N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE

PRESENTEE

PAR

ZOUBIDA CHEMAT

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : GENIE DES PROCEDES ORGANIQUES

PHENOMENES THERMIQUES SOUS CHAMP MICRO-ONDES : APPLICATIONS A LA MINERALISATION POUR ANALYSE DE L'AZOTE PAR LA METHODE DE KJELDAHL ET A LA SYNTHESE ORGANIQUE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

Soutenue le 03 octobre 1998 devant la Commission d'examen :

Président :

Mr. B. KHERBACHI — Professeur à l'Ecole Polytechnique d'Alger

Examinateurs MM.:

A. BENHASSAÏNE — Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès (France)

H. KHALAF — Professeur à l'Université de Blida

H. LAGHA — Maître de conférence à l'Université de Tizi-ouzou

Directeur de thèse :

Mr. D.E. HADJ BOUSSAAD — Maître de conférence à l'Université de Blida

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé
au
Laboratoire d'Electrochimie
de l'Institut de Chimie Industrielle
de l'Université de Blida
et au
Laboratoire de Synthèse Organique en Milieu Polyphasiques
de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique
(E.N.S.I.G.C) de Toulouse (France).

sous la direction de
Monsieur D.E. HADJ BOUSSAAD,
Professeur

Il n'a cessé tout au long de ce travail de me faire bénéficier de sa grande culture scientifique. Ses qualités humaines, ses encouragements sans relâche, sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordé, m'ont permis de m'initier à la recherche dans les meilleures conditions. Je souhaite lui témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur F. CHEMAT Docteur-chercheur à l'Institut de Recherche d'Agro-alimentaire (ATO-DLO) Pays-Bas, qui a suivi depuis le début ce travail, veuille trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour ses conseils, ses critiques et sa grande disponibilité pendant la durée de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur B. KERBACHI, Professeur à l'Ecole Polytechnique d'Alger qui a accepté d'examiner ce travail et m'a fait l'honneur d'être le président du jury de cette thèse.

Monsieur A. BENHASSAÏNE, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès (France), a accepté de juger et porter un regard critique sur ce mémoire. Je l'en remercie sincèrement.

Monsieur H. KHALAF, Professeur à l'Institut de Chimie Industrielle de Blida, a bien voulu accorder son attention à ce mémoire et a accepté de le juger. Qu'il trouve ici l'assurance de mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur H. LAGHA, Professeur à l'Université de Tizi-ouzou, d'avoir participé à l'évaluation de cette thèse comme membre du jury.

Mes sincères remerciements vont à Madame Martine POUX, Docteur à l'E.N.S.I.G.C de Toulouse pour m'avoir permis de mener à bien quelques expériences en m'accueillant dans son laboratoire.

Je remercie vivement Docteur MENAOURI de l'Institut Pasteur d'Alger pour son intérêt et sa collaboration en me faisant bénéficier du lot de sérum.

Je remercie également le Directeur de l'Institut d'Agronomie Monsieur SNOUSI pour m'avoir autoriser à effectuer quelques expériences dans un de ces laboratoires.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à tous mes camarades chercheurs-ingénieurs de l'Institut de Chimie Industrielle de Blida ainsi qu'au technicien Nabil.

Je voudrais remercier tous mes amis pour leur implication directe ou indirecte dans ce travail et leur complicité.

Merci à ma famille pour son soutien et ces encouragements qui m'ont permis d'entreprendre ces longues études.

RESUME

Une première partie bibliographique analyse l'état des connaissances sur le principe, la mise en oeuvre, la compréhension et les applications industriels du chauffage micro-onde. L'accent est mis sur le phénomène d'activation spécifique des micro-ondes dans le domaine de la chimie analytique et de synthèse.

La deuxième partie présente une étude comparative sur les potentialités du chauffage micro-onde dans la minéralisation de Kjeldahl par rapport au chauffage classique. Pour cela, nous avons étudié l'efficacité, la fiabilité et la reproductibilité de chacune des deux méthodes de minéralisation et leur coût financier respectif. Enfin, l'analyse de l'azote de Kjeldahl par micro-ondes est généralisée à divers produits pharmaceutiques et agro-alimentaires en comparaison avec la méthode de référence sous chauffage classique.

La troisième partie décrit une étude comparative entre le chauffage conventionnel et micro-onde sur une réaction organique, la cycloaddition de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique dans le p-xylène. Nous avons décelé un effet d'activation spécifique des micro-ondes sur le rendement et la cinétique de la réaction. Une étude sur la surchauffe des liquides sous micro-ondes a permis une compréhension et une explication des phénomènes observés.

MOTS CLES

CHAUFFAGE MICRO-ONDE
MINERALISATION
DIELS-ALDER
ACTIVATION SPECIFIQUE
METHODE DE KJELDAHL
SUREBULLITION

ABSTRACT

The first part of this work is devoted to a critical analysis of the current literature in the field of microwave heating and its industrial applications, with a special enphasis on the specific activation phenomenon of microwave in the analysis and synthesis chemistry.

The second part presents a comparative study about the microwave heating potency in the Kjeldahl digestion comparatively with classical heating : hence, we have studied the efficiency; the reliability and the reproducibility of each of the two methods of digestion and respectively its financial costs. Finally, the Kjeldahl nitrogen analysis by microwave has been generalised for a different pharmaceutical and food products in comparaison with the reference method under classical heating.

The third part describs a comparative study between conventionnel and microwave heating in organic reaction, the cyclo-addition of Diels-Alder between the anthracene and maleic anhydrous in the p-xylene. We have discolsed a specific activation effect of microwave in the yield and the kinetic of the reaction. Then, a study about over heating of liquids under microwaves have allowed a comprehension and an explanation of observed phenomenons.

KEYWORKS

MICROWAVE HEATING
DIGESTION
DIELS-ALDER
SPECIFIC ACTIVATION
KJELDAHL METHOD
OVERBOILING

ملخص

تطرقنا في الجزء الأول من هذه الأطروحة إلى تحليل المعلومات المتوفرة فيما يخص مبدأ، نظرية و التطبيقات الصناعية للتسخين (ميكرو-موجة) . ألقينا الضوء على ظاهرة النشاط الإيجابي الخاص لـ"ميكرو-موجات" في مجالي الكيمياء التحليلية و الاصطناع الكيميائي .

المرحلة الثانية تهدف إلى دراسة قدرات التسخين "ميكرو-موجة" في التحليل بطريقة Kjeldahl و تحلل المادة مقارنة بالتسخين الكلاسيكي . لذلك، لقد درسنا المردودية، الفعالية و الدقة لكل من الطريقتين و تكلفتهم الإقتصادية على التوالي . في الأخير تم تعميم تحليل الآزوت بطريقة Kjeldahl بالتسخين بالموجات الميكروية على عدة مواد صيدلانية و منتوجات غذائية مقارنة مع الطريقة المألوفة بالتسخين العادي .

المرحلة الثالثة تشرح دراسة بالمقارنة بين التسخين الكلاسيكي وميكرو-موجة على التفاعل العضوي : الضم الحلقي بطريقة Diels - Alder بين أنتراسين و أنهدريد الماليك في مذيب البار - كزيلين . لقد تمكنا من العثور على أثر لنشاط إيجابي خاص لـ : ميكرو-موجات على المردود و حركية التفاعل . إضافة إلى ذلك، دراسة التسخين الزائد لـ " السوائل" تحت تأثير ميكرو-موجة مكننا من فهم و شرح الظواهر المتواجدة .

المفاتيح :

- التسخين الميكرو - موجي
- التحلل المعدني
- تنشيط نوعي
- ديلز - آلدار
- طريقة كيلدال
- الغليان الإضافي

جامعة البليدة
المكتبة المركزية

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I

" PRESENTATION GENERALE DE LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDE : APPLICATION DANS LES PROCEDES CHIMIQUES"

I.1-INTRODUCTION..... 3

I.2-PRESENTATION GENERALE DES MICRO-ONDES 4

I.2.1- Nature des ondes 4
I.2.2- Les applications des micro-ondes 6
I.2.3- Aspects technologiques des micro-ondes 7
I.2.3.1- Le Magnéron 7
I.2.3.2- La propagation guidée..... 12
I.2.3.3- Les Applicateurs 15
I.2.4- Mécanisme du chauffage micro-onde..... 18
I.2.4.1- Introduction 18
I.2.4.2- Polarisation diélectrique..... 19
I.2.4.3- La conduction ionique et la relaxation ionique 23
I.2.4.4- Le dégagement de chaleur 24
I.2.4.4.1- Influence des paramètres liés au milieu 25
I.2.4.4.2- Influence des paramètres liés à l'appareillage 31

I.3- MICRO-ONDE ET CHIMIE 32

I.3.1- Introduction 32
I.3.2- Surchauffe des produits chimiques sous micro-ondes 33
I.3.3- Réactions organiques et organométalliques sous micro-ondes 34
1.3.4- Réactions d'intérêt industriel sous chauffage micro-ondes 40
1.3.5- Conclusion 41

I.4- PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES SUSCEPTIBLES D'ACTIVER LA REACTION CHIMIQUE SOUS CHAMP MICRO-ONDES 42

I.5- APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES MICRO-ONDES 46

I.5.1- Séchage 47
I.5.2- Décongélation 48
I.5.3- Désinsectisation 49
I.5.4- Polymétrisation et vulcanisation 49

I.6- AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU CHAUFFAGE MICRO-ONDE..... 50

I.7- DANGERS DES MICRO-ONDES SUR LE CORPS HUMAINS 51

I.8- CONCLUSION 53

BIBLIOGRAPHIE..... 54

CHAPITRE II

" APPLICATION DES MICRO-ONDES A LA METHODE DE KJELDAHL"

II.1- INTRODUCTION..... 58

II.2- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA METHODE DE KJELDAHL..... 59

II.2.1- Généralités..... 59
II.2.2-Etude de la minéralisation dite digestion..... 60
II.2.2.1- Addition d'un sel..... 62
II.2.2.2- Additions des catalyseurs..... 63
II.2.2.3- Autres additifs 64
II.2.2.4- Temps de minéralisation..... 65
II.2.3- Etude de la distillation 65
II.2.4- Etude du dosage..... 66
II.2.5- Utilisation des micro-ondes pour la minéralisation de Kjeldahl.... 68

II.3- PARTIE EXPERIMENTALE..... 70

II.3.1- Introduction..... 70
II.3.2- Protocole expérimental..... 70
II.3.3- Etude cinétique de la minéralisation de l'arginine..... 70
II.3.4- Influence de la nature du catalyseur et de l'oxydant sur la cinétique de minéralisation de l'arginine sous les deux modes de chauffage classique et micro-ondes..... 76
II.3.5- Optimisation de la technique de minéralisation par micro-ondes.... 80
II.3.5.1- Effet du temps de minéralisation..... 81
II.3.5.2- Effet du volume d'acide sulfurique..... 82
II.3.5.3- Effet du volume d'eau oxygénée 84
II.3.5.4- Effet de la puissance micro-onde sur la minéralisation..... 85
II.3.5.5- Effet de la masse de l'échantillon à analyser..... 87
II.3.5.6- Conclusion 88
II.3.6- Reproductibilité de la méthode de Kjeldahl micro-onde..... 89
II.3.7- Généralisation de la méthode de Kjeldahl sous micro-onde pour les produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et les acides aminés 91
II.3.7.1- Produits agro-alimentaires..... 92
II.3.7.2- Produits pharmaceutiques..... 95
II.3.7.3- Acides aminés..... 95
II.3.8- Etude technico-économique de la méthode de Kjeldahl micro-onde 97

II.4- CONCLUSION..... 100

BIBLIOGRAPHIE..... 101

CHAPITRE III

" ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER SOUS CHAUFFAGE CLASSIQUE ET MICRO-ONDE"

III.1-INTRODUCTION..... 103

III.2- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION..... 104

III.2.1- Généralités..... 104
III.2.2- Les dienes conjuguées..... 105
III.2.3- les diénophiles..... 105
III.2.4- Mécanisme..... 106
III.2.5- Réactivité..... 107
III.2.6- Sélectivité..... 108
III.2.6.1- Régio et chimio-sélectivité..... 108
III.2.6.2- Stéréosélectivité 108
III.2.7- Réaction de Diels - Alder sous chauffage micro-onde 109

III.3- PARTIE EXPERIMENTALE..... 112

III.3.1- Introduction..... 112
III.3.2- Etude de la réaction de Diels-Alder sous chauffage classique.... 113
III.3.3- La réaction de Diels-Alder sous chauffage micro-onde..... 115
III.3.3.1- Etude thermique..... 115
III.3.3.2- Etude cinétique..... 118
III.3.4- Surchauffe ou surébullition des liquides sous micro-ondes..... 123
III.3.4.1- Analyse bibliographique des travaux de Mingos..... 123
III.3.4.2- Surchauffe du p-xylène sous micro-onde..... 124
III.3.4.3- Surchauffe des produits organiques sous micro-onde..... 125

III.4- CONCLUSION..... 127

BIBLIOGRAPHIE..... 128

CONCLUSION GENERALE..... 130

ANNEXES

ANNEXE I

"PROTOCOLE DE LA METHODE DE KJELDAHL CLASSIQUE"

A.I- LA METHODE KJELDAHL..... 133
A.I.1- Principe..... 133

A.I.2- Passage par l'azote ammoniacal..... 133
A.I.2.1- Minéralisation..... 133
A.I.2.2- Distillation..... 135
A.I.2.3- Dosage de l'ammoniaque..... 137

ANNEXE II

"DISPOSITIFS MICRO-ONDES UTILISE"

A.II.1- Maxidigest 350 de Prolabo..... 138
A.II.1.1- Caractéristiques du Maxidigest 350 de Prolabo..... 139
A.II.1.2- Avantages du Maxidigest 350 de Prolabo..... 139
A.II.1.3- Inconvénients du Maxidigest 350 de Prolabo..... 139
A.II.2- Synthewave 402 de Prolabo..... 140

ANNEXE III

"PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE A HAUTE PRESSION "H.P.L.C" DE LA REACTION DE DIELS-ALDER"

A.III.1- Chauffage classique..... 142
A.III.2. Chauffage micro-onde..... 143
A.III.3- Conduite d'une expérience dans les deux modes de chauffage... 143
A.III.4- Analyse par chromatographie en phase liquide à haute pression "H.P.L.C"..... 143

ANNEXE IV

"PRODUITS CHIMIQUES UTILISEES"

A.IV.1- Réactifs de la méthode de Kjeldahl sous chauffage classique et micro-onde..... 145
A.IV.2- Réactifs de la réaction de Diels-Alder sous chauffage classique et micro-onde..... 146

NOMENCLATURE

E : champ électrique (V. m^{-1})

B : champ magnétique (Tesla)

D : induction électrique (A. s . m^{-2})

H : induction magnétique (A . m^{-1})

ρ : densité de charges (C . m^{-3})

J : densité de courant électrique (A . m^{-3})

ε : permittivité électrique (F/m ; F: faraday)

μ : perméabilité magnétique (H. m^{-1})

σ : conductivité électrique (Ω^{-1}. m^{-1})

ω : pulsation ($\omega = 2 \pi \nu$; ν : fréquence en Hertz)

λ_{air} : longueur d'onde dans l'air (m)

λ_g : longueur d'onde guidée (m)

k_g : constante de propagation guidée ($k_g = 2\Pi / \lambda_g$)

k : constante de propagation ($k = \omega (\varepsilon \mu)^{1/2}$)

λ_c : longueur d'onde de coupure (m)

ε_o : permittivité du vide ($8{,}854\ 10^{-12}$ F/m)

ε' : constante diélectrique (F/m)

ε'' : facteur de pertes (F/m)

ε'_r : constante diélectrique relative (ε'_r (air) = 1)

tgδ : tangente de pertes (tg$\delta = \varepsilon''/ \varepsilon'$)

m : débit massique (Kg/s)

$\Delta T/\Delta t$: élevation de la température (°C/s)

Cp : capacité calorifique à pression constante (J / kg °C)

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, l'utilisation du chauffage classique, dans les industries et les laboratoires de chimie commence à être concurrencé par celle du chauffage micro-onde . Ce dernier est particulièrement utilisé dans les industries agro-alimentaires pour le séchage, la pasteurisation et la décongélation, et dans les industries chimiques dans les processus de vulcanisation et de polymérisation.

La technologie micro-onde, découverte par Spencer en 1945, permet un chauffage sélectif et dans le coeur du produit avec un gain énergétique et une productivité considérable. Dans le domaine de la chimie, les micro-ondes accélèrent les vitesses de la plupart des réactions d'intérêt industriel par rapport aux méthodes conventionnelles. De plus, la spécificité de ce chauffage permet une augmentation des rendements et de la sélectivité tout en diminuant les produits secondaires et les rejets des solvants usés.

Le but de notre travail est, d'une part, montrer les potentialités et les limites du chauffage micro-onde dans les laboratoires et industries chimiques et l'appliquer à des procédés stratégiques de synthèse et de contrôle de qualité pour montrer les applications immédiates et futures d'autre part.

Ce mémoire est divisé en trois parties :

Dans une première partie, une présentation bibliographique des micro-ondes sera abordée : nature, propagation, aspects technologiques, mécanisme de chauffage et interaction onde-matière. Par la suite, nous décrirons quelques applications des micro-ondes en réactivité chimique en mettant l'accent sur les études comparatives réalisées entre chauffage classique et micro-ondes. Enfin, une synthèse des applications du chauffage micro-onde dans le milieu industriel, ainsi que les mesures de sécurité à prendre et les risques résultant de la manipulation des fours micro-ondes seront abordés.

La deuxième partie présente une étude sur les potentialités du chauffage micro-onde dans la minéralisation de Kjeldahl par rapport au chauffage classique. Pour cela, une étude comparative entre les deux méthodes de chauffage est effectuée pour voir l'efficacité et la fiabilité de chacune des deux méthodes et leur coût financier respectif. Enfin, l'analyse de l'azote de Kjeldahl par micro-ondes est généralisée à divers produits pharmaceutiques et agro-alimentaires en comparaison avec la méthode de référence sous chauffage classique.

La troisième partie décrit une étude comparative entre le chauffage conventionnel et micro-onde sur la réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique dans le p-xylène. Cette réaction a été retenue tant pour son intérêt industriel que pour ses spécificités électriques. On a cherché à déceler un effet d'activation spécifique des micro-ondes sur le rendement, l'énergie d'activation et la cinétique de la réaction. De plus, une étude sur la surchauffe des liquides sous micro-ondes a permis une meilleure compréhension et explication des phénomènes observés.

PRESENTATION GENERALE DE LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDE : Application dans les procédés chimiques

CHAPITRE I

PRESENTATION GENERALE DE LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDE : Application dans les procédés chimiques

I.1- INTRODUCTION

Le chauffage par micro-onde est issu des progrès réalisés dans le domaine des télécommunications et des systèmes de navigation radar sous la pression des besoins militaires. Comme souvent, cette découverte semble être due au hasard. La petite histoire veut qu'en 1945 un physicien américain, le Dr Percy SPENCER, alors qu'il travaillait sur des générateurs d'ondes destinés aux radars, ait posé distraitement son sandwich sur un dispositif émetteur d'ondes courtes, et l'ait retiré quelques minutes plus tard chaud à coeur [1]. L'idée a depuis fait son chemin : les premiers appareils de cuisson à micro-ondes nés de cette découverte ont équipé les cuisines d'hôpitaux et les cantines de collectivités dès 1947.

Dans ce procédé, l'amplitude du dégagement de chaleur dépend essentiellement des propriétés des composés soumis au rayonnement électromagnétique. Le chauffage micro-onde a lieu dans le volume et permet d'atteindre rapidement des températures élevées au sein même du composé. Ceci fait du chauffage micro-onde "le premier procédé radicalement nouveau depuis la découverte du feu" [2].

Bien que l'effet thermique des micro-ondes ait été découvert en 1945, son passage de la cuisine vers le laboratoire de chimie a nécessité plus de 40 années. La particularité des micro-ondes de chauffer sélectivement des composés polaires dans le coeur du volume traité sans l'intervention d'un liquide caloporteur laisse présager un gain énergétique considérable pour les industriels.

Devant la possibilité de chauffer un liquide quasiment jusqu'à l'ébullition en moins d'une minute en récupérant un récipient à peine tiède, le chimiste ne pouvait rester indifférent. Les premiers résultats datant de 1986 [3] concernent l'utilisation des micro-ondes pour la synthèse de molécules organiques "simples" et font état d'accélérations spectaculaires de la vitesse de la réaction. Avant cette date, peu de précédents existaient mis à part quelques travaux sur la génération d'espèces réactives [4], la chimie des hydrocarbures légers (cracking, isomérisation et hydrogénation catalytique) [5] et la chimie des polymères [6].

Dans une première partie, une présentation générale des micro-ondes sera abordée : nature, propagation, aspects technologiques, mécanisme de chauffage et interaction onde - matière. Par la suite, nous décrirons quelques applications des micro-ondes en réactivité chimique en mettant l'accent sur les études comparatives réalisées entre chauffage classique et micro-ondes. Enfin, une synthèse des applications du chauffage micro-onde dans le milieu industriel, ainsi que les mesures de sécurité à prendre et les risques résultant de la manipulation des fours micro-ondes.

I.2- PRESENTATION GENERALE DES MICRO-ONDES

I.2.1- Nature des ondes

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande en fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. Les micro-ondes sont donc du même ordre de grandeur que les dimensions des objets qui nous entourent. La figure I.1 représente la place des micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

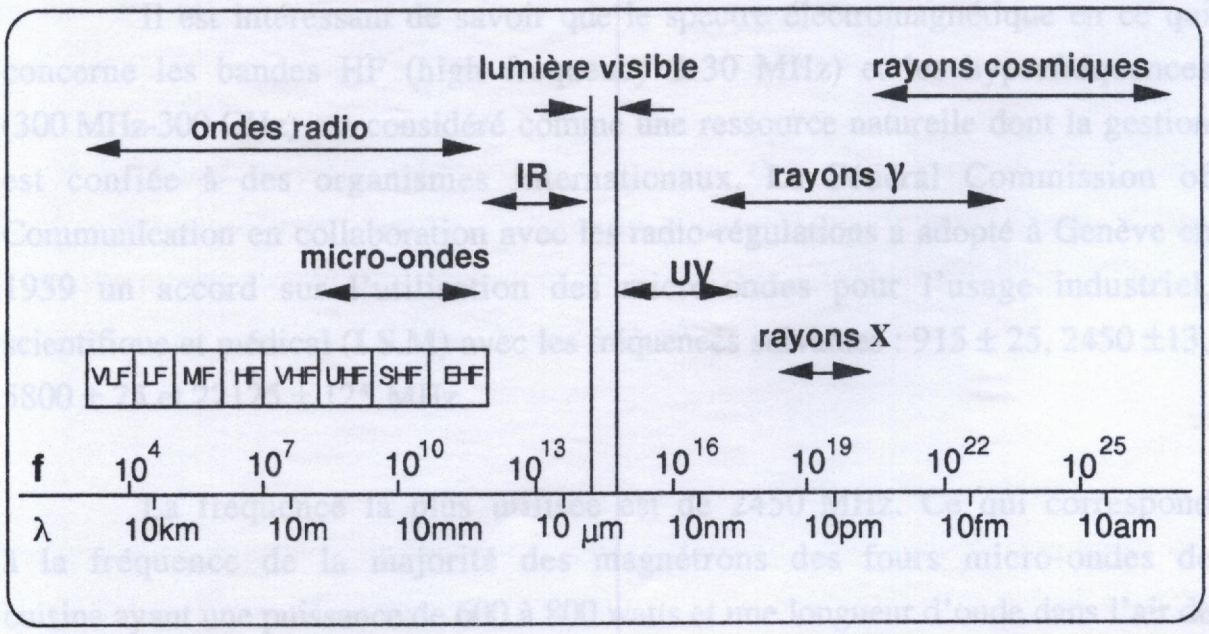


Figure I.1: Spectre électromagnétique [7]

La nomenclature des fréquences énoncées [7] est regroupée dans le tableau I.1.

	Désignation	Limites fréquences	Limites longueurs d'onde
	VLF (very low frequency)	< 30 kHz	> 10 km
	LF (low frequency)	30 à 300 kHz	10 à 1 km
	MF (medium frequency)	300 kHz à 3 MHz	1 km à 100 m
	HF (high frequency)	3 MHz à 30 MHz	100 à 10 m
	VHF (very high frequency)	30 à 300 MHz	10 à 1 m
HYPERFREQUENCES	UHF (ultra high frequency)	300 MHz à 3 GHz	1 m à 10 cm
HYPERFREQUENCES	SHF (super high frequency)	3 à 30 GHz	10 à 1 cm
HYPERFREQUENCES	EHF (extremely high frequency)	30 à 300 GHz	1 cm à 1 mm

Tableau I.1: Nomenclature des fréquences d'après le règlement des radiocommunications [7]

Il est intéressant de savoir que le spectre électromagnétique en ce qui concerne les bandes HF (high frequency 3-30 MHz) et les hyperfréquences (300 MHz-300 GHz) est considéré comme une ressource naturelle dont la gestion est confiée à des organismes internationaux. La Fédéral Commission of Communication en collaboration avec les radio-régulations a adopté à Genève en 1959 un accord sur l'utilisation des micro-ondes pour l'usage industriel, scientifique et médical (**I.S.M**) avec les fréquences suivantes : 915 ± 25, 2450 ±13, 5800 ± 75 et 22125 ± 125 MHz.

La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz. Ce qui correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 800 watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm [6,7].

I.2.2- Les applications des micro-ondes

Les applications des micro-ondes sont nombreuses et diverses. Ils sont classés en trois grandes catégories [8,9] :

- les applications de mesures,
- les applications de télécommunications,
- les applications énergétiques.

* Dans la première catégorie l'altération apportée par un objet physique sur l'onde émise permet de déduire, par comparaison du signal émis au signal récupéré après réflexion ou transmission, la valeur de certaines grandeurs relatives à cet objet. Dans cette catégorie on retrouve la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités raisonnante, la mesure de température par radiométrie et la mesure de l'humidité d'un matériau par le biais de ses caractéristiques diélectriques.

* Dans la deuxième catégorie, sont regroupés les applications de télécommunications : l'onde hyperfréquence sert à transporter l'information d'un point à un autre. Le signal à transmettre, digital ou analogique, module des caractéristiques de la porteuse hyperfréquence (amplitude, fréquence, phase). C'est le cas, de la télévision et des télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales.

* La troisième catégorie regroupe l'ensemble des applications énergétiques. Ici l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulations, ...).

Cette dernière catégorie intéresse les chimistes et génie chimistes pour l'application énergétique des micro-ondes dans les procédés de synthèse ou d'extraction. Nous développerons cette application énergétique en détail dans la suite de notre étude.

I.2.3- Aspects technologiques des micro-ondes [8-17]

Un four micro-onde est constitué de trois éléments principaux : le magnétron, le guide d'onde et l'applicateur. La figure I.2 représente un schéma général d'un four micro-onde.

Le magnétron crée une onde électromagnétique à partir du secteur sur une antenne rayonnante. Le guide d'onde permet l'acheminement de cette onde vers l'applicateur. Ce dernier est une cavité contenant l'élément à traiter. Il est possible de greffer en périphérie de l'applicateur un certain nombre d'éléments : appareils de mesure, éléments d'adaptation, . . .

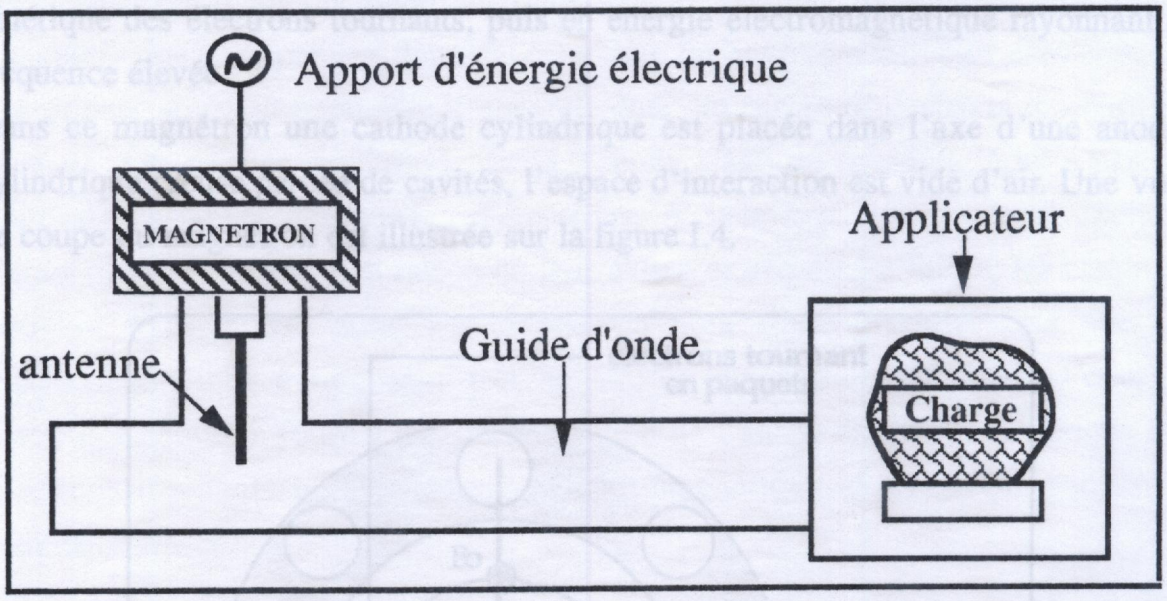


Figure I.2 : Four micro-onde [8]

I.2.3.1- Le Magnétron

a) Principe de fonctionnement

La génération des micro-ondes de forte puissance pour les applications **I.S.M** est produite par des tubes vides. Ces derniers sont classés en deux catégories selon que la trajectoire des électrons à l'intérieur des tubes est linéaire ou incurvée : tube à faisceau linéaire (type O) et tube à champs croisés (type M).

Le plus répandu des générateurs est le magnétron . Ce dernier est représenté sur la figure I.3.

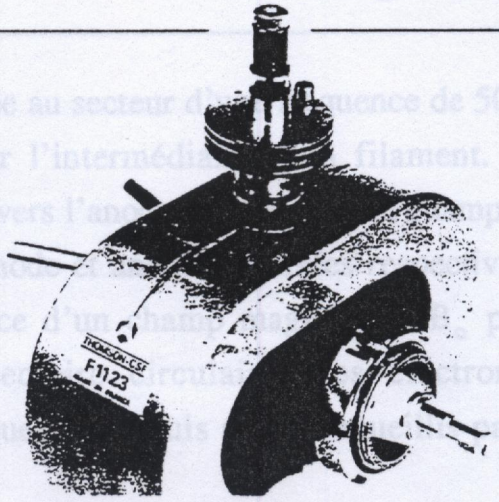


Figure I.3 : Magnétron

C'est un tube à vide du type M qui convertit l'énergie électrique en énergie cinétique des électrons tournants, puis en énergie électromagnétique rayonnant à fréquence élevée.

Dans ce magnétron une cathode cylindrique est placée dans l'axe d'une anode cylindrique creuse percée de cavités, l'espace d'interaction est vide d'air. Une vue de coupe du magnétron est illustrée sur la figure I.4.

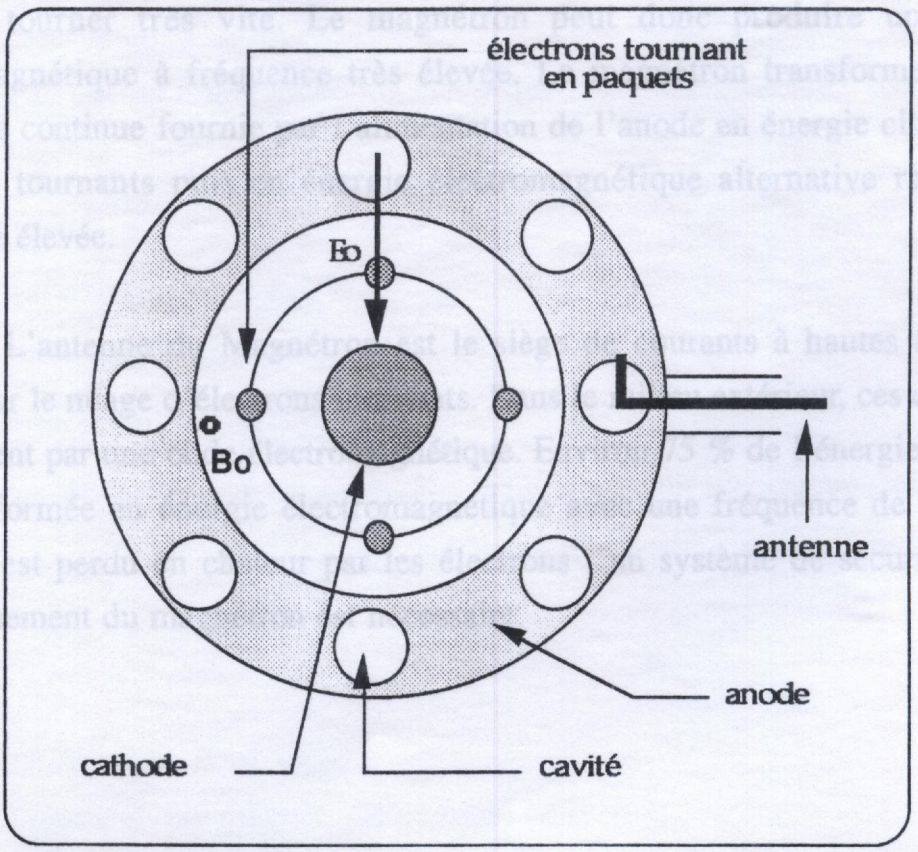


Figure I.4: Vue en coupe d'un magnétron

La cathode reliée au secteur d'une fréquence de 50 Hz peut être chauffée soit directement soit par l'intermédiaire d'un filament. La cathode émet des électrons qui sont attirés vers l'anode par l'action du champ électrique E_o appliqué entre les électrodes : cathode et anode polarisées respectivement négativement et positivement. La présence d'un champ magnétique B_o perpendiculaire impose aux électrons une trajectoire circulaire. Les électrons vont suivre cette trajectoire pendant quelques tours puis seront recueillis par l'anode ou renvoyés par la cathode.

L'anode est munie de petites cavités. Le champ électrique formé par ces dernières exerce sur les électrons, dans leur mouvement de rotation, des forces alternativement opposées dans la direction du mouvement. Les électrons se regroupent alors en paquets : il apparaît donc un nuage d'électrons tournant en paquets. Les cavités de l'anode deviennent le siège de courants induits par les courants variables des nuages d'électrons. A leur tour, les courants excitent l'antenne. Dans le vide, en raison de leur masse extrêmement faible, les électrons peuvent tourner très vite. Le magnétron peut donc produire une énergie électromagnétique à fréquence très élevée. Le magnétron transforme l'énergie électrique continue fournie par l'alimentation de l'anode en énergie cinétique des électrons tournants puis en énergie électromagnétique alternative rayonnant à fréquence élevée.

L'antenne du Magnétron est le siège de courants à hautes fréquences induits par le nuage d'électrons tournants. Dans le milieu extérieur, ces courants se manifestent par une onde électromagnétique. Environ 75 % de l'énergie électrique est transformée en énergie électromagnétique avec une fréquence de 2,45 GHz. Le reste est perdu en chaleur par les électrons : un système de sécurité pour le refroidissement du magnétron est nécessaire.

b) Rappels d'électromagnétisme

Lorsqu'on a deux charges q et q' dans l'espace, l'intensité de la force électrique d'attraction ou de répulsion peut se mettre sous la forme :

$$\|\vec{F}\| = \frac{1}{4\Pi\varepsilon_0} \cdot \frac{qq'}{r^2} \qquad (I.1)$$

où

r = distance entre les deux charges (m).

et $\varepsilon_0 = 8{,}85\ 10^{-12}$ (F.m^{-1}) (perméabilité du vide)

Si la charge q' perturbe l'espace environnant, il se produit un champ électrique désigné par $\vec{E}$. Ce champ soumet la charge q à la force électrique.

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \qquad (I.2)$$

F en Newton, q en coulomb et E en V. m^{-1}

On associe au champ $\vec{E}$ une induction électrique $\vec{D}$

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \qquad (I.3)$$

avec :

D est exprimé en A.s.m^{-2}

ε : la permittivité du milieu (F.m^{-1})

$\vec{D}$ est fonction du milieu de propagation.

Si la charge électrique q' est en mouvement avec une vitesse $\vec{V'}$, elle crée un champ magnétique $\vec{H}$, auquel correspond une induction magnétique $\vec{B}$.

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \qquad (I.4)$$

avec :

H en A.m^{-1} et B en Tesla

μ : perméabilité magnétique exprimé en H.m^{-1}
(μ_0 pour le vide)

$\vec{B}$ est lui aussi fonction du milieu de propagation.

Ces vecteurs sont reliés entre eux par les équations de Maxwell :

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \text{(I.5)}$$

$$\text{div } \vec{D} = \rho \qquad \text{(I.6)}$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \qquad \text{(I.7)}$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \qquad \text{(I.8)}$$

ρ est la densité de charges libres du milieu de propagation

$\vec{J}$ est la densité de courant traduisant la présence de charges en mouvement dans le milieu de propagation, avec

$$\vec{J} = \sigma \, . \, \vec{E} \qquad \text{(I.9)}$$

où σ est la conductivité du milieu

En tout point du milieu, on a conservation de la charge électrique, $\vec{J}$ et ρ peuvent varier néanmoins dans le milieu, soit :

$$\text{div } \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad \text{(I.10)}$$

La variation de courant crée une charge et la variation de charge crée un courant. Les équations (I.6) et (I.10) donnent :

$$\text{div}(\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}) = 0 \qquad \text{(I.11)}$$

où $\vec{J}$ est le courant de conduction et $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ est le courant de déplacement

Dans le cas des micro-ondes, les champs rayonnants varient dans le temps. En régime sinusoïdal les équations de Maxwell (I.5) et (I.7) deviennent :

$$\text{rot } \vec{E} = -j.\omega.\mu.\ \vec{H} \qquad \text{(I.12)}$$

$$\text{rot } \vec{H} = (\sigma + j.\omega.\varepsilon')\ \vec{E} \qquad \text{(I.13)}$$

ω : fréquence angulaire (Hz) d'un champ de fréquence f(Hz) et de période T(s).

La puissance transportée par l'onde est proportionnelle au champ électrique $\vec{E}$ et à l'induction magnétique $\vec{H}$. Elle est exprimée par :

$$P = \frac{1}{2}(\vec{E} \wedge \vec{H}).\vec{S} \qquad \text{(I.14)}$$

S étant une petite surface et $\frac{1}{2}(\vec{E} \wedge \vec{H})$ la densité de puissance traversant cette surface. Le vecteur $\frac{1}{2}(\vec{E} \wedge \vec{H})$, nous renseigne sur l'onde électromagnétique d'une manière complète. En effet son module représente l'onde par unité de temps et par unité de surface. Sa direction est celle de la propagation de l'onde.

I.2.3.2- La propagation guidée

a) Les guides d'ondes

Les ondes hyperfréquences émises par le magnétron peuvent se propager dans des conducteurs creux à section rectangulaire, circulaire ou coaxiale. Le guide d'onde permet le transport de l'énergie électromagnétique vers l'applicateur.

b) Modes de propagation

D'une façon générale, la propagation de l'onde électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell. Dans un milieu diélectrique parfait ($\sigma = 0$) et non limité , ces équations se traduisent par les variations spatiales et temporelles des vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ telles que :

$$\Delta\vec{E} - \varepsilon.\mu \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \qquad (I.15)$$

$$\Delta\vec{H} - \varepsilon.\mu \frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} = \vec{0} \qquad (I.16)$$

où

E : le champ électrique ($V.m^{-1}$)

H : le champ magnétique ($A.m^{-1}$)

μ : la perméabilité magnétique du milieu de propagation ($H.m^{-1}$)

ε : la permittivité du milieu de propagation ($F.m^{-1}$)

Δ : représente l'opérateur Laplacien

Les équations I.15 et I.16 peuvent s'écrire comme suit :

$$\Delta\vec{E} + k^2\vec{E} = \vec{0} \qquad (I.17)$$

$$\Delta\vec{H} + k^2\vec{H} = \vec{0} \qquad (I.18)$$

avec : $k^2 = \omega^2.\varepsilon.\mu$ et $\omega = 2.\pi.\nu$

ν est la fréquence de l'onde et k est la constante de propagation. k est reliée à la vitesse de propagation v et à la longueur d'onde par les relations I.19 et I.20.

$$v = \lambda .\nu = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon.\mu}} \qquad (I.19)$$

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{2.\pi}{\lambda} \qquad (I.20)$$

Si l'on suppose que l'onde se propage dans un guide d'onde selon l'axe oz de vecteur unitaire s (figure I.5), on peut représenter les champs électrique et magnétique par une composante longitudinale E_z et H_z et une composante transversale E_t et H_t. Ainsi, on peut écrire :

$$\vec{E} = (\vec{E}_t + \vec{E}_Z.\vec{S})\ e^{i(\omega t - k_g.Z)} \qquad (I.21)$$

$$\vec{H} = (\vec{H}_t + \vec{H}_Z.\vec{S})\ e^{i(\omega t - k_g.Z)} \qquad (I.22)$$

k_g est la constante de propagation guidée, reliée à la longueur d'onde dans le guide par :

$$k_g = \frac{2\pi}{\lambda_g} \qquad (I.23)$$

Deux modes de propagation peuvent exister:

* Mode TM (Transverse magnétique):

  le champ magnétique se réduit à sa composante transversale ($H_Z = 0$).

* Mode TE (Transverse électrique):

  le champ électrique se réduit à sa composante transversale ($E_Z = 0$).

