.83	1.24	0.20	0.39	0.59	2.43
	0.10	6.03	3.51	0.92	1.10	0.22	0.43	0.65	4.01
	0.01	6.21	3.64	1.01	1.27	0.25	0.47	0.72	3.92
6	1.00	6.32	3.62	0.86	1.21	0.32	0.61	0.93	2.37
	0.10	6.58	3.87	0.93	1.33	0.34	0.66	1.00	3.11
	0.01	6.73	4.16	0.91	1.32	0.37	0.73	1.10	2.26

Tableau 25. Paramètres d'ajustement du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -FHA.

Paramètres		μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g ⁻¹)	C_{C_2} (mmol g ⁻¹)	C_{C_t} (mmol g ⁻¹)	RSS ($\mu\text{mole L}^{-1}$)
pH	I(mol L ⁻¹)								
4	1.00	4.33	2.42	0.76	1.12	0.06	0.13	0.19	5.32
	0.10	4.45	2.53	0.72	1.09	0.08	0.16	0.24	5.61
	0.01	4.64	2.79	0.99	1.18	0.11	0.20	0.31	4.99
5	1.00	5.14	3.02	0.84	1.19	0.15	0.29	0.44	5.03
	0.10	5.32	3.13	0.81	1.15	0.18	0.37	0.55	4.72
	0.01	5.41	3.22	0.78	1.22	0.22	0.43	0.65	4.69
6	1.00	5.57	3.25	0.86	1.17	0.27	0.52	0.79	4.82
	0.10	5.71	3.34	0.79	1.21	0.31	0.59	0.90	5.01
	0.01	5.83	3.47	0.85	1.16	0.34	0.65	0.99	4.92

Les paramètres de complexation obtenus pour les systèmes Cu^{2+} -BHA, Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA montrent que Cu^{2+} est complexé par deux classes de sites avec des constantes de stabilité conditionnelles μ_1 et μ_2 qui sont éloignées l'une de l'autre à pH et à force ionique identiques. Les valeurs obtenues de μ_1 et μ_2 varient respectivement de 5.77 à 7.53 et de 3.16 à 4.32 pour le système Cu^{2+} -BHA, de 5.26 à 6.76 et de 2.7 à 4.16 pour le système Cu^{2+} -RHA et enfin, de 4.33 à 5.83 et de 2.42 à 3.87 pour le système Cu^{2+} -FHA selon les conditions expérimentales (pH et force ionique). Pour tous les systèmes Cu^{2+} -acides humiques μ_1 et μ_2 augmentent avec le pH et diminuent avec la force ionique. L'ordre de stabilité des complexes formés est $\mu_{i(\text{Cu}^{2+}\text{-BHA})} > \mu_{i(\text{Cu}^{2+}\text{-RHA})} > \mu_{i(\text{Cu}^{2+}\text{-FHA})}$ et correspond également à celui de la teneur en acidité totale et en groupements carboxyliques des trois acides humiques étudiés (BHA, RHA et FHA). Pour les trois systèmes, on constate que la première classe de sites complexants forme avec le Cu^{2+} les complexes plus stables que la seconde classe ($\mu_1 > \mu_2$). Ce fait permet de relier respectivement μ_1 et μ_2 aux sites complexants d'acides humiques à pouvoir fort et faible.

Les capacités de complexation correspondant aux trois systèmes ont également été évaluées. Les valeurs obtenues montrent qu'elles varient d'un système à un autre et pour un même système, elles augmentent fortement avec le pH et diminuent avec la force ionique. Les courbes des figures 62, 63 et 64 montrent que la quantité d'ions Cu^{2+} complexés augmente avec

le pH et diminue avec la force ionique. En effet, les valeurs des capacités de complexation totales C_{C_1} déterminées varient de 0.60 à 1.39 mmol g⁻¹, de 0.36 à 1.10 mmol g⁻¹ et de 0.19 à 0.99 mmol g⁻¹ respectivement pour les systèmes Cu²⁺-BHA, Cu²⁺-RHA et Cu²⁺-FHA en passant de pH 4_(I=1.00M) à pH 6_(I=0.01M). Contrairement aux systèmes Pb²⁺-acides humiques, on remarque que les valeurs de C_{C_2} sont plus ou moins le double des valeurs de C_{C_1} , ce qui témoigne que ce sont surtout les sites complexants de la seconde classe qui jouent le rôle le plus important dans la complexation de Cu²⁺. Les valeurs des paramètres σ_1 et σ_2 déterminées montrent que dans tous les cas, $\sigma_1 < \sigma_2$ et ceci prouve que les valeurs des constantes de stabilité conditionnelles correspondant aux sites de classe 2 sont largement plus dispersées que celles des constantes de stabilité des sites de classe 1.

5.5.3.2.3. Courbes de distribution

Les courbes de distribution des sites complexants pour les systèmes Cu²⁺-acides humiques ont été calculées suivant l'expression (5.18) en utilisant les paramètres évalués (tableaux 23, 24 et 25) à force ionique I=0.10 M et à pH 4.00, 5.00 et 6.00. Les figures 65, 66 et 67 montrent les courbes de distribution respectivement correspondant aux systèmes Cu²⁺-BHA, Cu²⁺-RHA et Cu²⁺-FHA

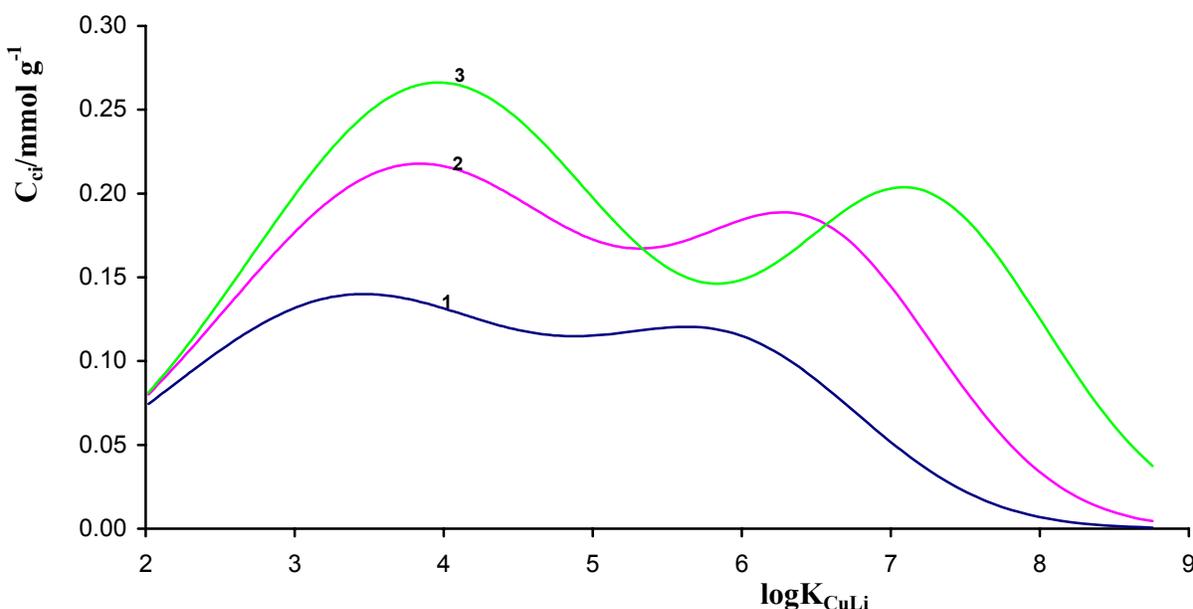


Fig.65. Courbes de distribution de sites complexants Cu²⁺ versus $\log K_{CuLi}$ à I=0.10 M et pH 4.00 (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Cu²⁺-BHA .

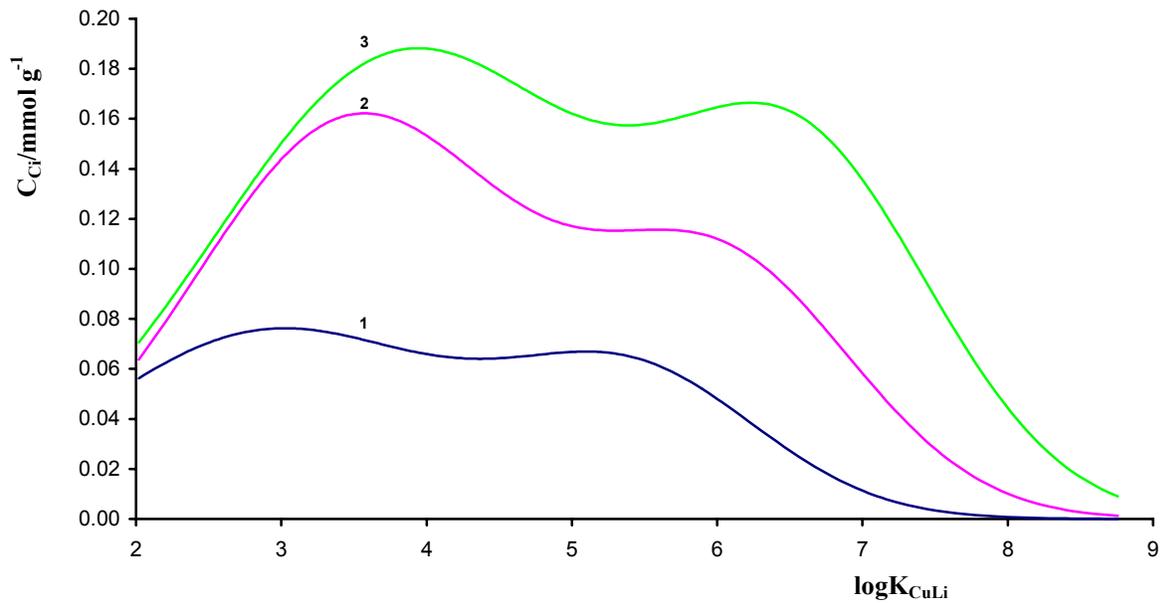


Fig.66. Courbes de distribution de sites complexants Cu^{2+} versus $\log K_{CuLi}$ à $I=0.10 M$ et $pH 4.00$ (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Cu^{2+} -RHA .