Les champs E et H en mode TE sont représentés sur la figure I.5 :

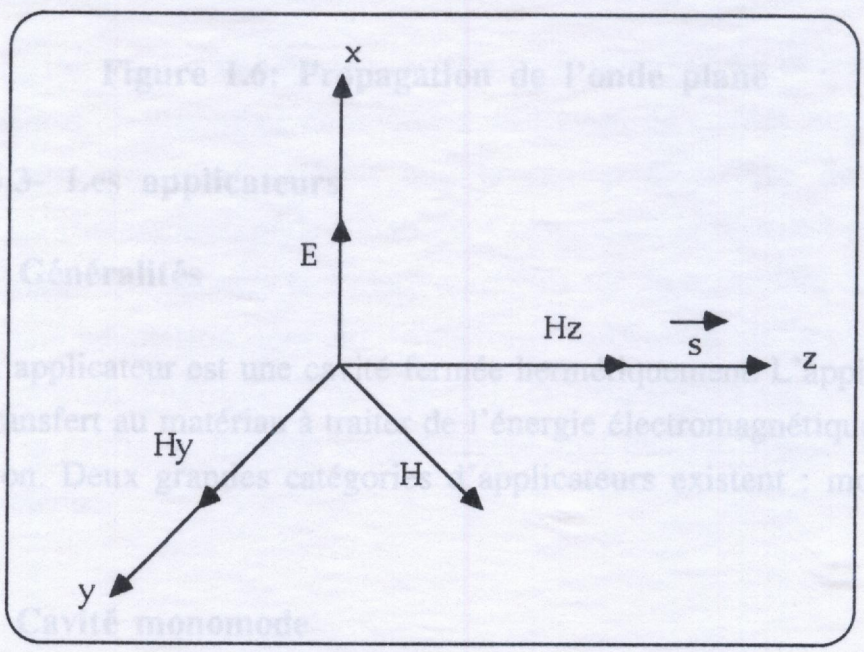


Figure I.5 : représentation des champs E et H dans un mode TE

Contrairement à la propagation en espace libre où les composantes des champs électrique et magnétique suivant l'axe de propagation sont nulles, les champs ne varient que suivant la direction de propagation Z et temps t (figure I.6). On la qualifie par une onde plane ou onde TEM .

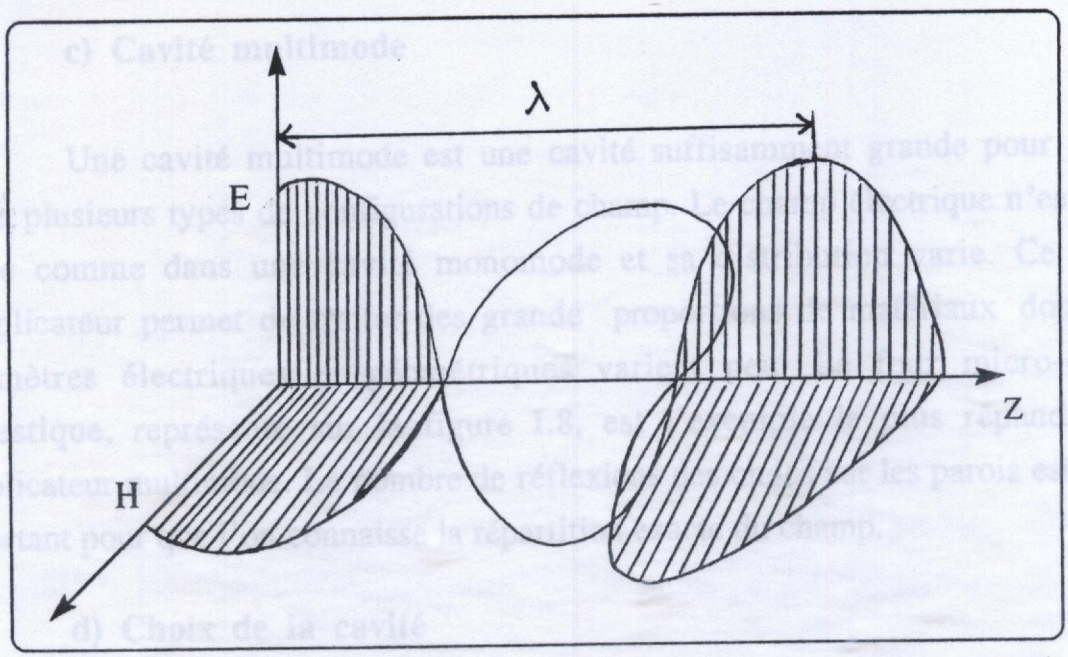


Figure I.6: Propagation de l'onde plane

I.2.3.3- Les applicateurs

a) Généralités

Un applicateur est une cavité fermée hermétiquement. L'applicateur doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode.

b) Cavité monomode

Une cavité est dite monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'applicateur monomode permet le contrôle précis du champ électrique

mais il est réservé aux matériaux de volume relativement petit. L'échantillon à traiter pourra être placé sur un maximum de champ électrique. Le faisceau peut être considéré comme focalisé compte-tenu des dimensions de telles cavités. La figure I.7 représente un four micro-onde monomode.

c) Cavité multimode

Une cavité multimode est une cavité suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. Ce type d'applicateur permet de traiter des grande proportions de matériaux dont les paramètres électriques et géométriques varient peu. Le four micro-onde domestique, représenté sur la figure I.8, est l'exemple le plus répandu de l'applicateur multimode. Le nombre de réflexions des ondes sur les parois est trop important pour que l'on connaisse la répartition exacte du champ.

d) Choix de la cavité

Dans l'optique d'une étude précise sur les micro-ondes et leurs effets sur le déroulement d'un processus chimique, l'utilisation de cavités monomodes est grandement recommandée sachant que le champ électrique de l'onde est responsable de l'interaction onde / matière. Connaissant la distribution du champ électrique, l'échantillon pourra être placé au départ sur un maximum de champ. Le cas échéant une adaptation permettra d'accroître l'efficacité de la conversion de l'énergie électromagnétique. Pour un aspect préparatif, sur des quantités importantes, la cavité multimode est préférable bien que l'efficacité optimum ne puisse être obtenue.

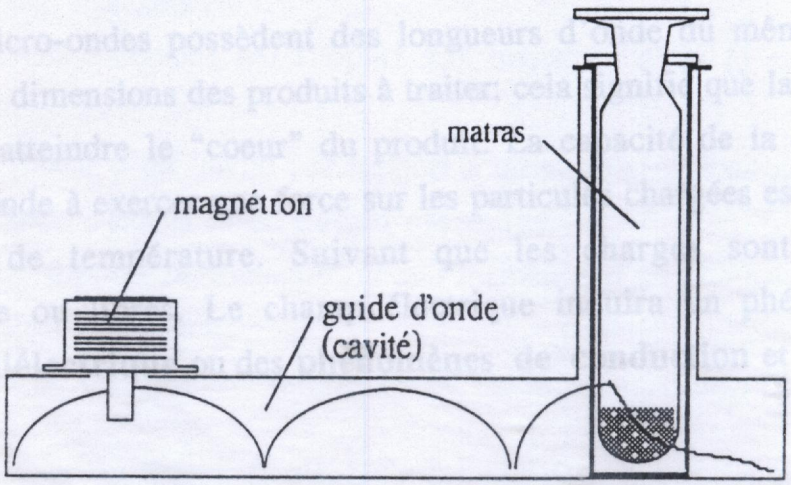


Figure I.7 : Applicateur micro-onde pour réactions chimiques

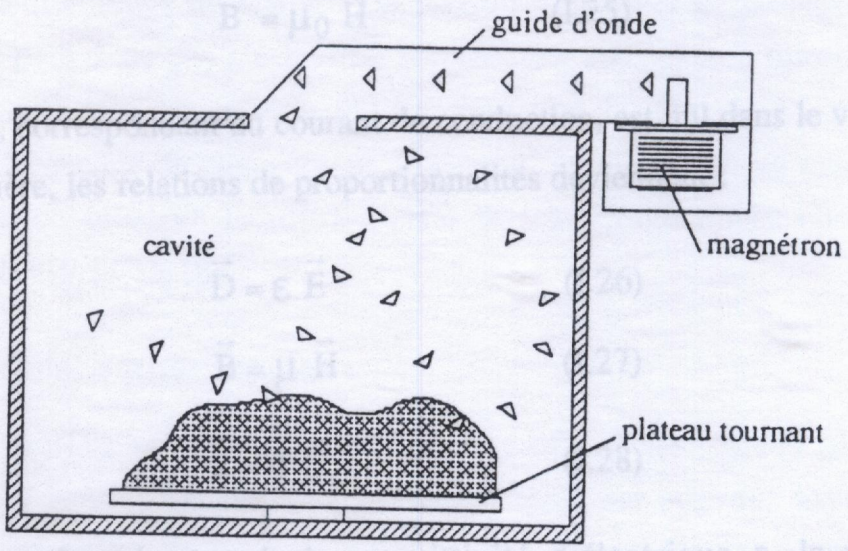


Figure I.8 : Four micro-onde domestique

I.2.4- Mécanisme du chauffage micro-onde "Interaction onde-matière"

I.2.4.1- Introduction

Les micro-ondes possèdent des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que les dimensions des produits à traiter; cela signifie que la pénétration de l'onde peut atteindre le "coeur" du produit. La capacité de la composante électrique de l'onde à exercer une force sur les particules chargées est à l'origine de l'élévation de température. Suivant que les charges sont localisées dans la matière ou libres. Le champ électrique induira un phénomène de **polarisation diélectrique** ou des **phénomènes de conduction** et **relaxation ionique** [9,15].

Pour exprimer l'interaction de l'onde électromagnétique avec le milieu de propagation, on fait intervenir dans les relations de Maxwell, les relations constitutives au milieu. Dans le vide et en dehors des sources électromagnétiques, les inductions électrique et magnétique s'écrivent en fonction des champs électrique et magnétique.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \qquad (I.24)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \qquad (I.25)$$

Le vecteur $\vec{J}$, correspondant au courant de conduction, est nul dans le vide.
Dans la matière, les relations de proportionnalités deviennent :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \qquad (I.26)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \qquad (I.27)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \qquad (I.28)$$

Ces relations font intervenir la permittivité diélectrique ε, la perméabilité magnétique μ et la conductivité électrique σ du matériaux [20].

I.2.4.2- Polarisation diélectrique

La polarisation diélectrique est l'effet observé dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique statique ou alternatif. Suivant sa fréquence, ce dernier peut induire :

-Un déplacement des électrons par rapport aux noyaux : c'est **la polarisation électronique**

-Un déplacement relatif d'un noyau par rapport à un autre atome auquel il est lié par liaison covalente : c'est la **polarisation atomique**

-Un alignement des dipôles permanentes sous l'influence d'un champ électrique : c'est la **polarisation dipolaire**

-Une accumulation de charges aux interfaces : c'est la **polarisation interfaciale.**

La fréquence du champ électrique alternatif dans le cas des micro-ondes est telle que les polarisations électronique et atomique sont toujours en phase avec le champ : les phénomènes de polarisation et de dépolarisation sont plus rapides que le changement d'alternance du champ électrique. Ces polarisations induites ne contribuent pas au dégagement de chaleur.

La polarisation dipolaire est à la base du dégagement de chaleur : les temps de réponse et les vitesses de relaxations des dipôles sont du même ordre que la fréquence d'alternance du champ. Un produit, dépourvu de moment dipolaire permanent, ne peut donc pas s'échauffer directement sous champ micro-ondes. La polarisation interfaciale responsable de l'accumulation des charges à l'interface est similaire à la fréquence de changement d'orientation du champ. La présence d'un sel métallique ou minéral accroîtra l'effet du chauffage micro-ondes sur les solutions traitées [9,14,15,18].

a) La polarisation dipolaire

Les molécules sont en général des édifices électriques globalement neutres dont la répartition des charges électriques est souvent asymétrique : les molécules possèdent un moment dipolaire permanent. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu.

Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, plus l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a une importance plus faible. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit.

Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire illustrée sur la figure I.9.

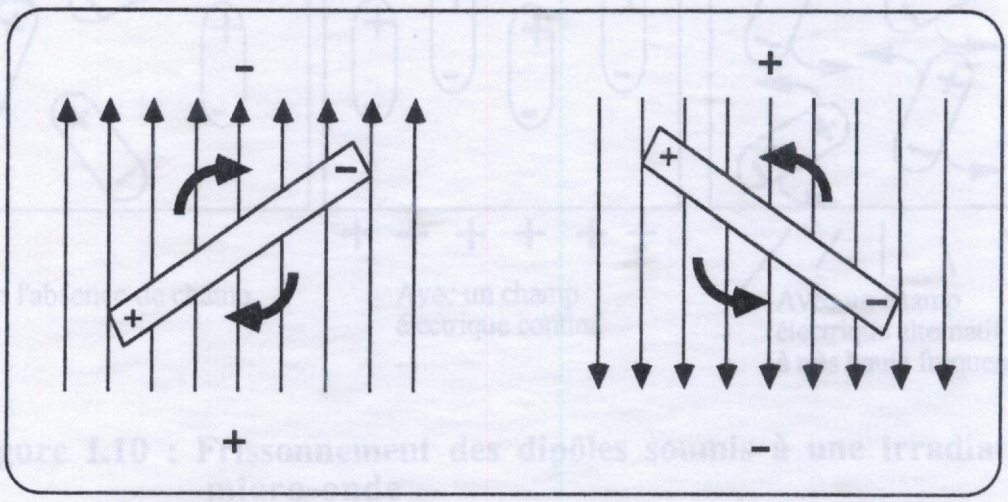


Figure I.9 : rotation dipolaire [14]

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (forces de liaison par pont hydrogène, forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction ainsi produite, naît le **dégagement de chaleur**.

La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de

relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles.

Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnelle. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-onde ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent comme le montre la figure I.10.

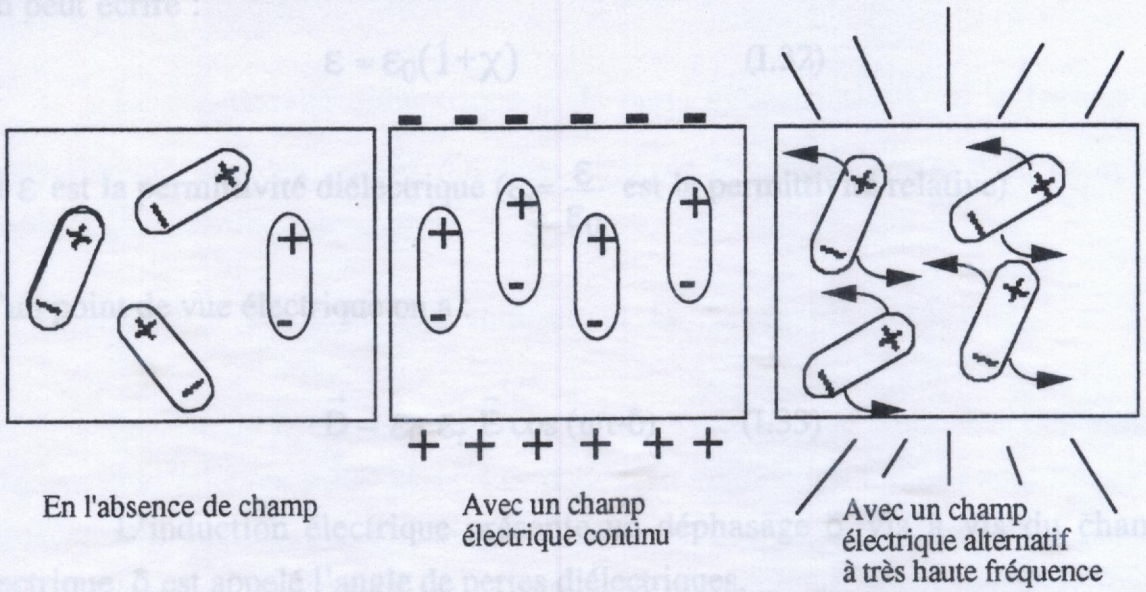


Figure I.10 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-onde

Lorsque l'excitation électrique $\vec{D}$ change de sens, les molécules essaient de suivre l'orientation de ce champ de telle sorte que leur moment dipolaire $\vec{P}$ reste parallèle à $\vec{D}$. De plus, de nombreuse forces s'opposent au mouvement de rotation des molécules. Le couple résultant induit un déphasage entre l'excitation $\vec{D}$ et le champ électrique $\vec{E}$ résultant dans le matériau. En outre, les frottements sur les molécules environnantes produisent un échauffement, et donc des pertes électromagnétiques.

Dans le corps dipolaire, le vecteur induction s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad (I.29)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_o \chi \vec{E} \qquad (I.30)$$

ε_0 = permittivité du vide
χ = susceptibilité diélectrique

Des relations I.29 et I.30 découle :

$$\vec{D} = \varepsilon_o(1+\chi)\vec{E} \qquad (I.31)$$

On peut écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1+\chi) \qquad (I.32)$$

où ε est la permittivité diélectrique ($\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ est la permittivité relative)

D'un point de vue électrique on a :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \cos(\omega t - \delta) \qquad (I.33)$$

L'induction électrique présente un déphasage δ vis à vis du champ électrique. δ est appelé l'angle de pertes diélectriques.

Le dégagement de chaleur ne sera observé que si le composé soumis à l'irradiation micro-onde présente des pertes diélectriques c'est-à-dire δ non nul. Dans ce cas, la permittivité diélectrique se met sous forme complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' \qquad (I.34)$$

ε' est la constante diélectrique; elle traduit la capacité d'une molécule à être polarisée par un champ électrique. ε'' est le facteur de perte diélectrique; il traduit l'efficacité de transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur.

$$tg\,\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (I.35)$$

$$\text{et} \quad \varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} \qquad (I.36)$$

tgδ : tangente de l'angle de pertes ou "facteur de dissipation"
σ : conductivité diélectrique
ω : fréquence angulaire ou pulsation du champ

La permittivité diélectrique ε, la perte diélectrique ε" et le facteur de dissipation tgδ sont les valeurs qui détermineront le comportement d'un composé soumis à l'irradiation micro-onde.

I.2.4.3- La conduction ionique et la relaxation ionique

Le rôle de la conduction se manifeste surtout dans la gamme des hautes fréquences inférieures à 300 MHz. Les pertes par conduction ionique sont liées aux déplacements des charges électriques libres dont le mouvement est gêné par les particules neutres. Le courant ainsi crée produit un échauffement par effet joule. De plus, le champ électrique étant alternatif, un phénomène de relaxation ionique peut entraîner l'apparition de frictions entre les charges et entraîner ainsi un dégagement de chaleur [15,18].

La contribution de la conduction ionique dans le dégagement de la chaleur dépend de la fréquence et de la valeur de la conductivité. On définit le facteur de pertes par conduction par la relation suivante :

$$\varepsilon''_c = \frac{\sigma}{\omega\,\varepsilon_0} \qquad (I.37)$$

Dans le cas ou les pertes diélectriques et les pertes par conduction se superposent, on aura :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\,\varepsilon_0}\right) \qquad (I.38)$$

Dans ce cas là, on parle d'angle de perte sans spécifier l'origine.

I.2.4.4- Le dégagement de chaleur

Sous chauffage classique, le transfert de chaleur se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-onde, et inversement pour le cas du chauffage classique par double enveloppe, plaque chauffante, . . . [8,17,19]. La figure I.11 illustre les deux modes de chauffage.

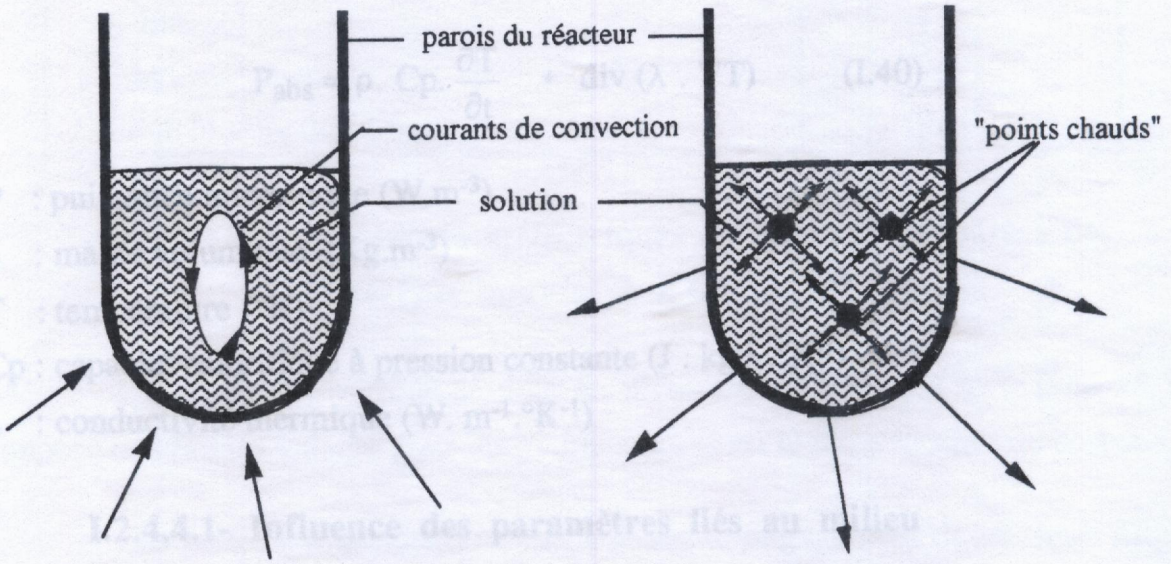


Figure I.11 : Profil thermique d'un réacteur chauffé par un mode classique et micro-onde [21]

La puissance absorbée dans un volume unitaire est proportionnelle à la puissance transportée par l'onde qui pénètre dans le volume considéré. L'amplitude du dégagement de chaleur est fonction des paramètres liés au milieu et ceux liés à l'appareillage micro-onde [8,17,19] :

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{2}\ \omega\ \varepsilon_0\ \varepsilon_r\ tg\ \delta\ E_0^2 \qquad (I.39)$$

Du point de vue du génie chimique, la puissance absorbée par un réacteur chauffé sous chauffage classique ou micro-ondes s'écrit :

$$P_{abs} = \rho.\ Cp.\ \frac{\partial T}{\partial t} + div\ (\lambda\ .\ \nabla T) \qquad (I.40)$$

P : puissance micro-onde ($W.m^{-3}$)

ρ : masse volumique ($Kg.m^{-3}$)

T : température (°K)

Cp : capacité calorifique à pression constante ($J\ .\ kg^{-1}\ .°K^{-1}$)

λ : conductivité thermique ($W.\ m^{-1}.°K^{-1}$)

I.2.4.4.1- Influence des paramètres liés au milieu

a) Propriétés diélectriques

L'énergie électromagnétique est dégradée en chaleur si l'angle de pertes δ est nul. De son importance dépendra l'amplitude du dégagement de chaleur. Cet angle de pertes représente le retard pris par l'induction électrique sur le champ électrique. Si le milieu présente des pertes diélectriques : δ est différent de zéro.

Les produits sont classés en deux grandes catégories : les diélectriques à faibles pertes et les diélectriques à fortes pertes. Les produits à fortes pertes diélectriques sont essentiellement des composés polaires dans l'état liquide ou solide. Ils s'échauffent rapidement et les températures obtenues sont élevées. Les produis à faibles pertes diélectriques sont essentiellement des composées à faible polarité : gaz, matières plastiques, composés minéraux,. . .

Le tableau I.2 regroupe quelques valeurs de pertes diélectriques (ε") et de constantes diélectriques (ε') :

Solvant	constante diélectrique ε'	facteur de perte diélectrique ε"
Eau	76,7	12
Heptane	1,97	2.10^{-4}
Méthanol	23,9	15,3
Ethanol	6,5	1,6
n-Butanol	3,5	1,6
Ethylène glycol	12	12
Tétrachlorure de carbone	2,2	9.10^{-4}

Tableau I.2 : Constantes diélectriques et facteurs de pertes de différents liquides à 3 GHz. [15]

Les valeurs élevées de ε" pour les alcools traduisent une forte polarité, à l'opposé des faibles valeurs pour les hydrocarbures ou le tétrachlorure de carbone.

Les pertes par conduction, influent sur le dégagement de chaleur. Elles augmentent le facteur de pertes comme le montre le tableau I.3. Par exemple, l'eau salée s'échauffe plus fortement sous irradiation micro-onde que l'eau distillée.

Liquide	ε'	ε"
Eau	76,7	12
Solution aqueuse de NaCl 0,1M	75,5	18,1

Tableau I.3 : Influence de la conduction sur la constante diélectrique et sur le facteur de pertes à 3 GHz [15]

Ces propriétés diélectriques, pertes diélectriques ε'' (dégradation) et constante diélectrique ε'(polarisation) sont fonction de la fréquence. Il en est de même pour les pertes par conduction comme le montre la figure I.12 et I.13.

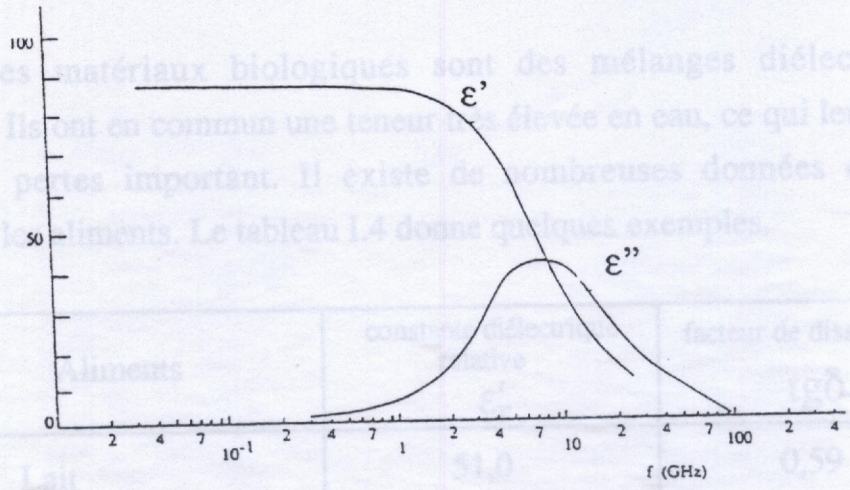


Figure I.12 : Variation de la constante diélectrique ε' et du facteur de pertes diélectriques ε'' en fonction de la fréquence [15].

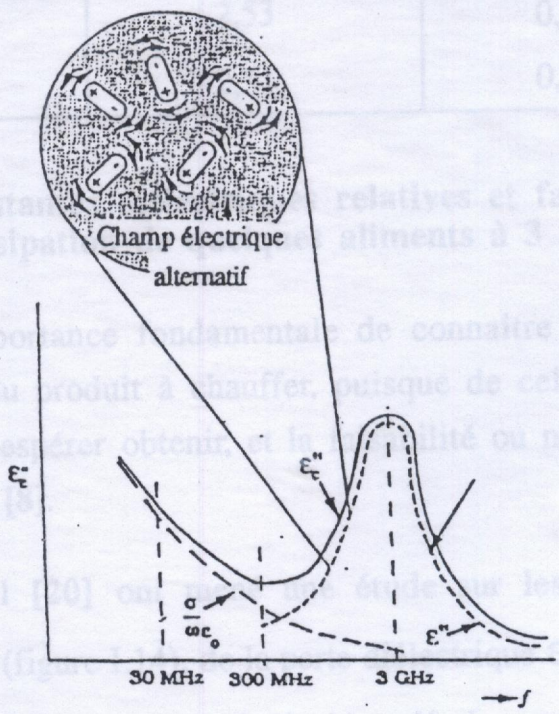


Figure I.13 : Variation du facteur de pertes (diélectrique et de conduction) en fonction de la fréquence [15]

Si les courbes de variation de ε' et des pertes par conduction en fonction de la fréquence sont des fonctions monotones décroissantes, la courbe de variation de ε'' en fonction de la fréquence passe par un maximum. Pour cette fréquence, la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur est maximale.

Les matériaux biologiques sont des mélanges diélectriques très complexes. Ils ont en commun une teneur très élevée en eau, ce qui leur confère un facteur de pertes important. Il existe de nombreuses données diélectriques concernant les aliments. Le tableau I.4 donne quelques exemples.

Aliments	constante diélectrique relative ε'_r	facteur de dissipation tgδ
Lait	51,0	0,59
Pomme de terre	57,3	0,27
Boeuf cru	41,8	0,30
Blé	3,68	0,18
Huile de maîs	2,53	0,06
Huile de soja	2,51	0,06

Tableau I.4 : Constantes diélectriques relatives et facteurs de dissipation de quelques aliments à 3 GHz [8]

Il est d'une importance fondamentale de connaître les valeurs des constantes diélectriques du produit à chauffer, puisque de celles-ci dépend le rendement que l'on peut espérer obtenir, et la faisabilité ou non-faisabilité du traitement par micro-onde **[8]**.

Lafargue et coll **[20]** ont mené une étude sur les mesures de la permittivité diélectrique ε (figure I.14), de la perte diélectrique ε" (figure I.15) et du facteur de dissipation tgδ (figure I.16) de l'acide sulfurique composé essentiel pour la minéralisation des composés organiques.

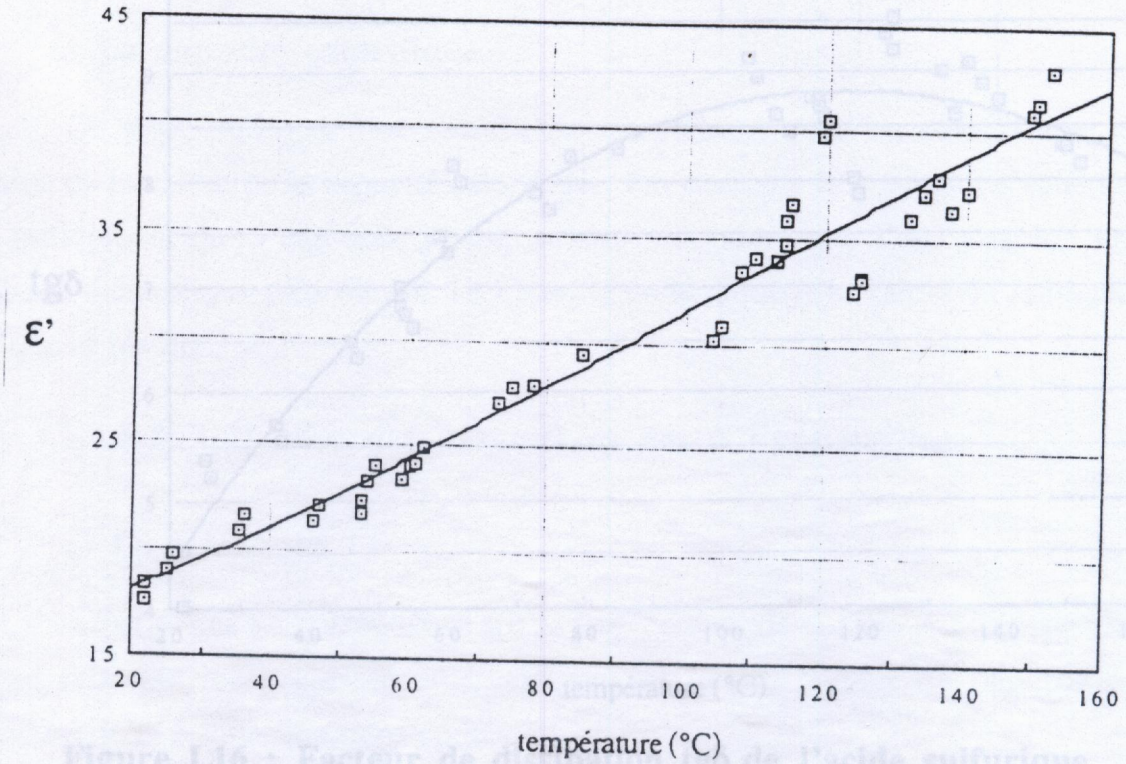


Figure I.14 : Permittivité diélectrique ε' de l'acide sulfurique en fonction de la température [20]

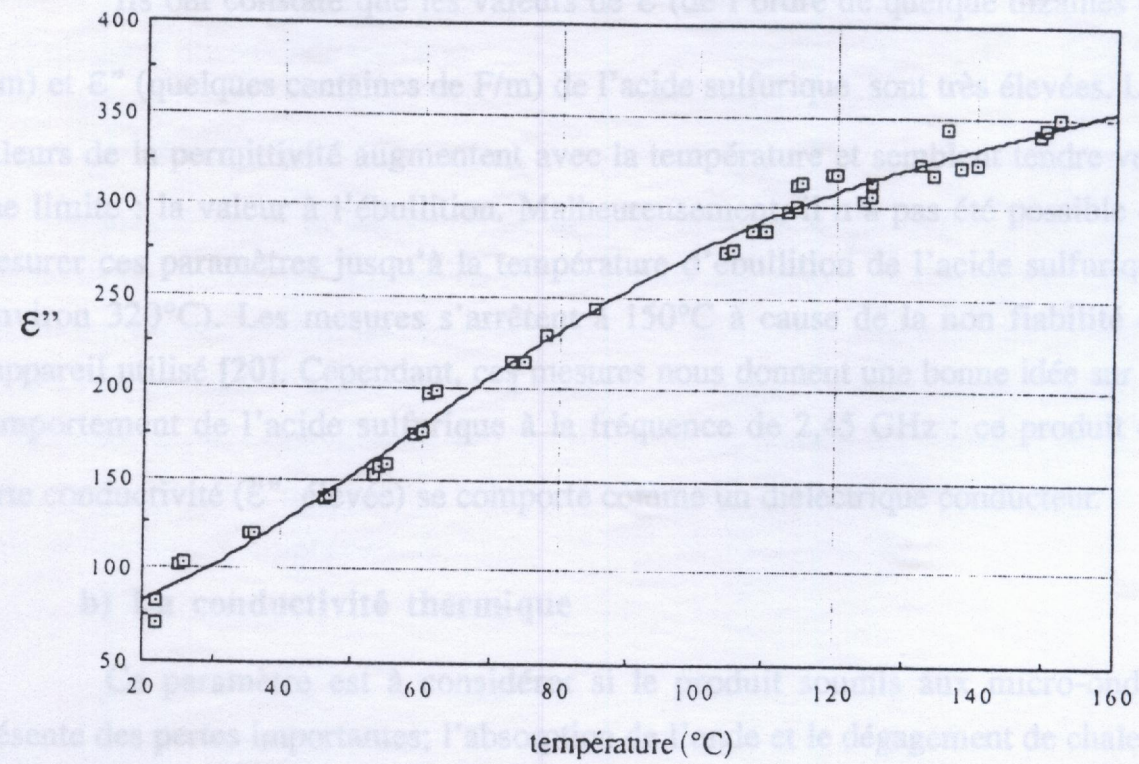


Figure I.15 : Perte diélectrique ε" de l'acide sulfurique en fonction de la température [20]

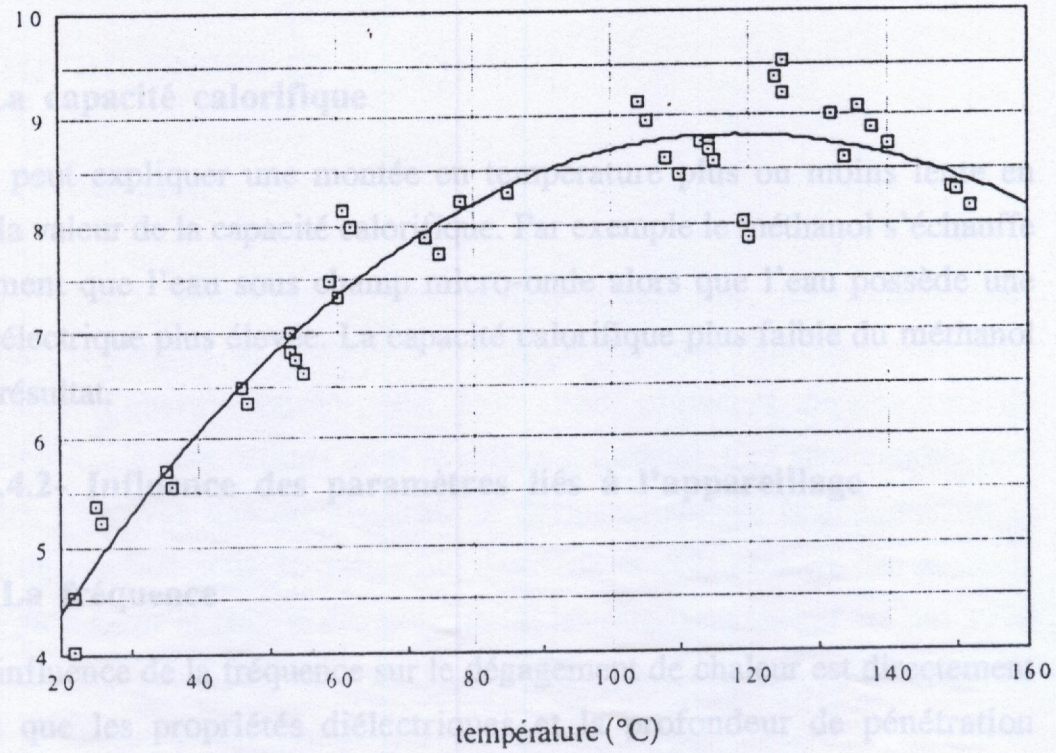


Figure I.16 : Facteur de dissipation tgδ de l'acide sulfurique en fonction de la température [20]

Ils ont constaté que les valeurs de ε (de l'ordre de quelque dizaines de F/m) et ε" (quelques centaines de F/m) de l'acide sulfurique sont très élevées. Les valeurs de la permittivité augmentent avec la température et semblent tendre vers une limite : la valeur à l'ébullition. Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer ces paramètres jusqu'à la température d'ébullition de l'acide sulfurique (environ 320°C). Les mesures s'arrêtent à 150°C à cause de la non fiabilité de l'appareil utilisé [20]. Cependant, ces mesures nous donnent une bonne idée sur le comportement de l'acide sulfurique à la fréquence de 2,45 GHz : ce produit de forte conductivité (ε" élevée) se comporte comme un diélectrique conducteur.

b) La conductivité thermique

Ce paramètre est à considérer si le produit soumis aux micro-ondes présente des pertes importantes; l'absorption de l'onde et le dégagement de chaleur se faisant à la surface, ce n'est que par conduction thermique que l'on peut envisager d'homogénéiser la température.

c) La capacité calorifique

On peut expliquer une montée en température plus ou moins lente en fonction de la valeur de la capacité calorifique. Par exemple le méthanol s'échauffe plus rapidement que l'eau sous champ micro-onde alors que l'eau possède une constante diélectrique plus élevée. La capacité calorifique plus faible du méthanol explique ce résultat.

I.2.4.4.2- Influence des paramètres liés à l'appareillage

a) La fréquence

L'influence de la fréquence sur le dégagement de chaleur est directement liée au fait que les propriétés diélectriques et la profondeur de pénétration dépendent de la fréquence micro-onde.

b) La puissance

L'échauffement des produits sous micro-ondes est d'autant plus important que la puissance micro-onde est forte.

c) L'applicateur

L'influence de la cavité réside dans la différence qui existe entre les cavités monomodes et multimodes. La superposition des modes de résonance dans la cavité multimode amène une homogénéisation du champ (les maxima et les minima se rapprochent). Dans la cavité monomode, on a focalisation du champ dans certaines zones. Connaissant la répartition de ce champ à l'intérieur de la cavité, il sera possible de placer l'échantillon sur un maximum de champ pour obtenir un échauffement plus rapide.

I.3- LES MICRO-ONDES ET LA CHIMIE

I.3.1- Introduction

Les effets thermiques des micro-ondes sur de nombreuses transformations physiques de la matière releva l'intérêt des chimistes pour cette nouvelle source d'énergie micro-onde. Dès 1960, plusieurs applications du chauffage micro-onde sont utilisés dans le milieu industriel. Ces applications sont orientées vers l'analyse des moisissures, la désinsectisation, la préparation et régénération du charbon actif, le traitement des déchets et le séchage des produits pharmaceutiques. Dans la chimie des polymères, les micro-ondes ont été dès 1970 intégrées dans les procédés de synthèse ainsi que dans les opérations de vulcanisation et de réticulation [6,9,22].

Au début des années 1980, la technologie micro-onde a été utilisée dans la chimie des hydrocarbures légers [5,23] en particulier pour le cracking, l'isomérisation et l'hydrogénation catalytique. Gedye [25] et Gigueure [17] ont été les pionniers de l'application du chauffage micro-onde dans la synthèse organique de laboratoire. Le principal avantage mentionné est le gain de temps de réaction et une meilleure qualité du produit. Le temps de réaction est réduit d'un facteur de 2 à 200 et on note une meilleure sélectivité et une diminution de la dégradation des produits sensibles sous micro-ondes.

De nos jours, le champ d'applications des micro-ondes en chimie et génie chimique touche un domaine très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique, synthèse de composés d'intercalation, synthèse de composés de coordinations, synthèse à l'état solide, extraction, desémulfication, etc . . .

Pour les synthèses organiques réalisées sous champ micro-ondes, le nombre de publications parues a dépassé la centaine [24]. La plus ancienne publication date de 1986, mis à part un brevet japonais de 1978 décrivant la synthèse de l'acide cyanurique.

I.3.2- Surchauffe des produits chimiques sous micro-ondes

Giguerre [17] et Gedye [25] ont mesuré les montées en température pour différents solvants sous micro-ondes. Les résultats sont présentés dans le tableau I.5 et montrent que les composés polaires absorbent fortement l'énergie micro-onde et atteignent leur température d'ébullition en une minute seulement. Par contre les composés apolaires absorbent peu l'énergie micro-onde. Cette étude révèle l'existence d'une relation entre polarité des molécules et la montée de température. Donc, l'interaction micro-onde / matière est d'autant plus forte pour des molécules polaires que pour des molécules apolaires.