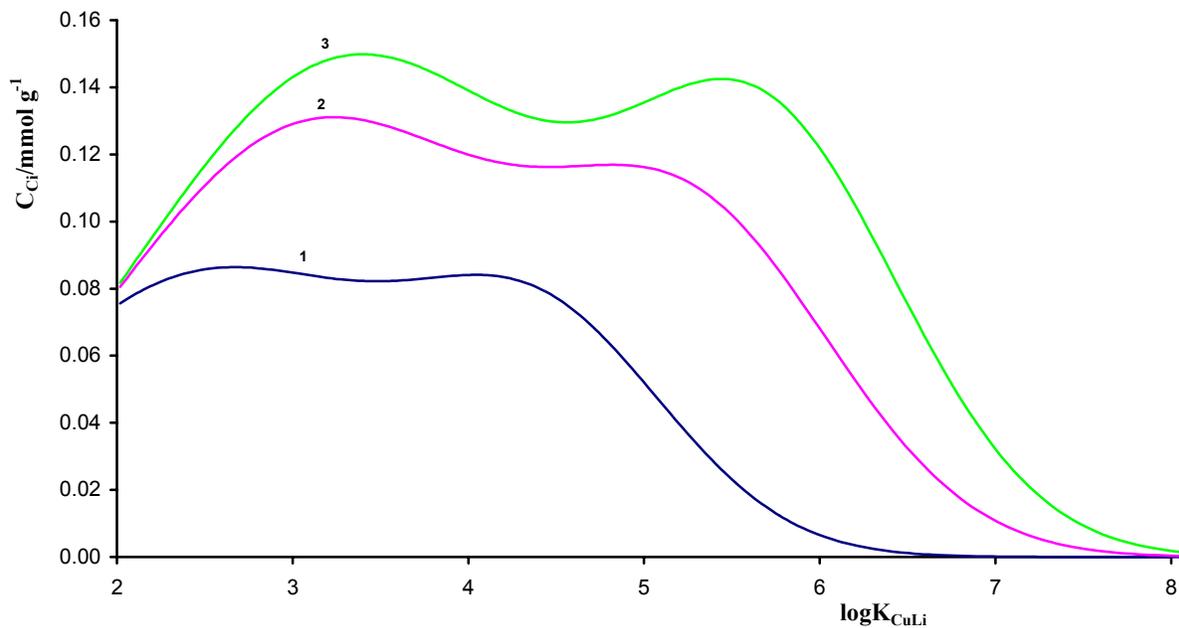


Fig.67. Courbes de distribution de sites complexants Cu^{2+} versus $\log K_{CuLi}$ à $I=0.10 M$ et $pH 4.00$ (1), 5.00 (2) et 6.00 (3) pour le système Cu^{2+} -FHA

Les courbes de distribution obtenues présentent deux pics, comme le préconise la distribution bimodale. Ces courbes montrent que la complexation d'ions Cu^{2+} par l'acide humique s'effectue sur deux classes de sites complexants avec des constantes conditionnelles de stabilité totalement différentes. Cependant, les pics correspondant à μ_1' et μ_2' ne sont pas très nets à pH 4.00. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des capacités de complexation obtenues à pH 4.00 sont très petites. On constate que pour les trois systèmes étudiés, les valeurs moyennes des constantes de stabilité conditionnelles (μ_1' et μ_2') augmentent de pH 4.00 à 6.00 de même que les valeurs de C_{c_i} , témoignant ainsi l'augmentation de la capacité complexante des trois acides vis-à-vis de Cu^{2+} au fur et à mesure que le pH augmente. Ces résultats montrent que d'une manière générale, les complexes Cu^{2+} -humates pour les systèmes Cu^{2+} -BHA sont plus stables que ceux des systèmes Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA et cette stabilité augmente avec le pH.

5.5.3.2.4. Influence de la concentration d'acide humique

L'effet de la concentration d'acide humique sur les paramètres de complexation des ions Cu^{2+} avec les trois types d'acides humiques a également été examiné à pH 5.00 et à force ionique constante de 0.10M. La concentration de chaque acide a été variée de 10 à 1000 mg L⁻¹ et pour chaque concentration d'acide humique, la concentration des ions Cu^{2+} libres a été calculée à chaque point de titrage à partir des valeurs de la pente et de E^0 déterminées pendant l'étalonnage de l'électrode de Cu^{2+} . Les figures 68, 69 et 70 montrent les courbes ($\sum[\text{CuL}_i]$ vs $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}$) expérimentales et celles générées par le modèle de distribution gaussienne, obtenues respectivement pour les systèmes Cu^{2+} -BHA, Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA.

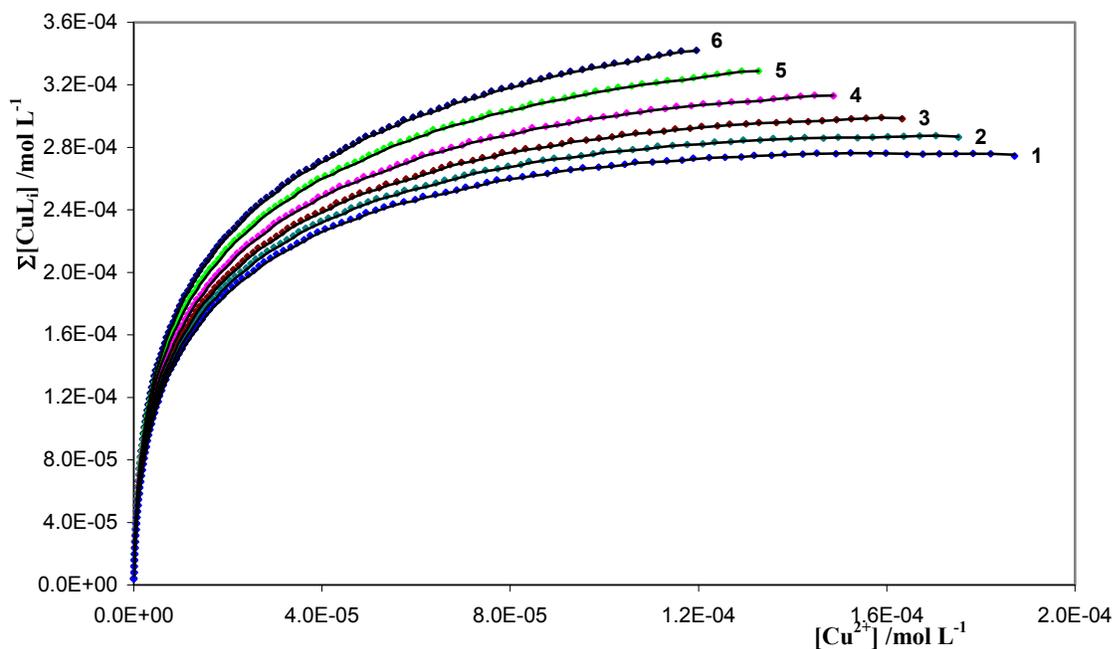


Fig.68 : Courbes de titrage de BHA par Cu^{2+} à pH 5.00 et $I=0.10 \text{ M}$ à différentes concentrations de BHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et 1000 mg L^{-1} (6),

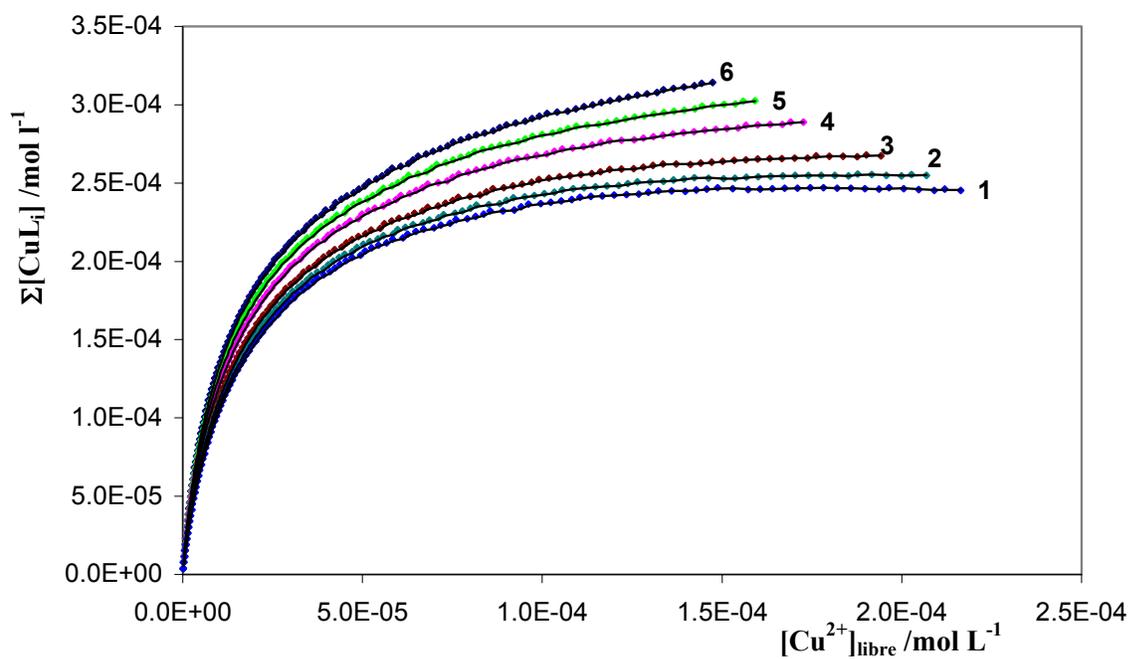


Fig.69. Courbes de titrage de RHA par Cu^{2+} à pH 5.00 et $I=0.10 \text{ M}$ à différentes concentrations de RHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et 1000 mg L^{-1} (6),

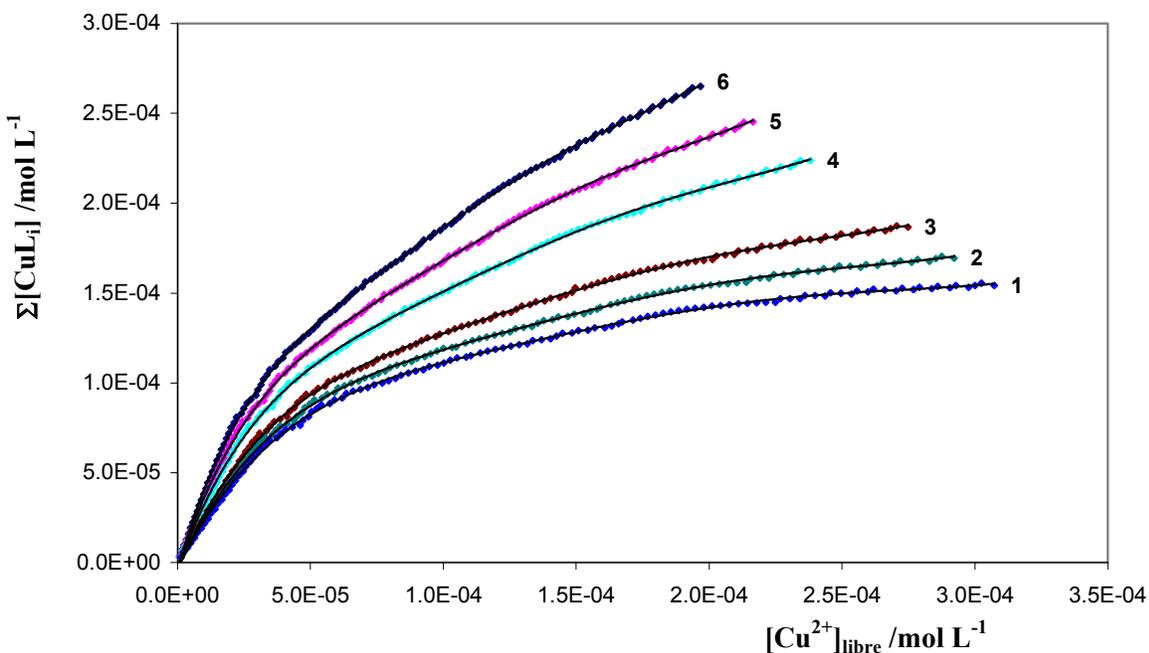


Fig.70. Courbes de titrage de FHA par Cu^{2+} à pH 5.00 et $I=0.10 \text{ M}$ à différentes concentrations de FHA : 10 (1), 25 (2), 50 (3), 100 (4), 400 (5) et 1000 mg L^{-1} (6),

Ces courbes montrent qu'à pH 5.00 et $I=0.1\text{M}$, pour les trois systèmes étudiés (Cu^{2+} -BHA, Cu^{2+} -RHA et Cu^{2+} -FHA), la quantité des ions Cu^{2+} complexés augmentent avec la concentration d'acide humique. Les différents paramètres d'ajustement du modèle ont été également évalués par le programme de régression non linéaire pour chaque concentration d'acide humique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 26, 27 et 28.

Tableau 26. Paramètres du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -BHA à différentes concentrations de BHA.

Paramètres [BHA] (mg L^{-1})	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g^{-1})	C_{C_2} (mmol g^{-1})	C_{C_i} (mmol g^{-1})	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
10	5.59	2.98	0.80	1.27	0.28	0.54	0.82	3.22
25	5.71	3.09	0.79	1.14	0.27	0.55	0.82	3.14
50	5.83	3.22	0.83	1.23	0.27	0.56	0.83	3.20
100	6.41	3.75	0.94	1.30	0.31	0.63	0.94	2.86
400	6.50	3.81	0.84	1.27	0.34	0.69	1.03	2.92
1000	6.57	3.84	0.77	1.32	0.36	0.75	1.11	3.36

Tableau 27. Paramètres du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -RHA à différentes concentrations de RHA.

Paramètres [RHA] (mg L^{-1})	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g^{-1})	C_{C_2} (mmol g^{-1})	C_{C_i} (mmol g^{-1})	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
10	5.41	3.06	0.79	1.25	0.19	0.37	0.56	4.10
25	5.53	3.13	0.81	1.19	0.19	0.38	0.57	3.26
50	5.65	3.22	0.86	1.33	0.18	0.37	0.55	3.77
100	5.94	3.45	0.95	1.27	0.21	0.39	0.60	4.18
400	6.03	3.51	0.92	1.10	0.22	0.43	0.65	4.01
1000	6.10	3.55	0.98	1.22	0.25	0.49	0.74	3.89

Tableau 28. Paramètres du modèle évalués pour le système Cu^{2+} -FHA à différentes concentrations de FHA.

Paramètres [FHA] (mg L^{-1})	μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	C_{C_1} (mmol g^{-1})	C_{C_2} (mmol g^{-1})	C_{C_i} (mmol g^{-1})	RSS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
10	4.74	2.87	0.73	1.19	0.14	0.31	0.45	5.52
25	4.85	2.93	0.81	1.24	0.16	0.30	0.46	5.43
50	4.99	3.01	0.92	1.28	0.15	0.30	0.45	5.67
100	5.26	3.08	0.77	1.30	0.16	0.33	0.49	4.88
400	5.32	3.13	0.81	1.15	0.18	0.37	0.55	4.72
1000	5.36	3.18	0.84	1.32	0.21	0.39	0.60	4.46

Les valeurs des constantes de stabilité conditionnelles déterminées pour les sites complexants de classe 1 et 2 augmentent avec la concentration. Cependant, on observe qu'au delà de 100 mg L^{-1} , cette variation est très faible (fig.71). Ce résultat peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites complexants due à une augmentation du nombre de molécules

d'acides humiques dans la solution et à la conformation moléculaire en solutions relativement plus concentrées.

Bien qu'à notre connaissance la variation des constantes de stabilité de tels systèmes avec la concentration d'agents complexants n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée, celle qui est observée dans ce travail est consistante avec l'altération des molécules d'acides humiques dans le processus de complexation à la suite des variations des rapports $[HA]/[M^{2+}]$, susceptibles de changer l'état d'aggrégation des macromolécules [41].

Comme les molécules d'acides humiques possèdent différents groupes fonctionnels, qui sont des véritables sites complexants et qui réagissent différemment avec des ions métalliques en formant des complexes de stabilité différente, des valeurs des constantes de stabilité apparentes déterminées, doivent être considérées comme des valeurs moyennes des constantes de stabilité microscopiques d'interaction entre Cu^{2+} et les différents sites complexants de molécules d'acides humiques. Ainsi, leurs valeurs dépendront certainement de la nature de ces groupes et des autres facteurs tels que l'encombrement stérique, la concentration d'acide humique, etc.

De plus, comme il a été observé par Buffle et al [42], Hering et Morel [43] et par Leppard et al [44], l'association des ligands naturels de nature humique avec les ions métalliques, est principalement attribuée à la formation des complexes 1:1 et 1:2 métal/ligand dans une solution de concentration en ligands variant de 1 à 100 $mg L^{-1}$. Pour des concentrations supérieures à 100 $mg L^{-1}$, il a été observé une formation des complexes ML_n , avec $n \geq 2$. Ceci pourrait indiquer que la formation des complexes de type ML_n est probablement en rapport avec l'aggrégation moléculaire, à concentration élevée d'acides humiques [45].

Les observations formulées par ces auteurs semblent être confirmées dans ce travail par les valeurs des capacités de complexation totales évaluées dans la gamme des concentrations de 10 à 1000 $mg L^{-1}$. En effet, comme le montrent les fig.59 et 72 respectivement pour les systèmes Pb^{2+} - et Cu^{2+} -acides humiques, pour des concentrations inférieures à 100 $mg L^{-1}$, les valeurs de C_c sont approximativement constantes et augmentent moins sensiblement à $[HA] > 100 mg L^{-1}$, soit la concentration d'acide humique à laquelle l'aggrégation commence à être significative [4].