Solvants	Température (°C)	Point d'ébullition (°C)
H_2O	81	100
CH_3OH	65	65
C_2H_5OH	78	78
CH_3COOH	110	119
$CH_3COC_2H_5$	73	77
DMF	131	153
Hexane	25	68
CCl_4	28	77

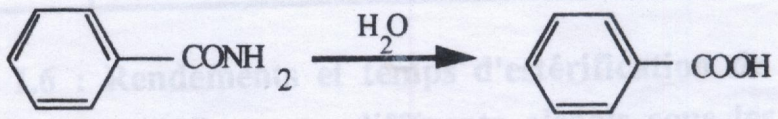
Tableau I.5 : Chauffage de solvants par micro-ondes [17, 25]

(réacteur ouvert ; V=50ml ; P=560Watts ; temps= 1 min)

I.3.3- Réactions organiques et organométalliques sous micro-ondes

- Hydrolyse des amides

Gedye et coll. [3] ont étudié la réaction d'hydrolyse du benzamide en acide benzoïque. Ils ont noté qu'avec le même temps de réaction, le rendement sous micro-onde est plus élevé de 20% par rapport au rendement de la même réaction menée sous chauffage classique.



Δ	M.O.
t = 5 mn.	t = 5 mn.
Rendement = 52%	Rendement = 68%

Schéma I.1 : Hydrolyse d'amide sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde

- Estérification

L'estérification de l'acide benzoïque par différents alcools catalysée par l'acide sulfurique a été étudiée par Gedye et coll. [3,25]. Les résultats d'une étude comparative entre chauffage classique (bain d'huile) et chauffage micro-onde (four micro-onde ménager) sont reportés sur le tableau I.6.

Bien que les rendements obtenus sous les deux modes de chauffage sont comparables, les temps de réaction sous chauffage micro-onde sont 100 fois inférieurs aux temps de réaction de l'estérification sous chauffage classique. De plus, ces chercheurs ont noté que cette accélération spectaculaire de l'estérification sous micro-ondes est d'autant plus forte que le point d'ébullition de l'alcool utilisé est faible.

$$PhCOOH + R'OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} PhCOOR'$$

Alcool	Température (°C)	Temps (conditions)	Rendement (%)
méthanol	65 134	8 h. reflux 5 min M.O	74 76
1-propanol	97 135	4 h. reflux 6 min M.O	78 79
1-butanol	117 135	1 h. reflux 7,5 min M.O	82 79
1-propanol	137 137	10 h. reflux 7,5 min M.O	83 79

Tableau I.6 : Rendements et temps d'estérification de l'acide benzoïque par différents alcools sous les deux modes de chauffage classique et micro-ondes [25]

- **Substitution nucléophile**

Dans les travaux de Gedye [3], la réaction entre le chlorure de benzyle et le 4-cyanophénolate de sodium dans le méthanol a été étudiée sous chauffage classique et micro-ondes. La réaction produit le 4-cyanophényl benzyle éther. Sous chauffage classique, la réaction est achevée après 16 heures de réaction alors que dans un four micro-ondes ménager 4 minutes suffisent. Cela montre qu'on peut avoir une augmentation de la vitesse de la réaction chimique sous micro-ondes jusqu'à 240 fois par rapport au chauffage classique. Cette réaction est illustrée sur le schéma I.2.

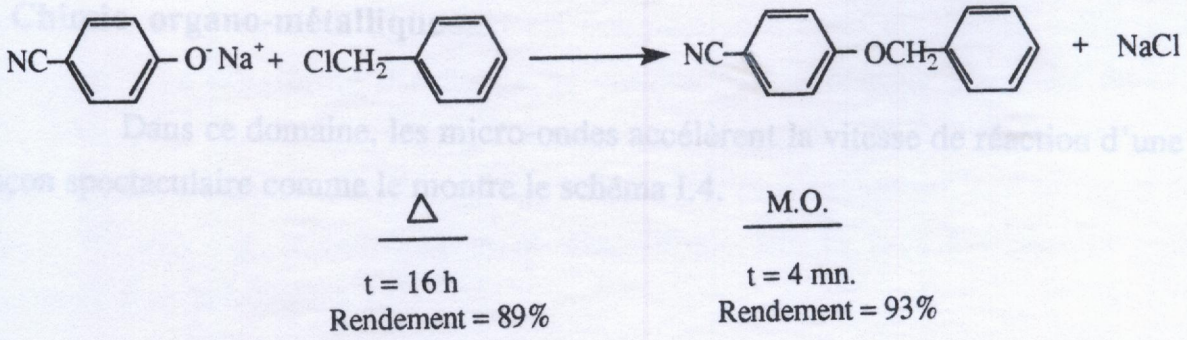
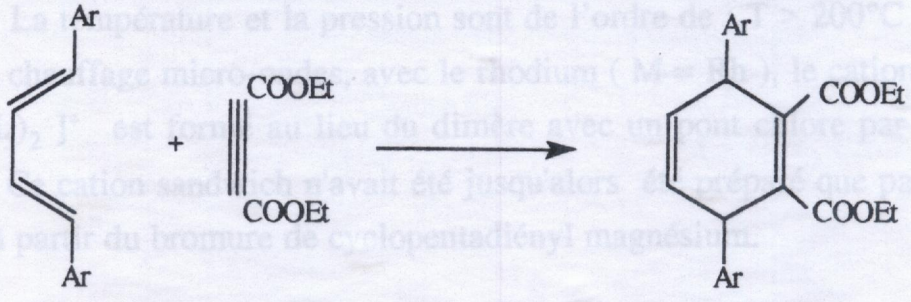


Schéma I.2 : Substitution nucléophile sous chauffage micro-onde

- Réaction de Diels-Alder

Giguerre et coll [26] ainsi que d'autres laboratoires mondiaux ont publié une étude sur la réaction thermique de Diels-Alder représentée sur le schéma I.3. Cette réaction a été conduite dans un four ménager dans des tubes scellés en téflon. La température a été évaluée d'après la fusion de produits étalons en introduisant dans le réacteur des capillaires contenant des substances de température de fusion connue. La réaction de Diels-Alder menée en chauffage classique pendant 5 heures a été achevée en 12 minutes seulement sous chauffage micro-onde.



Δ	M.O.
T = 150°C	T = 325-360°C
t = 5 h	t = 12 mn.
Rendement = 67%	Rendement = 55%

Schéma I.3 : Réaction de Diels-Alder sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde

- Chimie organo-métallique

Dans ce domaine, les micro-ondes accélèrent la vitesse de réaction d'une façon spectaculaire comme le montre le schéma I.4.

جامعة الأمير
المكتبة المركزية

$$MCl_3 + C_7H_8 \xrightarrow{EtOH\text{-}H_2O} [M(C_7H_8)Cl]_2$$

$\xrightarrow{\Delta}$	$\xrightarrow{M.O.}$
t = 4-36 h	t < 1 mn.
	Rendement = 70-90%

Schéma I.4 : Formation de complexes de métaux sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde

Mingos et coll [27] ont réalisé la synthèse de complexes de métaux de transition. La température et la pression sont de l'ordre de : T > 200°C et P > 10 atm. Sous chauffage micro-ondes, avec le rhodium (M = Rh), le cation sandwich $[Rh (C_2H_5)_2]^+$ est formé au lieu du dimère avec un pont chlore par chauffage classique. Ce cation sandwich n'avait été jusqu'alors été préparé que par une voie indirecte à partir du bromure de cyclopentadiényl magnésium.

Ce résultat montre que les micro-ondes peuvent modifier le mécanisme d'une réaction .

- Réactions sur support solide

Deux équipes françaises Villemin et coll. à Caen [28] et Loupy et coll. à Orsay [29] ont étudié des réactions de réarrangement en utilisant des réactifs adsorbés sur support solide. Les supports utilisés sont des argiles : montmorillonite et bentonite. Ce sont des aluminosilicates à structure lamellaire dont l'acidité mesurée sur l'échelle de Hammett est comparable à celle de l'acide sulfurique concentré. La possibilité d'échange de cations peut accentuer l'activité de ces supports. Pour de nombreuses argiles, on note que la présence de molécules d'eau entre les feuillets induit un dégagement de chaleur plus important. Les résultats de leurs travaux sur le réarrangement pinacolique sur la montmorillonite sont résumés dans le tableau I.7.

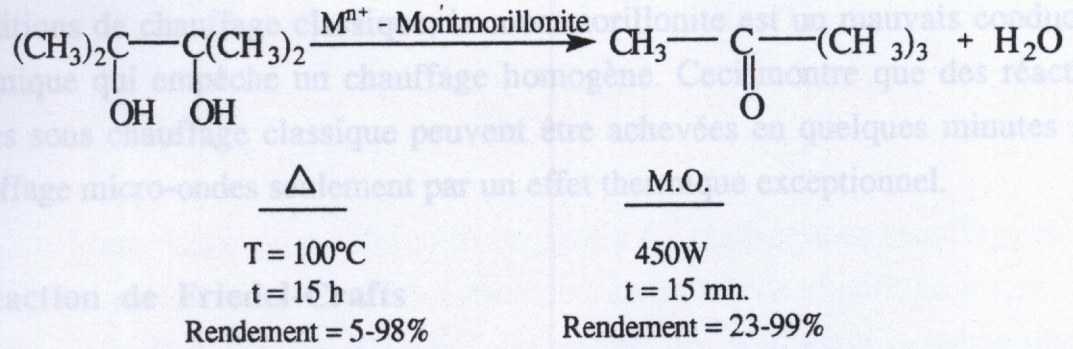


Schéma I.5 : Transformation du pinacol en pinacolone sous les deux modes de chauffage micro-onde et classique

Mn^+	Rendement sous Chauffage	
	Classique (100°C, 15h)	Micro-ondes (450W, 15mn)
Ca^{2+}	2	23
Na^+	5	38
Cu^{2+}	30	94
La^{3+}	80	94
Cr^{3+}	99	98

Tableau I.7 : Effet des ions métalliques sur le rendement de la transformation du pinacol en pinacolone sous les deux modes de chauffage micro-onde et classique

La différence observée dans les temps de réactions, 15 minutes pour le chauffage micro-onde contre 15 heures sous chauffage conventionnel ne peut certainement pas s'expliquer par les différences de températures d'après les lois de la thermodynamique classique. Dans cette réaction, les ions métalliques du minéral servent de catalyseur. Après 15 minutes de traitement, le rendement est égal à 23% avec les ions calcium alors qu'avec les ions chrome le rendement avoisine les 100% comme le montre le tableau I.7.

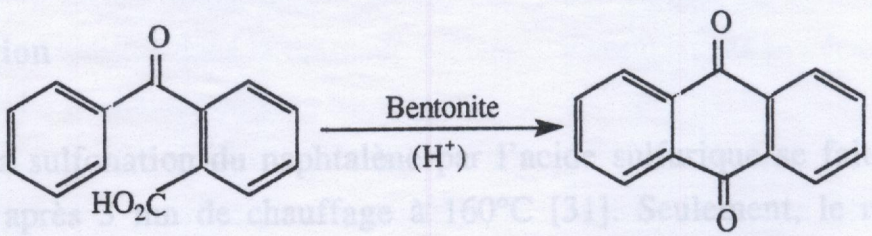
L'augmentation de la vitesse et du rendement sous micro-ondes est attribuée au fait que les micro-ondes chauffent "à coeur" le milieu. Dans des

conditions de chauffage classique, la montmorillonite est un mauvais conducteur thermique qui empêche un chauffage homogène. Ceci montre que des réactions lentes sous chauffage classique peuvent être achevées en quelques minutes sous chauffage micro-ondes seulement par un effet thermique exceptionnel.

- Réaction de Friedel-Crafts

L'utilisation d'acide sulfurique dans la préparation de l'anthraquinone, composé de base dans la fabrication des colorants, pose le problème du traitement du rejet des eaux usées de l'acide sulfurique. En utilisant la bentonite comme support, la transformation de l'acide orthobenzoylbenzoïque en anthraquinone conduit après 30 mn de chauffage à 350°C à un rendement de 90%. Or, le chauffage à haute température dégrade la structure de la bentonite, l'activité catalytique diminue et la régénération du catalyseur est impossible.

Sous chauffage micro-onde, un rendement de 95% est obtenu après 5 mn d'irradiation. L'anthraquinone se sublimant au fur et à mesure de sa formation et l'argile conserve son activité durant plusieurs cycles (15) et peut être régénérée. La structure de l'argile n'est pas dégradée sous micro-onde [30]. Les résultats de cette étude sont résumés sur le schéma I.6.



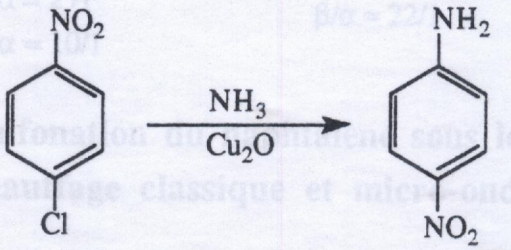
$\xrightarrow{\Delta}$	$\xrightarrow{\text{M.O.}}$
350°C	600W
t = 30 mn	t = 5 mn
Rendement = 89%	Rendement = 95%
turnover : faible	turnover : 15 (85%)

Schéma I.6 : Synthèse de l'anthraquinone sous les deux modes de chauffage micro-onde et classique.

I.3.4- Réactions d'intérêt industriel sous chauffage micro-ondes

- **Amination**

L'amination du p-chloronitrobenzène a été réalisée sous chauffage micro-onde [31]. Un rendement de 93% est obtenu après 1 h de chauffage micro-onde alors que 10 h de chauffage classique sont nécessaires pour avoir le même résultat comme le montre le schéma I.7.



Δ	M.O.
180°C	180°C
t =10 h	t = 1h
Rendement = 95%	Rendement = 93%

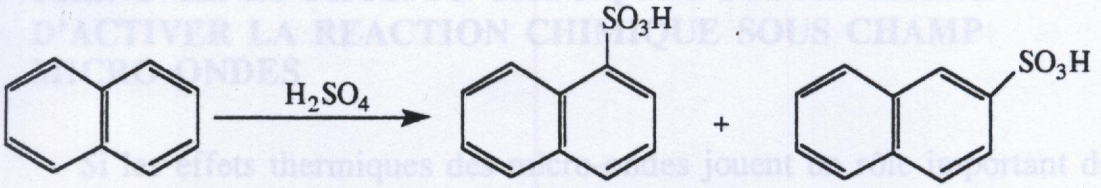
Schéma I.7 : Amination du p-chloronitrobenzène sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde

- **Sulfonation**

La sulfonation du naphtalène par l'acide sulfurique se fait à 93% de rendement après 3 mn de chauffage à 160°C [31]. Seulement, le rapport des isomères (α / β) est de l'ordre de 2. En prolongeant le chauffage classique à quelques heures, on arrive à augmenter ce rapport à 20.

Sous chauffage micro-onde, on produit essentiellement l'isomère voulu α en quelque minutes seulement. le rendement est alors de 93% avec un rapport (α / β) de l'ordre de 22. L'étude comparative des deux modes de chauffage sur la réaction de sulfonation est illustrée sur le schéma I.8.

Ceci montre que le chauffage micro-onde peut induire une sélectivité et une préférence dans le chemin réactionnel.



α β

Δ	M.O.
163°C	160°C
t = 4 h	t = 3 mn
Rendement = 78%	Rendement = 92,5%
3 mn : β/α = 2 /1	β/α = 22/1
4 h : β/α = 10/1	

Schéma I.8 : Sulfonation du naphtalène sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde

I.3.5- Conclusion

L'utilisation des fours micro-ondes pour la production chimique à l'échelle du laboratoire donne des rendements très élevés en quelques minutes de réaction là ou un chauffage classique demande des temps de réactions de plusieurs heures. L'activité thermique du chauffage micro-onde sur la réaction chimique est évidente : les micro-ondes apportent un chauffage rapide au milieu et offrent l'avantage de chauffer dans la masse le mélange, y compris les matériaux mauvais conducteurs de la chaleur comme les argiles.

Le chauffage micro-onde peut d'une part faire dérouler des réactions souvent impossible à réaliser sous chauffage classique en un temps record. D'autre part, il peut agir sur le mécanisme de la réaction pour produire sélectivement le produit voulu avec un minimum de sous produits et de rejet des solvants usés.

Une comparaison précise d'un point de vue thermodynamique et cinétique entre les deux modes de chauffage traditionnel et micro-onde est souvent impossible : beaucoup de réactions ont été conduites sous pression et à haute température. Cette dernière n'a souvent pas été évaluée en raison des difficultés technologiques.

I.4- PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES SUSCEPTIBLES D'ACTIVER LA REACTION CHIMIQUE SOUS CHAMP MICRO-ONDES

Si les effets thermiques des micro-ondes jouent un rôle important dans l'accélération des réactions, ils ne peuvent pas expliquer à eux seuls certains résultats. L'existence des effets non thermiques ou effets spécifiques des micro-ondes a été proposée [32].

La cinétique d'une réaction se traduit par l'expression suivante :

$$V = k.[A]^n.[B]^m \qquad (I.41)$$

m,n : ordres partiels de la réaction
[A] et [B] : concentration des réactifs A et B
k : constante de vitesse

La variation de la vitesse est due soit à une variation de l'ordre global de la réaction quant elle est soumise à un champ électromagnétique soit à une altération de la constante de vitesse k.

La constante de vitesse k dérivant de l'équation d'Arrhénius s'exprime par :

$$k = Z.\,P.\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{R.T}\right) \qquad (I.42)$$

Z : nombre de collisions
P : facteur de géométrie du système
ΔG^* : Enthalpie libre d'activation = $\Delta H^* - T\,\Delta S^*$
ΔH^* et ΔS^* sont l'enthalpie et l'entropie du système
T : température de masse
R : constante des gaz parfaits

La variation de la constante de vitesse peut être provoquée par la variation de l'enthalpie libre, de la température ou du facteur pré-exponentiel sous l'effet du champ micro-onde.

- **Variation de l'enthalpie libre ΔG^*** : [32]

L'énergie d'une molécule chimique peut se mettre sous la forme :

$$E = E(\text{électronique}) + E(\text{vibration}) + E(\text{rotation}) + ...$$

- A l'échelle moléculaire : rotations et vibrations moléculaires sont en première approximation indépendantes. Il existe cependant un couplage ro-vibronique qui rend compte du fait qu'une excitation des vibrations moléculaires modifie le moment d'inertie de la molécule, et donc l'énergie de rotation. Les micro-ondes, en excitant les rotations moléculaires, pourraient donc "fragiliser" certaines liaisons en affectant leurs vibrations. Ce processus, éventuellement possible en milieu gazeux est exclu en milieu liquide en raison des processus de relaxation.

- A l'échelle macroscopique : le chauffage du mélange réactionnel par un champ micro-ondes se traduit par une augmentation du "désordre" dû aux rotations des molécules en phase avec le renversement du champ venant s'ajouter aux chocs thermiques. Ceci peut affecter directement l'entropie du système, et en particulier l'entropie d'activation ΔS^*, et peut se traduire par une diminution de l'enthalpie libre de l'état de transition $\Delta G^* = \Delta H^* - T\,\Delta S^*$.

La figure I.17 montre le chemin énergétique hypothétique suivi par une réaction en milieu homogène activée par un champ micro-ondes :

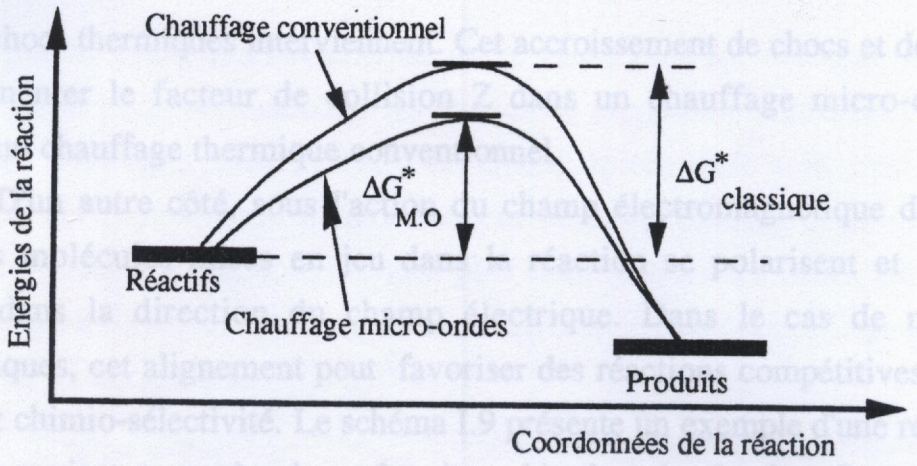


Figure I.17 : Modification de l'énergie d'activation ΔG*

Les hyperfréquences appartiennent à la classe des rayonnements non-ionisants. En effet, les énergies associées aux hyperfréquences sont très inférieures à l'énergie nécessaire pour rompre une liaison moléculaire. Aux limites du domaine des hyperfréquences les énergies associées sont de $1{,}24.10^{-6}$ eV et $1{,}24.10^{-3}$ eV, alors que l'énergie limite d'ionisation des matériaux biologique est de 13,6 eV. Les énergies d'activation chimique s'élèvent à 5 eV pour la liaison covalente OH, entre 2 et 10 eV pour la liaison hydrogène et est inférieure à 2 eV pour les liaisons de van der waals. Même l'énergie résultant du mouvement brownien à 37°C (0,0027 eV) est supérieure à l'énergie associée à la gamme des fréquences micro-ondes. Seuls les niveaux rotationnels excités peuvent être atteints. Il semble donc peu probable que l'énergie d'activation soit modifiée par la présence d'un champ micro-ondes.

- **<u>Variation des facteurs de collisions et de transitions</u> : [32]**

Cette théorie repose sur l'importance du nombre de collisions Z et de la constante de facteur de géométrie P qui sont des variables influençant directement la constante de vitesse k qui leur est proportionnelle.

Avec le champ électrique alternatif des micro-ondes, les molécules tournent ou plutôt "frétillent" en phase avec le renversement du champ et peuvent ainsi entrer fréquemment en collision par rapport à un chauffage conventionnel ou

seuls les chocs thermiques interviennent. Cet accroissement de chocs et de désordre peut augmenter le facteur de collision Z dans un chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage thermique conventionnel.

D'un autre côté, sous l'action du champ électromagnétique des micro-ondes, les molécules mises en jeu dans la réaction se polarisent et tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique. Dans le cas de molécules dissymétriques, cet alignement peut favoriser des réactions compétitives par effet de régio et chimio-sélectivité. Le schéma I.9 présente un exemple d'une réaction de Diels-Alder qui peut prendre deux chemins arbitraires de réaction. Sous chauffage micro-ondes, on pourrait imaginer avoir prédominance d'un isomère selon la nature du groupement X et son alignement avec le champ.

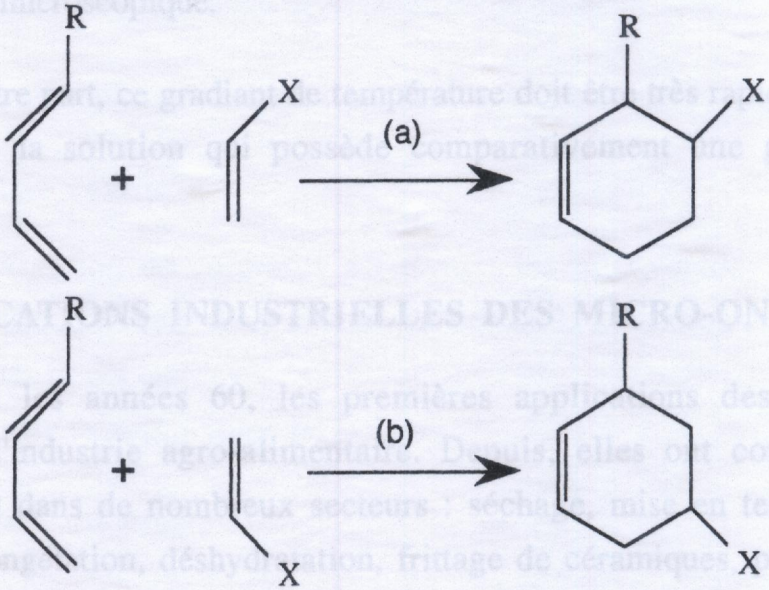


Schéma I.9 : Régio et chimio-sélectivité dans le mécanisme de la réaction de Diels-Alder

- <u>Variation de la température ou théorie du point chaud</u> : [32]

Une cinétique de la réaction étant réalisée dans des conditions de température et de pression définies, nous imposons au milieu réactionnel les mêmes températures dans le cas d'un chauffage classique et d'un chauffage micro-onde.

Sous chauffage micro-ondes, ces "points chauds" sont souvent rencontrés dans le cas du chauffage de réactions en milieu hétérogène solide-

liquide et solide-gaz, où des dépôts de métal imprégnés sur des matrices inertes peuvent créer des zones de surchauffes locales de façon non contrôlée. Les parties polaires des molécules sous l'effet d'un champ micro-onde sont très fortement excitées, ce qui provoquerait ponctuellement un échauffement et un gradient de température important. Les micro-ondes pourraient activer les chocs moléculaires efficaces, c'est-à-dire ceux qui conduisent à une réaction chimique. Cependant deux élément vont à l'encontre de cette hypothèse :

Ces phénomènes doivent très certainement exister pour un chauffage classique notamment au moment de la formation ou de la rupture de liaisons. Dans ce cas, la température considérée reste une valeur macroscopique et ne représente pas une réalité microscopique.

D'autre part, ce gradiant de température doit être très rapidement dissipé au contact de la solution qui possède comparativement une grande inertie thermique.

I.5- APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES MICRO-ONDES

Dans les années 60, les premières applications des micro-ondes concernaient l'industrie agro-alimentaire. Depuis, elles ont connu un grand développement dans de nombreux secteurs : séchage, mise en température des solutions, décongélation, déshydratation, frittage de céramiques, polymérisation, réticulation de résines et vulcanisation, excitation d'une décharge plasma,...

Mais comme tous les modes de chauffage, les micro-ondes n'ont pas que des côtés positifs. Leur développement est lié à la puissance limitée des générateurs fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz, jusqu'à présent, à 6 kW. A cause des difficultés de refroidissement. Des puissances plus importantes de 40 à 50 kW peuvent être obtenues avec des tubes pour une fréquence micro-ondes plus basse 915 MHz. Cependant, les fours micro-ondes à usage domestique ont connu une étendue considérable dans les cuisines européennes et américaines.

Nous nous limiterons à citer les utilisations les plus courantes des micro-onde dans le milieu industriel.

I.5.1- Séchage

Le but de l'opération est la séparation par évaporation de la phase solide d'une phase liquide. L'opération de séchage par des techniques conventionnelles fait apparaître deux difficultés : le séchage à coeur et la difficulté croissante pour extraire l'eau au fur et à mesure que le taux d'humidité diminue. L'application des micro-ondes vient résoudre ces deux difficultés et permet d'accroître quelques paramètres de séchage [33] :

* la vitesse de l'opération de séchage (à rendement égal)
* le rendement de l'opération de séchage (à vitesse égale)
* la vitesse et le rendement de l'opération de séchage

Quelques exemples de séchage dans l'industrie sont cités ci-dessous :

*** industrie textile :**

- thermofixation de colorants sur tissu : les micro-ondes ont un apport thermique spécifique au sein de la matière favorisant la migration et la fixation des colorants dans les fibres textiles.
- séchage de rubans textiles sur bobines .

*** industrie du bois :**

- le séchage du bois et la destruction des parasites à condition que le processus soit suffisamment lent pour obtenir une bonne qualité
- séchage de contreplaqués : d'excellents rendements sont obtenus en combinant un séchoir classique et un applicateur micro-ondes de 50 kW à 915 MHz
- séchage du papier : les micro-ondes apportent une réduction de 30% de la longueur des séchoirs et ne sont rentables qu'en fin de chaîne.

*** industrie pharmaceutique :**

Le séchage des produits pharmaceutiques en poudre ou fixés sur des substrats poreux est faisable sous micro-ondes. L'absence de gradiants thermiques conserve les substances actives des médicaments.

*** industrie agro-alimentaire**

Le séchage de produits alimentaires par micro-ondes apporte une amélioration très importante tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Les exemples de séchage des produits alimentaires sont très nombreux [34] :

* séchage final des biscuits
* séchages des pâtes alimentaires
* séchage des grains

I.5.2- Décongélation

L'énergie à fournir est importante pour le changement d'état. Mais il faut bien considérer que de nombreux traitements technologiques (découpage, cuttérage, malaxage) peuvent se réaliser sur un produit proche de son point de fusion sans qu'il soit forcément atteint. De plus une opération de cuisson peut être réalisée immédiatement après le tempérage sans en modifier les paramètres. Plusieurs exemples sont appliqués en industrie : décongélation de poissons et produits régionaux traditionnels et décongélation suivie d'une fermentation dans la boulangerie et viennoiserie [34].

Dans le cas des produits de panification, la décongélation classique consiste à placer les pains dans une chambre froide de décongélation à une température ne dépassant pas 4°C, pendant 20 à 24 heures. La température initiale est en général de -24°C, la température finale proche du point de fusion de l'aliment (-2 à 0°C). Ce type de décongélation ne laisse pas de marge de manoeuvre à l'industriel qui ne peut fabriquer qu'à partir de la matière première décongelée la veille. Sous champ micro-ondes, le pain congelé passe de -24°C à -3 °C à coeur en 60 minutes seulement sans altération bactériologique ni biochimique.

Pour la viande, des essais menés en 1963 ont montré que les temps de décongélation sont réduites à 30 minutes sous micro-ondes au lieu de 20 h en chambre froide (chambre de décongélation).

La décongélation par micro-ondes offre des avantages importants du point de vue de l'hygiène, de la rapidité, de la préservation de la texture et de la qualité nutritionnelle des produits.

I.5.3- Désinsectisation

La désinsectisation est un traitement qui consiste à porter l'ensemble d'un produit à une température susceptible de détruire toute forme d'insectes, ailés, larves et oeufs. En général une température de 60 à 80°C suffit.

Dans le cas des graines de millets, une application des micro-ondes consiste à traiter les graines emballées formant un coussin (à usage orthopédique) afin de désinsecter ce produit. Les essais réalisés sous micro-ondes montrent qu'une température de 85°C répartie uniformément à coeur du produit provoque :

* 100% de mortalité sur des espèces d'insectes les plus thermorésistants
* une réduction de la flore microbienne de 3 700 000 à 50 000 germes/g

Ce procédé apporte toute facilité dans l'application car les graines de millets sont traitées directement dans l'emballage et il suffit à ce dernier d'être suffisamment épais pour supporter l'élévation thermique [34].

I.5.4- Polymérisation et Vulcanisation

La réticulation par micro-ondes des résines thermodurcissables est l'objet de nombreux travaux de recherche, qui laissent entrevoir des possibilités intéressantes. Gourdenne et coll. [35] ont mis au point un procédé de copolymérisation d'un polyester insaturé dissous dans 30% de styrène en présence d'un amorceur radicalaire à 70°C sous chauffage micro-ondes. Les courbes d'évolution de la température font apparaître que la conversion du styrène commence pratiquement au début de l'irradiation et atteint un taux de conversion élevé 97%. Les polyesters sont largement utilisés pour la production de matériaux renforcés pour l'industrie aéronautique et spatiale.

La vulcanisation sous micro-ondes évite d'une part les surchauffes des procédés classiques et permet aussi un gain de temps considérable grâce à la montée rapide de la température des produits.

La vulcanisation sous micro-ondes a été utilisée par un constructeur de voitures pour le collage des pare-brise. Ceci a permis un gain de temps considérable et la possibilité d'avoir un procédé de vulcanisation continu [9].

I.6- AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES MICRO-ONDES

Les avantages du chauffage micro-onde [9] sont nombreux :

- pénétration immédiate et chauffage instantané dans la masse (la conductivité thermique intervient peu),
- important gain de temps,
- grande rapidité d'élévation de la température : permettant un chauffage continu,
- meilleure qualité du produit : le produit est traité dans sa masse et chauffé en profondeur,
- sélectivité : seul le produit réagit aux micro-ondes et non l'ensemble enceinte-produit,
- meilleur rendement énergétique que les autres procédés classiques,
- bi-énergie : possibilité de combiner les micro-ondes aux procédés classiques,
- contrôle et régulation.

Devant de tels avantages, il peut paraître étrange de voir que les micro-ondes n'occupent pas encore une place importante dans l'industrie. Les inconvénients majeurs sont surtout dûs à des problèmes économiques [14].

- Manque de la main d'oeuvre spécialisée dans le domaine des micro-ondes
- Coût élevé de l'investissement : les fours micro-ondes industriels de grand volume sont rares et le prix du kilo-watt installé par une compagnie d'électricité (Sonelgaz) est de 240.000 DA
- Des précautions spéciales de sécurité sont exigées pour éviter les fuites de radiations
- Protection nécessaire des équipements électroniques utilisés dans ce type de chauffage, contre les facteurs d'environnement de l'usine: humidité, atmosphère chaude et corrosive...

I.6- AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES MICRO-ONDES

Les avantages du chauffage micro-onde [9] sont nombreux :

- pénétration immédiate et chauffage instantané dans la masse (la conductivité thermique intervient peu),
- important gain de temps,
- grande rapidité d'élévation de la température : permettant un chauffage continu,
- meilleure qualité du produit : le produit est traité dans sa masse et chauffé en profondeur,
- sélectivité : seul le produit réagit aux micro-ondes et non l'ensemble enceinte-produit,
- meilleur rendement énergétique que les autres procédés classiques,
- bi-énergie : possibilité de combiner les micro-ondes aux procédés classiques,
- contrôle et régulation.

Devant de tels avantages, il peut paraître étrange de voir que les micro-ondes n'occupent pas encore une place importante dans l'industrie. Les inconvénients majeurs sont surtout dûs à des problèmes économiques [14].

- Manque de la main d'oeuvre spécialisée dans le domaine des micro-ondes
- Coût élevé de l'investissement : les fours micro-ondes industriels de grand volume sont rares et le prix du kilo-watt installé par une compagnie d'électricité (Sonelgaz) est de 240.000 DA
- Des précautions spéciales de sécurité sont exigées pour éviter les fuites de radiations
- Protection nécessaire des équipements électroniques utilisés dans ce type de chauffage, contre les facteurs d'environnement de l'usine: humidité, atmosphère chaude et corrosive...

I.7- DANGERS DES MICRO-ONDES SUR LE CORPS HUMAINS

Les effets des micro-ondes sur le corps humain sont très nocifs. Une exposition prolongée à des fuites peut produire des effets thermiques et athermiques, provoquant chez l'homme une altération diffuse des systèmes neuro-végétatifs, cardio-vasculaires, lésions du cristallin... Le tableau I.8 résume les effets biologiques et génétiques des micro-ondes sur les organismes vivants à court terme [32,36].

Face à cette pollution électromagnétique, la C.E.I (Commission Electrotechnique Internationale) et l' O.M.S (Organisation Mondiale de Santé) élaborent sans cesse de nouvelles normes de sécurité pour les fours industriels et domestiques (concernant les fréquences, les durées...) et imposent de nouvelles contraintes de sécurité [32,37] :

- blindage des portes du four,
- sécurité de verrouillage des portes,
- sécurité de haute tension,
- plaques signalétiques,
- modalité de mesure des fuites,
- caractéristiques normées des appareils de mesure et des fours micro-ondes.

Pendant ces dix dernières années, les micro-ondes ont soulevés plusieurs polémiques sur les effets indésirables de la cuisson par micro-ondes. En considérant les énergies associées aux hyperfréquences de $1{,}24.10^{-6}$ eV à $1{,}24.10^{-3}$ eV, nous notons qu'elles sont très inférieurs aux énergies d'ionisation des matériaux biologiques 13,6 eV. Les effets directs au niveau moléculaire du type UV ou photochimie peuvent donc être exclus.

Ces considérations sont tout à fait rassurantes pour les consommateurs journaliers de produits alimentaires issus d'une décongélation ou d'une cuisson par micro-ondes.

Nature du milieu biologique	Fréquence	RESULTATS
Micro-organismes	9.4, 17.7 et 75 GHz	Aucun effet sur le matériel génétique
Levures	4.9, 17, 73 GHz	Augmentation de la température des cellules de 0,5 à 1°C
Fibroblastes + lymphocytes humains	2 450 MHz	Aucun effet sur la croissance et la vie des cellules
Cellules embryonnaires de rat	2 450 MHz	Aucun effet sur le tissu myocardique de l'embryon de rat
Enzymes du métabolisme et du catabolisme	2 450 MHz	Aucun effet sur la biochimie enzymatique cellulaire
Mitochondries des cellules du foie de rat	3,4 GHz 591 MHz	Aucun effet sur la respiration cellulaire à ces trois fréquences Modification du taux d'Adénosine triphosphate (ATP) dans les mitochondries à 591 MHz
Cellules de rat	424 MHz	Modification du système immunitaire par une augmentation des lymphocytes B
Cellules sexuelles d'oies	2 450 MHz	Aucun effet sur la reproduction
Tissu cérébral du poulet	147 MHz	Modification des mouvements d'entrée et de sortie du calcium, au niveau de la membrane des cellules cérébrales, pouvant entrainer un déséquilibre ionique et moléculaire (glycoprotéines)
Embryon de souris	2 450 MHz	Aucun effet sur le développement embryonnaire mais on constate une chute du poids du foetus (10%)
Coeur de rat	3,4 ou 9 GHz	Diminution du rythme cardiaque
Sang de rat	2 880 MHz	Modification de la concentration des ions de calcium, sodium et potassium du sérum sanguin
Yeux de lapin	entre 4 et 75 GHz	Cataracte

Tableau I.8 : Effets des micro-ondes sur les milieux biologiques [37]

I.8- CONCLUSION

La technologie micro-onde permet un chauffage sélectif et dans le coeur du produit avec un gain énergétique et une productivité considérable. Dans le domaine de la chimie industrielle, les micro-ondes accélèrent les vitesses de la plupart des réactions d'intérêt industriel avec un facteur de 100 à 1000 par rapport aux méthodes conventionnelles. De plus, la spécificité de ce chauffage permet une augmentation des rendements et de la sélectivité tout en diminuant les produits secondaires et les rejets des solvants usés.

Bien que les micro-ondes se sont bien implantés dans le secteur industriel de l'agro-alimentaire et du caoutchouc, les industries chimiques ont pour l'instant préféré conserver les techniques traditionnelles. Cependant, il convient de souligner que la mise en oeuvre d'un procédé utilisant les micro-ondes reste délicate et coûteuse. De plus, elle nécessite le recrutement d'un personnel qualifié pour adapter les technologies micro-ondes par rapport aux procédés classiques.

Le but de notre travail est, d'une part, de montrer les potentialités et les limites du chauffage micro-ondes dans les laboratoires et industries chimiques et l'appliquer à des procédés stratégiques de synthèse et de contrôle de qualité pour montrer les applications immédiates et futures de cette technique d'autre part.

Nous avons choisi au cours de nos investigations, deux modèles de réactions. Dans une première partie, nous étudierons l'effet des micro-ondes sur la minéralisation des matrices agro-alimentaires en vue de la détermination de l'azote protéique par la méthode de Kjeldahl. Cette analyse qui dure en général plusieurs heures est utilisée de centaines de milliers de fois par jour dans le monde entier. Le gain de temps sur cette seule analyse diminuera le coût et le temps d'intervention sur des milliers de procédés de contrôle. Dans la deuxième partie, nous étudierons la cycloaddition de Diels-Alder retenue tant pour son intérêt industriel que pour ses spécificités électriques. Nous mènerons une étude comparative entre les chauffages micro-onde et classique, dans les conditions de température et de pression similaires, pour essayer de déceler un effet spécifique des micro-ondes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Spencer, P. L.
US Patent N° 2495429 **1951**, 24, 01.

[2] Olsen, C.
Varian industrial microwaves operation **1968**, 22.

[3] Gedye, R. N.; Smith, F. E.; Westaway, K. C.; Ali, H.; Baldisera, L.
Tetrahedron letters **1986**, 27, 279-282.

[4] Zadok, E.; Amar, D.; Mazur, Y.
J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 6369.

[5] Wan, J. K. S.; Wolf, K.; Heding, R. D.
Elsevier **1984**, 561-568.

[6] Gourdenne, A.; Maassaran, A. H.; Mouchaux, P.; Anssurde, S.
Polym. prepr. **1979**, 20, 471.

[7] Federal communications commission
Rules and Regulations **1972**, Vol. 2, Part. 2, 7-84.

[8] Kingston, H. M.; Jassie, L. B.
Introduction to microwave sample preparation,
A. Chem. Soc., Washington DC, **1988**.

[9] Thuéry, J.
Les micro-ondes et leurs effets sur la matière,
Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, **1989**.

[10] Lefeuvre, S.
Ingénierie des micro-ondes : Téchnologies et procédés industriels,
formation continue, I.N.P. de Lorraine, Nancy, **1989**.

[11] Argence, E.; Kahan, Th.
Théorie des guides et cavités éléctromagnétiques, Dunod, **1964**.

[12] Lefeuvre, S.
Hyperfréquences, Dunod, **1969**.

[13] Decaream, R. V.; Peterson, R. A.
Microwave processing and Engeneering, VCH, Chichester, **1986**.

[14] Cann-Pailler, K.
Thèse de l'I.N.P. Toulouse, Spécialité Génie des Procédés, **1991**.

[15] Laurent, R.
Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse, Spécialité Chimie Moléculaire, **1994**.

[16] Micro-ondes et Hautes fréquences, Vol. 1, cours, Congrès International, Nice, 9-571, **1991**.

[17] Giguere, R. J.
T. Hudlicky J. A. I. press **1989**, 1, 153-172.

[18] Roussy, G.
Les matériaux diélectriques, Formation continue, Ecole National Supérieure d'Electrotechnique, d'Electronique, d'Informatique et d'Hydraulique de Toulouse (ENSEEIHT), Toulouse, **1991**.

[19] Lefeuvre, S.
Propriétés et caractéristiques du chauffage micro-ondes, Dunod, **1981**.

[20] Lafargue, L.
Thèse de l'université Bordeaux I, spécialité instrumentation et mesures,**1995**.

[21] Audhuy-Peaudecerf, M.
Thermique micro-ondes, Formation continue, ENSEEIHT, Toulouse, **1994**.

[22] Gourdenne, M.; Levan, Q.
Polym. prepr. **1981**, 22, 125.

[23] Abramovitch, R. A.
Organic preparations and procedures int. **1991**, 23, 683-711.

[24] Gaillard, P.; Lallement, M.
Micro-onde et synthèses anisothermes : une nouvelle conception de la chimie, Journées européennes d'études, Paris, La Défense, 2-27 mars, **1996**.