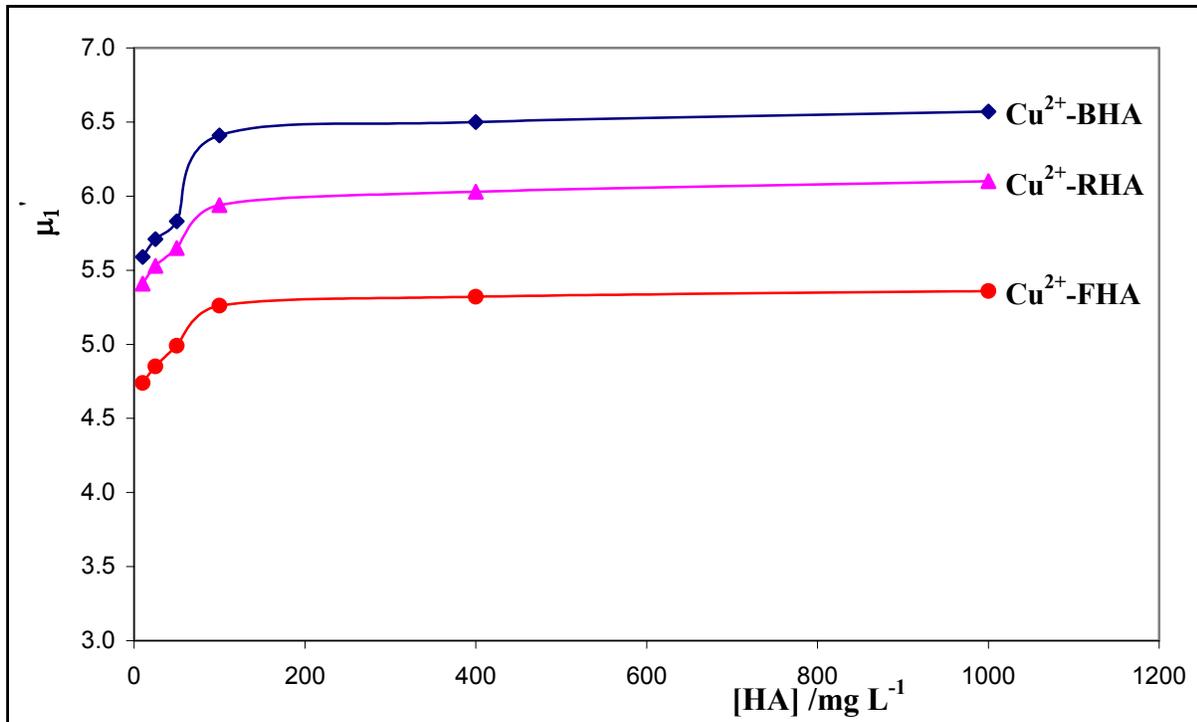


Fig.71. Variation des valeurs de μ_1 en fonction de la concentration d'acides humiques pour les systèmes Cu-HA à pH 5.00 et $I=0.10$ M.

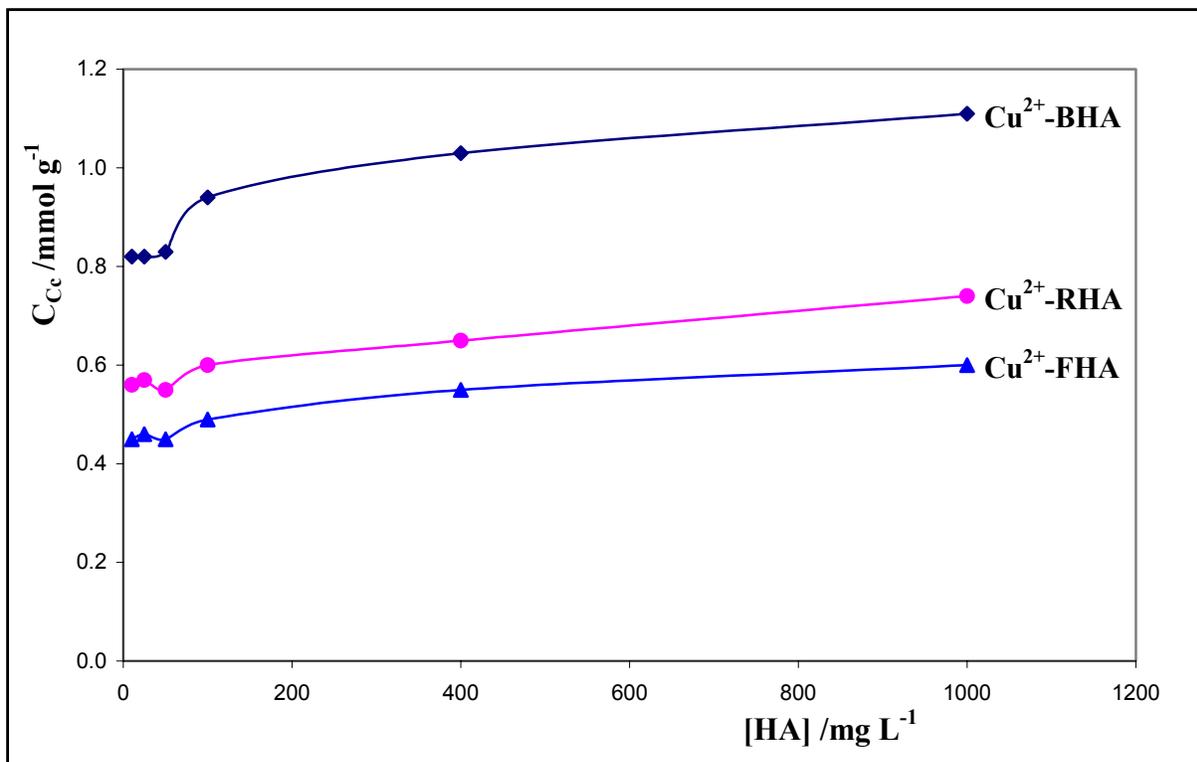


Fig.72. Variation de la capacité de complexation des acides humiques vis-à-vis de Cu²⁺ à pH 5.00 et $I=0.10$ M

5.5.3.3. Comparaison des systèmes Pb^{2+} - et Cu^{2+} -acides humiques

Les résultats obtenus dans cette partie du travail montrent clairement que les deux ions Cu^{2+} et Pb^{2+} réagissent avec des acides humiques par un mécanisme différent. Les courbes de Scatchard des systèmes Cu^{2+} -acides humiques (fig.47) sont beaucoup plus curvilinéaires que celles des systèmes Pb^{2+} -acides humiques (fig.46), et ceci s'observe également dans la similarité des valeurs moyennes des constantes de stabilité (μ'_1 et μ'_2) déterminées pour les systèmes Pb^{2+} -acides humiques alors que pour les systèmes Cu^{2+} -acides humiques, ces deux constantes montrent des valeurs très différentes.

Comme les courbes de Scatchard ont été à l'origine développées pour estimer des constantes de formation des systèmes avec une stoechiométrie 1:1, d'une part, Pb^{2+} pourrait être principalement complexé par l'acide humique suivant un arrangement 1:1 n'ayant que très peu de différences dans l'énergie de complexation [46]. D'autre part, Cu^{2+} aurait tendance à réagir avec l'acide humique suivant un arrangement 1:1 et 1:2 où ce dernier arrangement serait probablement prédominant [47].

Ces hypothèses semblent être confortées dans ce travail, en se basant sur les résultats de titrage acide-base des trois acides humiques obtenus à $I=0.01, 0.10$ et 1.00 M. En effet, il est possible d'estimer la concentration des groupes acides carboxyliques dissociés respectivement à pH 4.00, 5.00 et 6.00 et à force ionique $I=0.01, 0.10$ et 1.00 M à partir des courbes α_A versus pH (voir section 4.5). Les résultats obtenus pour les trois acides sont regroupés dans le tableau 29.

Tableau.29. Concentration* des groupes carboxylates évaluée à partir des courbes α_A versus pH pour les trois types d'acides humiques à différentes force ioniques.

[COO ⁻] _{HA}		[COO ⁻] _{BHA} (mmol g ⁻¹)	[COO ⁻] _{RHA} (mmol g ⁻¹)	[COO ⁻] _{FHA} (mmol g ⁻¹)
PH	I (mol L ⁻¹)			
4	1.00	1.547 ± 0.054	0.796 ± 0.040	0.889 ± 0.026
	0.10	1.407 ± 0.061	0.731 ± 0.029	0.804 ± 0.048
	0.01	1.322 ± 0.037	0.675 ± 0.036	0.734 ± 0.034
5	1.00	2.476 ± 0.044	1.588 ± 0.052	1.394 ± 0.028
	0.10	2.251 ± 0.056	1.455 ± 0.045	1.247 ± 0.047
	0.01	2.021 ± 0.032	1.379 ± 0.033	1.136 ± 0.051
6	1.00	3.081 ± 0.029	2.412 ± 0.070	1.631 ± 0.030
	0.10	2.799 ± 0.035	2.215 ± 0.041	1.487 ± 0.043
	0.01	2.584 ± 0.048	2.038 ± 0.057	1.354 ± 0.029

En se référant aux courbes $\sum[\text{PbL}_i]$ vs $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{libre}}$ et $\sum[\text{CuL}_i]$ vs $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}$ qui correspondent à l'ensemble des systèmes étudiés sous les mêmes conditions, on observe que la quantité des ions Pb^{2+} complexés est plus importante que celle de Cu^{2+} . Aussi, les valeurs de la capacité de complexation totale C_{ct} déterminées confirment-elles ces observations. Sous les mêmes conditions expérimentales, les valeurs de C_{ci} déterminées pour les systèmes Pb^{2+} -acides humiques, sont environ le double de celles obtenues pour les systèmes Cu^{2+} -acides humiques. A titre d'exemple, pour le système Pb^{2+} -BHA ($C_{\text{BHA}}=400 \text{ mg L}^{-1}$), à pH 5.00 et $I=0.10 \text{ M}$, la capacité de complexation totale C_{ci} déterminée est 2.14 mmol g^{-1} (avec une contribution des sites complexants C_{ci} de 1.55 mmol g^{-1}) alors que pour le système Cu^{2+} -BHA sous les mêmes conditions expérimentales, la valeur obtenue de C_{ci} est 1.03 mmol g^{-1} (avec une contribution de C_{ci} de 0.34 mmol g^{-1}).

* Les résultats du tableau 29 correspondent aux valeurs moyennes de trois titrages

En outre, sur base des résultats de titrage acide-base obtenus à force ionique de 0.1M et à une concentration d'acide humique BHA de 400 mg L⁻¹ (tableau 29), on a estimé qu'à pH 5.00, il y a 2.251±0.056 mmol g⁻¹ de sites carboxylates libres. De ces résultats, on peut avancer une hypothèse que si chaque ion Pb²⁺ est principalement complexé par un site carboxylate (stoechiométrie 1:1), 2.14 mmol g⁻¹ de Pb²⁺ occuperont environ 95% de sites dissociés à pH=5. La probabilité de formation des complexes Pb²⁺-BHA de stoechiométrie 1:2 serait faible, car plus de 95% de sites dissociés à pH 5.00 sont déjà occupés, cette formation impliquerait nécessairement d'autres groupes possédant des atomes donneurs d'électrons tels que des groupes azotés ou à structure carbonyle ou phénolique.

Par contre, pour le système Cu²⁺-BHA, en supposant une formation des complexes de types 1:1, 1.03 mmol g⁻¹ de Cu²⁺ occuperont seulement 45.76% de sites dissociés et considérant une formation de complexes bidentates (1:2), 1.03 mmol de Cu²⁺ occuperont environ 91.50% du nombre total de sites carboxylates dissociés. Se rappelant qu'à pH 5 et I=0.10 M, C_c contribue à moins de 50% de la capacité de complexation totale, on peut s'attendre à ce que l'ion Cu²⁺ soit plus disposé à former les complexes de type 1:2 avec l'acide humique que l'ion Pb²⁺ avec une participation importante des sites complexants de classe 2. Ces résultats observés à différentes valeurs de pH (4.00, 5.00 et 6.00) et à forces ioniques 0.01, 0.10 et 1.00M, montrent que les systèmes Pb²⁺-HA donneront lieu à une formation des complexes essentiellement de type 1:1 et moins stables alors que les systèmes Cu²⁺-HA donneront probablement un mélange des complexes de type 1:1 et 1:2 plus stables.

5.6. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce chapitre fournissent des informations importantes sur la nature des processus de complexation des systèmes métal-macromolécules étudiés potentiométriquement.

On a observé un comportement homogène des systèmes Cu²⁺ - et Pb²⁺-acide polyacrylique (courbes de Scatchard linéaires) et un comportement hétérogène des systèmes Cu²⁺ - et Pb²⁺-acides humiques (courbes de Scatchard curvilinéaires). L'adoption et l'application du modèle de distribution gaussienne aux données expérimentales de titrage des solutions d'acides humiques

par les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} , ont permis d'évaluer les paramètres de complexation correspondant en utilisant le programme de régression non linéaire NLSQ-pK.

Il ressort des résultats obtenus que Cu^{2+} et Pb^{2+} se comportent de manière différente vis-à-vis des acides humiques étudiés. Les paramètres de complexation de Cu^{2+} et Pb^{2+} avec les acides humiques sont fonction des groupes acides présents sur les molécules d'acide humiques, de la nature de chaque acide et de l'ensemble des variables expérimentales. Les valeurs moyennes des constantes de stabilité obtenues pour ces systèmes montrent que les complexes Cu^{2+} -humates sont plus stables que les complexes Pb^{2+} -humates. Par contre, la capacité de complexation totale montre que les ions Pb^{2+} sont de loin plus complexés que les ions Cu^{2+} par les acides humiques.

L'influence des variables expérimentales (pH, concentration d'acide humique et force ionique) est évidente : pour tous les systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques étudiés, la capacité de complexation et la stabilité des complexes formés augmentent avec le pH. Ces deux paramètres augmentent également avec la concentration d'acide humique mais différemment suite au phénomène d'agrégation macromoléculaire. La capacité de complexation augmente avec la force ionique mais par contre, la stabilité des complexes M^{2+} -humates diminue, probablement par effet de compétition.

La distribution gaussienne bimodale semble être appropriée pour modéliser les systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques et en évaluer les paramètres de complexation sous différentes conditions expérimentales (force ionique, pH et concentration d'acide humique).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Tessier, D. Turner, Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems, IUPAC Environmental, Analytical and Physical Chemistry Series, Wiley, Chichester 1995.
- [2] G. E. Batley, Trace Element Speciation : Analytical Methods and Problems, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- [3] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York 1996.
- [4] J. Buffle, Complexation Reactions in Aquatic Systems : An Analytical Approach, Ellis Horwood, Chichester 1988.
- [5] B. Manunga, S. Deiana, V. Maddau, C. Gessa, R. Seeber, Soil Sci. Soc. Am. J. 59 (1995) 1570.
- [6] K.A. Bolton, S. Sjöberg, L. J. Evans, Soil Sci. Soc. Am. J. 60 (1996) 1064.
- [7] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, J.C. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, J. Col. Interfac. Sci., 175 (1995) 448.
- [8] M.F. Benedetti, C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, J.C. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, Environ. Sci. Technol., 51 (1995) 446.
- [9] D. Dzombak, W. Fish, F.L.L. Morel, Environ. Sci. Technol., 20 (1986) 669.
- [10] I. Pizeta, D. Omanovic, M. Branica, Anal. Chim. Acta 401 (1999) 163.
- [11] A. W.P. Vermeer, Interactions between humic acid and hematite and their effects on metal ion speciation, Ph. D. Thesis, Agricultural University Wageningen, The Netherlands 1996.
- [12] R. Serra, F. Mas, J.M. Diaz-Cruz, A. Cristina and M. Esteban, Electroanalysis, 12 (2000) 60.
- [13] J.L. Garcés, F. Mas, J. Galceran, J. Salvador, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94 (1998) 2783.
- [14] R.F.M.J. Cleven, P.M. Wolfs, H.P. van Leeuwen, in Metal Speciation, Separation and Recovery (Eds : W.Peterson, R. Passino), Lewis Publishers, Chelsea 1987.
- [15] H.K.J. Powell, E. Fenton, Anal. Chim. Acta, 334 (1996) 27.
- [16] M. Ricart, I. Vllaescusa, F. de la Torre, React. Funct. Polym. 28(2) (1996) 159.
- [17] M. Fukushima, S. Tanaka, K. Nakayasu, K. Sasaki, K. Tatsumi, Anal. Sci., 15 (1999) 185.
- [18] E.M. Perdue, Acid functional groups of humic substances. In : Humic Substances in Soil, Sediment, and Water : Geochemistry, Isolation and Characterization, (G.R. Aiken, D.M. MacKnight, R.L. Wershaw and P. Macarthy, eds.), John Wiley & Sons, 1985.

- [19] S.M. Serkiz, J.D. Allisson, E.M. Perdue, H.E. Allen, and D.S. Brown, *Water Research*, 30 (1996) 1930.
- [20] E. Tipping, *Comp. & Geosciences*, 20 (1994) 973.
- [21] M.F. Benedetti, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996)1805.
- [22] E.M. Perdue, C.R. Lytle, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 654.
- [23] E.M. Perdue, J.H. Reuter and R.S. Parrish, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984) 1257.
- [24] R.S. Parish and E.M. Perdue, *Mathematical Geology*, 21 (1989) 199.
- [25] G.H. Jeffery, J. Basset, J. Mendhan and R.C. Denney, *Vogel's text book of quantitative chemical analysis*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [26] C. Morlay, M. Cromer, Y. Mougnot and O. Vittori, *Talanta*, 45 (1998) 1177
- [27] C. Morlay, M. Cromer, Y. Mougnot, O. Vittori and M. Chatelut, *Can. J. Chem.*, 78 (2000) 1637.
- [28] S. Sahu and D.K. Banerjee, *Int. J. Environ. & Anal. Chem.* 42 (1990) 35.
- [29] W.T. Bresnahan, C.L. Grant and J.H. Weber, *Anal. Chem.* 50 (1978)1675.
- [30] R.A. Saar and J.H. Weber, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 44 (1980) 1381.
- [31] F.J. Stevenson and Y. Chen, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 (1991) 1586.
- [32] J.R. Tuschall and P.L. Brezonik, *Anal. Chim. Acta*, 149 (1983) 47.
- [33] F.J. Stevenson, A. Fitch and M.S. Brar, *Soil Sci.*, 155 (1993) 77.
- [34] A. Gilberto, J.C. Masini, *J. Braz. Chem. Soc.*, 12 (2001) 109.
- [35] D.S. Gamble, A.W. Underdown, C.H. Langford, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1901.
- [36] D.R. Turner, M.S. Varney, M. Whitfield, R.F.C. Mantoura and J.P. Riley, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 (1988) 289.
- [37] K. Ghosh and M. Schnitzer, *Soil Sci.*, 129 (1980) 266.
- [38] C. Liu and P.M. Huang, in : *Understanding Humic substances* (eds : E.A. Ghabbour and G. Davies), The Royal Society of Chemisrty, 1999.
- [39] R.M. Town and H.K.J. Powell, *Anal. Chim. Acta*, 279 (1993) 221.
- [40] A.I. Herrero, E. Barrado, F. Rey and A.A.S.C. Machado, *Analisis*, 28 (2000) 127.
- [41] J. Buffle, *Anal. Chim. Acta*, 118 (1980) 29.
- [42] A. Fitch, F.J. Stevenson and Y. Chen, *Org. Geochem.*, 9 (1986) 109.
- [43] H.G. Hering and F.M.M. Morel, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1234.
- [44] G.G. Leppard, J. Buffle and R. Baudat, *Wat. Res.*, 20 (1986) 185.