[25] Gedye, R. N.; Bray, T. L.
Can. J. chem. **1988**, 66, 17-26.

[26] Giguerre, R. N.; Bray, T. L.; Duncan, S.
Tetrahedron letters **1986**, 27, 41, 4945-4948.

[27] Mingos, M.; Barghust, D.; Watson, M.
J. Organometal. chem. **1989**, C 39.

[28] Villemin, D.; Ben Alloum, A.
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1989**, 386.

[29] Loupy, A.; Gutierrez, E.
Tetrahedron lett. **1989**, 30, 945.

[30] Bram, G.; Loupy, A.
Tetrahedron lett. **1990**, 46, 15, 5167-5176.

[31] Abramovitch, R. A.; Abramovitch, D. A.; Eyanar, K.; Tamareselvy, K.
Tetrahedron lett. **1991**, 32, 5251.

[32] Chemat, F.
Thèse de l'I.N.P Toulouse, spécialité Genie des procédés, **1994**.

[33] Gourdenne, A.; Massarani, A.; Thourel, L.
Aspect de la polymétrisation par chauffage diélectrique micro-ondes, Compte-rendu du Synposium sur les applications énergétiques des micro-ondes, 14, 127-129, Monaco, **1979**.

[34] Mazart, G.; Duport, B.
Traitement micro-onde : 10 ans d'éssais et de réalisation en agro-alimentaires, Formation continue à l'Ecole National Supérieur d'Ingénieurs de Génie Chimique, Toulouse, **1994**.

[35] Meyer, B.
Procédés et application du bon emploi des micro-ondes dans les différentes filières industrielles, Formation Continue, INP Lorraine, Nancy, **1989**.

[36] Trémolières, T.
Nuissances électromagnétiques et santé,
Electronique applications, 28, 81-87, **1982**.

[37] Legrais, B.; Atenbach, G.
Les ondes qui tuent, Cosmitel, **1988**.

CHAPITRE II
APPLICATION DES MICRO-ONDES
A LA METHODE DE KIELDAHL

CHAPITRE II

APPLICATION DES MICRO-ONDES A LA METHODE DE KJELDAHL

II.1- INTRODUCTION

La plupart des méthodes analytiques nécessitent l'introduction de l'échantillon sous la forme d'un liquide. La mise en solution des échantillons se fait très souvent par un chauffage prolongé dans une solution contenant des acides forts. C'est le cas de l'analyse de l'azote par la méthode de Kjeldahl qui comprend trois étapes : la minéralisation, la distillation et le dosage. Alors que les deux dernières étapes ne durent que 15 minutes, la minéralisation des échantillons dure plusieurs heures dans une solution d'oxydants et d'acides forts. Dans ces conditions de minéralisation par chauffage classique, cette durée importante est nécessaire pour dégrader l'azote protéinique ou minéral en ion ammonium NH_4^+.

Pour palier à ces difficultés, diverses solutions technologiques et chimiques ont été proposées. En particulier l'utilisation d'un système de chauffage micro-ondes pour la minéralisation de l'azote. Ce chauffage électromagnétique est basé sur l'absorption directe de l'énergie par l'échantillon. De ce fait, les phénomènes thermiques de conduction, de convection et de rayonnement ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de température et l'absorption de la chaleur dans la masse est instantanée. Par conséquent, une énergie plus importante est captée par la réaction de minéralisation diminuant ainsi les temps de réaction et de dissolution. D'où l'intérêt récent des chimistes, y compris des analystes, pour cette nouvelle méthode originale par son mode de transport d'énergie.

Cette étude a pour but d'une part de montrer les potentialités du chauffage micro-ondes dans la minéralisation de Kjeldahl par rapport au chauffage classique. D'autre part, une étude comparative entre les deux méthodes de chauffage est effectuée pour voir l'efficacité et la fiabilité de chacune des deux méthodes et leur coût financier respectif.

Dans une première partie, une analyse bibliographique fait état des connaissances actuelles sur la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote par chauffage classique et micro-ondes. Cette partie nous renseignera sur le principe, le mode opératoire et les différentes techniques permettant d'augmenter l'efficacité et réduire le temps de minéralisation de l'analyse de l'azote.

Dans une seconde étape, nous aborderons l'étude comparative entre les deux modes de chauffage pour la minéralisation de l'arginine (acide aminé pris comme modèle). Ensuite, nous étudierons l'influence des divers paramètres opératoires (puissance micro-onde, concentrations, temps de minéralisation, masse de produit,...) sur la minéralisation de l'arginine sous chauffage micro-ondes focalisées afin de définir les conditions de minéralisation optimum.

Nous généraliserons ensuite l'analyse de l'azote par la méthode de Kjeldahl par micro-ondes à divers produits pharmaceutiques et agro-alimentaires en comparaison avec la méthode de référence sous chauffage classique.

Enfin, une étude technico-économique et de fiabilité des résultats est effectuée. Cela permettra de valider cette méthode et montrer ces performances autant sur la reproductibilité des résultats que sur le coût de l'analyse.

II.2- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

II.2.1- Généralités

Il y a plus de cent ans, un danois, Jahan KJELDAHL (1883) mettait au point une méthode permettant le dosage de l'azote des protéines et des acides aminés. Il découvrit qu'en chauffant des produits azotés en milieu sulfurique concentré, l'azote protéinique est transformé en sulfate d'ammonium. Un déplacement de l'ion ammonium de ce sel permet le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque [1,2]. Cette technique basée sur le fait que l'azote présent dans la plupart des matières organiques a pour origine des protéines est devenue officielle pour le dosage de l'azote/protéines. Connaissant la concentration en azote, des coefficients de conversion permettent d'évaluer le taux de protéines correspondant.

Cette méthode peut être appliquée à toutes sortes d'échantillons : matrices agro-alimentaires, biologiques, sédiments et eau. La mesure de l'azote dans les échantillons agro-alimentaires est devenu une analyse classique qui revêt une importance économique considérable. La teneur en azote protéique de certains aliments conditionne leur prix de vente. L'analyse de l'azote s'effectue par la méthode dite de Kjeldahl dont plusieurs normes en ont fait une méthode de référence [3]. De nombreuses adaptations de cette méthode ont dû être réalisées

selon le type de matrice à étudier : produits laitiers, viandes, céréales,...etc [4,5].

L'analyse de l'azote par la méthode de Kjeldahl comprend trois étapes : la minéralisation dite digestion, la distillation et enfin le dosage. Par la suite, nous détaillerons chacune de ces étapes et les facteurs permettant d'augmenter leur efficacité et réduire leur temps.

II.2.2- Etude de la minéralisation dite digestion

Bien que la fluorescence X et les méthodes d'activation soient des techniques non destructives préservant l'intégralité de l'échantillon, il est souvent nécessaire de traiter chaque substance pour obtenir des solutions contenant les éléments à doser sous forme ionique. C'est le but de la minéralisation. Ainsi, la minéralisation est l'étape capitale dans le déroulement de l'analyse. Elle assure la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal. Elle se fait par oxydation en milieu acide de la substance organique dite matrice qui peut être sous la forme de poudres de granulométrie variable, cristaux de toutes tailles, solutions plus ou moins visqueuses. Deux modes de minéralisations sont utilisés [6] :

- La minéralisation par voie sèche dite calcination
- La minéralisation par voie humide

a) La minéralisation par voie sèche ou calcination

La minéralisation par voie sèche ou calcination détruit les matières organiques en vue du dosage des éléments minéraux. Elle est souvent lente et fastidieuse. Le mécanisme d'attaque par voie sèche est mal connu et les résultats sont souvent imprévus. Les méthodes de calcination recommandées sont [6] :

- Calcination à l'air,
- Combustion dans l'oxygène,
- Oxydation en récipient clos (bombe) par l'oxygène,
- Attaque par les métaux alcalins,
- Attaque alcaline oxydante.

b) La minéralisation par voie humide

La minéralisation par voie humide concerne les substances organiques. Elle s'effectue à l'aide des acides oxydants, seuls ou en mélange, auxquels s'ajoutent des catalyseurs permettant d'élever la température d'ébullition de ces acides. Les méthodes de minéralisations par voie humide recommandées sont :

- Attaque sulfurique : "méthode de Kjeldahl",
- Attaque sulfonitrique,
- Addition d'eau oxygénée ou de permanganate.

Pour la méthode de Kjeldahl, l'action de l'acide sulfurique concentré à chaud détruit complètement la structure organique de l'échantillon. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène de la molécule organique sont minéralisés à l'état de dioxyde de carbone et de vapeurs d'eau. L'azote de cette molécule organique est libéré à l'état d'ammoniac. En présence d'un excès d'acide sulfurique, l'azote se retrouve à l'état de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ comme le présente le schéma II.1 :

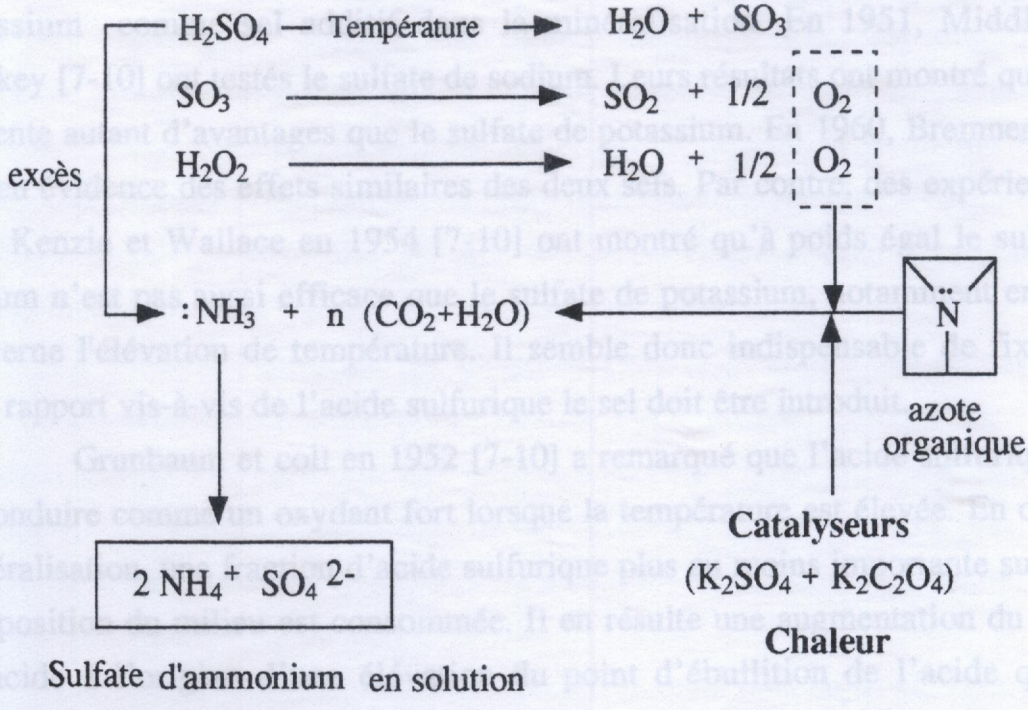


Schéma II.1 : Mécanisme de la minéralisation des matrices organiques

L'acide sulfurique se décompose partiellement et dégage du dioxyde et du trioxyde de soufre, d'où l'apparition de fumées blanches irritantes à l'intérieur du matras de minéralisation. L'acide sulfurique est un oxydant faible. Seul, il n'est pas capable d'oxyder rapidement la matière organique. Des adjuvants lui sont associés pour accroître ces propriétés oxydantes. Déjà en 1883, Kjeldahl introduit, en fin de minéralisation, un cristal de permanganate de potassium. Plus tard, plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer les éléments à introduire dans le milieu pour accélérer la minéralisation. Mais, comme il le sera montré plus loin, l'ajout d'oxydants forts présente quelques dangers.

II.2.2.1- Addition d'un sel

Selon les lois de la cinétique chimique, la vitesse d'une réaction augmente avec l'élévation de la température. Dans le soucis de diminuer les temps de minéralisation, plusieurs chercheurs ont pensé à introduire des sels minéraux dans le milieu de minéralisation afin d'élever le point d'ébullition de l'acide sulfurique et du même coup la température globale de la solution à minéraliser.

En 1889, Gunning [7-10] est le premier à introduire le sulfate de potassium comme sel additif dans la minéralisation. En 1951, Middleton et Stuckey [7-10] ont testés le sulfate de sodium. Leurs résultats ont montré que ce sel présente autant d'avantages que le sulfate de potassium. En 1960, Bremner [7,8] a mis en évidence des effets similaires des deux sels. Par contre, des expériences de Mac Kenzie et Wallace en 1954 [7-10] ont montré qu'à poids égal le sulfate de sodium n'est pas aussi efficace que le sulfate de potassium, notamment en ce qui concerne l'élévation de température. Il semble donc indispensable de fixer dans quel rapport vis-à-vis de l'acide sulfurique le sel doit être introduit.

Grunbaum et coll en 1952 [7-10] a remarqué que l'acide sulfurique peut se conduire comme un oxydant fort lorsque la température est élevée. En cours de minéralisation, une fraction d'acide sulfurique plus au moins importante suivant la composition du milieu est consommée. Il en résulte une augmentation du rapport sel/acide à l'origine d'une élévation du point d'ébullition de l'acide qui peut entraîner la destruction de l'azote ammoniacal en azote élémentaire. Un excès de sel peut donc être à l'origine de la perte d'ammoniac.

Un compromis doit être établi. Ajouter du sel en quantité suffisante pour faciliter l'oxydation des composés azotés par acide sans excès pour éviter toute décomposition de l'azote ammoniacal.

II.2.2.2- Addition des catalyseurs

En 1883, Wilfarth [7-10] a montré que l'introduction de l'oxyde de mercure dans la solution de minéralisation permet d'accélérer cette étape. Depuis, de très nombreux éléments en particulier des métaux furent testés. En 1950, Kirk et coll [11] ont essayé plus de 39 métaux différents sur la minéralisation des protéines. Seul le mercure, le cuivre et le sélénium ont retenu leur attention. Toutefois, le mercure reste l'élément dont l'efficacité est reconnue par toute la communauté scientifique [7-10]. La critique la plus importante portée au mercure est sa toxicité.

En 1978, Tingvall [7,8] a utilisé avec succès le cuivre comme catalyseur lors de la minéralisation des urines. En travaillant sur la minéralisation des sédiments en 1965, Bremner [7,8] a remarqué que l'efficacité des catalyseurs décroît dans l'ordre suivant l'ordre : Se - Hg - Cu. L'efficacité étant jugée par le temps nécessaire pour obtenir une liqueur incolore. Ceci est évidemment contestable car rien ne prouve que lorsque le carbone est complètement oxydé, l'azote se trouve sous forme ammoniacale. En se référant à ce même critère, Middleton et Stuckey [7,8] donnent un ordre d'efficacité inverse : Cu - Hg - Se. Par contre le mercure serait le plus efficace si l'on considère le pourcentage d'azote récupéré dans le distillât à partir des solutions standards.

Le sélénium, introduit par Lauro en 1931 [12], assure une réduction du temps de digestion nécessaire pour clarifier l'échantillon. Selon Kirk [11] et Bremner [7,8], le sélénium doit être employé en petite quantité. Il est également indispensable d'éviter de prolonger la durée de digestion. D'autre part, il est possible de tirer profit des avantages du sélénium en utilisant des mélanges de catalyseurs tels que Se-Hg ou Se-Cu.

Les chercheurs de la norme AFNOR ont testé plus de trente catalyseurs. Ils ont retenu le sélénium comme catalyseur dans la norme T90-110 [13].

En 1961, Baker [7,8] a trouvé que le tellure est un bon catalyseur bien qu'il soit moins efficace que le mercure ou le sélénium. En 1973, Williams [7,8] a proposé un catalyseur ne contenant ni mercure ni sélénium. Il est à base de dioxyde de titane. Cet élément associé à du cuivre présenterait la même efficacité que les mélanges à base de mercure.

Dans le commerce, il existe des tablettes de catalyseurs de formules variables pour améliorer le pouvoir catalytique de la minéralisation et augmenter la température. Nous donnons a titre d'exemples quelques combinaisons [13,14] :

1) Sulfate de potassium 100g
   Sulfate de cuivre 10g
   Sélénium en poudre 1g

2) Sulfate de sodium 95g
   Sélénium en poudre 5g

3) Bioxyde de sélénium 0,1g
   Sulfate de cuivre 0,5g
   Sulfate de potassium.....5g

4) Sulfate de cuivre 1g
   Sulfate de potassium 10g

5) Sulfate de potassium 10g
   Oxyde rouge de mercure 1g

II.2.2.3- Autres Additifs

De nombreux auteurs ont essayé d'introduire des agents oxydants pour parfaire la minéralisation. Kjeldahl avait la réputation de finir ses minéralisations avec l'addition judicieuse du permanganate de potassium comme oxydant auxiliaire sans la moindre perte d'azote.

En 1924, Koch et Mc-Meekin [7] semblent avoir été les premiers à utiliser l'eau oxygénée. Bien qu'il soit le seul oxydant pouvant être utilisé sans trop de risques

de manipulation, il peut être à l'origine de la dégradation à haute température de l'azote ammoniacal en azote élémentaire non dosée par acidimétrie. L'AFNOR ne conseille aucun oxydant. La minéralisation est réalisée en présence d'un sel et d'un catalyseur.

II.2.2.4- Temps de minéralisation

Le temps de minéralisation est très variable suivant la nature de l'échantillon et la technique employée. Il joue un rôle important dans l'efficacité de la minéralisation. La relation temps-température présente une importance fondamentale dans l'accélération de la minéralisation.

Mac Kenzie et Wallace [7,8] citent dans leurs travaux des exemples montrant la divergence des chercheurs sur ce sujet. Chibuall (1943) et Jonnard (1945) [7,8] estiment qu'une digestion de 16 heures est nécessaire pour obtenir les résultats les plus élevées. Alors que Bremner (1965) [7,8] conseille de maintenir la minéralisation pendant 5 heures seulement. Les méthodes standards de 1975 [7] utilisant le sulfate mercurique comme catalyseur préconisent de poursuivre la minéralisation 30 minutes après que la solution soit devenue claire.

Dans le projet de sa norme, AFNOR [13] n'établit pas un temps fixe. Suivant la nature de l'échantillon, la minéralisation peut être prolongée pendant 30 minutes à 2 heures après l'apparition des fumées blanches. Cette durée imprécise laisse l'analyste seul juge pour apprécier la fin de la minéralisation selon l'échantillon étudié.

II.2.3- Etude de la distillation

Dans l'échantillon minéralisé, l'azote se trouve sous forme de sulfate d'ammonium. Il est donc nécessaire de déplacer l'ammoniac par une base forte NaOH que l'on ajoute en excès. Au cours de la distillation, le gaz d'ammoniac est entraîné par la vapeur. Le distillât est alors recueilli dans un acide. Suivant la méthode de dosage retenue, c'est l'acide borique ou un acide fort tel que l'acide sulfurique qui sera choisi. Le volume de distillât recueilli dépend une fois encore de l'échantillon analysé. Il est conseillé de recueillir environ 200 ml. Le déplacement de l'ammoniac est illustré sur le schéma II.2.

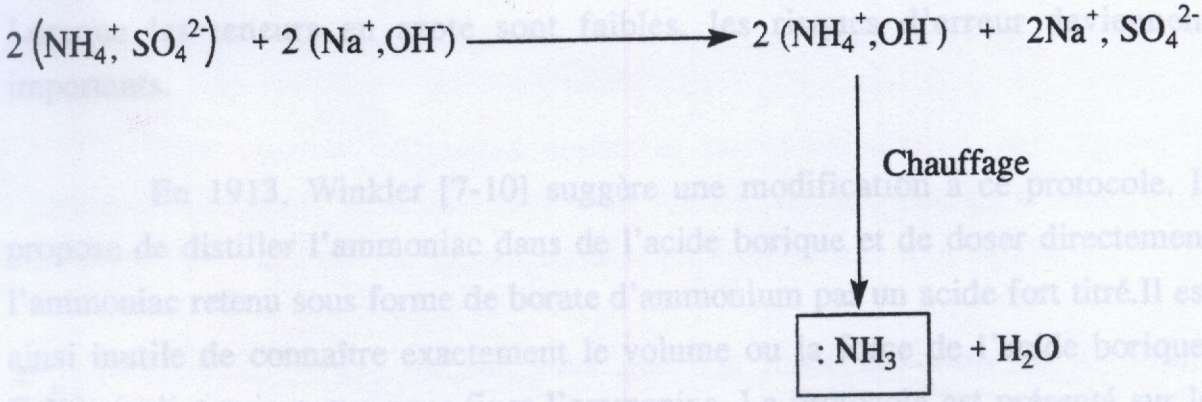


Schéma II.2 : Déplacement de NH_3 au cours de la distillation

Dès les années quarante, des appareils de distillation pour l'analyse de Kjeldahl ont été mis sur le marché. A titre d'exemples nous pouvons citer l'appareil de Hoskins (1944) et celui de Silverstein et Perthel (1950) [8]. Actuellement, plusieurs appareils sont commercialisés notamment le Tecator et le Büchi qui présente l'avantage d'être automatisé.

II.2.4- Etude du dosage

Le dosage d'une base faible (ammoniaque) par un acide fort (H_2SO_4) manque de précision lorsque les méthodes volumétriques classiques sont utilisées. D'autres méthodes de dosage ont été élaborés telle que la méthode de dosage par électrode spécifique à l'ammoniac. Mais pour sa simplicité et son moindre coût, la technique volumétrique avec indicateur coloré reste la méthode la plus utilisée par les analystes lors du dosage de l'azote de Kjeldahl.

Dans les premiers temps de la méthode Kjeldahl, l'ammoniac était distillé dans un volume connu d'acide fort titré, en général d'acide sulfurique. L'excès est dosé par de la soude titrée. Il était ainsi possible d'évaluer par retour la quantité d'ammoniac présente dans le distillât. Cette analyse concernant le dosage d'un acide fort par une base forte ne posait aucun problème dans le choix de l'indicateur coloré. Par contre, elle présente l'inconvénient de faire intervenir deux solutions

titrées. C'est une méthode indirecte qui nécessite de travailler par différence. Lorsque les teneurs en azote sont faibles, les risques d'erreur deviennent importants.

En 1913, Winkler [7-10] suggère une modification à ce protocole. Il propose de distiller l'ammoniac dans de l'acide borique et de doser directement l'ammoniac retenu sous forme de borate d'ammonium par un acide fort titré.Il est ainsi inutile de connaître exactement le volume ou la force de l'acide borique. Celui-ci n'intervient que pour fixer l'ammoniac. Le protocole est présenté sur le schéma II.3.

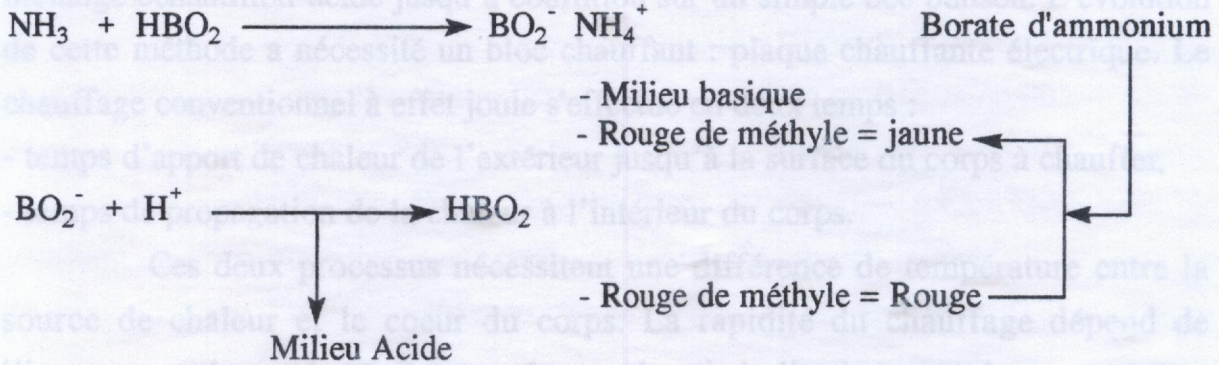


Schéma II.3 : Distillation et dosage de NH_3 pour l'analyse de l'azote de Kjeldahl

L'acide borique, acide faible dont le pKa=9,2, ne joue aucun rôle dans le virage des indicateurs colorés. De sa part, Winkler [7-10] avait utilisé le méthyl-orange. Depuis, de très nombreux indicateurs ont été testés parmi lesquels le bleu de bromophénol (Scales et Harrison en 1920) et le rouge de méthyle (Meeker et Wagner en 1933). Lorsque les zones de virage n'apparaissent pas nettement, des indicateurs mixtes réalisés à partir d'un mélange de deux ou plusieurs indicateurs peuvent être utilisés avec succès [7-10] :

- Bleu de tétrabromophénol- rouge de méthyle (Stover et Sandin en 1931)
- Bleu de méthylène- rouge de méthyle (Meeker et Wagner en 1933)

- Vert de bromocrésol- rouge de méthyle (Ma et Zazaga en 1942)
- Vert de bromocrésol- paranitrophénol- "new coccine" (Sher en 1955)

Bien que ces mélanges apportent une amélioration par rapport à l'indicateur simple, la zone de virage n'est jamais franche. Elle est d'autant plus imperceptible à l'oeil nu que les teneurs en azote ammoniacal sont faibles.

II.2.5- Utilisation des micro-ondes pour la minéralisation de Kjeldahl

La méthode de minéralisation conventionnelle consiste à chauffer le mélange échantillon-acide jusqu'à ébullition sur un simple bec bunsen. L'évolution de cette méthode a nécessité un bloc chauffant : plaque chauffante électrique. Le chauffage conventionnel à effet joule s'effectue en deux temps :
- temps d'apport de chaleur de l'extérieur jusqu'à la surface du corps à chauffer,
- temps de propagation de la chaleur à l'intérieur du corps.

Ces deux processus nécessitent une différence de température entre la source de chaleur et le coeur du corps. La rapidité du chauffage dépend de l'importance de cet écart. Par conséquent, la minéralisation peut durer une heure pour les produits alimentaires à plusieurs heures pour les matières plastiques, produits pharmaceutiques, pétroliers...

L'introduction des micro-ondes comme moyen de chauffage a contribué à l'amélioration des techniques de minéralisation par voie humide : temps réduit, sécurité, fiabilité, reproductibilité. Le champ électromagnétique de très haute fréquence engendré par les micro-ondes au sein du minéralisât provoque une agitation intense des molécules et une production de chaleur in situ. Cet effet engendre un transfert de chaleur différent de celui du chauffage classique :

- à coeur et rapidement,
- d'une façon homogène,
- sans perte de chaleur dans l'enceinte,
- avec possibilité de réglage instantané.

Avec de tels potentialités, plusieurs constructeurs de fours micro-ondes de laboratoire (Prolabo (France), Milestone (Italie) et CEM (Etats Unis)) ont commercialisé des appareils micro-ondes pour la minéralisation avec des spécificités différentes [15]. En 1987, Prolabo a mis au point un four micro-ondes monomode pour la minéralisation à pression atmosphérique. Les résultats de minéralisation pour l'analyse de l'azote de Kjeldahl de produits agro-alimentaires ont montré que les temps de minéralisation classique de quelques heures ont été ramenés à 30 minutes sous chauffage micro-ondes.

Le premier appareil de Prolabo (Maxidigest 350) ne pouvait contenir qu'un seul matras. Pour l'instant, d'autres fours ont été conçu pour contenir jusqu'à quatre matras (Maxidigest MX4350) [16].

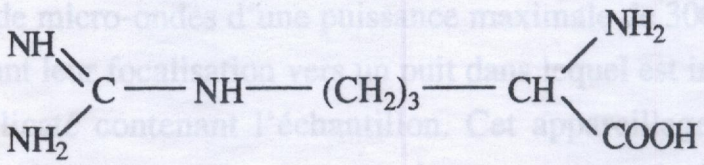
Les sociétés C.E.M. et Milestone ont développé chacune de son côté un système fermé; l'échantillon et l'acide sont dans des flacons fermés en téflon, placés dans un four micro-onde domestique. Ce système fermé sous pression entraîne l'augmentation de la température d'ébullition du mélange échantillon -réactifs résultant de l'augmentation de la pression dans la bombe et améliore le rendement de minéralisation d'une manière considérable. Peng [17] et Mulvaney [18] ont testés ces fours micro-ondes pour la minéralisation de Kjeldahl des produits agronomiques. Les minéralisations souvent difficiles ont été menées en quelques minutes seulement. Cependant, ce système sous pression présente plusieurs inconvénients :

- Il faut attendre que la température et la pression diminue pour ouvrir les flacons et analyser l'échantillon (perte de temps de 20 à 30 minutes, danger d'explosion,..),
- il y a une dispersion de la puissance micro-ondes entre les flacons,
- on ne peut pas effectuer d'addition d'oxydant durant la minéralisation, ce qui est indispensable pour beaucoup de produits organiques.

II.3- PARTIE EXPERIMENTALE

II.3.1- Introduction

Dans cette partie, une étude comparative minutieuse est effectuée entre les deux méthodes de minéralisation micro-ondes et classique normalisée pour la minéralisation d'une molécule azotée modèle : l'arginine. Cet acide aminé a été choisi d'une part pour sa forte teneur en azote (32,18g d'azote dans 100g d'arginine) permettant une comparaison fiable entre les deux méthodes de minéralisation. D'autre part, cette molécule, présente dans la plupart des molécules biologiques, est réputée difficile à minéraliser. La formule développée de l'arginine est la suivante :



Notre travail ne se limitera pas à comparer les résultats de l'analyse de Kjeldahl par ces deux méthodes. Mais, il englobera l'influence des divers paramètres opératoires (puissance micro-onde, concentrations en réactifs, temps de minéralisation, masse d'échantillon...) sur la minéralisation sous micro-ondes focalisées afin de définir les conditions de minéralisation optimales. Puis, nous généraliserons l'analyse de l'azote de Kjeldahl par micro-ondes à divers produits pharmaceutiques et agro-alimentaires non traités par la bibliographie. Une étude technico-économique et de validation des résultats sera indispensable pour montrer la fiabilité et le coût de l'analyse de l'azote de Kjeldahl sous chauffage micro-ondes par rapport aux méthodes de référence normalisées par AFNOR.

II.3.2- Protocole expérimental

Le protocole de la méthode classique normalisée de l'analyse de l'azote de Kjeldahl, détaillé dans l'annexe I, présente trois étapes :

1- la minéralisation d'une durée de 2 à 8 heures : c'est une phase principale du protocole. Elle est effectuée par un chauffage prolongé (bloc chauffant électrique Buchi 430) en milieu acide, de son efficacité dépend le succès de l'analyse.

Elle doit être menée avec la plus grande rigueur et réclame que toutes les formes azotées dans les matrices organiques soient transformées en azote ammoniacal.
2- l'entraînement à la vapeur ou distillation d'une durée de 10 à 20 minutes : cette étape permet de déplacer l'ammoniac de la solution minéralisée vers une solution d'acide titrée.
3- le dosage d'une durée de 2 à 5 minutes : cette étape permet de connaître la teneur en azote du produit analysé.

La minéralisation par micro-onde est réalisé à pression atmosphérique à l'aide d'un four micro-ondes Maxidigest 350 de PROLABO. Cet appareil, détaillé en annexe II, génère des micro-ondes focalisés en cavité monomode. Il est constitué d'un générateur de micro-ondes d'une puissance maximale de 300 W et d'un guide d'ondes permettant leur focalisation vers un puit dans lequel est introduit un matras en verre borrosilicaté contenant l'échantillon. Cet appareillage est équipé d'un programmateur qui permet une programmation en une ou plusieurs étapes de la puissance des micro-ondes en fonction de la durée exprimée en minutes.

La minéralisation par micro-ondes est conduite en deux étapes :
1- Une carbonisation de la matrice organique en présence d'acide sulfurique concentré à 98%. La durée de cette étape représente 80 à 90% de la minéralisation.
2- Une oxydation avec l'eau oxygénée 30% destinée à détruire les molécules les plus résistantes. La durée de cette étape ne représente que 10 à 20% de la durée totale.

L'attaque acide par la méthode micro-ondes est menée sans catalyseur ni produit anti-mousse ce qui permet d'éviter les problèmes de pollution et une économie des produits chimiques. L'eau oxygénée est choisie comme agent oxydant pour compléter la minéralisation. La distillation et le dosage sont menés de la même manière que la méthode normalisée.

Le protocole de minéralisation sous micro-ondes, représenté sur la figure II.1, se déroule en quatre étapes :

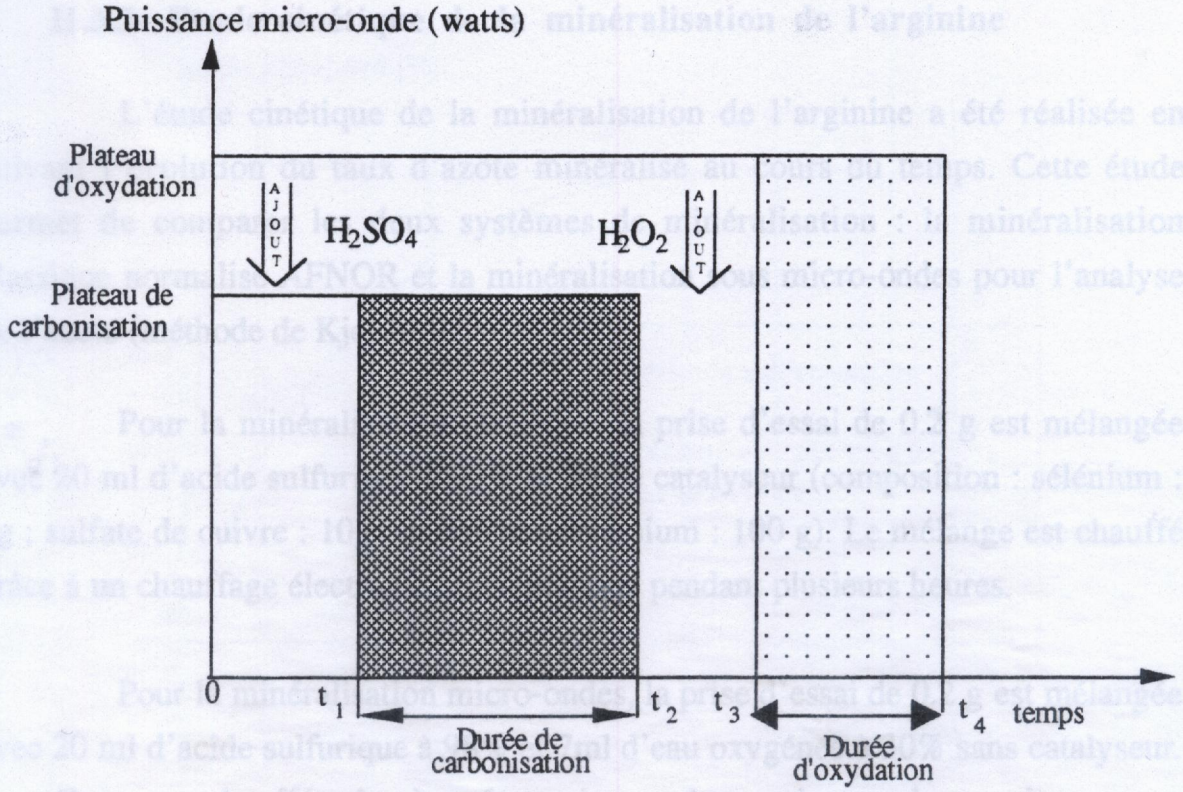


Figure II.1 : Le diagramme durée-puissance de minéralisation

1ère étape (0 - t_1) : addition d'acide sulfurique concentré sans chauffage

2ème étape (t_1 - t_2) : chauffage sans addition d'acide sulfurique concentré

3ème étape (t_2 - t_3) : addition de l'eau oxygénée sans chauffage

4ème étape (t_3 - t_4) : chauffage sans addition d'eau oxygénée.

Pour des raisons de sécurité, nous avons évité l'addition d'eau oxygénée dès la première étape afin de prévenir d'éventuelles réactions explosives avec des échantillons riches en matière grasse. D'un autre côté, nous avons limité la puissance de chauffe de la première étape pour que l'élévation de la température dans le milieu réactionnel reste modérée à la fin de cette étape pour prévenir la dégradation de l'azote ammoniacal en azote élémentaire. Pour cette même raison, l'addition d'eau oxygénée dans la deuxième étape est faite sans chauffage.

Les valeurs des rendements d'azote récupérés reportés dans le manuscrit sont données sous forme de moyenne de trois essais identiques.

II.3.3- Etude cinétique de la minéralisation de l'arginine

L'étude cinétique de la minéralisation de l'arginine a été réalisée en suivant l'évolution du taux d'azote minéralisé au cours du temps. Cette étude permet de comparer les deux systèmes de minéralisation : la minéralisation classique normalisé AFNOR et la minéralisation sous micro-ondes pour l'analyse de l'azote (méthode de Kjeldahl).

Pour la minéralisation classique, la prise d'essai de 0.2 g est mélangée avec 20 ml d'acide sulfurique à 98% et 2g de catalyseur (composition : sélénium : 1g ; sulfate de cuivre : 10g ; sulfate de potassium : 100 g). Le mélange est chauffé grâce à un chauffage électrique conventionnel pendant plusieurs heures.

Pour la minéralisation micro-ondes, la prise d'essai de 0.2 g est mélangée avec 20 ml d'acide sulfurique à 98% et 7ml d'eau oxygénée à 30% sans catalyseur. Le mélange est chauffé grâce à un four micro-ondes pendant quelques minutes.

A la fin de la minéralisation, les solutions minéralisées sont distillées et dosées selon la même technique de référence décrite dans les normes AFNOR.

En pratique, il est difficile de prendre des prises d'essais de la solution au cours de la minéralisation à cause d'une part de l'hétérogénéité du milieu, et d'autre part, de la présence de l'acide et des divers oxydants. Pour palier à ce problème, nous avons réalisé plusieurs minéralisations sous les deux modes de chauffage à des temps différents. Les résultats d'analyses de l'azote nous a permis de tracer les courbes cinétiques de la minéralisation pour les deux méthodes (la figure II.2).

Dans toutes nos manipulations, la comparaison de la minéralisation entre chauffage micro-onde et classique se fait dans les mêmes conditions opératoires (pression, réacteur ouvert à une atmosphère, température). Cette dernière est la température de reflux de l'acide sulfurique qui est de l'ordre de 330°C dans les deux modes de chauffage.

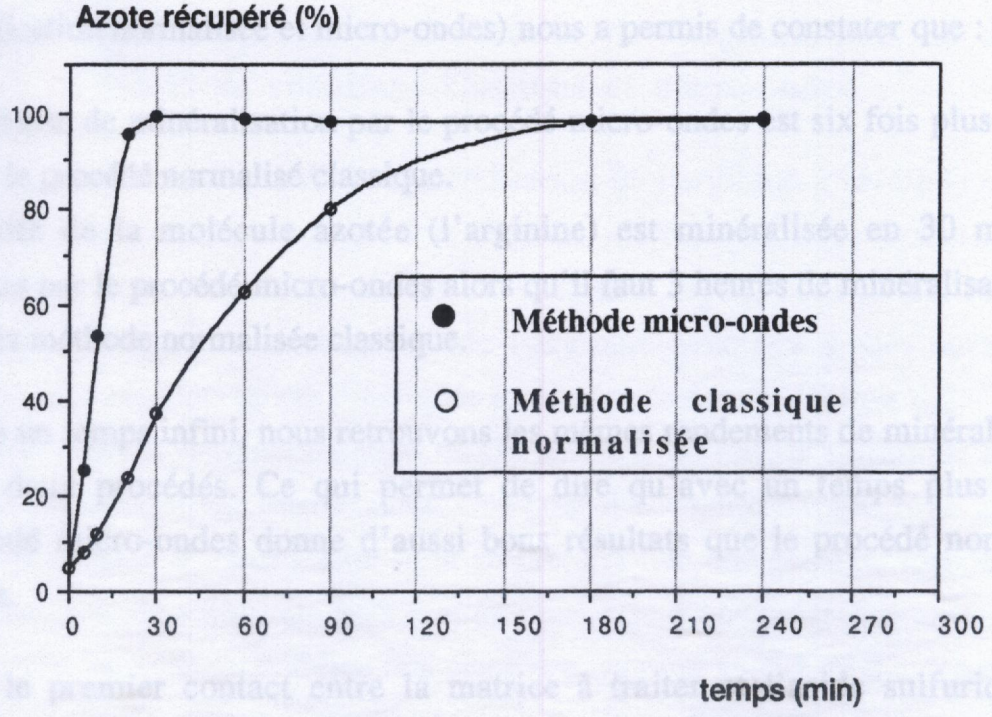


Figure II.2 : Etude cinétique de la minéralisation de l'arginine comparaison entre la minéralisation classique et micro-ondes

			masse échantillon 0,2g			
			$V_{H_2SO_4}$ (ml)	$P_{H_2SO_4}$ (W)	$V_{H_2O_2}$ (ml)	catalyseur (g)
Minéralisation classique normalisée			20	/	/	2
Micro-ondes	ETAPE	carbonisation	20	180	/	/
		oxydation	/	290	7	/

Tableau II.1 : Les conditions opératoires de minéralisation classique et micro-ondes de l'arginine

La distillation est faite à l'aide du Büchi 320 et le dosage à l'aide de l'acide sulfurique à 0,1 N.

Les résultats de l'analyse sont donnés en pourcentage massique d'azote récupéré (gN/100g d'N récupérables). Pour le cas de l'arginine 32,18g d'azote sont récupérables dans 100g d'arginine.

La cinétique de minéralisation dans le cas des deux méthodes (minéralisation normalisée et micro-ondes) nous a permis de constater que :

1- La vitesse de minéralisation par le procédé micro-ondes est six fois plus rapide qu'avec le procédé normalisé classique.
La totalité de la molécule azotée (l'arginine) est minéralisée en 30 minutes seulement par le procédé micro-ondes alors qu'il faut 3 heures de minéralisation en suivant la méthode normalisée classique.