- [45] M. Petrovic, M. Kastelan-Macan and A.J.M. Horvat, *Wat., Air, and Soil Pollution*, 111 (1999) 41.
- [46] E.M. Logan, I.D. Pulford, G.T. Cook and B. Mackenzie, *Eur. J. Soil Sci.*, 48 (1997) 685.
- [47] R. Ivica, *Anal. Chim. Acta*, 313 (1995) 139
- [48] A.W.P. Vermeer, K.M. Jenny, H. W. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 3892.
- [49] C. Ravat, J. Dumoceau and F. Monteil-Rivera, *Wat. Res.*, 4 (2000) 1327.
- [50] M. Mota, A. Rato, Brazia, and L.S. Gonçalves, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 1970.
- [51] W. Susetyo, J.C. Dobbs and L.A. Carreira, *Anal. Chem.*, 62 (1990)1215.
- [52] M. Teresa, S.D. Vasncelos and A.R.G. Carlos, *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 631.
- [53] M.R. Town, M. Filella, *J. Electroanal. Chem.*, 488 (2000) 1.
- [54] M. Mota, L.S. Gonçalves and J.P. Pinheiro, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 525.
- [55] M. Ricart, I. Villaescusa, F. de la Torre, *React. and Funct. Polym.*, 28 (1996) 159.
- [56] F. Twagiramungu, *cette thèse, chapitre 4.*
- [57] G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51 (1949) 660.

CHAPITRE VI

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif principal de ce travail était une évaluation des propriétés acide-base et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par la méthode potentiométrique.

Comme cette étude a été réalisée en milieu nitrate aqueux (utilisation de NaNO_3 comme électrolyte indifférent), les différents paramètres caractéristiques de l'électrode de pH combinée et du milieu, ont d'abord été déterminés. Parmi ces paramètres, le produit ionique de l'eau (K_w), qui est indispensable pour l'estimation des propriétés acide-base des acides humiques.

En deuxième lieu, utilisant la procédure d'extraction et de purification d'acides humiques des sols recommandée par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS), deux acides humiques ont été isolés. L'un extrait d'échantillon de sols forestiers de la Province d'Anvers (BHA) et l'autre d'échantillon de sols de la région tourbière du Rwanda (RHA).

Un autre échantillon d'acide humique commercial Fluka (FHA) a également été purifié pour réduire son taux de cendres. Les trois échantillons d'acides humiques ont fait l'objet d'une caractérisation analytique pour une mise en évidence et une estimation de leurs principaux groupes fonctionnels. Cette caractérisation consistait en une analyse élémentaire (C, H, N et O), détermination du taux de cendres, de l'acidité totale et de la teneur en groupes carboxyliques et, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). On peut confirmer que la procédure IHSS est appropriée pour l'extraction des substances humiques des sols, fournissant des acides humiques avec une teneur en cendres très réduite. Les trois acides humiques étudiés présentent une composition différente mais contiennent tous principalement les groupes carboxyliques et phénoliques. La teneur en acidité totale et en groupes carboxyliques est dans l'ordre : BHA>RHA>FHA.

En troisième lieu, l'étude des propriétés acide-base de ces acides humiques a été menée par des titrages potentiométriques à l'aide d'un dispositif expérimental semi automatique.

- Leur nature polyélectrolytique a préalablement été examinée sur base de l'équation de Henderson-Hasselbalch. Les résultats ont montré que contrairement aux acides acétique et polyacrylique (pris comme modèles), les courbes de Henderson-Hasselbalch n'étaient pas linéaires pour les trois acides humiques. Ceci est une indication que les acides humiques sont des polyélectrolytes complexes. Ensuite deux approches ont été utilisées pour déterminer les paramètres qui caractérisent leurs propriétés acide-base, à différentes forces ioniques ($I=0.005-1.000M$).

- Avec la première approche de linéarisation des courbes de titrage, basée sur des fonctions Gran modifiées, cinq classes de groupes titrables ont été caractérisées pour les trois acides, avec leurs concentrations (C_{HA_n}) et constantes d'acidité (pK_{HA_n}). Les résultats obtenus ont confirmé l'ordre d'acidité antérieurement établi pour les trois acides humiques. Les valeurs des constantes d'acidité obtenues ont permis d'attribuer les groupes HA_1 , HA_2 et HA_3 aux groupes acides carboxyliques avec une concentration totale ($\sum_{n=1}^3 C_{HA_n}$) évaluée à plus de 60% du total de groupes titrables, et les groupes HA_4 et HA_5 peuvent être considérés comme appartenant aux groupes phénoliques (ou autres groupes acides très faibles). L'influence de la force ionique sur ces caractéristiques se traduit par une diminution systématique des valeurs de pK_{HA_n} et par une augmentation de la concentration des groupes titrables quand la force ionique augmente, variation plus accentuée pour les groupes HA_4 et HA_5 que pour les groupes HA_1 , HA_2 et HA_3 .

- On peut conclure que l'approche utilisée, considérant l'acide humique comme un mélange d'acides monoprotiques faibles, montre bien l'hétérogénéité des groupes fonctionnels dans la molécule d'acide humique, à force ionique donnée. Cette méthode montre également que les données de titrage peuvent être analysées de façon simple pour une caractérisation des propriétés acido-basiques des substances humiques.

- Avec la deuxième approche, en tenant compte de l'hétérogénéité des groupes fonctionnels d'acides humiques, un modèle de distribution gaussienne des valeurs de pK_i (des groupes fonctionnels) a été appliqué aux données de titrage ($pH, \sum[A_i^-]$). Il a été observé qu'une distribution gaussienne bimodale (modèle avec deux centres de distribution de pK_i (μ_1 et μ_2)) s'ajustait correctement aux données expérimentales. De ce fait, ce modèle a été appliqué à toutes les données de titrage. Les paramètres d'ajustement du modèle ont été évalués par le programme de régression non linéaire à différentes forces ioniques ($I=0.005-1.000 M$).

Des résultats obtenus, on a constaté que d'une manière générale, la déprotonation des groupes fonctionnels augmente avec la force ionique. La concentration totale des groupes acides ($C_{A_1} = C_{A_1} + C_{A_2}$) varie de 4.28 à 5.17, de 3.55 à 4.43 et de 3.18 à 3.90 mmol g⁻¹ respectivement pour l'acide humique BHA, RHA et FHA selon la force ionique.

Les valeurs obtenues de μ_1 et μ_2 varient respectivement de 4.00 à 4.96 et de 7.99 à 9.21 pour BHA, de 4.54 à 5.78 et de 9.03 à 9.70 pour RHA et finalement, de 4.66 à 5.92 et de 8.93 à 10.33 pour l'acide humique FHA.

- La dépendance de ces paramètres d'acidité à la force ionique se traduit par une diminution de μ_1 et μ_2 et une augmentation des valeurs de C_{A_1} et C_{A_2} avec la force ionique jusqu'à des valeurs asymptotiques en milieu de force ionique élevée ($I=0.25-1.00$ M). Les valeurs intrinsèques de ces paramètres peuvent être obtenues par extrapolation à force ionique tendant vers l'infini ($I \rightarrow \infty$), c'est-à-dire dans les conditions d'absence d'interaction électrostatique entre les groupes ioniques. A partir des valeurs des paramètres d'ajustement du modèle, les courbes de distribution de pK_i sont calculées. La dépendance de ces courbes à la force ionique reflète la nature polyélectrolytique des acides humiques étudiés.

- L'influence de la concentration d'acide humique sur les propriétés acide-base a également été examinée. Dans la gamme des concentrations étudiée (10-1000 mg L⁻¹), les données de titrage sont correctement interprétées en considérant deux gammes de concentration : l'une variant de 10 à 50 mg L⁻¹ et l'autre de 100 à 1000 mg L⁻¹. Les valeurs de C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 et μ_2 obtenues pour les deux gammes de concentration, ont montré que la dissociation est plus favorable en solutions d'acides humiques diluées qu'en solutions concentrées. Il a été suggéré que l'effet de la concentration se manifestait par un changement de conformation moléculaire.

En dernier lieu, les propriétés de complexation des acides humiques avec les ions Cu²⁺ et Pb²⁺ ont été étudiées à pH et force ionique constants par la méthode potentiométrique. Dans ces mesures, les électrodes sélectives aux ions Cu²⁺ et Pb²⁺ ont été utilisées.

- Le comportement des systèmes Cu²⁺- et Pb²⁺- acides humiques a d'abord été examiné qualitativement aux moyens des courbes de Scatchard qui ont montré que le processus de complexation était hétérogène.