2- Après un temps infini, nous retrouvons les mêmes rendements de minéralisation par les deux procédés. Ce qui permet de dire qu'avec un temps plus court, le procédé micro-ondes donne d'aussi bons résultats que le procédé normalisé classique.

3- Dès le premier contact entre la matrice à traiter et l'acide sulfurique, la minéralisation commence instantanément même sans chauffage. Nous avons trouvé qu'au temps= 0, on récupère 4,78% d'azote. Comme le chauffage n'est pas encore intervenu, les rendements de minéralisation sont presque identiques avec l'acide sulfurique seul qu'avec le catalyseur.

4- L'allure des courbes cinétiques de minéralisation par les deux procédés diffèrent énormément. La cinétique micro-ondes laisse penser à une réaction de minéralisation d'ordre 1, alors que la minéralisation par le procédé classique donne une allure d'une réaction d'ordre 2.

Ces résultats montrent qu'il y a un effet cinétique spectaculaire du procédé micro-ondes et qu'il donne d'aussi bons rendements de minéralisation que par rapport au procédé normalisé classique. De plus, l'ordre de la réaction de minéralisation diffère sous les deux procédés.

Ces résultats sont intéressants mais avant de conclure, il faut s'assurer que cette accélération de la minéralisation est due au fait de l'utilisation d'une énergie originale et non pas le fait de changer de réactifs de minéralisation.

جامعة البليدة
المكتبة المركزية

t (min)	g d'N/100g d'azote récupérables			
	H_2SO_4 + Oxydant H_2O_2		H_2SO_4 + cata. AFNOR	
	Micro-ondes	Classique	Micro-ondes	Classique
0	4,78	4,89	5,12	4,78
5	25,32	23,58	18,60	7,98
10	53,60	41,59	39,15	12,12
20	95,71	66,57	59,33	23,61
30	**99,13**	86,33	81,72	36,97
60	98,91	94,22	92,60	62,46
120	98,35	**99,39**	**97,57**	79,86
180	98,35	98,51	97,72	**98,19**
240	98,11	99,07	98,60	98,8

Tableau II.2 : Influence de la nature de l'oxydant ou du catalyseur sur la minéralisation de l'arginine sous les deux modes de chauffage

Les cinétiques des minéralisations décrites dans le tableau II.2 permettent de constater les points suivants :

1- La minéralisation la plus rapide est celle réalisée avec l'acide sulfurique et l'eau oxygénée sous chauffage micro-ondes qui s'est déroulée en 30 minutes seulement. Les autres minéralisations se sont achevées après 2 à 3 heures de chauffage.

2- En comparant les deux cinétiques conduites sous chauffage classique à l'aide du Büchi 330, il est apparu que l'addition de l'eau oxygénée à la place du catalyseur est plus efficace pour accélérer la minéralisation. Cette constatation conforte les résultats de Koch et McMikken [7].

2- Après un temps infini, le taux d'azote récupéré par les diverses méthodes est identique. Ceci permet d'affirmer que les deux méthodes de minéralisation (eau oxygénée ou catalyseur) sont fiables.

3- En comparant les cinétiques de minéralisation effectuées avec l'eau oxygénée sous les deux modes de chauffage (figure II.3), il apparaît que la minéralisation sous micro-ondes est quatre fois plus rapide que sous chauffage classique.
Ceci nous permet d'avancer que l'effet d'activation observé dans l'étude cinétique II.3.3 est majoritairement due à la nature du chauffage micro-ondes et non à l'ajout de l'eau oxygénée même si elle active un petit peu la minéralisation.

4- Les cinétiques de minéralisations de l'arginine avec le catalyseur AFNOR (figure II.4) sous les deux modes de chauffage ont permis d'observer le même phénomène d'activation spécifique des micro-ondes par rapport au chauffage classique dans les mêmes conditions opératoires.

Suite à ces comparaisons rigoureuses de la cinétique de minéralisation sous les deux modes de chauffage dans les mêmes conditions opératoires (température, pression et concentration des réactifs), il apparaît clairement que les micro-ondes accélèrent et activent la réaction de minéralisation. Le dilemme de l'activation micro-ondes est de savoir si cette activation spectaculaire vient d'un effet thermique spécifique des micro-ondes ou bien de son action à l'échelle moléculaire sur les réactifs et leurs interactions.

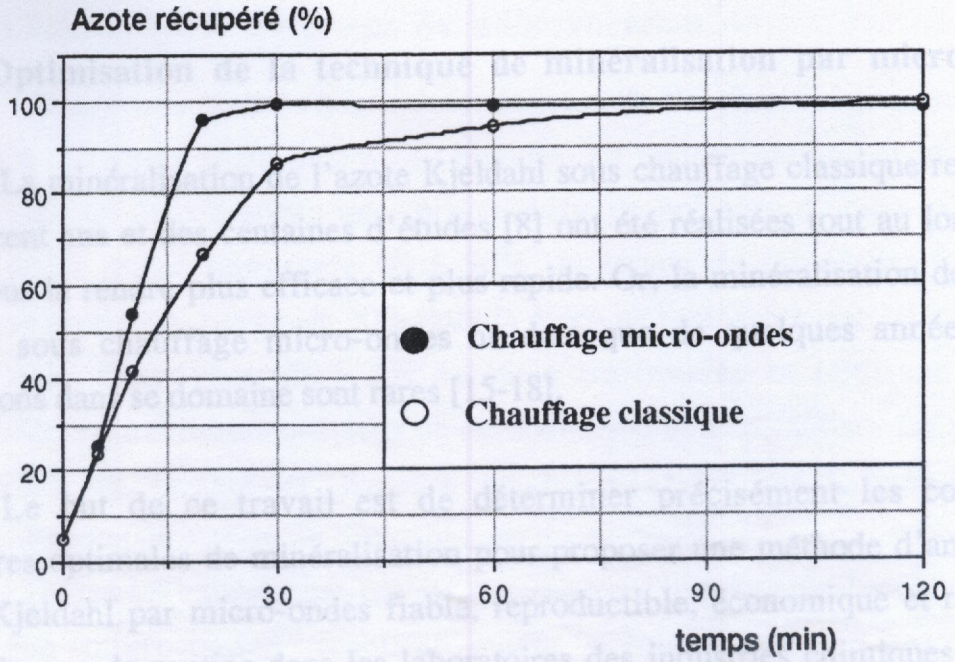


Figure II.3 : Cinétique de la minéralisation de l'arginine par H_2O_2
Comparaison entre chauffage classique et micro-ondes

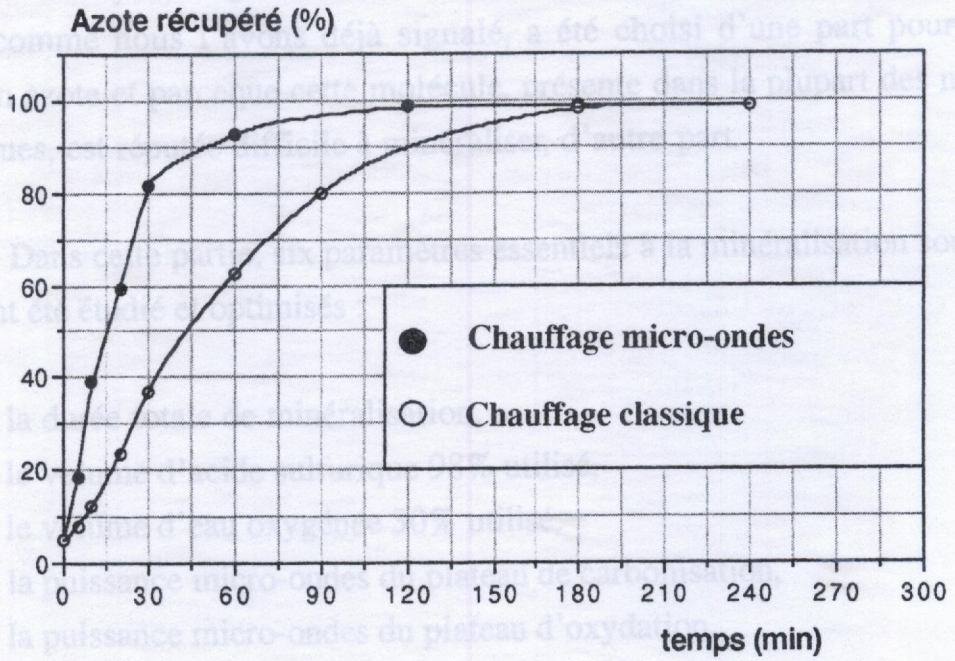


Figure II.4 : Cinétique de la minéralisation de l'arginine par un catalyseur AFNOR
Comparaison entre chauffage classique et micro-ondes

II.3.5- Optimisation de la technique de minéralisation par micro-ondes

La minéralisation de l'azote Kjeldahl sous chauffage classique remonte à plus de cent ans et des centaines d'études [8] ont été réalisées tout au long de ce siècle pour la rendre plus efficace et plus rapide. Or, la minéralisation de l'azote Kjeldahl sous chauffage micro-ondes ne date que de quelques années et les publications dans se domaine sont rares [15-18].

Le but de ce travail est de déterminer précisément les conditions opératoires optimales de minéralisation pour proposer une méthode d'analyse de l'azote Kjeldahl par micro-ondes fiable, reproductible, économique et rapide en vue du dosage de routine dans les laboratoires des industries chimiques et agro-alimentaires ou les laboratoires privés d'analyse et de contrôle de qualité.

Nous avons choisi d'optimiser les conditions opératoires de minéralisation de l'azote de Kjeldahl pour une molécule azotée modèle : l'arginine. Cet acide aminé, comme nous l'avons déjà signalé, a été choisi d'une part pour sa forte teneur en azote et parceque cette molécule, présente dans la plupart des molécules biologiques, est réputée difficile à minéraliser, d'autre part.

Dans cette partie, six paramètres essentiels à la minéralisation sous micro-ondes ont été étudié et optimisés :

- la durée totale de minéralisation,
- le volume d'acide sulfurique 98% utilisé,
- le volume d'eau oxygénée 30% utilisé,
- la puissance micro-ondes du plateau de carbonisation,
- la puissance micro-ondes du plateau d'oxydation,
- la masse de la prise d'essai.

II.3.5.1- Effet du temps de minéralisation

Nous avons réalisés neuf minéralisations de l'arginine sous micro-ondes à des temps différents allant de 5 à 240 minutes. La minéralisation par micro-ondes est conduite en deux étapes : une carbonisation en présence d'acide sulfurique à 97% dont la durée représente 80 à 90% du temps de minéralisation et une oxydation avec l'eau oxygénée 30% dont la durée ne représente que 10 à 20% de la durée totale. Cette répartition des durées a été trouvée en réalisant plusieurs minéralisations à différentes durées de carbonisation et d'oxydation. De plus, cette répartition a été constaté par plusieurs chercheurs [15-18] lors de leurs études sur la minéralisation de l'azote de Kjeldahl sous micro-ondes.

Toutes les expériences ont été menées avec le même protocole opératoire (puissance micro-ondes, réactifs, masse d'échantillon...). Les résultats de ces minéralisations (taux d'azote d'arginine récupéré (%)) représentent la moyenne de trois expériences identiques et sont illustrés sur la figure II.5.

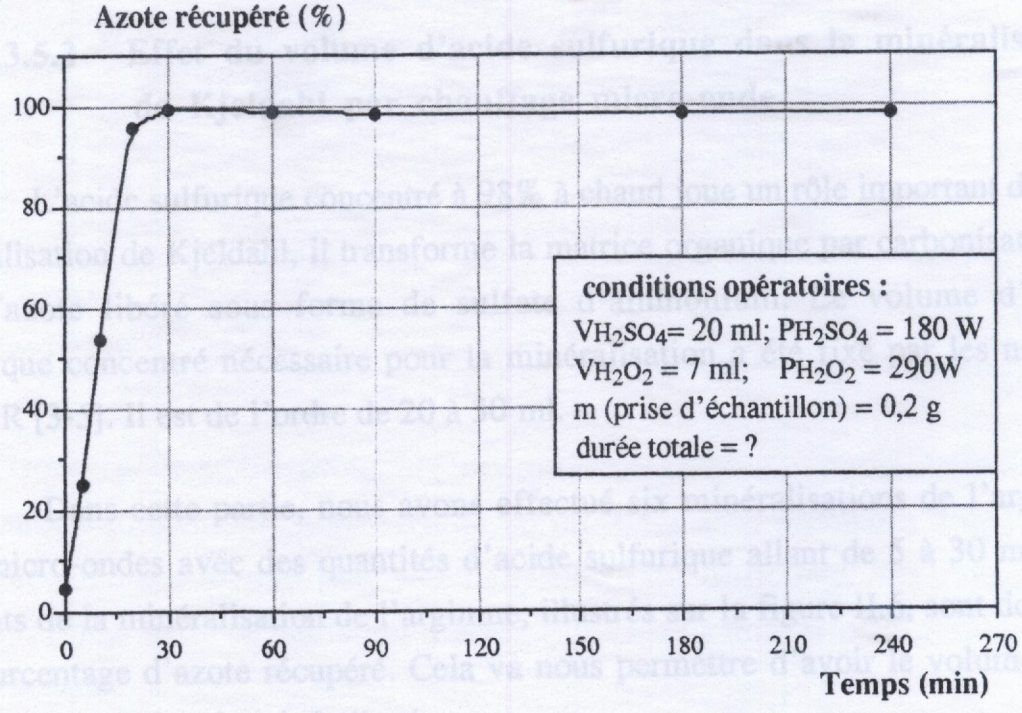


Figure II.5 : Effet de la durée du chauffage micro-ondes sur la minéralisation

Nous constatons que la minéralisation de l'arginine est effectuée avec un rendement de l'ordre de 95% après un chauffage micro-ondes de 20 minutes seulement. Le taux d'azote récupéré arrive à un palier de 31,92g/100g d'azote (rendement de minéralisation = 99%) au bout de 30 minutes de minéralisation micro-ondes.

Il n'est pas nécessaire de continuer la minéralisation après cette durée car nous risquons de dégrader l'azote ammoniacal formé en azote élémentaire non détectable par le dosage titrimétrique.

Donc, pour notre protocole opératoire, la durée totale de minéralisation optimale sera de 30 minutes. La durée de carbonisation est fixée à 27 minutes. La durée de l'oxydation, en moyenne de 3 minutes, est laissée à l'appréciation du manipulateur. L'étape de l'oxydation est finie lorsque la solution minéralisée devient claire.

II.3.5.2- Effet du volume d'acide sulfurique dans la minéralisation de Kjeldahl par chauffage micro-onde

L'acide sulfurique concentré à 98% à chaud joue un rôle important dans la minéralisation de Kjeldahl, il transforme la matrice organique par carbonisation et fixe l'azote libéré sous forme de sulfate d'ammonium. Le volume d'acide sulfurique concentré nécessaire pour la minéralisation a été fixé par les normes AFNOR [3-5]. Il est de l'ordre de 20 à 30 ml.

Dans cette partie, nous avons effectué six minéralisations de l'arginine sous micro-ondes avec des quantités d'acide sulfurique allant de 5 à 30 ml. Les résultats de la minéralisation de l'arginine, illustrés sur la figure II.6, sont données en pourcentage d'azote récupéré. Cela va nous permettre d'avoir le volume utile d'acide pour réaliser la minéralisation.

Toutes les expériences ont été menées avec le même protocole opératoire (puissance micro-ondes, durée de minéralisation, volume d'eau oxygénée, masse d'échantillon...).

II.3.5.3- Effet du volume d'eau oxygénée sur la minéralisation par chauffage micro-onde

L'étape finale de la minéralisation est la destruction des molécules organiques les plus tenaces et ces parties les plus résistantes par l'eau oxygénée à 30% grâce à son action oxydative. Une courte période de chauffage micro-ondes augmente cet effet oxydant.

Dans cette partie, nous avons effectué cinq minéralisations de l'arginine sous micro-ondes avec des quantités d'eau oxygénée à 30% différentes de 0 à 10 ml. Les résultats de la minéralisation de l'arginine, illustrés sur la figure II.7, sont données en pourcentage d'azote récupéré.

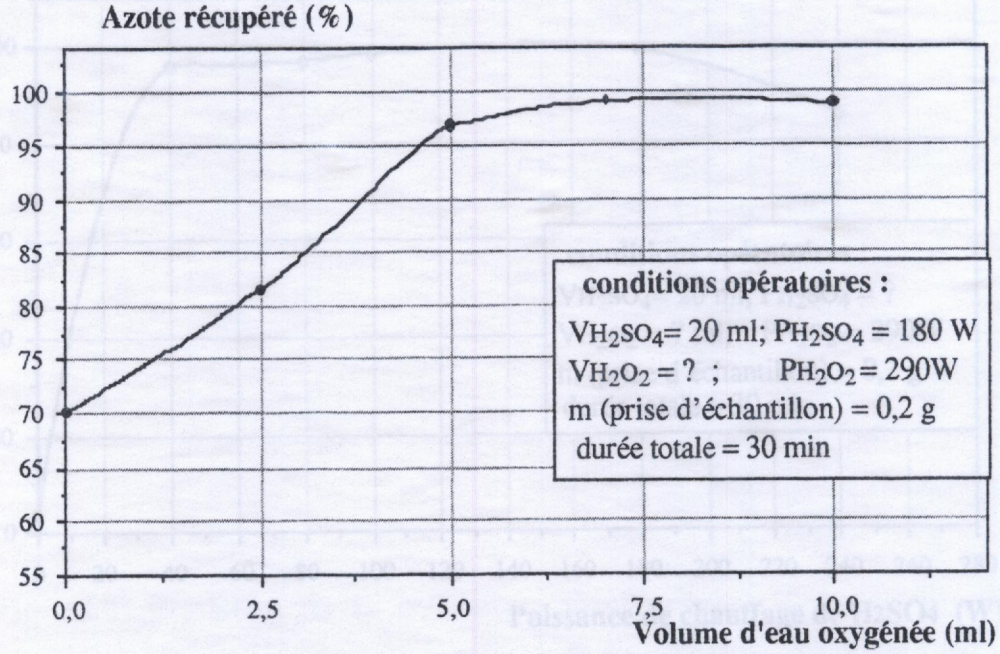


Figure II.7 : Effet du volume d'eau oxygénée ajouté dans la minéralisation par micro-onde

Nous observons qu'avec ce protocole de minéralisation, le taux d'azote récupéré est optimal à partir d'un volume d'eau oxygéné de 5 ml. Au delà, la minéralisation est totale et le taux d'azote récupéré est identique.

Donc, un volume de 7 ml d'eau oxygénée est suffisant pour parfaire la minéralisation. Un volume supérieur peut engendrer la transformation de l'azote libre en azote élémentaire non détectable par titration.

b) Puissance micro-onde du plateau d'oxydation

L'étape d'oxydation est ajoutée afin de parfaire la minéralisation. Elle permet de dégrader les molécules organiques les plus tenaces par l'eau oxygénée.

Nous avons effectué six minéralisations de l'arginine sous micro-ondes en variant la puissances micro-onde de l'étape d'oxydation de 0 à 290 watts. Les résultats sont représentés sur la figure II.9.

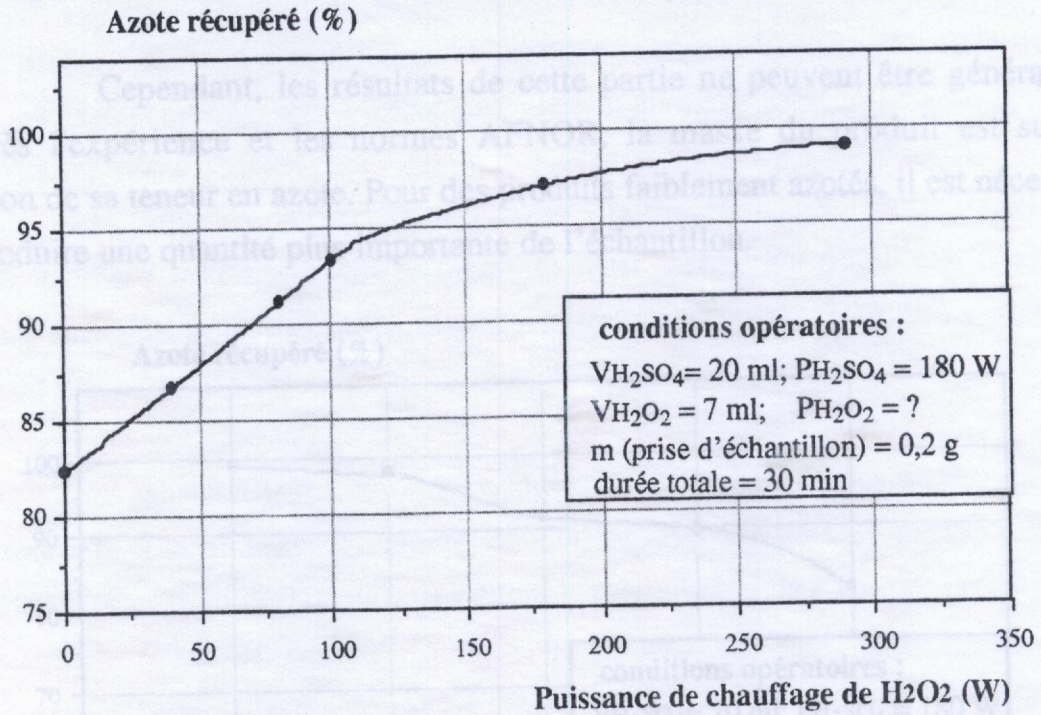


Figure II.9 : Effet de la puissance micro-onde lors de l'étape d'oxydation sur la minéralisation de Kjeldahl

D'après ces expériences, nous pouvons constater que plus la puissance micro-onde de l'étape d'oxydation est importante, plus le taux d'azote récupéré est important.

Pour notre protocole optimal, nous avons opté pour une puissance de 290 watts permettant une oxydation totale. Travailler à la puissance maximale du four micro-ondes (300 watts) peut endommager le magnétron à long terme.

II.3.5.5- Effet de la masse de l'échantillon à analyser

Plusieurs minéralisations ont été effectuées balayant une gamme de 0,2 à 1g de la masse de l'échantillon d'arginine afin d'obtenir le taux d'azote récupéré par titrimétrie. Les résultats, représentés sur la figure II.10, montrent qu'avec les mêmes conditions opératoires, la masse de l'échantillon est inversement proportionnelle au pourcentage d'azote récupéré. La meilleure minéralisation a été trouvée pour une masse d'arginine de 0,2 g.

Cependant, les résultats de cette partie ne peuvent être généralisés. D'après l'expérience et les normes AFNOR, la masse du produit est surtout fonction de sa teneur en azote. Pour des produits faiblement azotés, il est nécessaire d'introduire une quantité plus importante de l'échantillon.

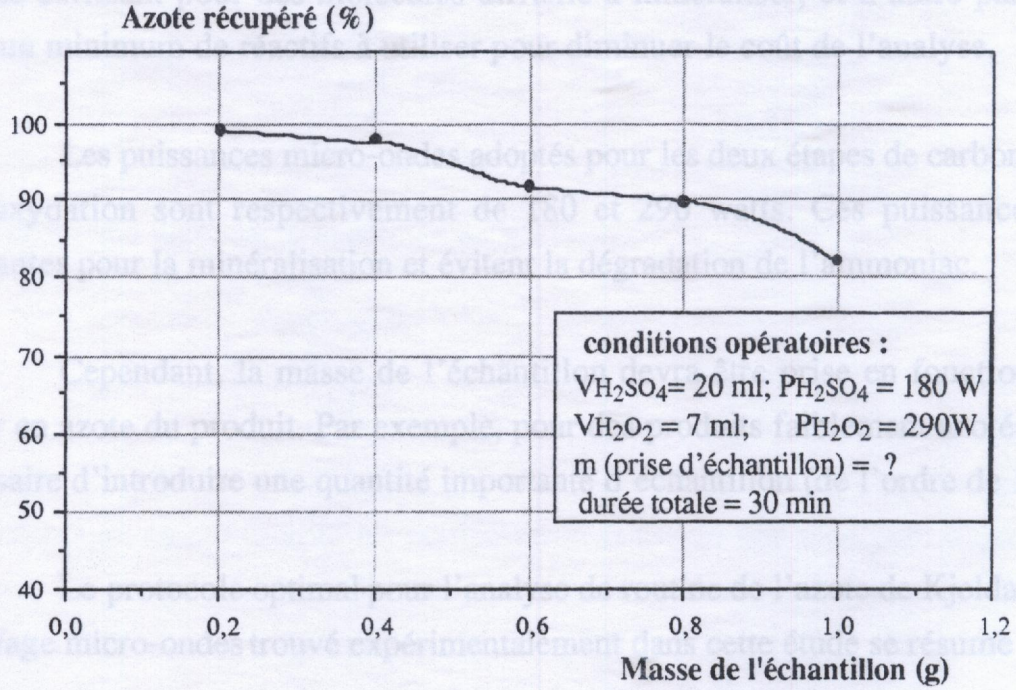


Figure II.10 : Effet de la masse de l'échantillon à analyser sur la minéralisation par micro-onde

II.3.5.6- Conclusion

Le but de cette partie est de déterminer les conditions optimales de la minéralisation pour proposer une méthode d'analyse de l'azote Kjeldahl par micro-ondes rapide et efficace en vue d'un dosage de routine.

La durée totale de minéralisation est fixée à 30 minutes. Une première étape dure 27 minutes pour la carbonisation avec l'acide sulfurique. Puis, une étape d'oxydation d'environ 3 minutes pour parfaire la minéralisation. Au delà de cette durée, on risque de dégrader l'azote ammoniacal en azote moléculaire.

Les volumes de réactifs nécessaire à la minéralisation sont : V=20 ml de H_2SO_4 et V = 7 ml de H_2O_2. Ces quantités nous permettent d'une part d'avoir un volume suffisant pour des molécules difficile à minéraliser, et d'autre part, pour avoir un minimum de réactifs à utiliser pour diminuer le coût de l'analyse.

Les puissances micro-ondes adoptés pour les deux étapes de carbonisation et d'oxydation sont respectivement de 180 et 290 watts. Ces puissances sont suffisantes pour la minéralisation et évitent la dégradation de l'ammoniac.

Cependant, la masse de l'échantillon devra être prise en fonction de la teneur en azote du produit. Par exemple, pour des produits faiblement azotés, il est nécessaire d'introduire une quantité importante d'échantillon (de l'ordre de 1 g).

Le protocole optimal pour l'analyse de routine de l'azote de Kjeldahl sous chauffage micro-ondes trouvé expérimentalement dans cette étude se résume à :

1- durée de minéralisation totale = 27 min de carbonisation et 3 min d'oxydation
2- Etape de carbonisation : 20 ml d'acide sulfurique à une puissance de 180 W
3- Etape d'oxydation : 7 ml d'eau oxygénée à une puissance de 290 W

II.3.6- Reproductibilité de la méthode de Kjeldahl micro-onde

Afin de valider la méthode de Kjeldahl micro-ondes, nous l'avons appliquée à l'échantillon de référence (l'arginine). Les analyses ont été effectuées par un même opérateur utilisant le même équipement et les mêmes réactifs pendant la minéralisation. Nous avons évalué l'écart type (paramètre de dispersion) ainsi que le coefficient de variation dont la très faible valeur traduit une excellente précision. Les essais sont répétés dix fois sur l'échantillon de référence. Ils sont indiqués dans le tableau II.3 après rejet des valeurs aberrantes.

La reproductibilité est jugée par le coefficient de variation (C.V) résultant de l'analyse de la série de dosage. Le C.V est défini par la formule suivante :

$$C.V = 100 . \frac{\sigma}{\overline{X}} \qquad [II.1]$$

Avec : σ = écart type au sein de la série renseignant sur le paramètre de dispersion.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (X_i - \overline{X})^2}{10}} \qquad [II.2]$$

X = la moyenne de la série exprimée en g%N.

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{10} X_i}{10} \qquad [II.3]$$

Le coefficient de variation présente l'avantage d'exprimer une variation en pourcentage, ce qui facilite les comparaison et assure une meilleure objectivité. L'analyse de dix échantillons d'arginine après minéralisation et entraînement à la vapeur conduit à une moyenne de 31,68 g%N, un écart type de 0,386 et un coefficient de variation de l'ordre de 1,21% (tableau II.3).

La méthode de Kjeldahl micro-onde présente une très bonne reproductibilité des résultats pour l'échantillon de référence (l'arginine). Pour conclure sur une parfaite maîtrise de cette méthode, il est indispensable de l'appliquer à différents produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques afin de la valider et voir la possibilité d'en faire une analyse de routine pour le contrôle de qualité.

exp. N°:	1	2	3	4	5
g d'N/100g d'arginine	31,96	31,80	32,00	30,90	31,70
exp. N°:	6	7	8	9	10
g d'N/100g d'arginine	31,20	31,90	32,05	31,50	31,78

Tableau II.3 : Reproductibilité de la méthode de Kjeldahl micro-onde

conditions opératoires de la minéralisation micro-ondes :

prise d'échantillon masse de 0,2 g d'arginine.

- étape de carbonisation : temps=25 min; V H_2SO_4=20 ml; P H_2SO_4=180 w
- étape d'oxydation : temps=3 min; V H_2O_2=7 ml; P H_2O_2 =290 w

La distillation est faite à l'aide du Büchi 320 et le dosage à l'aide de l'acide sulfurique à 0,1 N.

Les résultats de l'analyse sont donnés en pourcentage massique d'azote récupéré (gN/100g d'arginine = g%N).

II.3.7- Généralisation de la méthode de Kjeldahl sous micro-onde pour les produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et les acides aminés

La mesure de l'azote Kjeldahl dans les échantillons pharmaceutiques et agro-alimentaires est une détermination classique qui revêt d'une importance économique non négligeable. Elle consiste en une minéralisation complète par voie humide de l'échantillon afin de transformer l'azote organique en azote minéral. Les difficultés de la minéralisation à chaud par l'acide sulfurique et de catalyseurs conduit à des temps d'analyse de plusieurs heures. C'est une méthode longue, coûteuse, dangereuse et mal adaptée aux nouvelles contraintes industrielles.

L'introduction des micro-ondes comme technique rapide de chauffage et l'utilisation du couple acide sulfurique - eau oxygénée pour la minéralisation a permis de réduire dans un rapport de 1 à 10 la durée de la minéralisation. Cette méthode est apparue fiable et reproductible pour l'analyse de l'arginine. Il est intéressant de généraliser cette méthode et voir la possibilité d'en faire une analyse de routine pour le contrôle de qualité.

Pour cela, nous avons testé cette méthode d'analyse de l'azote de Kjeldahl sur des produits agro-alimentaires.(lait de vache, riz, maïs, farine, viande de boeuf, cube de soupe de cuisine "Jumbo", corned de boeuf, pois chiche, lait en poudre), des produits pharmaceutiques fournis par l'Institut Pasteur d'Alger (sérums pour le test du groupe sanguin) et divers acides aminés et produits organiques azotées. Ces produits nous ont permis de couvrir une gamme de concentrations allant de 0,5 à 32 g%N.

Le protocole opératoire de minéralisation micro-ondes est identique pour tous les produits analysés. Il représente les conditions optimales de minéralisation. Il est représenté sur le tableau II.4.

Etape	Puissance (w)	temps (min)	H_2SO_4 (ml)	H_2O_2 (ml)
0	0	0	20	0
1	180	25	0	0
2	0	2	0	7
3	290	3	0	0

Tableau II.4 : Protocole de minéralisation micro-onde

Cependant, la masse de l'échantillon est prise en fonction de la teneur en azote du produit. Les prises d'essais sont effectuées d'après les recommandations des normes AFNOR :

- pour le lait liquide, le riz, le maïs, et la farine la prise d'essai est de 1 g.
- pour la viande de boeuf, le Jumbo, le corned de boeuf, les pois chiches et le lait en poudre, la prise d'essai est de 0,5 g.
- pour les acides aminés, la prise d'essai est de 0,2 g.
- pour les sérums de groupage, la prise d'essai est de 1 g.

II.3.7.1- Produits agro-alimentaires

Ces produits ont été sélectionnés selon quatre critères :

- ce sont des produits de grande consommation, retrouvés dans le marché,
- ils sont représentatifs des produits agro-alimentaires sur la base de leur teneur en protéines. Le pourcentage en protéines est égal au pourcentage d'azote multiplié par un facteur de conversion de 6,25,
- couvrir une gamme de concentration de 0,5 à 32 grammes d'azote dans 100 g d'échantillon,
- exister sous la forme d'échantillons homogènes et facile à conserver.

Afin de satisfaire ces conditions, le choix s'est porté sur des matrices sous forme de poudre, de liquide et de conserve. Ce travail est reporté dans le tableau II.5. Neuf échantillons ont été testés par minéralisation micro-ondes et comparés à la méthode de Kjeldahl classique :

- lait liquide
- riz
- maïs
- farine
- viande de boeuf fraîche et local
- Jumbo sont des cubes de soupes
- corned boeuf
- pois-chiche
- lait en poudre

Les résultats présentés dans le tableau II.5 montrent que :

1- Pour tous les produits agro-alimentaires analysés, les taux d'azote récupérés par les deux méthodes de minéralisation classique et micro-ondes sont comparables. Ces résultats sont validés par les valeurs du taux d'azote dans les normes AFNOR. Ceci permet d'affirmer que la méthode de minéralisation micro-ondes est aussi efficace et fiable que la méthode classique.

2- Une analyse de Kjeldahl par micro-ondes ne dure que de 30 à 40 minutes alors que la méthode classique dure au minimum 3 heures.

3- L'analyse de Kjeldahl par micro-ondes est aussi efficace d'une part pour les produits liquides, pâteux ou solides. D'autre part, cette méthode est valide pour une large gamme de produits à différents taux d'azote.

Ces résultats permettent de conclure que la méthode de Kjeldahl sous micro-ondes est fiable du fait qu'elle donne les mêmes taux d'azote que la méthode classique.

Produits agro-alimentaires	Méthode de Kjeldahl par chauffage classique		Méthode de Kjeldahl par chauffage micro-onde		Normes g%N
	g%N	t(min)	g%N	t(min)	
Lait liquide	0,5	180	0,48	30	0,56
Riz	1,04	180	1,18	30	1,16
Maïs	1,12	180	1,09	30	1,28
Farine	1,57	180	1,72	30	1,92
Viande	2,67	180	2,81	30	2,88
Jumbo	3,19	180	2,92	30	?
Corned-Beef	3,69	180	3,61	30	3,44
Pois-chiche	3,20	180	3,35	30	3,52
Lait en poudre	4,75	180	4,82	30	4,5-5,5

Tableau II.5 : Etude comparative entre la minéralisation de Kjeldahl classique et micro-ondes pour les produits agro-alimentaires

II.3.7.2- Produits pharmaceutiques

Un lot de sérum fournis par l'Institut Pasteur à d'Alger, utilisé dans le dépistage du groupe sanguin, a été analysé par la méthode de minéralisation de l'azote de Kjeldahl micro-ondes. Les résultats d'analyse par la méthode classique ont été données par l'Institut Pasteur. L'étude comparative est présentée dans le tableau II.6.

Nous constatons que les résultats d'analyse de l'azote par les deux méthodes classique (3 heures) et micro-ondes (30 minutes) sont comparables. Cette étude permet de mettre en évidence l'efficacité et la fiabilité de la méthode micro-onde à faible taux d'azote (de l'ordre de 0,3 à 0,98 g%N).

II.3.7.3- Acides aminés

Les acides aminés, présents dans la plupart des produits naturelles, ont été analysés pour balayer une plus large gamme de concentration en azote (de 10 à 30 g%N). Les résultats, résumés dans le tableau II.7, ont permit de constater que les résultats d'analyse de l'azote par les deux méthodes classique, (3 heures) et micro-onde (30 minutes), sont comparables. Ce qui valide là aussi l'efficacité, la fiabilité et la rapidité de la méthode micro-ondes dans la cas d'une large gamme de taux d'azote.

Une étude cinétique de la minéralisation de ces molécules organiques azotées a permis de noter que :

1- En général, la difficulté de minéraliser augmente en fonction du taux d'azote

2- l'arginine s'est révélée une molécule difficile à minéraliser, prenant plus de temps que les autres molécules (entre 20 à 30 minutes de minéralisation).

Ces observations nous ont conduit durant nos premières investigations à choisir la molécule la plus résistante pour effectuer notre étude comparative et l'optimisation du protocole opératoire pour l'analyse de l'azote par micro-ondes. De plus, la forte teneur en azote de l'arginine permet d'être au dessus de la limite du dosage titrimétrique et donc un excellent suivi cinétique de la minéralisation.

Produits	Méthode de Kjeldahl classique réalisé par le labo. de l'Institut Pasteur		Méthode de Kjeldahl par micro-onde	
	g%N	t(min)	g%N	t(min)
A + B N°2	/	180	0,42	30
Anti A N°3	0,45	180	0,49	30
Anti B N°6	0,48	180	0,35	30
Anti B N°8	0,34	180	0,36	30
Anti D N°7	0,95	180	0,89	30
Anti D N°10	0,96	180	0,92	30
Anti A + B N°9	0,46	180	0,39	30

Tableau II.6 :Etude comparative entre la minéralisation de Kjeldahl classique et micro-ondes pour les Sérums de groupage

Produits	Méthode de Kjeldahl classique		Méthode de Kjeldahl par micro-onde		Normes g%N
	g%N	t(min)	g%N	t(min)	
Acétanilide	10,73	180	10,82	30	10,77
Caséine	13,42	180	13,56	30	13,70
Glycine	16,35	180	16,82	30	17,00
Arginine	30,26	180	31,92	30	32,18

Tableau II.7 : Etude comparative entre la minéralisation de Kjeldahl classique et micro-ondes pour les acides aminés

II.3.8- Etude technico-économique de la méthode de Kjeldahl micro-onde

La méthode d'analyse de l'azote Kjeldahl par micro-ondes s'est avérée fiable, reproductible et rapide pour le dosage d'un nombre important de produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques par rapport à la méthode classique. En vue de rendre cette méthode originale comme méthode d'analyse de routine dans les laboratoires industriels de contrôle de qualité, il est indispensable de faire une étude économique pour connaître le coût total d'une analyse de l'azote de Kjeldahl par micro-ondes. De plus, nous effectuerons une étude économique comparant le coût de chaque étape de l'analyse de l'azote de Kjeldahl par les deux méthodes classique et micro-ondes. Cela permettra d'apprécier les performances de cette nouvelle méthode aussi bien du point de vue technique qu'économique.

Le coût de l'analyse, résumé dans le tableau II.8, comprend plusieurs parties :

1- Coût des réactifs : les prix des produits utilisés ont été relevés du catalogue de Prolabo 97.
Acide sulfurique à 98% : 951 DA/l
Eau oxygénée à 30 % : 1 010 DA/l
Catalyseur de minéralisation : 11 600 DA/1000 comprimés

2- Coût humain : le salaire d'un ingénieur de laboratoire est de l'ordre de 10.000 DA pour 160 heures de travail mensuel. La minéralisation de Kjeldahl requiert une attention continue pendant toute la durée de la manipulation.

3- Energie électrique consommée : Durant l'analyse, le four micro-ondes de Prolabo Maxidigest 350 consomme en moyenne une puissance de 300 W alors que le minéralisateur classique "HACH" consomme en moyenne une puissance de 250 W. Le kwatt-heure coûte 3 DA.

4- Coût de la distillation et du dosage : Il comprend le coût des réactifs et de l'énergie consommée. Ce coût est le même pour les deux méthodes de dosage micro-ondes et classique.

5- Coût du matériel : L'étude technique a été effectuée avec le Maxidigest 350 de Prolabo à un seul matras pour la minéralisation sous micro-ondes et avec le Büchi à quatre matras pour la minéralisation classique. Il faut noter que Prolabo commercialise un four micro-onde à quatre matras (Maxidigest 4350) et les autres constructeurs micro-ondes (Milestone en italie et CEM aux USA) ont développé des fours micro-ondes comprenant plus de douze matras. Pour une comparaison économique logique, nous avons pris comme référence le digesteur "HACH" à un seul matras pour la minéralisation classique.

Maxidigest 350 de Prolabo à un seul matras coûte 400.000 DA

Digesteur HACH de Prolabo à un seul matras coûte 80.000 DA

6- Amortissement : il est calculé sur la base de l'utilisation continue du matériel pendant une durée de dix années. Cette durée comprend une période réelle de travail de 2500 jours.

Avec le Maxidigest 350, 30 minutes suffisent pour terminer l'analyse de Kjeldahl micro-ondes. Il est alors possible d'effectuer plus de 10 analyses par jour. Ce qui fait plus de 25 000 analyses pendant la durée de l'amortissement de l'appareil.

Pour le HACH de Prolabo, 3 heures sont nécessaires pour finir l'analyse de Kjeldahl classique. Il est n'est possible d'effectuer que 2 analyses par jour. Ce qui fait moins de 5 000 analyses pendant la durée de l'amortissement de l'appareil.

Les résultats de cette étude économique ont permis de constater que :

1- le coût d'une analyse de l'azote de Kjeldahl micro-ondes coûte environ 103,70 DA. Alors que le prix d'une analyse classique coûte trois fois plus cher, environ 266,35 DA.

2- la méthode micro-ondes a permis d'utiliser moins d'énergie, de temps de travail et de réactifs chimiques.

3- Bien que le prix minéralisateur classique est quatre fois moins cher qu'un four micro-onde, le nombre de minéralisations micro-ondes est quatre fois plus important. Il est nécessaire de signaler qu'un four micro-ondes ne sert pas seulement à la minéralisation de Kjeldahl comme le HACH de Prolabo ou le BÜCHI, mais il peut être utilisé pour des manipulations de synthèse organique, d'extraction, de séchage ou de préparation d'échantillons pour les analyses de

spectrophotométrie d'absorption à flamme. Donc, l'amortissement du four micro-ondes se fera plus rapidement que le four classique.

La méthode d'analyse de l'azote Kjeldahl micro-onde s'avère d'un point de vue économique plus rentable que l'analyse classique. Cette nouvelle méthode nécessite moins de réactifs, d'énergie et surtout un gain de temps considérable. Ce dernier est l'handicap économique majeure de l'analyse classique qui requiert une attention continue de l'opérateur pendant toute la durée de la manipulation. D'après cette étude, nous pouvons confirmer que la méthode d'analyse de l'azote Kjeldahl micro-onde est une analyse fiable, reproductible et surtout économique pouvant être utilisé comme analyse de routine pour le contrôle de qualité dans les laboratoires des industries chimiques, agro-alimentaires et pharmaceutiques.

Méthode d'analyse d'azote de Kjeldahl micro-ondes			**Méthode d'analyse d'azote de Kjeldahl classique**		
produits et matériel		coût (DA)	produits et matériel		coût (DA)
Réactifs	$V_{H_2SO_4}$ = 20 ml	19,00	**Réactifs**	$V_{H_2SO_4}$ = 20 ml	19,00
	$V_{H_2O_2}$ = 7 ml	7,00		Catalyseur de minéralisation (2g)	11,60
Coût humain temps d'analyse = 30 min		31,25	**Coût humain** temps d'analyse = 3 h		187,50
Energie Puissance électrique moyenne consommée = 300 Watts		0,45	**Energie** Puissance électrique moyenne consommée = 250 Watts		2,25
Distillation et dosage		30,00	Distillation et dosage		30,00
Matériel Maxidigest 350 de Prolabo Prix = 400 000 DA En dix ans, le Maxidigest aura effectué **25 000** analyses		16,00	**Matériel** Digesteur HACH de Prolabo Prix = 80 000 DA En dix ans, le Digesteur HACH aura effectué **5 000** analyses		16,00
Prix d'une analyse micro-ondes		**103,70**	**Prix d'une analyse classique**		**266,35**

Tableau II.8 : Etude technico-économique de l'analyse de Kjeldahl

II.4- CONCLUSION

La méthode de Kjeldahl, vieille de cent ans n'a pas trouvé de remplaçant permettant un dosage plus rapide. Objet de nombreuses recherches, elle a subi des modifications notamment par l'addition de sel et de catalyseur favorisant l'étape de minéralisation en diminuant le temps de digestion et en exaltant l'action de l'acide sulfurique.

Par les progrès technologiques, l'introduction des micro-ondes comme technique rapide de chauffage et l'utilisation du couple acide sulfurique - eau oxygénée pour la minéralisation a permis de réduire dans un rapport de 1 à 6 la durée de l'analyse de l'azote de Kjeldahl. Ce chauffage électromagnétique est basé sur l'absorption directe de l'énergie par l'échantillon. Par conséquent, une énergie plus importante est captée lors de la réaction de minéralisation diminuant ainsi les temps de réaction et de dissolution.

En étudiant l'effet de l'oxydant, du catalyseur et du mode de chauffage, il est apparu que l'activation de la réaction de minéralisation sous micro-onde est due au chauffage originale électromagnétique et non pas seulement à l'utilisation du couple oxydant acide sulfurique - eau oxygénée.

En vue de généraliser la méthode d'analyse de l'azote de Kjeldahl micro-onde à des produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, nous avons optimisé les paramètre de minéralisation (temps, puissance micro-ondes, volume des réactifs, masse d'échantillon...). Un protocole opératoire optimal a été retenu et appliqué à divers matrices. Les taux d'azote récupérés par les deux méthodes de minéralisation classique (2 à 3 heures) et micro-onde (30 minutes) sont comparables ainsi qu'aux valeurs données par les normes.

La méthode de Kjeldahl micro-onde présente une très bonne reproductibilité des résultats et s'avère d'un point de vue économique plus rentable que l'analyse classique. Cette étude permet donc d'envisager l'utilisation de cette méthode originale comme analyse de routine dans les laboratoires des industries chimiques et agro-alimentaires ou les laboratoires privés d'analyse et de contrôle de qualité.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Kjeldahl,J.
Z. Anal. Chem. **1883**, 22, 366.

[2] Morries, P.
A century of Kjeldahl (1883 - 1983),
J. Assoc. Publ. Analysts **1983**, 21, 53-58.

[3] AFNOR, norme NF V03-050, Paris, **1970**.

[4] AFNOR, norme NF V04-211, Paris, **1971**.

[5] AFNOR, norme NF V04-407, Paris, **1972**.

[6] Charlot, G.
Les méthodes de la chimie analytiques : analyse quantitative minérale,
Masson, Paris, **1966**.

[7] Mc Kenzie, A.
Anal. Chem. **1994**, 13, 4.

[8] Mc Kenzie, A.
Elsevier Sc. Pub. **1988**.

[9] Bradstreet, R. B.
Anal. Chem. **1957**, 29, 6.

[10] Deymié, B.; Multon, J. L.; Simon, D.
Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires,
Technique et Documentation, Paris, **1981**.

[11] Kirk, P. L.
Anal. Chem. **1950**, 22, 2.

[12] Patel, S. M. et Sreenivasan, A.
Anal. Chem. **1948**, 20, 1.

[13] AFNOR, norme NF T90-110, Paris, **1981**.

[14] Normes Algériennes, NA 1185, **1990**.

[15] Kingston, H. M.; Jassie, L. B.
Introduction to microwave sample preparation,
A. Chem. Soc., Washington DC, **1988**.

[16] Collins, L.W.; Schalk, S.T.; Kingston, H. M.
Anal. Chem. **1996**, 68, 2610-2614.

[17] Peng, S.; Laza, R.; Garcia, F.; Gassman, K.
J. Plant. Nutrition **1994**, 17, 209-217.

[18] Mulvaney, L.; Banhart, W.; He, X.
Soil. Sci. Coc. Am. J. 1990, 54,1625-1629.

CHAPITRE III
ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE
SOUS CHAUFFAGE CLASSIQUE ET MICRO-ONDE

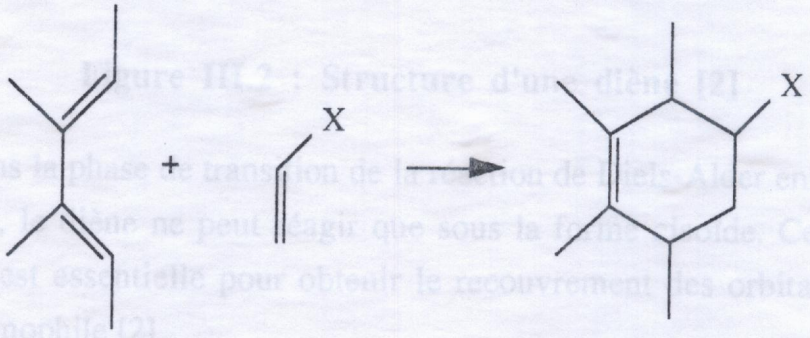
CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER SOUS CHAUFFAGE CLASSIQUE ET MICRO-ONDE

III.2- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION

III.2.1- Généralités

La réaction de Diels-Alder formulée en 1928 par Otto DIELS et Kurt ALDER est l'addition 1,4 d'un alcène ou d'un alcyne activé sur un diène conjugué. Mettant en jeu un système de quatre électrons π (le diène) et un système à deux électrons π (le diénophile), elle est également appelée cycloaddition [4 + 2]. Elle peut aussi donner lieu à des hétérocyles par la formation de liaisons carbone-carbone, carbone-hétéroatome ou hétéroatome-hétéroatome. Généralement, la réaction est favorisée par un diène riche en électrons porteur de groupements alkyls donneurs et par un diénophile appauvri en électrons par des substituants attracteurs d'électrons, tels que CO_2H, CO_2R, CHO, COR, NO_2, CN et SO_2.



diène diénophile adduit

Figure III.1 : Réaction de cycloaddition de O. Diels et K. Alder [1]

La réaction de Diels-Alder peut être inter-moléculaire ou intra-moléculaire. Elle est accélérée par les acides de Lewis, les hautes pressions, les pièges à radicaux et la température. Dans certains cas, la réaction est équilibrée dans les conditions de la condensation. Elle peut également être inversée par pyrolyse flash de l'adduit à haute température (600-800°C) ; ce procédé s'appelle "rétro Diels-Alder". L'intérêt de cette réaction réside dans le fait qu'elle constitue un mode d'accès intéressant à la série cyclique à six chaînons de carbone C6 et à certaines séries "bicycliques" et pour sa remarquable stéréospécificité.

En 1950, Cette découverte fut récompensée par l'attribution du prix Nobel de chimie [1].

III.2.2- Les dienes conjuguées

Les molécules renfermant un enchaînement de double liaison appartiennent à une grande famille de composés que l'on appelle les molécules conjuguées. Ces dernières se caractérisent par le fait qu'elles possèdent un atome dont une orbitale peut se recouvrir indifféremment avec l'une ou l'autre des orbitales portés par des atomes voisins. En admettant cette disposition d'atomes de carbone, on aura une configuration analogue à celle représentée sur la figure III.2.

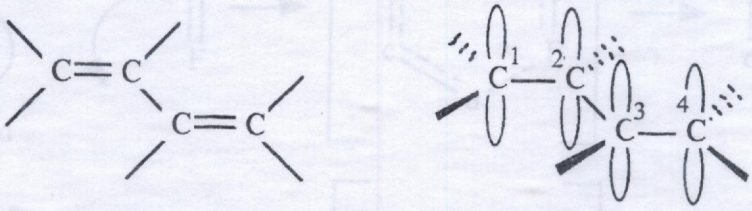


Figure III.2 : Structure d'une diène [2]

Dans la phase de transition de la réaction de Diels-Alder entre le diène et le diénophile, le diène ne peut réagir que sous la forme cisoïde. Cette condition géométrique est essentielle pour obtenir le recouvrement des orbitales π dans le diène et le diénophile [2].

III.2.3- les diénophiles

Le diénophile est le partenaire réactionnel 2 π de la réaction de Diels-Alder. C'est une molécule contenant une double ou une triple liaison. Généralement, la réaction est favorisée par un diénophile appauvri en électrons grâce à des substituants attracteurs d'électrons tels que : CO_2H, CO_2R, CHO, COR, NO_2, CN et SO_2 [2].

Une forte augmentation de la réactivité du diénophile est observée par l'introduction de plusieurs groupes attracteurs d'électrons dans la double liaison éthylénique. C'est le cas de la réaction du cyclopentadiène avec le tétra-cyanoéthène qui est un million de fois plus rapide que la réaction du cyclopentadiène avec l'acrylonitrile (éthène dépourvu de substituants attracteurs d'électrons).

III.2.4- Mécanisme

La réaction de Diels-Alder est bimoléculaire. Elle associe une molécule de diène et une molécule du diénophile dans sa phase de transition. Les études d'investigation sur son mécanisme réactionnel ont montré que cette cycloaddition peut se dérouler selon trois chemins possibles décrits sur la figure III.3 [3-5].

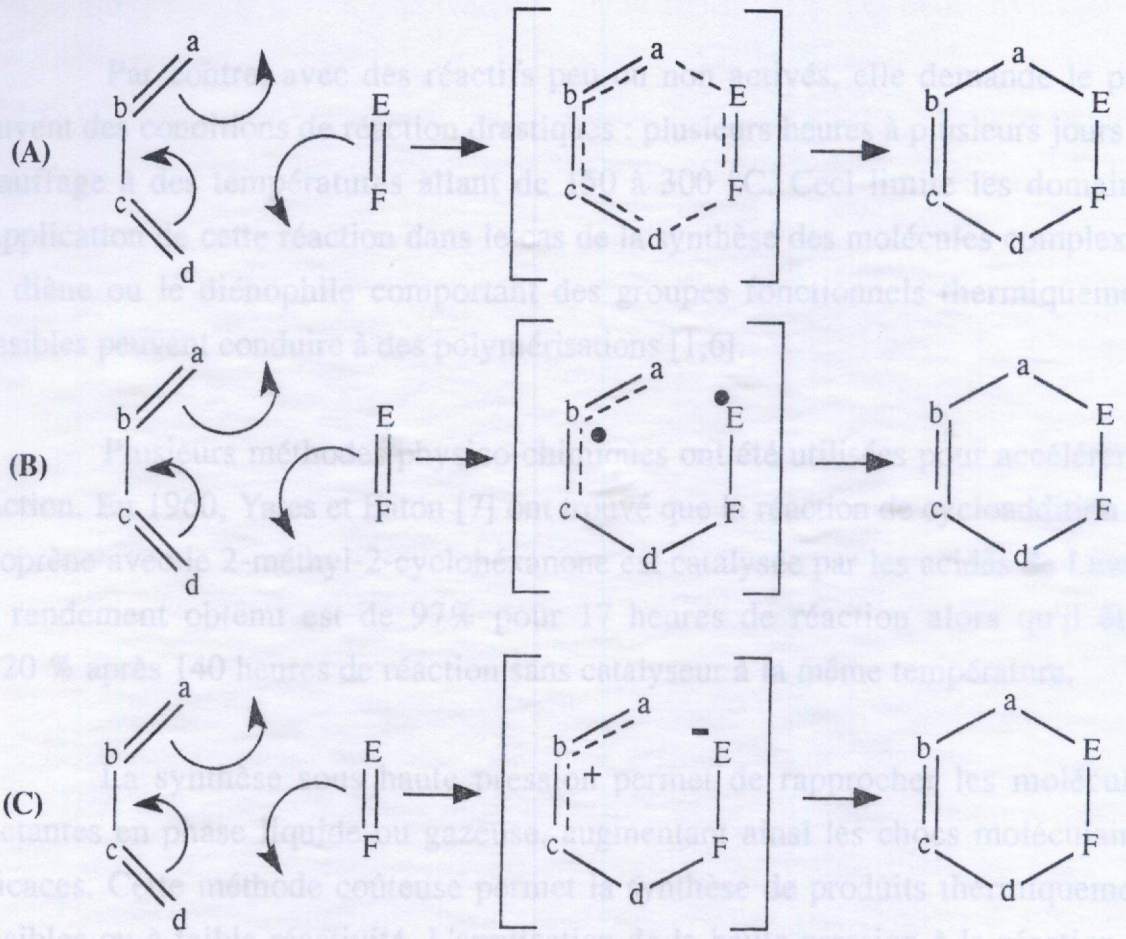


Figure III.3 : Chemins réactionnels de la réaction de Diels-Alder [1]

Dans le mécanisme concerté (A), la réaction passe par un état de transition à six centres sans formation d'intermédiaire. Dans les mécanismes (B) et (C), la réaction passe respectivement par un diradical composé de deux électrons non pairs de spins différents ou par un dipôle intermédiaire. Bien que le mécanisme (A) est de loin le plus fréquent, la formation d'un diradical ou d'un dipôle intermédiaire ne peut être exclue [1].

III.2.5- Réactivité

Avec un diène activé (riche en électrons porteur de groupements alkyls donneurs) et / ou un diénophile activé (appauvri en électrons par des substituants attracteurs d'électrons tels que CO_2H, CO_2R, CHO, COR, NO_2, CN et SO_2), la réaction de Diels-Alder est assez souvent rapide et exothermique.

Par contre, avec des réactifs peu ou non activés, elle demande le plus souvent des conditions de réaction drastiques : plusieurs heures à plusieurs jours de chauffage à des températures allant de 150 à 300 °C. Ceci limite les domaines d'application de cette réaction dans le cas de la synthèse des molécules complexes. Le diène ou le diénophile comportant des groupes fonctionnels thermiquement sensibles peuvent conduire à des polymérisations [1,6].

Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour accélérer la réaction. En 1960, Yates et Eaton [7] ont trouvé que la réaction de cycloaddition de l'isoprène avec le 2-méthyl-2-cyclohéxanone est catalysée par les acides de Lewis. Le rendement obtenu est de 97% pour 17 heures de réaction alors qu'il était de 20 % après 140 heures de réaction sans catalyseur à la même température.

La synthèse sous haute pression permet de rapprocher les molécules réactantes en phase liquide ou gazeuse, augmentant ainsi les chocs moléculaires efficaces. Cette méthode coûteuse permet la synthèse de produits thermiquement sensibles ou à faible réactivité. L'application de la haute pression à la réaction de cycloaddition du 1-méthoxy-1,3-butadiène avec le pyruvate d'éthyl a permis d'augmenter le rendement de 27% à 85% avec le même temps de réaction [8].

L'influence de la nature du solvant sur la réaction de Diels-Alder a été étudié par plusieurs chercheurs. Ces études montrent que la vitesse de réaction varie faiblement avec la polarité du solvant. Cette faible dépendance est due à la faible différence entre les polarités des réactifs et de leurs états de transition [9].

جامعة البليدة
المكتبة المركزية

III.2.6- Sélectivité

III.2.6.1- Régio et chimio-sélectivité

Au vu de son mécanisme, la réaction de Diels-Alder peut, à priori, conduire à des mélanges très complexes. Le diène peut se comporter comme diénophile et inversement. Si on considère la condensation du butadiène avec la méthyl vinyl cétone (MVK) représentée sur la figure III.4. On peut envisager, en plus de la réaction attendue (a), que le butadiène et la MVK se condensent sur eux mêmes en réalisant les réactions (b) et (c). De plus, les produits formés peuvent réagir comme diénophiles, et conduire à des composés de polycondensations **[10]**.

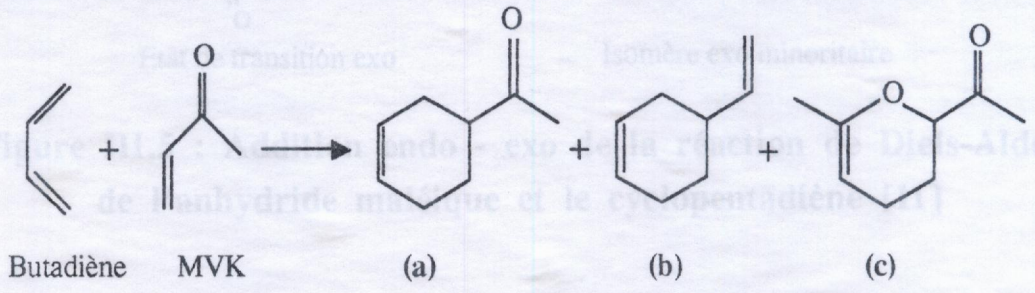


Figure III.4 : Réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre le butadiène et la méthyl vinyl cétone [10]

Dans le cas de composés dissymétriques, on obtient un mélange de deux régio-isomères, résultant de deux différentes orientations des réactifs. La réaction de Diels-Alder entre un diène monosubstitué et un diénophile monosubstitué produit trois formes possibles de l'adduit cyclique : ortho, méta ou para. En général, l'isomère "ortho" et "para" sont majoritaire par rapport à l'isomère "méta" [10].

III.2.6.2- Stéréosélectivité

La règle d'addition endo d'Alder indique que l'état de transition le plus stable correspond au recouvrement spatial des orbitales des centres insaturés du diène et du diénophile. Il lui correspond la formation majoritaire de l'isomère endo comme le montre la figure III.5. Au cours de ces dernières décennies, la particularité et la stéréospécificité de ces réactions ont été mis à profit dans la synthèse de nombreux produits naturels tels que : la cortisone et l'oestrone [11].

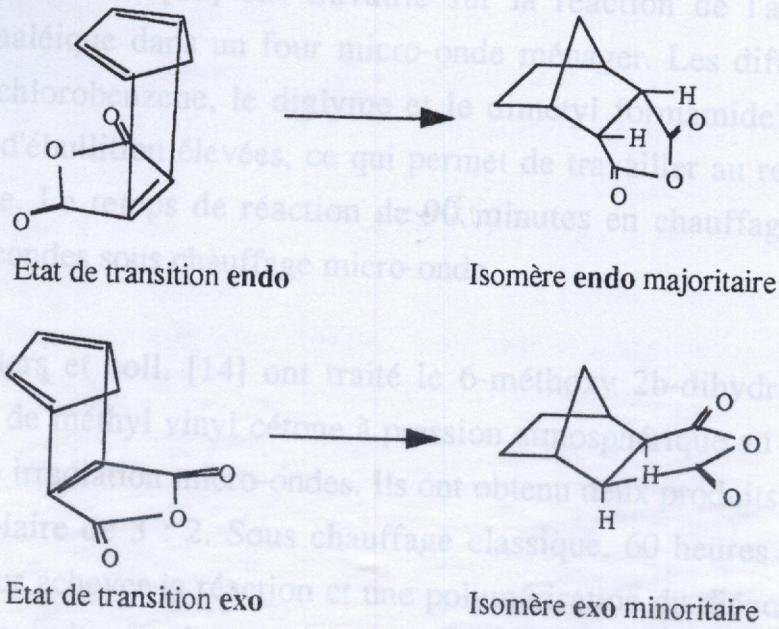


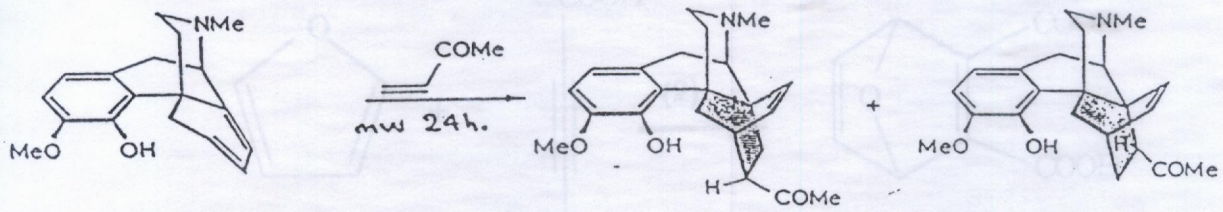
Figure III.5 : Addition endo - exo de la réaction de Diels-Alder de l'anhydride maléique et le cyclopentadiène [11]

III.2.7- Réaction de Diels - Alder sous chauffage micro-onde

En 1986, Giguere et coll. [12] ont été les premiers à mettre en évidence des accélérations considérables pour la réaction de Diels-Alder. Les réacteurs utilisés sont des tubes scellés enfouis dans de la vermiculite pour éviter d'endommager les parois du four micro-onde lors d'éventuelles explosions du réacteur. La réaction de l'anthracène avec l'anhydride maléique dans le p-xylène donne 92 % de rendement en 3 minutes de réaction sous pression à une température comprise entre 160 et 187°C, alors que la même réaction effectuée dans des conditions classiques de chauffage donne 90% de rendement en 10 minutes à une température de 138°C. L'addition de l'anthracène sur le diméthyl fumarate dans le p-xylène est réalisée à 87% en 10 minutes sous micro-ondes à une température de 350°C et à 67% en 4 heures sous des conditions classiques de chauffage à une température de 138°C. La mesure de la température effectuée en plaçant des capillaires contenant des composés de point de fusion connu reste approximative. Des écarts de 40°C en faveur des essais effectués sous irradiation micro-ondes rendent toute comparaison non significative.

Bari et coll. [13] ont travaillé sur la réaction de l'anthracène avec l'anhydride maléique dans un four micro-onde ménager. Les différents solvants utilisés (o-dichlorobenzene, le diglyme et le dimétyl formamide) possèdent des températures d'ébullition élevées, ce qui permet de travailler au reflux à pression atmosphérique. Le temps de réaction de 90 minutes en chauffage classique est réduit à 90 secondes sous chauffage micro-onde.

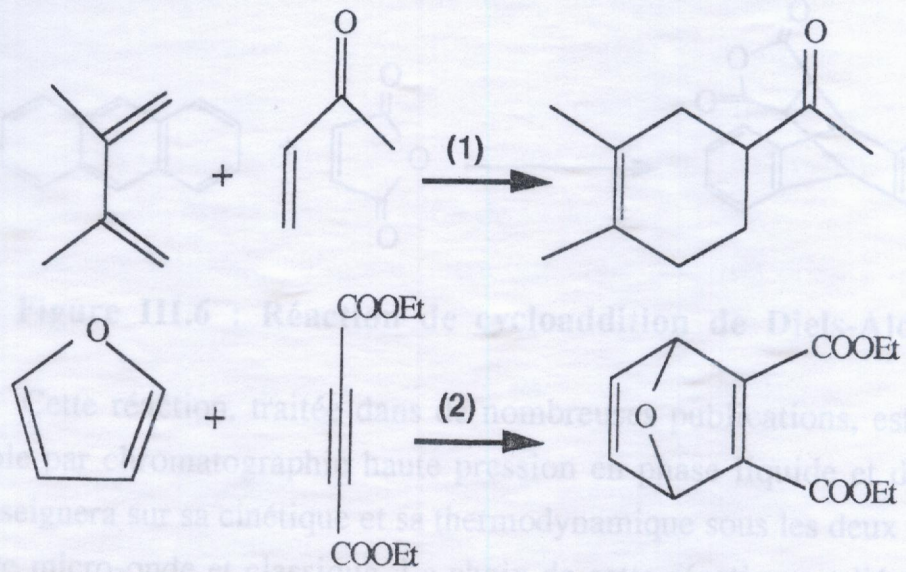
Linders et coll. [14] ont traité le 6-méthoxy 2b-dihydroxybétaine (1) dans un excès de méthyl vinyl cétone à pression atmosphérique au reflux pendant 24 heures sous irradiation micro-ondes. Ils ont obtenu deux produits (2) et (3) avec un rapport molaire de 3 : 2. Sous chauffage classique, 60 heures au reflux sont nécessaires pour achever la réaction et une polymérisation du diénophile apparaît. L'utilisation des micro-ondes a permis d'avoir une réaction plus rapide et plus propre, mais la température n'a pas été mesurée.



1 2 3

Tokano et coll. [15] ont étudié la racémisation totale de la (-)-vincadifformine en (+)-vincadifformine. Le mécanisme de cette réaction repose sur la réversibilité de la réaction de Diels-Alder. Cette réaction a été achevée en 20 minutes avec un rendement de 92% dans un réacteur micro-ondes fermé. En chauffage classique, cette réaction est réalisée au reflux avec un temps de réaction plus long conduit à une grande quantité de sous produits non caractérisables. La (+)-vincadifformine est un précurseur de la (+)-vincamine utilisée dans le traitement de l'insuffisance cérébrale chez l'homme.

Les travaux de Berlan et coll. [16] rapportent des accélérations par rapport aux conditions classiques d'un facteur de 2 à 8 pour diverses réactions de Diels - Alder en milieu homogène à une température du milieu identique avec le chauffage micro-onde. La température du milieu est mesurée par l'intermédiaire d'un thermomètre à fibre optique, l'appareillage considéré est un guide d'onde monomode. Comme le montre le tableau III.1, à la même température du milieu, ces réactions sont toujours plus rapides sous micro-onde qu'avec un chauffage classique.



Solvant / Réaction	Xylène solvant apolaire		Dibutyl éther solvant légèrement polaire	
	Micro-ondes	chauf. classique	Micro-ondes	chauf. classique
(1)	1	8	2	4,5
(2)	1.5	3,5	1,8	2,5

Tableau III.1 : Temps de demi-réaction en heures de deux réactions de Diels-Alder sous chauffage classique et micro-onde [16]

III.3- PARTIE EXPERIMENTALE

III.3.1- Introduction

L'étude de l'analyse de l'azote de Kjeldahl nous a permis de constater que la minéralisation est accélérée par le chauffage micro-onde par rapport au chauffage classique. Dans le but de comprendre cette activation spécifique des micro-ondes, nous avons choisi une réaction modèle : la réaction de cycloaddition de Diels-Alder [4+2] entre l'anthracène et l'anhydride maléique donnant l'adduit "anthracène-anhydride maléique", représentée par la figure III.6.

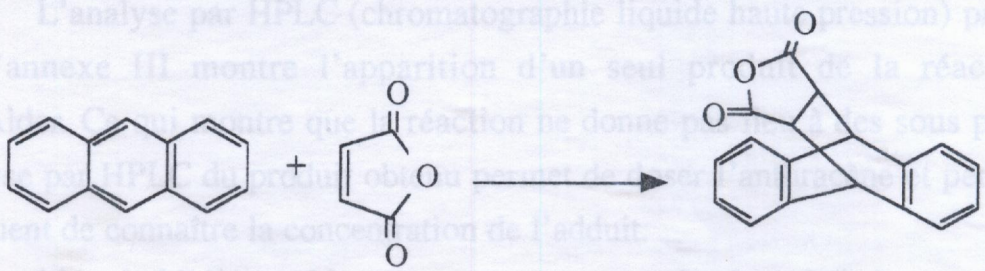


Figure III.6 : Réaction de cycloaddition de Diels-Alder

Cette réaction, traitée dans de nombreuses publications, est facilement analysable par chromatographie haute pression en phase liquide et dont le suivi nous renseignera sur sa cinétique et sa thermodynamique sous les deux systèmes de chauffage micro-onde et classique. Le choix de cette réaction est lié d'une part à son intérêt industriel, et d'autre part, au fait qu'elle met en jeu des diélectriques purs, molécules non ioniques, et qu'aucune charge n'est en principe développée dans l'état de transition. De ce fait, l'activation observée devra obligatoirement être attribuée à une activation moléculaire. Un solvant apolaire (p-xylène) est utilisé pour permettre à la totalité de l'énergie micro-onde d'être absorbée par les réactifs afin d'augmenter leurs énergies et activer leurs réactivités et non pas se disperser dans un solvant polaire absorbant sélectivement les micro-ondes.

Dans cette partie, une étude comparative entre les deux modes de chauffage (micro-onde et classique) est réalisée sur la cinétique et l'effet de la température sur la réaction de Diels-Alder. Une étude sur la surchauffe des liquides sous micro-ondes permettra une meilleure compréhension et explication des phénomènes observés.

III.3.2- Etude de la réaction de Diels-Alder sous chauffage classique

La réaction de cycloaddition de l'anthracène en quantité équimolaire avec l'anhydride maléique en présence de p-xylène est une réaction bimoléculaire, totale (absence d'équilibre) et se déroule en une seule étape. La figure III.7 représente une cinétique de la réaction par le suivi de la disparition de l'anthracène. Les résultats montrent que la réaction se termine à 69% au bout de quatre heures de réaction avec une température de 140°C. Le protocole opératoire est détaillé dans l'annexe III.

L'analyse par HPLC (chromatographie liquide haute pression) présentée dans l'annexe III montre l'apparition d'un seul produit de la réaction de Diels-Alder. Ce qui montre que la réaction ne donne pas lieu à des sous produits. L'analyse par HPLC du produit obtenu permet de doser l'anthracène et permet par conséquent de connaître la concentration de l'adduit.

L'étude bibliographique montre que cette réaction obéit à une cinétique du type :

$$A + B \longrightarrow C \qquad \text{où} \qquad \frac{dC}{dt} = k\,[A][B]$$

La vitesse d'apparition du produit C est une réaction où les réactifs sont présents en quantité stéchiométrique, elle prend la forme :

$$\frac{dC}{dt} = k\,[A]^2$$

La loi intégrée permet l'obtention de la constante de vitesse k en traçant la courbe 1/[A]=f(t). Les paramètres cinétiques ont alors été déterminés en faisant réagir de l'anthracène en quantité équimolaire avec l'anhydride maléique dans le p-xylène pendant 30 minutes à quatre températures différentes (80, 100, 120 et 140°C). Les résultats, reportés sur la figure III.8, montrent qu'ils suivent parfaitement la loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation et le facteur préexponnentiel de la réaction ont été directement déduit de l'équation d'Arrhénius : $k = A \exp(-Ea/RT)$

soit $Ea = 66{,}71$ kj/mole

et $\ln A = 11{,}6$ d'où $A = 1{,}09.10^5\ l.s^{-1}.mole^{-1}$

III.3.3- La réaction de Diels-Alder sous chauffage micro-onde

III.3.3.1- Etude thermique

La réaction a été étudiée dans une plage de température variant de 80°C à 170°C, pendant une heure. Les résultats donnent les valeurs du rendement de l'adduit de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique dans le p-xylène (solvant apolaire) en fonction de la température de la réaction. Ces résultats sont présentés sur la figure III.9.

Dans toutes nos manipulations, la comparaison de la réaction entre chauffage micro-onde et classique se fait dans les mêmes conditions opératoires de pression (réacteur ouvert à une atmosphère) et de température. Cette dernière a été obtenu par régulation dans les deux modes de chauffage micro-ondes (à l'aide d'un thermomètre à Infra Rouge) et classique (à l'aide d'un thermocouple).
Les réactions sont effectuées à différentes températures mais identiques sous les deux modes de chauffage. Après une heure de réaction, les mélanges réactionnels sont analysés par HPLC. Les rendements en adduit sont calculés à partir de la consommation de l'anthracène au cours de la réaction. Les protocoles opératoires sous les deux modes de chauffage sont détaillés dans l'annexe III.

Les résultats de l'étude thermique nous ont permis de constater que :

1- Les rendements de la réaction de Diels-Alder augmentent avec la température.

2- Les rendements de la réaction sont identiques dans les deux modes de chauffage pour une température inférieure ou égale à la température d'ébullition classique (Téb=140°C) du mélange réactionnel.

3- Pour des températures supérieures à Téb=140°C, les rendements de la réaction sous micro-onde augmentent d'une manière exponentielle alors que les rendements de la réaction sous chauffage classique passe par un maximum puis diminuent à partir de 158°C.

Ces observations mettent en évidence un phénomène montrant l'effet du chauffage micro-onde par rapport au chauffage classique. Cet effet est représenté par l'augmentation des rendements de la réaction pour des températures supérieures à la température d'ébullition classique du mélange réactionnel. Ce phénomène peut être interprété par :

1- L'existence d'un effet d'activation spécifique des micro-ondes. Ces derniers peuvent être à l'origine de la diminution de l'énergie d'activation ce qui permet une accélération de la réaction de Diels-Alder. Les micro-ondes, en excitant les rotations moléculaires, pourraient donc "fragiliser" certaines liaisons en affectant leurs vibrations.

2- Une dégradation des produits à haute température sous chauffage classique. Dans le cas du chauffage classique, le transfert de chaleur a lieu de l'extérieur du réacteur vers le mélange réactionnel, à travers les parois du réacteur. En conséquence, la surchauffe des parois du réacteur est nécessaire pour maintenir une température de masse constante à l'intérieur du réacteur. On peut donc penser que le chauffage classique engendre une dégradation plus forte du produit par les surchauffes thermiques imposées à la paroi. Au contraire, les micro-ondes permettent un chauffage dans la masse. On parle alors de chauffage volumique. Il n'est pas nécessaire de surchauffer les parois du réacteur pour maintenir la température désirée. Ainsi, les micro-ondes se montrent comme un moyen de chauffage volumique à "coeur" du mélange réactionnel, et permettent un chauffage plus "doux" qui évite la dégradation des produits désirés surtout à hautes températures.

3- Un effet thermique spécifique des micro-ondes. Nous avons remarqué au cours de nos expériences que le mélange réactionnel sous chauffage classique est à l'ébullition à une température de 140°C. Au delà de cette température, une grande fraction du mélange réactionnel initialement à l'état liquide se trouve à l'état vapeur. Alors que sous chauffage micro-ondes, nous avons remarqué que la température d'ébullition n'est atteinte qu'à la température de 170°C. Cette température de surchauffe du liquide sous micro-ondes a déjà été constaté dans les travaux de Mingos et Baghurst [17].

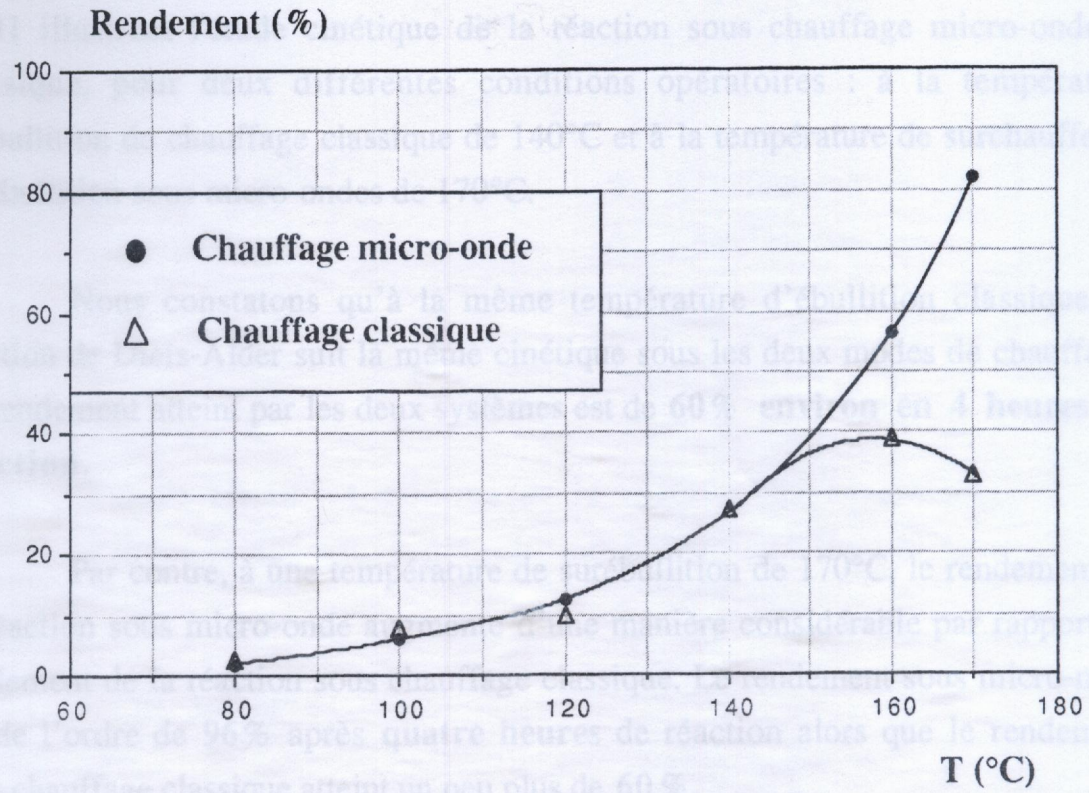


Figure III.9 : Influence de la température sur la réaction de Diels-Alder sous les deux modes de chauffage micro-onde et classique

Conditions opératoires :

Chauffage classique : régulation de la température dans un bain d'huile
temps de réaction de chaque expérience=1 heure ; P=1 atm

Chauffage micro-onde : régulation de température dans le Synthewave S402
temps de réaction de chaque expérience=1 heure ; P=1 atm

Produits utilisés :
p-xylène = 20 ml ; anthracène = 5mmoles et anhydride maléique = 5mmoles

III.3.3.2- Etude cinétique

L'étude comparative entre les deux modes de chauffage a été menée en utilisant l'anhydride maléique et l'anthracène dans le p-xylène. Les figures III.10 et III.11 illustrent l'étude cinétique de la réaction sous chauffage micro-onde et classique, pour deux différentes conditions opératoires : à la température d'ébullition de chauffage classique de 140°C et à la température de surchauffe ou surébullition sous micro-ondes de 170°C.

Nous constatons qu'à la même température d'ébullition classique, la réaction de Diels-Alder suit la même cinétique sous les deux modes de chauffage. Le rendement atteint par les deux systèmes est de **60% environ en 4 heures de réaction.**

Par contre, à une température de surébullition de 170°C, le rendement de la réaction sous micro-onde augmente d'une manière considérable par rapport au rendement de la réaction sous chauffage classique. Le rendement sous micro-onde est de l'ordre de **96%** après **quatre heures** de réaction alors que le rendement sous chauffage classique atteint un peu plus de **60 %.**

L'étude bibliographique sur la cinétique de la réaction de Diels-Alder, montrée dans le paragraphe III.3.2, donne une loi cinétique du second ordre pour la réaction. Et comme les réactifs sont présents en quantité stéchiométrique, la loi cinétique prend la forme :

$$\frac{dC}{dt} = k\,[A]^2$$

Les paramètres cinétiques de la réaction de Diels-Alder ont été déterminés en exposant une série de solutions contenant de l'anthracène et de l'anhydride maléique dans le p-xylène pendant 30 minutes de réaction à des températures fixes (80, 100, 120, 140, 160 et 170°C) sous les deux modes de chauffage classique et micro-onde.

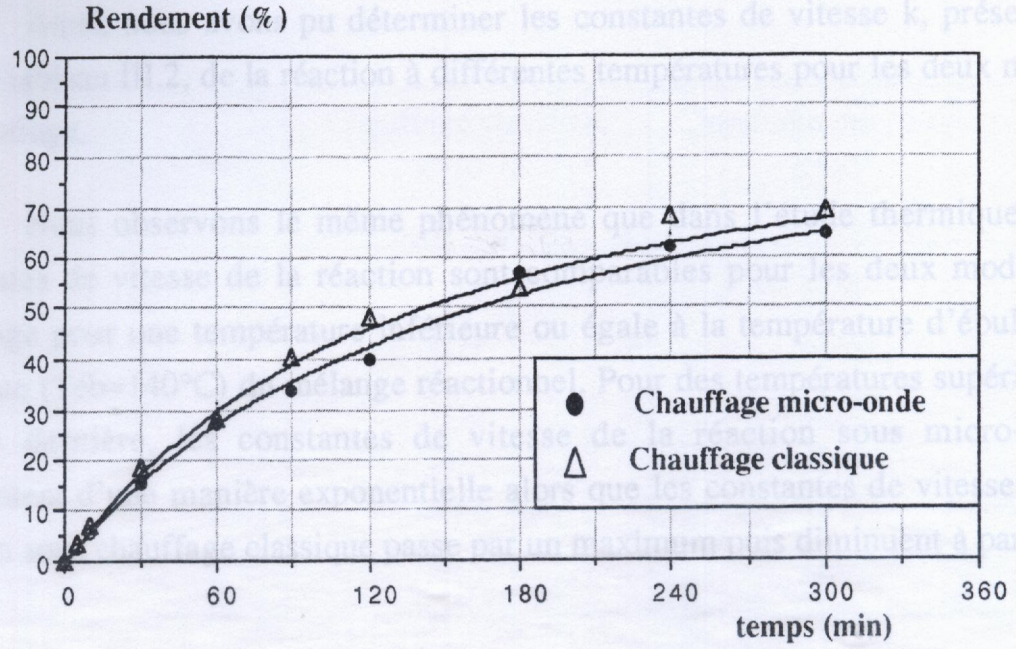


Figure III.10 : Cinétique de la réaction de Diels-Alder à la température d'ébullition classique Téb=140°C

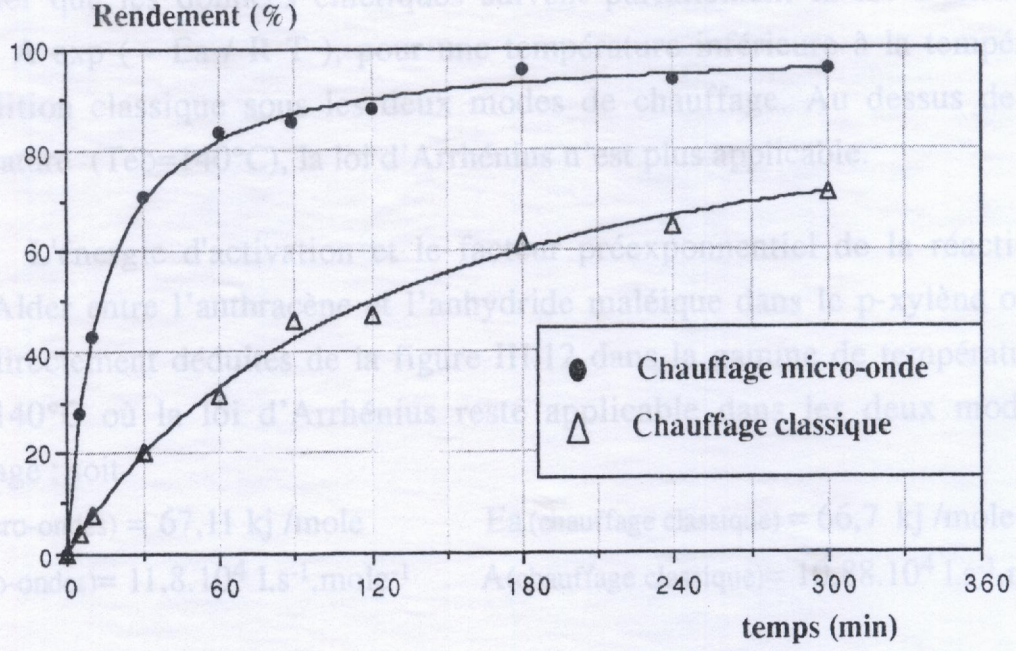


Figure III.11 : Cinétique de la réaction de Diels-Alder à la température de surébullition micro-onde Tsuréb=170°C

Ainsi, nous avons pu déterminer les constantes de vitesse k, présentées dans le tableau III.2, de la réaction à différentes températures pour les deux modes de chauffage.