- Ensuite, en tenant compte de l'hétérogénéité des groupes fonctionnels des molécules d'acides humiques, qui sont des véritables sites complexants d'ions métalliques, un modèle de distribution

gaussienne des constantes de stabilité metal-acide humique a été appliqué aux données expérimentales. Une distribution bimodale assumant la présence de deux classes de sites complexants s'est révélé approprié pour l'évaluation des paramètres de complexation (capacité et constantes de complexation conditionnelles).

- Ce modèle a été appliqué à toutes les données de titrage ($\sum[ML_i], [M^{2+}]$) pour les systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques. Les différents paramètres d'ajustement du modèle ont été évalués par le programme de régression non linéaire à pH 4.00, 5.00 et 6.00 et à force ionique $I=0.01, 0.10$ et $1.00M$. Les résultats obtenus ont montré que pour tous les systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques étudiés, la stabilité des complexes formés augmente avec le pH et diminue avec la force ionique. En fonction de trois acides humiques, la stabilité des complexes formés est dans l'ordre suivant : M^{2+} -BHA > M^{2+} -RHA > M^{2+} -FHA. La capacité de complexation totale (C_{c_i}) à différents pH et à différentes forces ioniques pour les systèmes Cu^{2+} - et Pb^{2+} -acides humiques étudiés augmente avec le pH et diminue avec la force ionique. Ce fait est attribué d'une part à l'augmentation de la dissociation d'acides humiques avec le pH, et d'autre part, à une compétition croissante de cations Na^+ (provenant de $NaNO_3$) avec la force ionique. Dans tous les cas les valeurs de C_{c_i} sont plus élevées pour les systèmes Pb^{2+} - acides humique que pour les systèmes Cu^{2+} -acides humiques.

- Pour les systèmes Pb^{2+} -acides humiques, les valeurs moyennes des constantes de stabilité $\log K_{PbLi}$ des sites complexant de classe 1 et 2 (μ'_1 et μ'_2) obtenues ne diffèrent que d'environ 0.70 unités. Les valeurs des capacités de complexation montrent que les sites de classe 1 contribuent à plus de 70% de la capacité de complexation totale. Ce comportement se traduit aussi dans les courbes de distribution correspondant qui montrent un seul pic.

- Pour les systèmes Cu^{2+} -acide humique, les valeurs de μ'_1 et μ'_2 diffèrent significativement. Les valeurs des capacités de complexation obtenues, montrent que ce sont les sites de classe 2 (C_{c_2}) qui jouent le rôle le plus important dans la complexation de Cu^{2+} avec des valeurs qui sont presque le double de celles de C_{c_1} . Pour ces systèmes, les courbes de distribution présentent deux pics nettement distincts.

- L'influence de la concentration d'acide humique sur les paramètres de complexation se traduit par une augmentation des valeurs de μ'_1 et μ'_2 jusqu'à une concentration de 100 mg L^{-1} au delà de laquelle cette variation devient faible.

Des résultats obtenus, on peut conclure que Pb^{2+} et Cu^{2+} réagissent avec les acides humiques par un mécanisme différent. On peut suggérer que l'ion Cu^{2+} est plus disposé à former des complexes de type 1:2 que Pb^{2+} où les complexes 1:1 sont prédominants, se manifestant par une quantité plus importante d'ions Pb^{2+} complexés.

Le modèle de distribution gaussienne utilisé dans le traitement des données de titrage potentiométrique dans ce travail, s'est révélé approprié pour l'estimation des paramètres caractérisant des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} . Ces paramètres peuvent être utilisés pour classifier la capacité complexante des substances humiques d'origine différente et contribuer ainsi à la maîtrise des mécanismes de transport et d'accumulation d'un grand nombre de polluants dans les milieux aquatiques naturels. Une connaissance approfondie de ces propriétés est de grande importance pour une évaluation des impacts écologiques et écotoxicologiques des flux de pollution des milieux aquatiques naturels. En plus, l'utilisation de ce modèle permet d'étudier les systèmes plus complexes, qui sont difficiles à investiguer avec d'autres techniques habituelles d'analyse.

CHAPITRE VII

SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS

The aim of the present study was the potentiometric evaluation of the acid-base and complexation properties of humic acids from different origin with Pb^{2+} and Cu^{2+} ions.

As the investigations were conducted in aqueous nitrate medium (NaNO_3 as indifferent electrolyte), preliminarily several pH electrode and medium parameters have been determined. Among them, the water ionic product (K_w), which is a necessary parameter for the estimation of acid-base properties of humic acids.

Secondary, using the extraction and purification procedure recommended by International Humic Substances Society (IHSS), two humic acids have been isolated: one from Antwerp forest soils (BHA) and another one from Rwanda peat soils (RHA). The third sample of a commercial humic acid from Fluka was also purified to reduce its ash content. The three humic acids have been characterized analytically to evidence and estimate their principal functional groups. The characterization consisted in elemental composition (C, H, N and O), ash content, total acidity, carboxylic groups content and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). It was confirmed the IHSS extraction procedure is suitable to isolate humic acids from soil samples providing humic acids with low ash content. The three acids have shown different composition but all contain carboxylic and phenolic as main reactive groups. The total acidity and carboxylic groups content of these studied acids were in the following order: BHA>RHA>FHA.

In the third phase, by means of experimental semi-automatic equipment, potentiometric titrations have been performed in order to study the acid-base properties of humic acids.

- Initially, their polyelectrolytic nature has been examined on basis of Henderson-Hasselbalch curves. The results have shown that contrarily to acetic and polyacrylic acids (taken as models), the Henderson-Hasselbalch curves of humic acids were not linear. This indicated the humic acids are complex polyelectrolyte (with different nature of functional groups).

Next, two methods of approach have been used to determine parameters characterizing the acid-base properties of humic acids at various ionic strengths ($I=0.005-1.000$ M).

- With the first method of linearization of humic acids titration curves based on modified Gran functions, five titrable groups have been characterized and their concentrations (C_{HA_n}) and acidity constants (pK_{HA_n}) were determined. The results obtained have confirmed the previously established acidity order.

The obtained constants indicate HA_1 , HA_2 and HA_3 to be carboxylic groups with a total concentration ($\sum_{n=1}^3 C_{HA_n}$) estimated at more than 60% of all the titrable groups, and HA_4 and HA_5 can be assigned to phenolic (or other weak acidic) groups. The influence of the ionic strength on experimental results appears as a systematic decrease of pK_{HA_n} values and an increase of C_{HA_n} values with increasing ionic strength. This effect is stronger for HA_4 and HA_5 than for HA_1 , HA_2 and HA_3 groups. It can be concluded that the approach used, considering humic acid as a mixture of weak monoprotic acids, shows the heterogeneity of the functional groups in humic acids at a given constant ionic strength. This linear method shows that potentiometric titration can be used in a simple way for the characterization of the acid-base properties of humic substances.

- With the second approach, by considering functional groups heterogeneity of humic acids, a gaussian pK_i (of acidic groups) distribution model has been applied to the experimental titration data set ($pH, \sum[A_i^-]$). The gaussian pK_i bimodal distribution, in which acid groups having two centres of pK_i distribution (μ_1 and μ_2) were assumed in the humic molecule, was adapted to experimental titration data by a non-linear least square regression analysis. This model has appeared to be suitable to fit experimental titration data. The curve fitting parameters have been evaluated at various ionic strengths ($I=0.005-1.000$ M).

From the results obtained, it has been shown the deprotonation of acid groups in humic acid, increased with increasing ionic strength. The acidity of humic acid was enhanced with increasing background electrolyte concentration. The total amounts of functional groups ($C_{A_i} = C_{A_1} + C_{A_2}$) evaluated for BHA, RHA and FHA were in the range of 4.28-5.17, 3.55-4.43 and 3.18-3.90 mmol g^{-1} respectively. The μ_1 and μ_2 values obtained for BHA were in the range of 4.00-4.96 and 7.99-9.21 respectively; for RHA, μ_1 and μ_2 were in the range of 4.54-5.78 and 9.03-9.70 respectively, for FHA, μ_1 and μ_2 were in the range of 4.66-5.92 and 8.93-10.33 respectively.

These values showed that A_1 and A_2 may be assigned to carboxylic and phenolic (or other weak acidic) groups respectively.

The dependence of the determined acidity parameters with ionic strength appeared as an increase of C_{A_1} and C_{A_2} values and a decrease of the μ_1 and μ_2 values with increasing ionic strength, then lead to asymptotic values in the higher ionic strength ($I=0.25-1.00$ M). The intrinsic C_{A_1} , C_{A_2} , μ_1 and μ_2 values could be obtained by using extrapolation in electrostatic free conditions ($I \rightarrow \infty$). The pK_i distribution curves were calculated using the curve-fitting parameters evaluated by the non-linear least squares regression analysis of experimental data. The ionic strength dependence of these distributions reflects the polyelectrolytic properties of the humic acids.

Humic acids concentration effects on acid-base properties have also been investigated. In the humic acid concentration range studied ($10-1000$ mg L⁻¹), the experimental titration data were interpreted correctly by considering two humic concentration ranges: one corresponding to concentration range of $10-50$ mg L⁻¹ and another to concentration range of $100-1000$ mg L⁻¹. The μ_1 and μ_2 values showed the dissociation was stronger in dilute humic acid solutions than in concentrated humic solutions. It has been suggested that the humic concentration effect is reflected in molecular conformation changes.