Nous observons le même phénomène que dans l'étude thermique. Les constantes de vitesse de la réaction sont comparables pour les deux modes de chauffage pour une température inférieure ou égale à la température d'ébullition classique (Téb=140°C) du mélange réactionnel. Pour des températures supérieures à cette dernière, les constantes de vitesse de la réaction sous micro-onde augmentent d'une manière exponentielle alors que les constantes de vitesse de la réaction sous chauffage classique passe par un maximum puis diminuent à partir de 158°C.

Afin de déterminer les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels de la réaction de Diels-Alder, nous avons représenté, dans la figure III.12, le logarithme népérien des constantes de vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la valeur de la température en °K. Les résultats de cette étude ont permis de constater que les données cinétiques suivent parfaitement la loi d'Arrhénius, $k(T) = A \exp(- Ea / R T)$, pour une température inférieure à la température d'ébullition classique sous les deux modes de chauffage. Au dessus de cette température (Téb=140°C), la loi d'Arrhénius n'est plus applicable.

L'énergie d'activation et le facteur préexponnentiel de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique dans le p-xylène ont été alors directement déduites de la figure III.12 dans la gamme de température de 80 à 140°C où la loi d'Arrhénius reste applicable dans les deux modes de chauffage ; soit

Ea (micro-ondes) = 67,11 kj /mole Ea (chauffage classique) = 66,7 kj /mole

A(micro-ondes)= $11,8.10^4$ $l.s^{-1}.mole^{-1}$ A(chauffage classique)= $10,88.10^4$ $l.s^{-1}.mole^{-1}$

Ces résultats montrent qu'il existe un effet cinétique des micro-ondes. En tenant compte des erreurs expérimentales, les temps de réaction sous chauffage micro-onde sont plus courts que sous chauffage classique dans une gamme de températures se situant au dessus de la température d'ébullition classique.

T (°C)	Chauffage classique $K*10^5$ ($l . s^{-1}.mole^{-1}$)	Chauffage micro-onde $K*10^5$ ($l . s^{-1}.mole^{-1}$)
80	1,84	2,26
100	3,71	6,96
120	12,3	15,7
140	50,1	40,6
160	71,0	142
170	54,7	509

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse du second ordre de la réaction de Diels-Alder sous les deux modes de chauffage

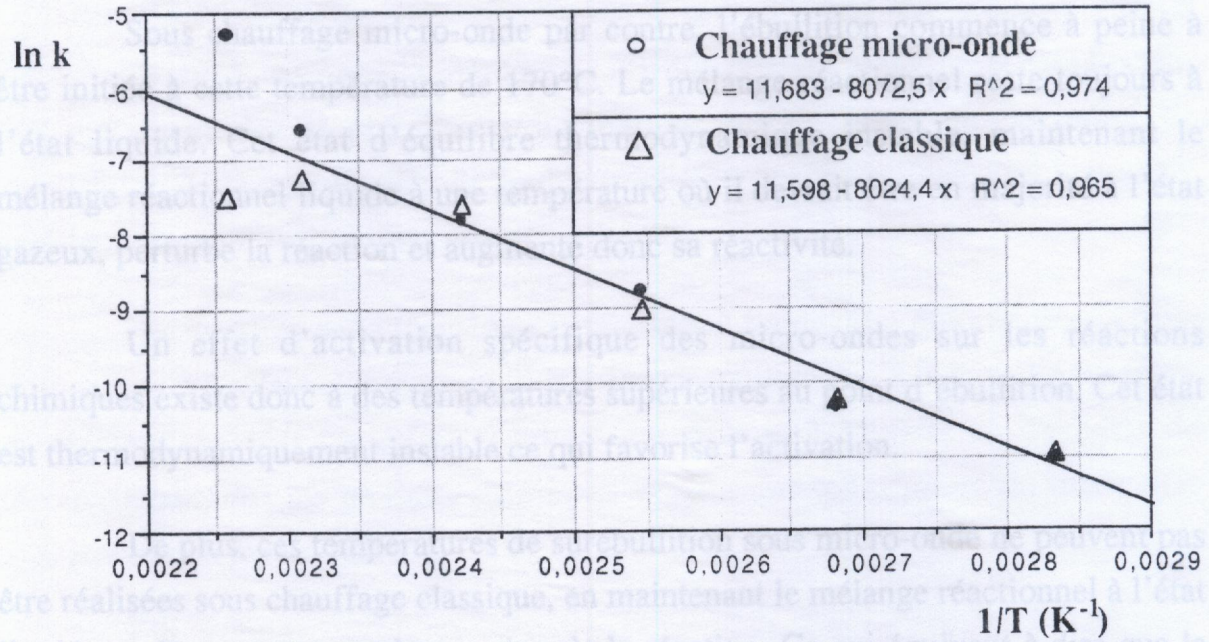


Figure III.12 : Détermination des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels à l'aide de la loi d'Arrhénius

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que la température d'ébullition sous micro-onde n'est atteinte qu'à une température de 170°C. L'apparition des premières bulles ne commence qu'à cette température de surchauffe. En dessous de cette dernière, le mélange réactionnel sous micro-onde est totalement limpide même au dessus de la température d'ébullition classique. Alors que sous chauffage classique, des bulles apparaissent dans le milieu à une température de 140°C qui est la température d'ébullition du mélange réactionnel.

Nous pensons que la diminution du rendement sous chauffage classique à cette température de surchauffe de 170°C est due au fait qu'une grande fraction du mélange réactionnel initialement à l'état liquide se trouve à l'état vapeur en équilibre. Cette grande fraction du mélange réactionnel en phase vapeur, formée surtout de p-xylène et d'anhydride maléique, ne peut plus réagir avec le co-réactif (anthracène). Donc, on désactive la réaction sous chauffage classique en séparant les deux réactifs. L'anthracène est dans la phase liquide alors que l'anhydride maléique se trouve dans la phase vapeur, à une température supérieure à la température d'ébullition classique.

Sous chauffage micro-onde par contre, l'ébullition commence à peine à être initiée à cette température de 170°C. Le mélange réactionnel reste toujours à l'état liquide. Cet état d'équilibre thermodynamique instable, maintenant le mélange réactionnel liquide à une température où il devrait être en majorité à l'état gazeux, perturbe la réaction et augmente donc sa réactivité.

Un effet d'activation spécifique des micro-ondes sur les réactions chimiques existe donc à des températures supérieures au point d'ébullition. Cet état est thermodynamiquement instable ce qui favorise l'activation.

De plus, ces températures de surébullition sous micro-onde ne peuvent pas être réalisées sous chauffage classique, en maintenant le mélange réactionnel à l'état liquide, qu'en augmentant la pression de la réaction. Ce qui équivaut à dire que la réaction à pression atmosphérique sous micro-onde est aussi efficace qu'une réaction sous pression sous chauffage classique qui est bien évidemment plus coûteuse et plus dangereuse.

III.3.4- Surchauffe ou surébullition des liquides sous micro-ondes

Au cours de l'étude sur la réaction de Diels-Alder, nous avons donc observé un effet d'activation spécifique des micro-ondes par rapport au chauffage classique. Cet effet est important à des températures supérieurs à la température d'ébullition classique. L'explication de cet effet non conventionnel par un raisonnement chimique reste à conforter bien que les résultats évoqués soient incontestables.

Ceci nous a conduit à nous interroger sur l'ébullition des liquides sous micro-ondes et sur les phénomènes de surchauffe observés lors de nos manipulations et dans les travaux de Mingos et Baghurst [17].

Nous avons donc entrepris une étude sur la surchauffe des liquides sous micro-ondes. Ceci nous aidera d'une part à comprendre si ce phénomène est général pour tous les produit, et d'autre part, apporter une réponse sur l'activation micro-onde observée.

III.3.4.1- Analyse bibliographique des travaux de Mingos

En 1992, Mingos et Baghurst [17] ont observé dans leurs travaux sur l'échauffement des liquides sous irradiations micro-ondes que le palier de stabilisation de la température du liquide irradié par les micro-ondes est nettement supérieur au point d'ébullition propre du liquide.

Les mesures de la température, réalisées à l'aide d'un thermomètre à fibre optique, ont été effectuées dans un four ménager multimode dans lequel a été placé un réacteur de 150 cm^3. Ces résultats ont permis à Mingos et Baghurst de découvrir que tous les produits chimiques avaient une température de surchauffe sous irradiation micro-onde.

Les produits comme : l'éthanol, le dichlorométhane, le 2-propanol, l'éthylacétate, l'anhydride acétique, le chloro benzène, le chloro butane admettent une température d'ébullition apparente sous micro-onde supérieure de plus de 24°C par rapport à la température d'ébullition théorique.

Les produits comme : le méthanol, le tétrahydrofuranne, l'acétonitrile, l'acétone, le butanol, le 1-2-diméthoxy éthane, le diglyme, l'isopentylalcool, le 2-butanone, le trichloroéthylène, le diméthyl formamide, l'isopropyléther admettent une température d'ébullition apparente sous micro-onde supérieure de plus de 18°C par rapport à la température d'ébullition théorique.

Les mélanges aqueux et l'eau ont une température d'ébullition sous champs micro-onde sensiblement égale à la valeur théorique d'ébullition sous chauffage classique.

Mingos et Baghurst ont expliqué leur découverte par la différence du mode de transfert d'énergie. Dans le cas classique, la paroi contenant les sites de nucléation est chauffée à la température de saturation par un bain d'huile ou une résistance chauffante; l'ébullition commence ainsi à la surface du réacteur où vont germer les nucléées. Par contre, sous champ micro-onde, le profil de température du liquide irradié est inversé. Les parois du réacteur sont refroidies par l'air ambiant ce qui rend difficile la création de nucléée ; et comme tout système tend à l'équilibre, le liquide se surchauffe pour que la température de la paroi atteigne la valeur de la température de saturation pour qu'il y ait création de vapeur de liquide dans les aspérités qui formeront des bulles de germination de l'ébullition.

III.3.4.2- Surchauffe du p-xylène sous micro-onde

La figure III.13 indique l'évolution de la température du p-xylène chauffé par rayonnement micro-onde avec une puissance de 300 Watts. Ceci nous permet de constater que :

1- le p-xylène atteint la température de surchauffe en 6 minutes seulement.

2- le phénomène de surchauffe sous micro-ondes apparaît d'une façon évidente et il est de l'ordre de 30°C.

3- en ajoutant de la pierre ponce, la température descend jusqu'au point d'ébullition théorique (140°C).

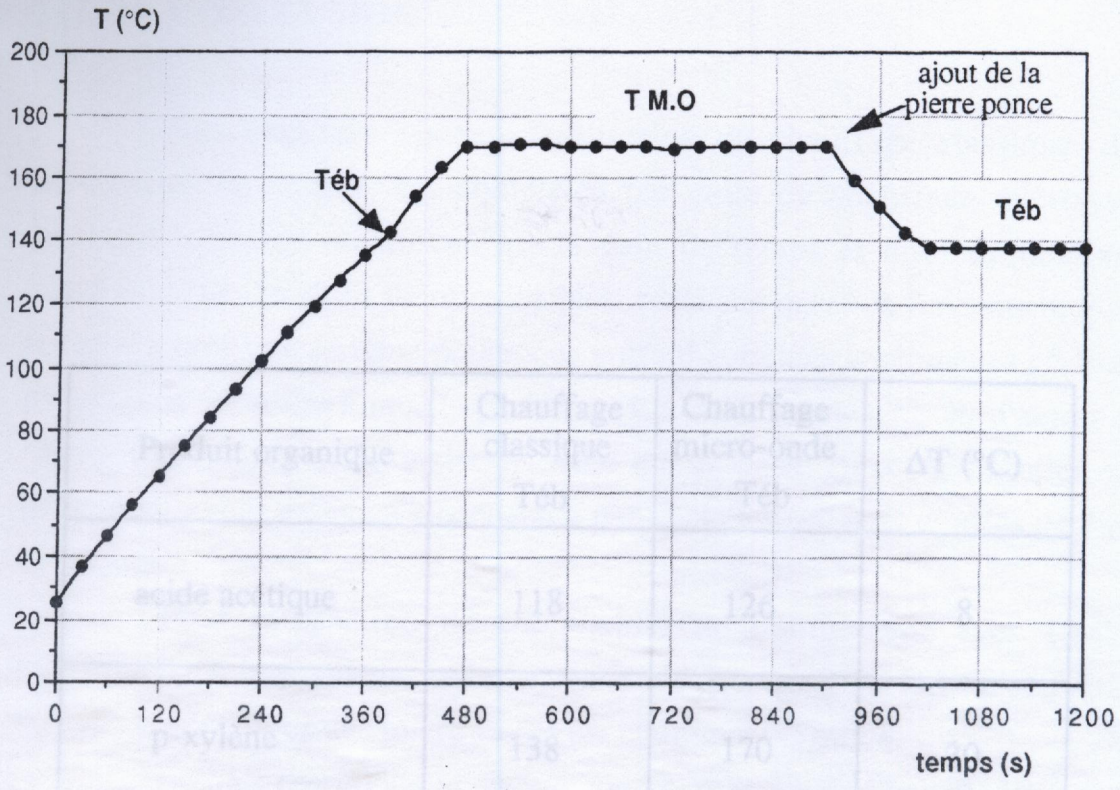


Figure III.13 : Profil de la température lors du chauffage du p-xylène sous chauffage micro-onde (Pincd = 300 W ; P = 1 atm ; v = 20 ml)

III.3.4.3- Surchauffe des produits organiques sous micro-onde

Pour réaliser cette étude, nous avons testé différents composés appartenant à plusieurs classes chimiques : alcools, acides carboxyliques, nitriles, bromoalcanes. Les expériences ont été toutes menées dans les mêmes conditions : puissance incidente = 300 Watts ; volume du solvant = 20 ml ; pression = 1atm.

Cette étude, dont les résultats sont résumés dans le tableau III.3, nous a permis de constater que :

1- le phénomène de surchauffe sous micro-ondes apparaît d'une façon évidente et il est de l'ordre de 5 à 20°C.

2- en mettant de la pierre ponce, la température descend jusqu'au point d'ébullition théorique.

Produit organique	Chauffage classique Téb	Chauffage micro-onde Téb	ΔT (°C)
acide acétique	118	126	8
p-xylène	138	170	30
éthanol	78	90	12
bromopentane	130	145	15
acétonitrile	81,5	86	4,5

Tableau III.3 : Surchauffe des produits organiques sous micro-ondes

III.4- CONCLUSION

Ces dernières années, l'utilisation du chauffage classique, dans les laboratoires de chimie, est complétée par celle du chauffage micro-onde. Le principal avantage mentionné est le gain de temps et une diminution de la dégradation des produits thermosensibles. Mais une question fondamentale est resté posée et a créé une certaine polémique entre théoriciens et chimistes : " Y-a-t-il un phénomène "non-thermique" spécifique aux micro-ondes ?", en d'autres termes, "Y-a-t-il activation moléculaire ?". Bien que le débat sur cette question soit très large, nous avons essayé d'y contribuer par quelques résultats et idées décrites dans ce mémoire.

Pour la réaction de Diels-Alder de l'anthracène avec l'anhydride maléique dans le p-xylène, la réponse sur l'existence d'un effet d'activation non thermique spécifique des micro-ondes est clairement positive.

L'étude thermique et cinétique de la réaction de Diels-Alder a permis de constater que les rendements et les constantes de vitesse de la réaction sont identiques pour les deux modes de chauffage pour une température inférieure ou égale à la température d'ébullition classique (Téb=140°C) du mélange réactionnel. Pour des températures supérieures à cette dernière, les rendements et les constantes de vitesse de la réaction sous micro-onde augmentent d'une manière exponentielle alors que les constantes de vitesse de la réaction sous chauffage classique passe par un maximum puis diminuent. Dans cette gamme de température, la loi d'Arrhénius n'est plus applicable.

Lors de notre étude sur la surébullition des produits organiques sous micro-ondes, nous avons observé que le palier de stabilisation de la température du liquide irradié par les micro-ondes est nettement supérieur au point d'ébullition propre du liquide. Cette différence varie de 5 à 30°C selon le produit irradié. Ces températures de surébullition sous micro-onde ne peuvent être réalisées sous chauffage classique, tout en maintenant le mélange réactionnel à l'état liquide, qu'en augmentant la pression de la réaction. Ce qui équivaut à dire que la réaction à pression atmosphérique sous micro-onde est aussi efficace qu'une réaction sous pression sous chauffage classique qui est coûteuse et dangereuse.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Friguelli, F.; Taticchi, A.
Dienes in the Diels - Alder reaction,
Ed. John Wiley & sons, New York, **1992**.

[2] March, J.
Advanced organic chemistry,
3ème édition, Wiley Interscience, New York, **1985**.

[3] Houk, K. N.; Lin, Y. T; Brown, F. K.
J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 554.

[4] Dewar, M. J. S.; Pierini, A.B.
J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 203.

[5] Liu, H.; Scmidt, C.
Tetrahedron **1971**, 27, 5289.

[6] Sustmann, R.
Tetrahedron Letters **1971**, 2721.

[7] Yates, P.; Eaton, P.
J. Am. Chem. Soc. **1960**, 82, 4436.

[8] Jurszak, J.; Chimielewski, M.
Synthesis **1979**, 41.

[9] Dewar, M. J. S.; Pyron, R. S.
J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 3098.

[10] Angel, E.C.; Friguelli, F.; Minutti, F.; Taticchi, A.
J. Org. Chem. **1986**, 51, 5177.

[11] Ahmadzadeh Samii, A.
Thèse de doctorat de l'université de Toulouse
Spécialité Chimie Moléculaire, **1988**.

[12] Giguere, R.J.; Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetich, J.
Tetrahedron Letters **1986**, 27, 4945.

[13] Bari, S.; Bose, A.; Chaudary, A.; Manhas, M.; Raju, V.; Robb, E.W.
J. Chem. Educat. **1992**, 69, 9384.

[14] Linders, J. T. M.; Kokje, J. P.; Overhand, M.; Lie, T. S.; Maat, L.
Rec. Trav. Chim. **1988**, 107, 449-454.

[15] Takano, S.; Kijima, A.; Sugihara, T.; Satoh, S.; Ogasawara, K.
Chem. Letters **1989**, 87-89.

[16] Berlan, J.; Giboreau, P.; Lefeuvre, S.; Marchand, C.
Tetrahedron Letters **1991**, 32-21, 2363-2367.

[17] Mingos, M. P.; Baghurst, D.R.
J. Chem. Soc. Chem. Com. **1992**, 674-677.

CONCLUSION GENERALE

L'application de la technologie micro-onde dans les procédés de synthèse chimique à l'échelle industrielle nécessite au préalable une bonne connaissance des mécanismes d'interaction entre les micro-ondes et les processus chimiques crées par une irradiation micro-onde. Dans ce contexte, notre travail a eu pour but d'une part de montrer les potentialités et les limites du chauffage micro-ondes dans les laboratoires et industries chimiques, et d'autre part, d'appliquer les micro-ondes dans des procédés stratégiques de synthèse et de contrôle de qualité pour montrer les applications immédiates et futures des micro-ondes.

L'analyse bibliographique sur l'état des connaissances actuelle dans le domaine du chauffage micro-onde et ses applications dans les divers procédés industriels, nous ont permis d'adopter une démarche scientifique pour l'étude des phénomènes d'activation des micro-ondes aussi bien dans le domaine analytique que de la synthèse chimique. Une comparaison rigoureuse des réactions soumises aux deux modes de chauffage (micro-onde et classique) dans les mêmes conditions opératoires (pression, concentration et nature des réactifs, température, cinétique,...) est nécessaire pour une bonne interprétation des résultats.

Pour la réaction de Diels-Alder de l'anthracène avec l'anhydride maléique dans le p-xylène, la réponse sur l'existence d'un effet d'activation non thermique spécifique des micro-ondes est clairement positive. L'étude thermique et cinétique de la réaction de Diels-Alder a permis de constater que les rendements et les constantes de vitesse de la réaction sont identiques pour les deux modes de chauffage pour une température inférieure ou égale à la température d'ébullition classique du mélange réactionnel. Au dessus de cette dernière, les rendements et les constantes de vitesse de la réaction sous micro-onde augmentent d'une manière exponentielle alors que les rendements et les constantes de vitesse de la réaction sous chauffage classique passe par un maximum puis diminuent.

جامعة البليدة
المكتبة المركزية

La surébullition des produits organiques sous micro-onde nous a permis d'observer que le palier de stabilisation de la température du liquide irradié par les micro-ondes est nettement supérieur (entre 5 et 30°C) au point d'ébullition propre du liquide. Ces températures ne peuvent être réalisées sous chauffage classique qu'en augmentant la pression de la réaction. Ce qui équivaut à dire que la réaction à pression atmosphérique sous micro-onde est aussi efficace qu'une réaction sous pression sous chauffage classique qui est coûteuse et dangereuse.

L'introduction des micro-ondes comme technique rapide de chauffage et l'utilisation du couple acide sulfurique - eau oxygénée pour la minéralisation de l'azote de Kjeldahl a permis de réduire dans un rapport de 1 à 6 la durée de l'analyse. Les taux d'azote récupérés par les deux méthodes de minéralisation classique (2 à 3 heures) et micro-ondes (30 minutes) sont identiques et comparables aux valeurs données par les normes. Ce chauffage électromagnétique est basé sur l'absorption directe de l'énergie par l'échantillon. Par conséquent, une énergie plus importante est captée par la réaction de minéralisation diminuant ainsi les temps de réaction et de dissolution. En étudiant l'effet de l'oxydant, du catalyseur et du mode de chauffage, il est apparu que l'activation de la réaction de minéralisation sous micro-ondes est due au chauffage originale électromagnétique et non pas seulement à l'utilisation du couple oxydant acide sulfurique - eau oxygénée.

Bien que l'analyse de l'azote de Kjeldahl classique utilise des catalyseurs polluant, coûteux et dangereux et dure plusieurs heures, elle est utilisée de centaines de milliers de fois par jour dans le monde entier. Une étude technico-économique de la minéralisation de l'azote de Kjeldahl par les micro-ondes sur divers produits agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, nous a permis de conclure sur sa bonne reproductibilité, sa bonne fiabilité, sa sûreté, le gain de temps et son moindre coût. Dans un avenir proche, l'utilisation de cette méthode originale comme analyse de routine dans les laboratoires des industries chimiques et agro-alimentaires ou les laboratoires privés d'analyse et de contrôle de qualité diminuera sans aucun doute le coût et le temps d'intervention sur des milliers de procédés de contrôle.

Les micro-ondes présentent de grandes potentialités dans le domaine de la chimie analytique et de synthèse. Mais la transposition du laboratoire à l'industrie chimique d'un procédé utilisant un chauffage micro-onde reste un problème épineux. Elle requière un ensemble de compétences scientifiques qui nécessitent la collaboration de spécialistes de la physique, de la chimie et du génie chimique. Avec le temps et la sortie de nouveaux équipements micro-ondes, le chauffage micro-onde trouvera sûrement des applications industrielles dans des domaines d'applications aussi diverses que le séchage, la synthèse chimique sous pression et en lit fluidisé, extraction des huiles essentielles, cassure d'émulsions pour la récupération du pétrole et des métaux précieux, etc ...

ANNEXES

A.I - LA METHODE KJELDAHL

A.I.1- Principe

En 1883, Kjeldahl inventa la méthode de dosage de l'azote, par minéralisation sulfurique. Chef du département de chimie de la brasserie danoise Carlsberg, il s'intéressait au développement des méthodes quantitatives analytiques, pour ses recherches en protéines et sucre, formant les enzymes. La méthode de Kjeldahl est devenue très généralisée, elle sert de méthode de référence et, pour beaucoup de produit, reste la méthode officielle et conventionnelle.

La substance à analyser est chauffée dans l'acide sulfurique concentré en présence de différents catalyseurs jusqu'à complète décoloration de la liqueur. L'azote est transformé qualitativement en sulfate d'ammonium NH_4^+. Puis, on procède a une distillation après passage en milieu alcalin de l'ammoniac NH_3. Le distillat est recueilli dans une solution acide dont l'excès est déterminé par titrimétrie.

A.I.2- Passage par l'azote ammoniacal

A.I.2.1- Minéralisation

Durant cette opération, l'ensemble de l'azote organique est transformé en azote minéral sous forme ammoniacal $(NH_4)_2SO_4$. Ceci se fait par l'action oxydante de l'acide sulfurique concentré bouillant à une température de 300°C sur la matière organique. Il est nécessaire d'apporter un soin particulier à cette phase :

- La prise d'essai doit être représentative du produit examiné de 100 à 1000 mg. La masse varie selon la nature du produit et son hétérogénéité.

- un catalyseur adéquat doit être choisi. Certaines formes d'azote organique étant plus difficiles à minéraliser. Les mélanges de catalyseurs le plus souvent utilisés sont composés de sels de sulfate de potassium K_2SO_4, de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et de métaux comme le sélénium qui permet d'activer la minéralisation.

Pour nos expériences nous avons travailler avec le mélange de catalyseur :

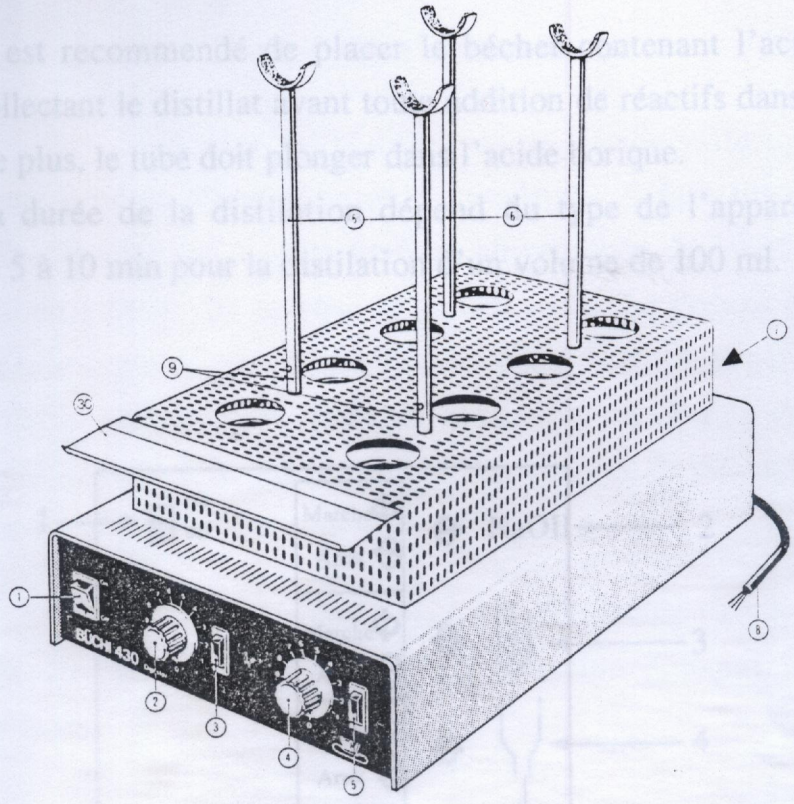
* Sulfate de potassuim : 100 g
* Sulfate de cuivre : 10 g
* Sélénium : 1 g

Ce mélange est vivement recommandé par le C.R.E.A. (Centre de Recherche de l'Equipement Agro-alimentaire Algérien) et la norme algérienne N.A. 1185-1990. Ce mélange de catalyseur a été choisi car il présente l'avantage d'être exempt de mercure, reputé nocif et dangereux.

Le temps de minéralisation est variable. Certains auteurs préconisent de suspendre la minéralisation dès que la solution est incolore. D'autres estiment qu'un temps supélémentaire d'environ une heure semble donner des résultats meilleures. Il est préférable de ne pas atteindre deux heures de digestion car, le plus souvent, il se produit un asséchement. Cette prise en masse de l'échantillon, conduit à une perte d'azote.

Les minéralisations sont effectuées avec un minéralisateur BÜCHI type 430 représenté sur la figure A.I.1. Cet appareil présente plusieurs avantages :
- La minéralisation est plus rapide qu'avec les matras classiques. Ceci est attribué à la forme des tubes qui permet d'englober la totalité du liquide à minéraliser dans la calotte chauffante. De plus une meilleur évacuation des vapeurs est réalisée.
- Le collecteur de vapeur et l'adaptation des tubes sur ce collecteur assurent une fermeture hermétique et évitent toute dispersion des vapeurs sulfureuses dans le laboratoire.
- L'échantillon se trouve déjà dans le tube servant au dosage. L'entraînement à la vapeur d'eau est réalisé sur un appareil Büchi exigeant l'emploi de tubes type Büchi.

L'ammoniac est donc retenu dans le digestat acide sous forme de sulfate. Bien que l'on puisse le doser insitu, il est plus courant de neutraliser le digestat et de distiller l'ammoniac pour en faire la titration.



① Interrupteur principal
② Régulateur de puissance pour postes gauche
③ Lampe témoin pour postes gauche
④ Régulateur de puissance pour postes droite
⑤ Lampe témoin pour postes droite
⑥ Support pour dispositif d'évacuation
⑦ Fusible 10 A
⑧ Câble de raccordement
㉚ Couvercle de protection

Figure A.I.1 : Le minéralisateur de Kjeldahl BÜCHI 430

A.I.2.2- Distillation

Cette opération est réalisée sur un Büchi 315 cet appareil est représenté sur la figure A.I.2 assurant une distillation par entraînement à la vapeur.

Le digestat ou minéralisat subit une dilution par une addition de 200 ml d'eau puis une alcalinisation par une addition de 50 ml de soude concentrée à 33%. Un échaufement du liquide se produit et l'entrainement de l'ammoniac commence aussitôt. L'ammoniac est aussi recueilli dans un bêcher contenant :

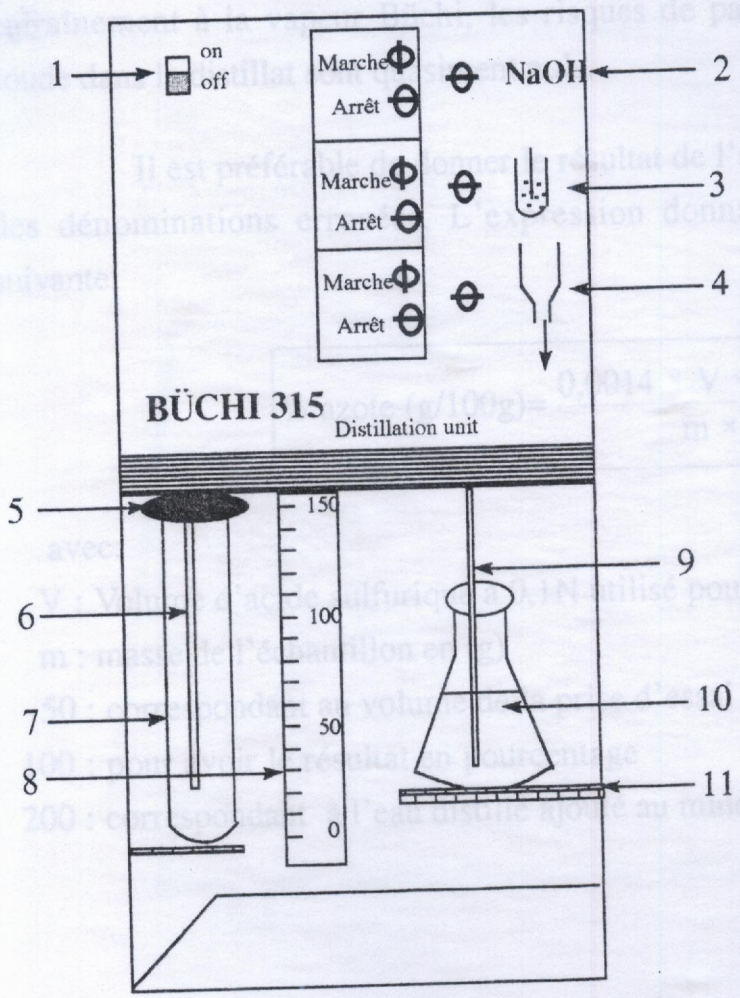
- 25 ml d'acide borique à 2%,
- un indicateur coloré permettant de visualiser la présence éventuelle d'ammoniac contenant :

*1/4 de rouge de méthyle à 0,2% dans l'alcool à 95°

*3/4 de vert de bromocrésol 0,1% dans l'alcool à 95°

Il est recommendé de placer le bécher contenant l'acide borique sous le tube collectant le distillat avant toute addition de réactifs dans l'échantillon minéralisé. De plus, le tube doit plonger dans l'acide borique.

La durée de la distilation dépend du type de l'appareil, elle dure en général de 5 à 10 min pour la distilation d'un volume de 100 ml.



1- Interrupteur principal
2- Robinet d'addition de soude caustique
3- Robinet distillation
4- Robinet vidange
5- Bouchon de raccord
6- Tuyau en téflon
7- Matras de distillation
8- Echelle graduée
9- Ecoulement de distillation
10- Ballon de réception
11- Support

Figure A.I.2 : Distillateur BÜCHI 315

A.II- DISPOSITIFS MICRO-ONDES

Il est connu que le champ micro-onde ainsi que sa distribution d'énergie dépendent de la géométrie de la cavité micro-onde et des caractéristiques du milieu chauffé. Ce problème prend de l'importance pour des cavités multimodes, fours domestiques, et quand la taille du produit chauffé est plus grande que la profondeur de pénétration. Les guides monomodes permettent d'éviter ces problèmes. Ils focalisent les micro-ondes sur l'échantillon, ce qui permet d'avoir un maximum d'intensité de flux dans le réacteur.

A.II.1- Maxidigest 350 de Prolabo

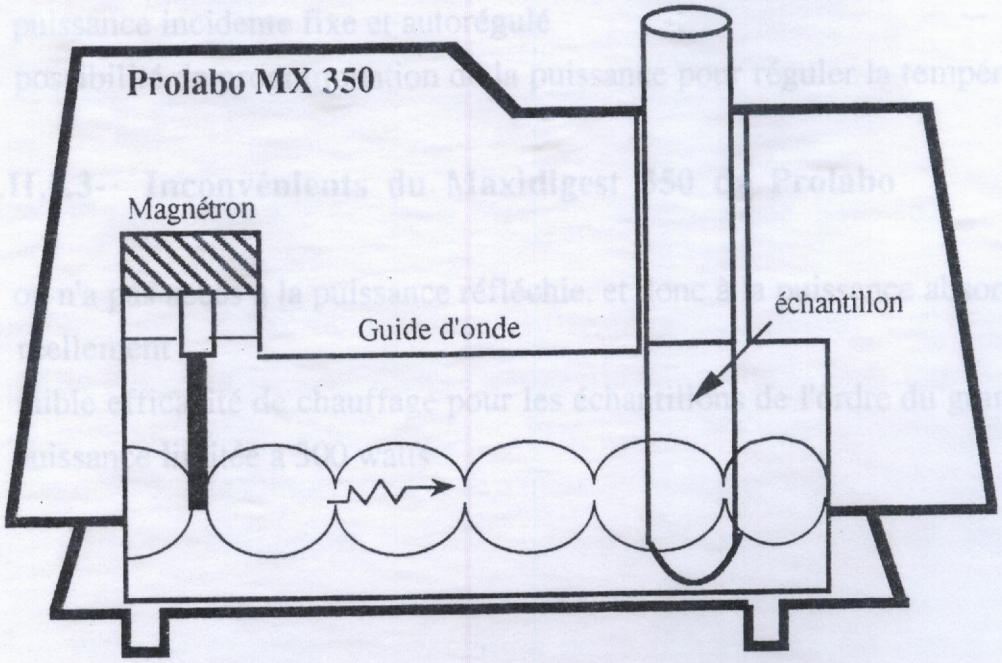


Figure A.II.1 : Schéma du four micro-onde focalisé

Le Maxidigest 350 de Prolabo, utilisé pour nos expériences, utilise des réacteurs de 5 cm de diamètre permettant de traiter de 20 à 30 ml de produit, réduisant ainsi les effets de parois sur l'allure du champ et sur la distribution d'énergie.

A.II.1.1- Caractéristiques du Maxidigest 350 de Prolabo

* Puissance incidente : variable et réglable de 30 à 300 watts
* Fréquence : 2.45 GHz
* Cycle de fonctionnement :
  Exemple : Base de temps 1 seconde, pour une énergie de 75 watts, il fonctionnera 0,25 s (à100% de puissance) et s'arrêtera 0,75s.
* réacteur en Borosilicate : diamètre = 5 cm ; longueur = 30 cm.

A.II.1.2- Avantages du Maxidigest 350 de Prolabo

* simplicité et efficacité
* sécurité de travail
* puissance incidente fixe et autorégulé
* possibilité de programmation de la puissance pour réguler la température

A.II.1.3- Inconvénients du Maxidigest 350 de Prolabo

* on n'a pas accès à la puissance réfléchie, et donc à la puissance absorbée réellement
* faible efficacité de chauffage pour les échantillons de l'ordre du gramme
* puissance limitée à 300 watts

A.II.2- Synthewave 402 de Prolabo

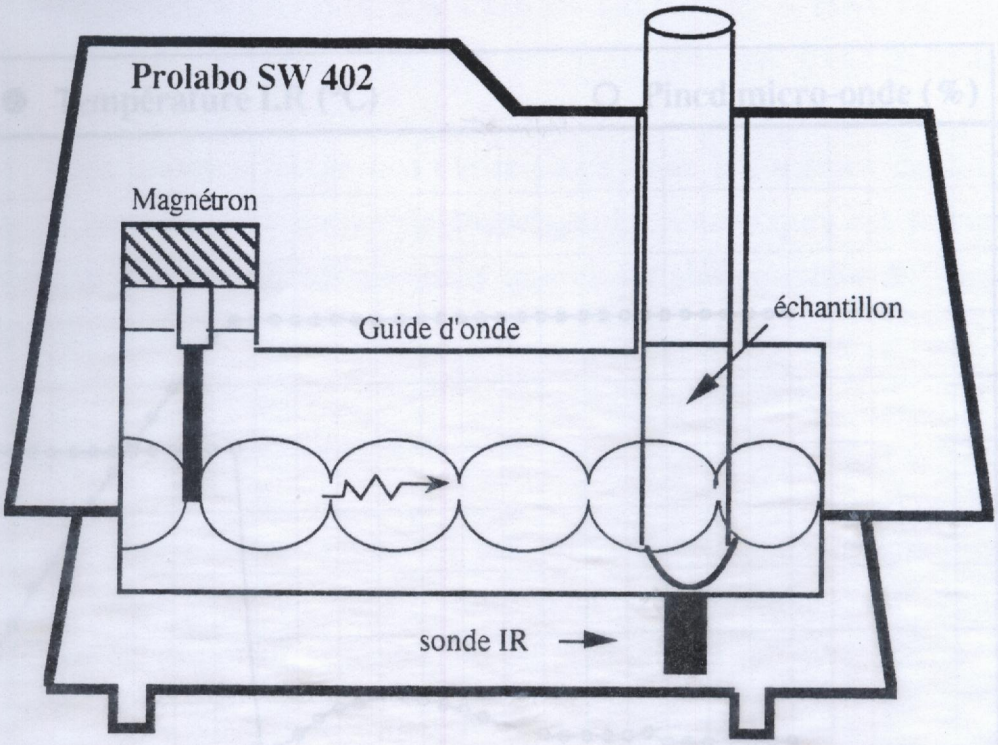


Figure A.II.2 : Schéma du four micro-onde SW 402

Le Synthewave 402 de Prolabo, utilisé pour notre étude sur la réaction organique de Diels-Alder, a les mêmes caractéristiques que le MX 350. Il permet en plus l'acquisition de la température du réacteur à l'aide d'une sonde Infra Rouge. Les données de température et de puisssance micro-ondes sont récupérés et gérés par un micro-ordinateur type PC. Le SW 402 permet aussi de réguler la température de réaction en jouant sur la puissance incidente par un système de régulation PID. Un exemple de régulation de la température est donné dans la figure A.II.3.