In the last phase, complexing properties of the three humic acids BHA, RHA and FHA with Cu^{2+} and Pb^{2+} ions have been investigated at constant pH and ionic strength by potentiometric method. Ion-selective electrodes (Cu^{2+} and Pb^{2+}) were used to measure metal complexation by humic acids. Preliminarily, experimental titration data have been analysed qualitatively by Scatchard plots, which have shown the heterogeneity of the complexation process of these systems. Then, taking into account the complexing sites heterogeneity of humic acids, a gaussian stability distribution model in which binding sites are assumed to distribute continuously has been applied to experimental data. Bimodal stability constants of metal-humic acid, assuming two classes of complexing sites distribution was found to be suitable to evaluate complexation parameters (complexation capacities and conditional stability constants). This model has been applied to the complete set of data ($\sum [ML_i], [M^{2+}]$) for Pb^{2+} - and Cu^{2+} -humic acids systems. The corresponding curve fitting parameters have been evaluated at pH 4.00, 5.00 and 6.00, and at constant ionic strength ($I=0.01, 0.10$ and 1.00 M).

- For the metal-humic acids systems studied, the results have shown an increase of conditional stability constants with increasing pH and decreasing ionic strength. Respect to three humic acids, the average conditional stability constants were in the following order: M^{2+} -BHA > M^{2+} -RHA > M^{2+} -FHA. The total complexing capacity (C_c) at different pH values and at different ionic strengths for Pb^{2+} - and Cu^{2+} -humic acids systems increased with pH and decreased with ionic strength. This can be attributed to increased ionisation with pH on the one hand and to competition of Na^+ ions from indifferent electrolyte ($NaNO_3$) on the other hand. In all cases, the C_c values were greater for Pb^{2+} -HA systems than for Cu^{2+} -HA systems.

- For Pb^{2+} -HA systems, the average $\log K_{PbLi}$ values for both classes (μ'_1 and μ'_2) differ quite by only 0.7 units. The complexation capacities values have shown that the class 1 plays the major role in lead complexation, corresponding to more than 70% of the total complexation capacity. This was also reflected in Pb^{2+} binding site distribution curves where one peak was observed.

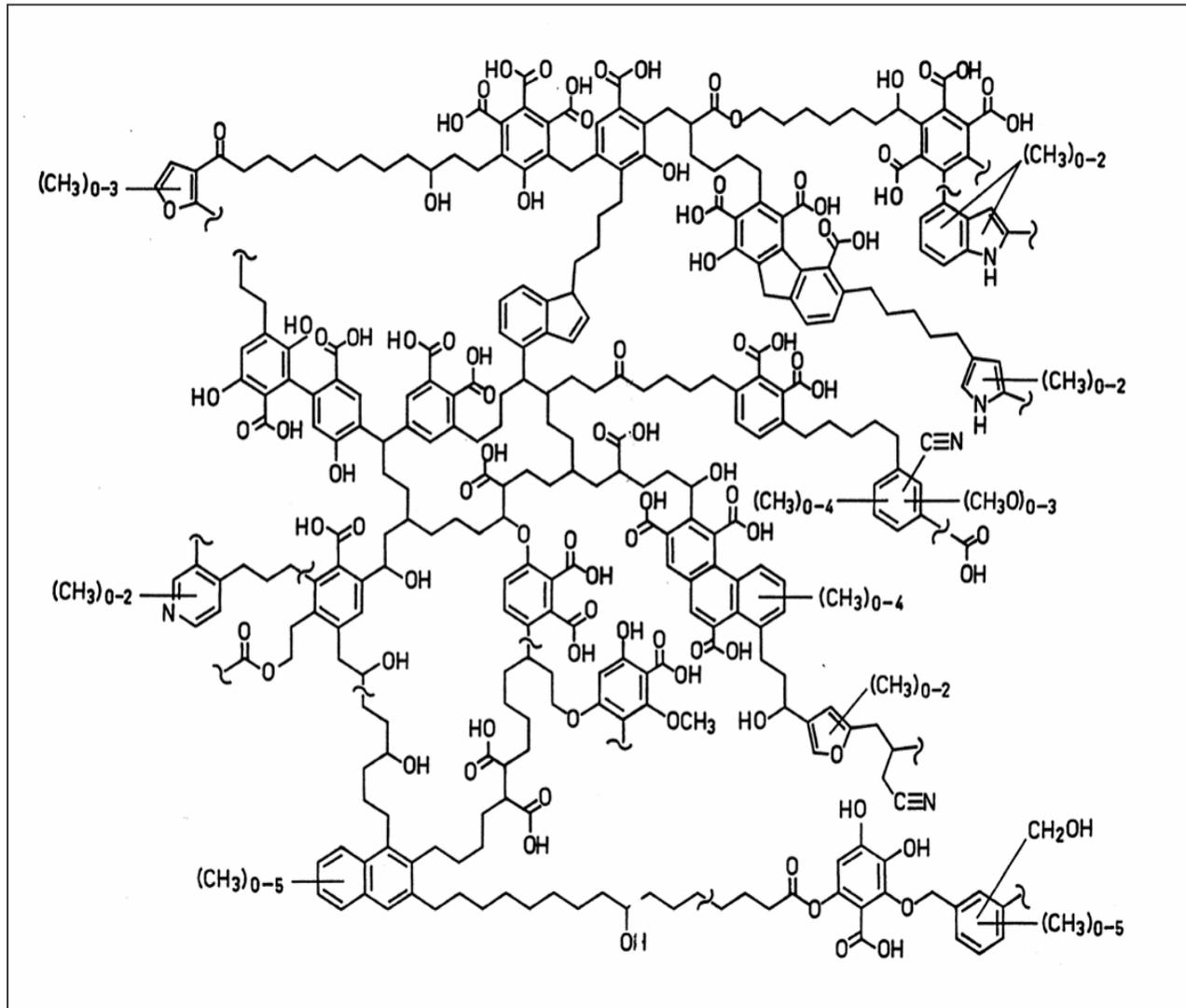
- For Cu^{2+} -HA systems, the average $\log K_{CuLi}$ values for both classes (μ'_1 and μ'_2) were different. The complexation capacity of the site of class 1 was almost a half of the class 2. For these systems, complexing site distribution curves showed two clear peaks.

- Humic acids concentration effect on complexation parameters has been examined. It has been observed that for both systems, μ'_1 and μ'_2 values increased with humic concentration, but beyond 100mg L^{-1} , the increase was not significant. From the results obtained in this work, it can be concluded that Pb^{2+} and Cu^{2+} interacted by different mechanism with humic acids. It can be suggested that Cu^{2+} is more able to interact via 1:2 complexes than Pb^{2+} , where 1:1 complexes are probably dominant, and significantly more metal was being complexed.

The gaussian distribution model employed in the treatment of potentiometric titration data in this study, has proved to be useful in estimating the main parameters characterizing the acid-base and complexation properties of humic acids with Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. These parameters could be used to classify the binding ability of humic substances of different origin, and then contribute to understand the pollutants transport mechanism and their accumulation in aqueous natural media. A deep knowledge of these properties is for a great importance in evaluation of ecological and ecotoxicological impacts of pollution flow in aqueous natural media. Moreover, using this model allows the study of more complex systems, which are difficult to deal with by using other experimental techniques.

ANNEXES

Annexe A : Structure d'un modèle d'acide humique selon Schnitzer et Schulten



Annexe B : Protocole d'extraction des acides humiques de IHSS

Le protocole, détaillé par 22 étapes est le suivant :

- 1) Séchage de l'échantillon
- 2) Passage de l'échantillon séché dans un tamis de 2mm
- 3) Ajout de HCl 1M pour obtenir un pH entre 1 et 2 à la température ambiante
- 4) Ajustage avec une solution de HCl 0.1M afin d'avoir un rapport 10mL/1g d'échantillon
- 5) Mise sous agitation pendant 1heure et séparation (après décantation) par centrifugation légère
- 6) Neutralisation du résidu solide avec NaOH 1M jusqu'à pH=7.0 (à effectuer sous N₂)
- 7) Ajout de NaOH 0.1M pour obtenir un rapport 10 :1 (à effectuer sous N₂)
- 8) Mise sous agitation au minimum 4 heures et collecte de la phase liquide par décantation ou centrifugation
- 9) Acidification de la solution avec HCl 6M sous agitation constante jusqu'à pH=1.0
- 10) Laisser reposer pendant 12 à 16 heures
- 11) Centrifugation et récupération de la phase solide (Acides humiques)
- 12) Ressolubilisation des acides humiques avec un volume minimum de KOH 0.1M sous N₂
- 13) Ajout de KCl solide pour atteindre une concentration finale de 0.3M de K⁺
- 14) Centrifugation à grande vitesse et récupération de la phase solide (Acides humiques)
- 15) Reprécipitation des acides humiques par ajout de HCl 6M sous agitation constante jusqu'à pH=1.0
- 16) Laisser reposer le mélange durant 12 à 16 heures
- 17) Centrifugation et récupération de la phase solide (Acides humiques)
- 18) Dans un flacon plastique, ajout des acides humiques dans une solution 0.1M HCl/0.3MHF
- 19) Centrifugation
- 20) Répétition de l'opération 18) et 19) tant que le taux de cendres est supérieur à 2%
- 21) Dialyse avec H₂O distillée et répétition tant qu'il ya des ions Cl⁻ (test avec AgNO₃)
- 22) Lyophilisation des acides humiques.