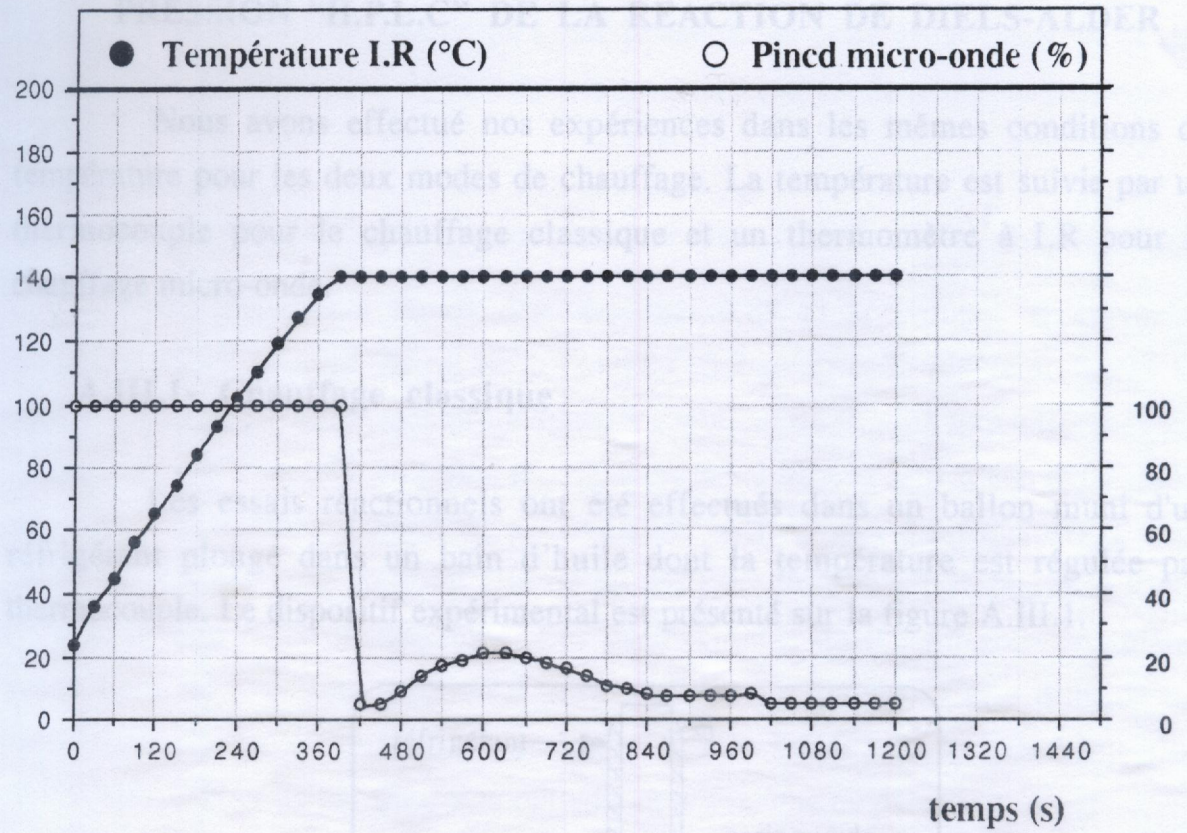


Figure A.II.3 : Régulation de la température par la puissance micro-onde incidente dans le four micro-onde SW 402

Conditions opératoires :

chauffage du mélange réactionnel : 5 mmoles d'anthracène + 5 mmoles d'anhydride maléique + 20 ml de p-xylène

Puissance micro-ondes incidante est de 300 watts qui représente 100% de puissance maximale

A.III- PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE A HAUTE PRESSION "H.P.L.C" DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

Nous avons effectué nos expériences dans les mêmes conditions de température pour les deux modes de chauffage. La température est suivie par un thermocouple pour le chauffage classique et un thermomètre à I.R pour le chauffage micro-onde.

A.III.1- Chauffage classique

Les essais réactionnels ont été effectués dans un ballon muni d'un réfrigérant plongé dans un bain d'huile dont la température est régulée par thermocouple. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure A.III.1.

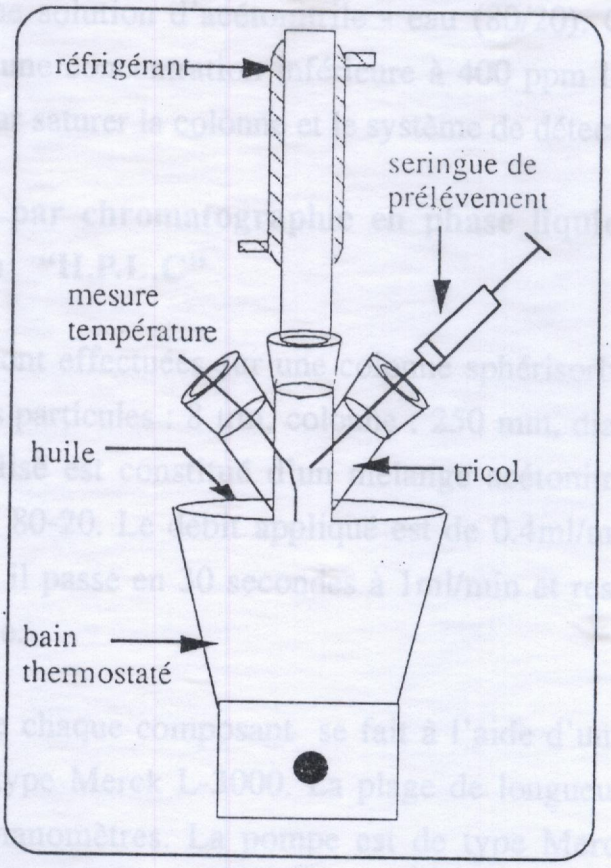


Figure A.III.1 : Montage expérimental pour le chauffage classique

A.III.2. Chauffage micro-onde

Un dispositif similaire à celui utilisé en chauffage classique a été adopté, mais avec un réacteur en quartz qui possède une faible perte électrique sous champ micro-onde. La régulation de la température se fait par IR dans le four micro-onde SW 402.

A.III.3- Conduite d'une expérience dans les deux modes de chauffage

On introduit 5 mmol. d'anthracène (0,89 g) et 5 mmol. d'anhydride maléique (0,49 g) avec 20 ml de p-xylène (17,2 g) dans le réacteur. Après un temps de réaction désiré, des prélèvements réguliers de 0,2 ml sont effectués par l'intermédiaire d'un tube en téflon plongé dans la solution et relié à son extrémité à une seringue. Cette méthode de prélèvement utilisée lors d'un chauffage sous micro-onde a été mise au point afin de ne pas introduire une seringue métallique dans le champ électromagnétique. Les prélèvements de 0,2 ml sont complétés jusqu'à 50 ml avec une solution d'acétonitrile - eau (80/20). Cette dilution est importante pour avoir une concentration inférieure à 400 ppm lors de l'injection dans l'HPLC pour ne par saturer la colonne et le système de détection.

A.III.4- Analyse par chromatographie en phase liquide à haute pression "H.P.L.C"

Les analyses sont effectuées sur une colonne sphérisorb ICS plus C18 à phase inverse (taille des particules : 8 µm, colonne : 250 mm, diamètre intérieur : 4,6 mm). L'éluant utilisé est constitué d'un mélange acétonitrile-eau dans les proportions respectives 80-20. Le débit appliqué est de 0.4ml/min pendant les 8 premières minutes puis il passe en 30 secondes à 1ml/min et reste à cette valeur jusqu'à la fin de l'analyse.

La détection de chaque composant se fait à l'aide d'un détecteur UV à barrettes de diodes de type Merck L-3000. La plage de longueur d'onde balayé s'étend de 200 à 360 nanomètres. La pompe est de type Merck L-6200A. Le volume de la boucle d'injection est de 20µl. Les injections sont réalisées avec un passeur automatique de type LS-3200. L'ensemble de l'appareil est piloté par un

PC Epson Extended VGA. Un logiciel spécialisé (BORWIN 1.2) permet de calculer la surface des pics détectés.

Le chromatogramme de la figure A.III.2 et le tableau A.III.1 permettent la visualisation des temps de rétention de chaque constituant et nous confirme l'absence de sous produits dans la réaction. Ceci nous permet de doser uniquement le taux de conversion de l'anthracène par UV.

Un étalonnage préalable de la surface du pic en fonction de la concentration de l'anthracène de 0 à 0,25 mole/l permet d'avoir les concentrations de ce dernier dans les échantillons analysés.

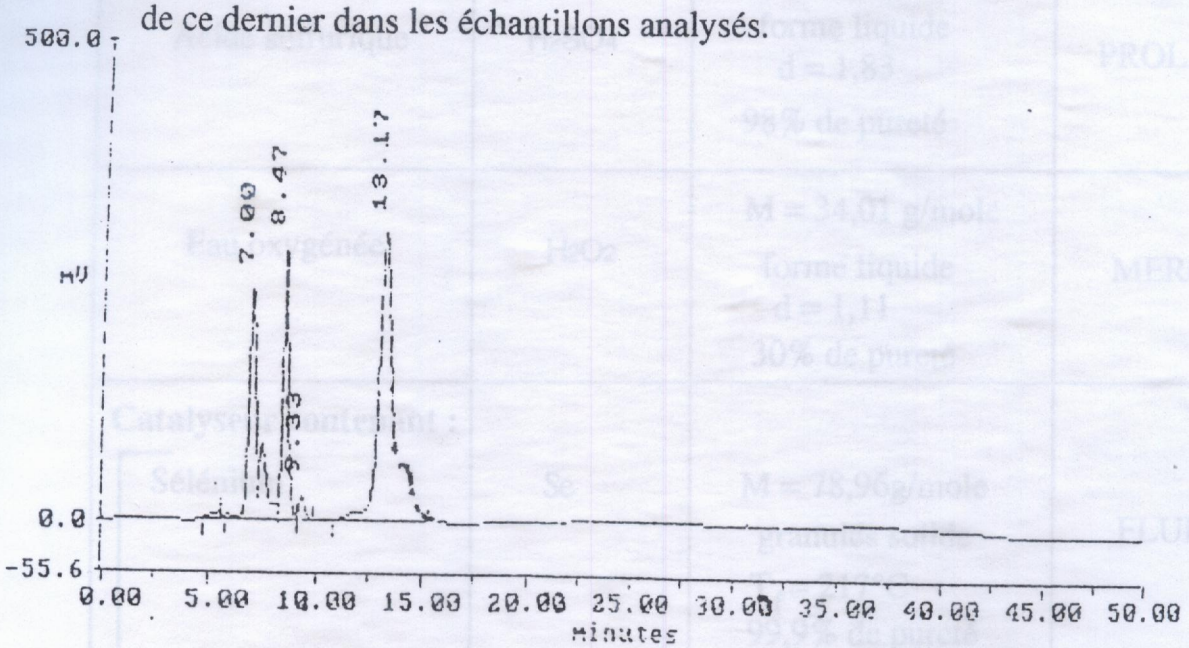


Figure A.III.2 : Chromatogramme de la solution après 4 heures de réaction à 140°C

Produits	Temps de rétention (min)
Acide maléique	7,00
Para-xylène	8,47
Anthracène	9,33
Adduit	13,17

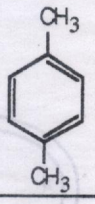
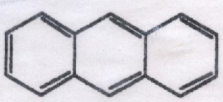
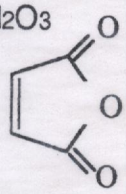
Tableau A.III.1 : Temps de rétention chromatographique

A.IV- LISTE DES PRODUITS CHIMIQUES UTILISEES

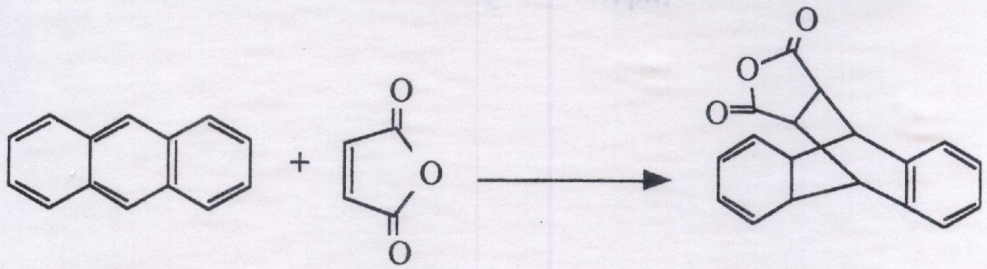
A.IV.1- Réactifs de la méthode de Kjeldahl sous chauffage classique et micro-onde

Produits chimiques	Formules chimiques	Caractéristiques	Provenance
Acide sulfurique	H_2SO_4	M= 98,08g/mole forme liquide d = 1,83 98% de pureté	PROLABO
Eau oxygénée	H_2O_2	M = 34,01 g/mole forme liquide d = 1,11 30% de pureté	MERCK
Catalyseur contenant :			
Sélénium	Se	M = 78,96g/mole granulés solide T_f = 217°C 99,9% de pureté	FLUKA
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	M = 159,60g/mole forme solide 98% de pureté	FLUKA
Sulfate de potassuim	K_2SO_4	M = 174,27g/mole forme solide 99% de pureté	FLUKA

A.IV.2- Réactifs de la réaction de Diels-Alder sous chauffage classique et micro-onde

Produits chimiques	Formules chimiques	Caractéristiques	Provenance
P-xylène	C_8H_{10} 	M = 106,17g/mole forme liquide d = 0,86 T éb = 138°C 99% de pureté	MERCK
Anthracène	$C_{14}H_{10}$ 	M = 178,24g/mole forme solide T éb = 340°C T_f = 216°C 99% de pureté	FLUKA
Anhydride maléique	$C_4H_2O_3$ 	M = 98,06g/mole forme solide T éb= 200°C 99,5% de pureté	PROLOBO

A.IV.3- Nom systématique de l'adduit de la réaction de Diels-Alder [2+4] entre l'anthracène et l'anhydride maléique



anthracène anhydride maléique adduit

Nom de l'adduit : Dihydro-9,10 dicarboxylique anhydride-9,10 anthracène

sols, les valeurs de E_4/E_6 des acides humiques se situent entre 4.93 et 6.05. Vermer (1996) **[6]** a utilisé ce rapport E_4/E_6 pour l'acide humique d'Aldrich. Il a trouvé une valeur de 5.17 qui le classe comme acide humique d'origine terrestre. Ce rapport E_4/E_6 est aussi employé d'une part pour indiquer les différences existantes entre les masses moléculaires des acides humique et fulvique, et d'autre part, donne une indication sur le degré de condensation. Il faut noter que les rapports E_4/E_6 des acides humiques sont entre 3 et 6 tandis que ceux des acides fulviques sont entre 6 et 8.5 **[28]**.

I.2.3.4. Groupements fonctionnels

Les principeaux groupements responsables des propriétés des substances humiques sont : les groupements carboxyle, carbonyle, hydroxyle et les composés phénoliques

Les données publiées par Reckhow et coll. (1990) **[29]** sur les extraits de rivière montrent que les acides fulviques sont plus riches en fonctions carboxyles que les acides humiques, respectivement 5 à 6.1 méq/g et 2.8 à 5 méq/g.

A l'inverse, les groupements phénoliques sont plus abondants au sein de la structure des acides humiques, soit 1.6 à 5.4 méq/g contre 0.8 à 1.8 méq/g pour les acides fulviques.

Par ailleurs, Malcolm et coll. (1993) **[23]** ont montré que l'acide hydrophile du lac Skjervatjern (Norvège) se caractérise par un taux de fonctions carboxyles plus important mais une présence moindre en groupements phénoliques que les substances humiques de même origine. Aiken et al. **[24]** ont relevé une observation similaire en comparant la teneur en groupements carboxyles des acides hydrophiles et fulviques de la rivière de Yakima (USA).

Mallevialle **[15]** a constaté que les acides fulviques de la marée aux Evées (France) présentent un caractère plus acide que les acides humiques de même origine. De plus, les acides fulviques contiennent moins de carbonyles mais un peu plus de phénols.

Tous ces travaux sont résumés et comparés dans le tableau 6.

Origine	fraction	Carboxyles (méq/g)	Phénols	Références
Aquifére Biscoyne	Acide Humique	6.2	1.73	USA **[11]**
Riviére Suwannée	Acide Fulvique	7.2	-	
Riviére Yakima	Acide Fulvique	5.4	-	USA **[27]**
	Acide Hydrophile	5.9	-	
Lac Skjervatjern	Acide Humique	4.54	1.84	Norvège **[23]**
	Acide Fulvique	5.42	1.89	
	Acide Hydrophile	6.84	1.42	
Barrage Beaufort	Acide Fulvique	6.35	-	France **[30]**
Maré Pinail	Acide Fulvique	5.20	-	
Rivière Vienne	Acide Fulvique	6.90	-	

Tableau 6 : Teneurs en groupements carboxyliques et phénoliques des principales fractions du COD

I.2.3.5. Fluorescence

Edward et coll. (1983) **[4]** ont observé que les substances humiques d'origine terrestre ou aquatique présentent une réponse spécifique en fluorimétrie.

De leur part, Goldberg et Weiner (1989) **[4]** ont relaté que le spectre d'excitation de fluorescence de l'acide fulvique de la rivière Suwanee présente un maximum d'absorption à 348 nm avec une émission conduite à 460 nm, alors que le spectre d'émission affiche un maximum à 460 nm pour une longueur d'onde d'excitation à 350 nm. Ces auteurs ont déduit qu'il existe au moins deux fluophores dans la structure de cet acide fulvique. La position de λ_{max} dans la fluorescence est reliée au degré de condensation et/ou de substitution dans des cycles aromatiques.

Vermer **[6]** a observé une valeur λ_{max} de 510 nm dans le spectre d'émission ($\lambda_{excitation}$ = 360 nm) qui est représentative d'un acide humique d'origine terrestre. De plus, le spectre d'excitation (synchronous-scan, $\lambda_{émission}$ = 360+18 nm) montre lui-aussi que l'acide humique d'Aldrich est d'origine terrestre.

Les études de Benedit **[4]** sur les extraits isolés des eaux brutes de la retenue d'Apremont ont pu traduire des différences structurales notables entre les trois types d'extraits humique, fulvique et hydrophile. Les travaux de Benedit sont résumés dans le tableau 7.

Les travaux conduits sur ces extraits, en associant la technique d'ultrafiltration aux mesures de fluorescence, ont montré que la longueur d'onde d'émission maximale augmente avec la masse moléculaire apparente de la matière organique isolée. L'inverse étant observé lorsqu'on s'intéresse à l'efficacité de fluorescence **[4,20]**.

Prélevement	Paramètre	Eau brute	Acide humique	Acide fulvique	Acide hydrophile
Novembre 1990	λ_{max}	426	470	436	414
	ϕ_E	0.021	0.007	0.016	0.025
Avril 1991	λ_{max}	431	460	440	427
	ϕ_E	0.018	0.006	0.017	0.028

(ϕ_E : rapport des intégrales des bandes spectrales de l'extrait et d'une solution étalon de sulfate de quinine)

Tableau 7 : Longueurs d'onde d'émission maximale et efficacité de fluorescence des extraits isolés des eaux brutes de la retenue d'Apremont [4]

D'après leurs résultats illustrés dans le tableau 5, ces auteurs ont conclu que :

- La masse moléculaire apparente de l'acide humique est supérieure à celle de l'acide fulvique elle-même supérieure à celle de l'acide hydrophile.
- Les extraits d'eau d'avril 1991 ont des masses moléculaires apparentes supérieures à celles de leurs homologues isolés de l'eau de Novembre 1990. Ces données confirment l'hypothèse du processus d'humification hivernale ; la polymérisation augmente quand l'humification diminue **[15]**.

Par ailleurs Belin et coll., dans leurs travaux entrepris sur les mesures de fluorescence des extraits obtenus par ultrafiltration et ceux obtenus par adsorption sur résines XAD-8 et XAD-4, montrent que la technique de fluorescence peut être appliquée en parallèle avec le COD pour l'estimation de la contribution relative des différentes familles du COD dans les eaux naturelles et de détecter aussi l'eventualité de modifications chimiques **[20]**.

I.2.3.6. Infra-Rouge

Les substances humiques absorbent également en spéctrométrie infra-rouge, indiquant ainsi la présence des groupements fonctionels oxygénés. Les résultats d'un tel spectre peut renseigner sur la présence de certains groupements ou de liaisons existantes (C=C, C=O, $-CH_3$, $-CH_2$ ...) correspondant à des longueurs ou nombre d'onde bien défini. Par exemple, le rapport des intensités à 1720 cm^{-1} sur 1620 cm^{-1} est souvent regardé comme une indication de la quantité de groupements carboxyliques et leurs acidité dans l'échantillon **[31]**.

Il est possible de distinguer entre l'acide humique et l'acide fulvique dans un spectre IR car la bande 2000 cm^{-1} (caractérisant la présence intense de bicarbonates) n'intervient que dans le spectre d'acide fulvique. A son tour la bande 1050 cm^{-1}, représentant les ethers aromatiques, indique un caractère spécifique de l'acide humique **[6]**.

Toutefois, les résultats d'infra-rouge de Mallevialle **[15]**, utilisant la technique du pastillage par le KBr, rapporte la difficulté d'affirmer avec assurance qu'un pic donné peut être attribué à une vibration donnée. Néanmoins, il a pu distinguer quelques bandes caractéristiques du produit obtenu par la méthode d'extraction au butanol comme la bande 3400 cm^{-1} associée au groupements –OH associés avec des liaisons hydrogène, ou bien, la bande 2850-2950 cm^{-1} due aux vibrations de valence des groupes $-CH_2$ et $-CH_3$,et aussi, un autre pic intense à 1630 cm^{-1} due à plusieurs liaisons –C=C arc tiques, -C=O carboxylates et –C=O conjuguées avec C=C.

I.2.3.7. Teneur en acides aminés totaux

D'un point de vue général, les substances humiques contiennent une faible fraction des acides aminés inclus directement dans sa structure. Plus précisément, les acides aminés représentent 15 à 20% de la quantité d'azote contenue dans les substances humiques **[1]**.

Les quantités d'acides aminés contenus dans les acides humique et fulvique de la retenue d'Apremont **[4]** sont du même ordre de grandeur que ceux publiés par Thurman et Malcolm (1989) **[7]** ou bien Malcolm (1985) **[1]** avec les substances humiques des rivières Suwannee et Ohio (USA). Ces résultats reportent que les acides humiques englobent la quantité la plus importante d'acides aminés dans leurs structure, suivis des acides hydrophiles et des acides fulviques. Ces résultats sont en accord avec l'analyse élémentaire qui montre que ces derniers sont moins riches en azote.

Bien que les acides aminés dans les substances humiques représentent une fraction quantitativement faible, on les considère comme l'une des entités maîtresses dans la génèse de ces structures organiques.

I.2.3.8. Résonnance magnétique nucléaire

Dans son étude conduite sur soixante acides humiques et fulviques d'origine aquatique et terrestre, Malcolm (1989) **[7]** montre que l'analyse par RMN ^{13}C du solide permet de distinguer nettement entre les extraits isolés de rivières, du milieu marin ou bien des sols. Cette analyse se caractérise par cinq bandes bien définies :

- la bande relative aux liaisons de type C-C aliphatique,
- la bande relative aux liaisons C-O , groupements méthoxyls et anomériques inclus, représentatives des érhers (O-C-O), des alcools et des sucres,

- la bande correspondant aux liaisons insaturées provenant du carbone aromatique et oléfinique,
- la bande relative du carbone carboxylique,
- et la bande relative au carbone cétonique.

Comparativement aux acides fulviques, les acides humiques des rivières dévelopent deux bandes importantes supplémentaires : une bande correspondant au groupement $O\text{-}CH_3$, et une autre, relative au carbone aromatique de type phénolique.

Dans son étude comparative menée sur les acides humique, fulvique et hydrophile extraits du lac Skjevatjen (Norvège), Malcolm et coll. (1993) **[23]** montrent que l'acide hydrophile représente la structure la moins aromatique, la plus riche en groupements COOH, contenant la plus grande proportion en C-O et C-N et la plus pauvre en groupement phénolique.

D'autre part, les résultats de Benedit **[4]** confirment ces différences et reportent que l'acide humique constitue la fraction la plus aromatique (~27% du carbone), suivi de l'acide fulvique (~20% du carbone) et l'acide hydrophile (~10% du carbone) qui apparaît comme une structure essentiellement aliphatique. De plus, les proportions du carbone C-O et des groupements oxygénés de l'acide hydrophile est la plus importante ce qui est en accord avec les résultats de Malcolm (1993).

De part sa forte proportion en groupements oxygénés et sa plus faible masse moléculaire apparente, l'acide hydrophile se présente comme une matrice organique de plus grande polarité que les acides humique et fulvique. Dans ce sens, Malcolm et coll. (1993) ont fait l'hypothèse que ces acides hydrophiles provienent de la décomposition des plantes, et de plus, ce sont des monomères entrant dans la composition des acides humiques et fulviques avec un phénomène de polycondensation **[23]**.

I.2.3.9. Couplage pyrolyse et chromatographie gazeuse avec la spéctrométrie de masse (CG/SM)

La pyrolyse CG-SM est une méthode de caractérisation applicable aux structures organiques complexes basée sur l'identification des sous-produits issus de leur dégradation thermique.

Bruchet et coll. **[18]** précisent que la pyrolyse des sucres conduit généralement à la production du furfural, furfural-aldéhyde ou méthyl furfural. Selon le même auteur, les protéines se décomposent en dérivés du type acétonitrile, pyridine, styrène et pyrole. D'autre part, les structures polyhydroxyaromatiques conduisent à la libération de composés aromatiques comme le benzène, le phénol, le p-crésol ou le m-crésol.

L'acide humique du Groenland **[18]** a une composition plus hétérogène que l'acide fulvique de même origine, dont la structure serait en grande partie à base de sucres. En outre, ce même auteur utilise cette technique pour suivre l'effet des saisons sur la matière organique de l'eau de la Seine. Il a constaté que les amino-sucres, représentatifs des parois cellulaires, des bactéries et des champignons, constituent une fraction de proportion constante tout au long de l'année. En revanche, les quantités de sucres et de composés poly-hydroxyaromatiques sont variables selon les saisons. Ces différences sont directement reliées à l'origine allochtone ou autochtone de la matière organique. La matière organique d'origine autochtone est principalement composée de sucres, de protéines et d'amino-sucres. Ces composés sont souvent présents dans les eaux durant les périodes de production de biomasse importante. La matière organique d'origine allochtone est la principale source en hiver, correspondant à la production de biomasse plus faible, composée principalement de composés polyhydroxyaromatiques **[18,23]**.

Les pyrogrammes reconstituées de l'analyse par couplage pyrolyse CG-SM des acides humique, fulvique et hydrophile isolés de la Mayenne (France) au cours de l'étude de Benedit **[4]** ont conduit aux remarques suivantes :

- Le pyrogramme relatif à l'acide fulvique fait apparaître une prédominance des pics majoritaires du phénol, du para et du méta-crésol. Ces composés sont issus principalement de la pyrolyse des structures aromatiques et/ou des sucres.

- Comparativement, la pyrolyse de l'acide hydrophile génère la formation de quantité plus importante de composés comme le furfuraldédyde, l'acide acétique ou encore le méthylfurfural. Ce dernier proviendrait de la dégradation de structures polysaccharidiques pouvant être attribuées à l'apport de matières organiques jeunes issus de pluies.

- Le pyrogramme de l'acide humique reporte l'existence de pics intenses pour l'acide acétique, le méthylfurfural ou la lévoglucosénane démontrant ainsi l'importance des polysaccharides dans la structure de l'acide humique.

- Enfin, ils soulignent que la pyrolyse de l'acide humique conduit à la production de nombreux composés qui seraient issus des structures proteiniques. Cette particularité semble en relation avec leur forte teneur en acides aminés totaux.

I.2.4. Structure des substances humiques

D'aprés l'examen des produits de dégradation chimique des substances humiques par oxydation au permanganate de potassium en milieu basique, Liao et coll. **[2]** ont établi que ces macromolécules sont vraissemblablement constituées de :

- noyaux aromatiques substitués par des chaînes alkyles et par des groupements carbonyls, cétones et hydroxyls,
- chaînes aliphatiques courtes,
- structures polycycliques (polyaromatiques et composés de type furane et pyridine).

En se basant sur l'examen des produits de dégradation chimique, Schnitzer et Christman **[12]** ont proposé les modèles de structure représentés sur les figures 3 et 4. Cependant, ces dernières ne représentent que la partie aromatique des substances humiques.

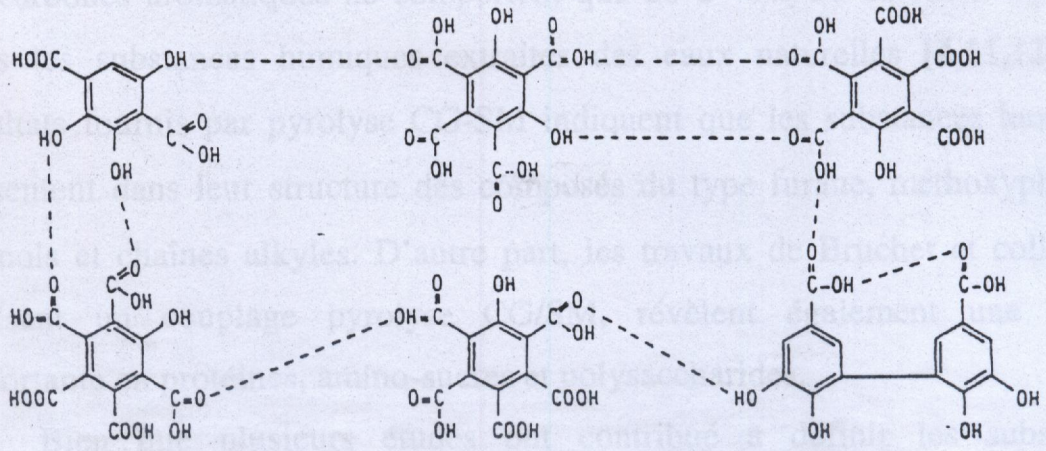


Figure 3 : Modèle de structures d'acides fulviques selon Schnitzer[12]

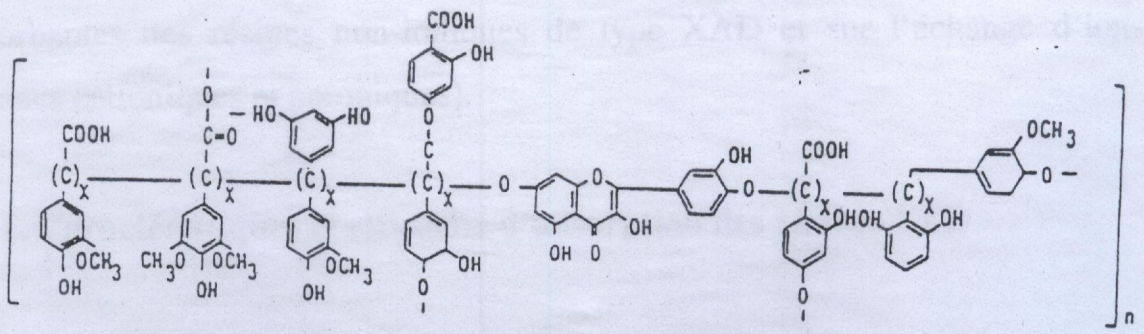


Figure 4 : Modèle de structures d'acides humiques selon Christman [12]

Par contre, des études plus récentes établies par RMN ^{13}C indiquent que les carbones aromatiques ne comportent que 20 à 40% du carbone organique dans les substances humiques extraites des eaux naturelles **[4,11,12]**. Les résultats fournis par pyrolyse CG-SM indiquent que les substances humiques présentent dans leur structure des composés du type furane, méthoxyphénols, phénols et chaînes alkyles. D'autre part, les travaux de Bruchet et coll. **[21]**, utilisant un couplage pyrolyse CG/SM, révèlent également une teneur importante en protéines, amino-sucres et polysaccharides.

Bien que plusieurs études ont contribué à définir les substances humiques, il reste de nombreux progrés à faire dans les extraits d'eaux naturelles pour mettre à la disposition des chercheurs des outils assez adaptés pour le type d'eau à traiter.

I.3. DISTRIBUTION DES GRANDES CLASSES DE LA MON DISSOUTE DANS LES EAUX DE SURFACE

La distinction entre substances humiques et non-humiques a été l'oeuvre du developpement des procédures d'extraction basées sur les propriétés adsorbantes des résines non-ioniques de type XAD et sur l'échange d'ions (résines cationiques et anioniques).

I.3.1. Caractéristiques et efficacité d'adsorption des résines XAD

Les résines Amberlite XAD (Rohm et Hass) sont des billes dures et insolubles à base de polymères macroporeux non chargés. Les caractéristiques des principales résines XAD sont illustrées dans le tableau 8.

Nature Chimique	Polarité	Résine	Porosité (%v)	Surface (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Granulo-métrie (mesh)
Ester Acrylique	Légèrement polaire	XAD-8	52	140	250	25-50
		XAD-7	55	450	80	20-50
Styrène Divi-nylbenzène	Non polaire	XAD-1	-	100	200	-
		XAD-2	42	330	90	20-50
		XAD-4	51	750	50	60-80

Tableau 8 : Caractéristiques des principales résines XAD [32]

Parmi ces différentes résines, il faut distinguer entre celles présentant une structure de type styrène divinylbenzène (XAD 1, 2 et 4), considérées comme non polaires, et celles de nature acrylique (XAD 7 et 8) affichant une légère polarité. Ces résines sont courramment utilisées pour extraire et concentrer les micropolluants (pesticides, phénols, organohalogénés, ...) **[4]**.

Thurman et coll. (1978) **[4]** et Aiken et coll. (1992) **[24]** ont effectué des travaux sur divers composés simples de nature aliphatique, aromatique ou cyclique, à des masses moléculaires inférieures à 500 daltons. Ils ont montré que le facteur de capacité k` de ces trois résines vis à vis des produits testés $\left(k` = \frac{\text{masse de composé sur la résine}}{\text{masse de composé dans la phase mobile}}\right)$ est inversemment proportionnel à leur solubilité. Les relations linéaires suivantes ont été établies :

- résine XAD-2 $\rightarrow Logk` = 2.18 - 0.44 LogS.$ $(r^2 = 0.90)$ **[7] Equation 1**
- résine XAD-4 $\rightarrow Logk` = 2.60 - 0.46 LogS.$ $(r^2 = 0.84)$ **[24] Equation 2**
- résine XAD-8 $\rightarrow Logk` = 1.80 - 0.50 LogS.$ $(r^2 = 0.80)$ **[24] Equation 3**

  $\rightarrow Logk` = 2.00 - 0.42 LogS.$ $(r^2 = 0.97)$ **[7] Equation 4**

Si les pentes de ces droites son similaires, les différences obtenues pour les ordonnées à l'origine reflètent des écarts importants aux niveaux de la surface d'échange spécifique et de la capacité des résines **[24]**.

A travers quelques résultats de facteurs de capacité de quelques composés étudiés par Aiken (1992) **[24]** pour les résines XAD-2, XAD-4 et XAD-8. Il est clair que la résine XAD-4 présente une capacité significativement plus grande que la résine XAD-8 ou XAD-2 vis-à-vis des composés de faible masse moléculaire à caractère polaire. Par ailleurs, le facteur de capacité dépend du débit de filtration sur le lit de résine et du pH de la solution comme le montre le tableau 9.

Composés	**Facteur de capacité k'**		
	XAD-2	XAD-4	XAD-8
Faible masse moléculaire			
Aniline	157	684	126
Acide benzoïque	450	1700	488
Acide caproïque	775	1963	377
Phénol	109	720	245
Acide valérique	215	756	125
Acide butyrique	-	196	39
Haute masse moléculaire			
Acide polyacrylique ~2000	580	735	945
Acide polyacrylique ~5000	475	175	1500
Acide polyacrylique ~90000	30	0	350

Tableau 9 : Facteur de capacité de quelques composés organiques sur résines XAD [24]

Selon Aiken et coll.(1992) **[24]** et Malcolm et coll. (1989) **[7]**, la résine XAD-8 possède une meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis des substances humiques (à haute masse moléculaire) que les autres. Le même constat a été également vérifié lors de la désorption (élution) des substances humiques.

D'un point de vue pratique, différents auteurs font mention sur la nécessité de purifier les résines XAD par conditionnement au soxhlet avec plusieurs solvants organiques.

I.3.2. Substances humiques ou substances hydrophobes

Il est généralement admis que la couleur des eaux naturelles est due principalement à la présence des substances humiques. Ce dernier terme trouve une définition plus scientifique au travers la notion du facteur de capacité k' vis à vis de la résine XAD-8.

En 1981, Thurman et Malcolm **[11]** définissent les substances humiques comme étant la fraction du COD adsorbée sur résine XAD-8 à pH=2 et désorbée par de la soude 0.1N, fraction adsorbée dans des conditions qui vérifient la rétention à 50% d'un composé présentant un facteur de capacité k' égal à 100. Les volumes de résine et d'eau à filter sont alors définis selon l'équation suivante :

$$V_{EL} = 2.\ V_0\ .\ (1+k') \qquad \textbf{Equation 5}$$

V_{EL} : volume de l'échantillon aqueux (litres)

V_0 : volume mort de la colonne (litres) (60% du volume du lit)

k' : facteur de capacité

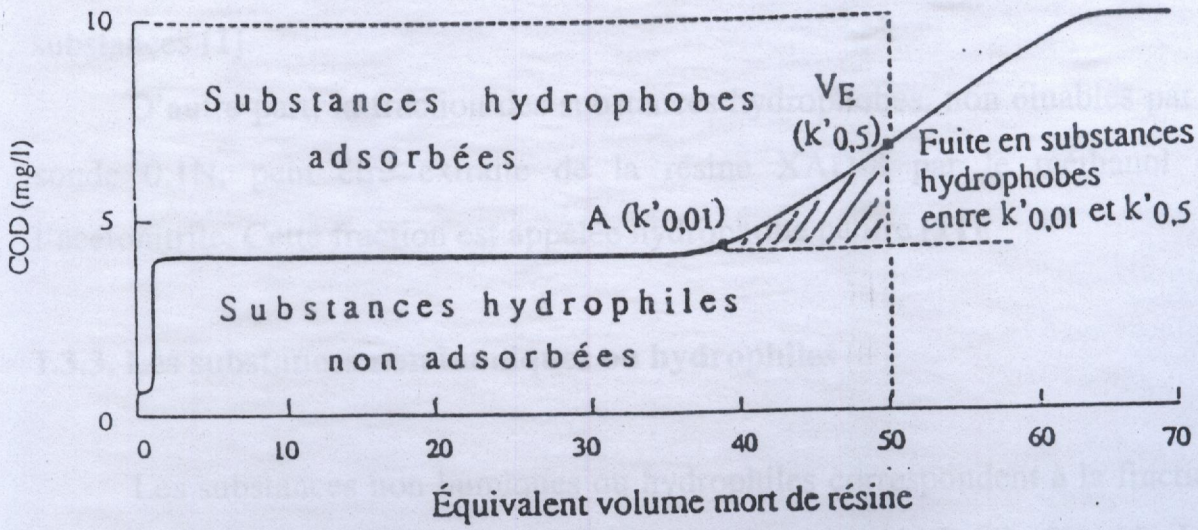
En s'appuyant sur le critère de solubilité, la matière organique adsorbée sur XAD-8, dans ces conditions expérimentales, a été définie comme hydrophobe et la fraction non-retenue comme hydrophile.

Dans leurs publications récentes, Malcolm (1991) **[4]** et Malcolm et Mac Carty (1992) **[33]** soulignent que le rendement d'extraction des substances peut être optimisé en considérant l'équation suivante :

$$V_E = V_0 \cdot (1+k'_{0.5}) \qquad \textbf{Equation 6}$$

V_E : volume d'échantillon à filtrer(litres)
V_0 : volume mort de la résine où $V_0 = 0.6.V_r$ (litres) (avec V_r : volume de résine)
k` : facteur de capacité qui est en fonction de K
(masse de soluté adsorbé sur XAD-8/masse de soluté dissous dans l'eau)

La figure 5 présente le tracé reconstitué de la fuite en COD attendue lors de la filtration à pH acide d'une eau naturelle contenant 10 mg/l de COD sur résine XAD-8.



$k'_{0.5}$: soluté élué de la colonne pour un volume V_E filtré, correspondant à une augmentation de la fuite permanente en COD équivalent à 50% de la concentration en substances hydrophobes adsorbées. A ce point correspond un k`égal à 50.
$k'_{0.01}$: traduit le seuil de détection de la fuite en substances hydrophobes.

Figure 5 : Courbe de percée idéale du COD sur résine XAD-8 pour une eau naturelle de COD =10 mg/l d'après Malcolm et Mac Carthy (1992)[33]

Dans ces conditions, la fuite en substances hydrophobes ne représente pas plus de 5% pour un volume de 50 litres (figure 5). Le COD des eaux serait divisé essentiellement en deux grandes entités:

- les structures présentant un k`de l'ordre de 70 à 125 (i.e. substances humiques)
- les structures possédant un k` inférieur à 25 (substances hydrophiles).

L'absence d'une quantité importante de composés organiques affichant un k`compris entre 25 et 70 pourrait expliquer cette homogénéité des résultats.

Les substances humiques peuvent être scindées en deux sous fractions, les acides humiques et les acides fulviques. Cette séparation arbitraire, d'ordre purement opératoire, est obtenue par précipitation des acides humiques à pH=1. La fraction soluble à pH=2 représente les acides fulviques. Ces derniers constituent l'essentiel des substances humiques soit environ 45% du COD, alors que les acides humiques ne représentent que seulement 3 à 15% de ces substances **[1]**.

D'autre part, la fraction des substances hydrophobes, non éluables par la soude 0.1N, peut être extraite de la résine XAD-8 par le méthanol ou l'acétonitrile. Cette fraction est appelée hydrophobe neutre **[11]**.

I.3.3. Les substances non humiques ou hydrophiles

Les substances non humiques ou hydrophiles correspondent à la fraction organique des eaux naturelles non adsorbable sur résine XAD-8 à pH acide. Les substances hydrophiles représentent ainsi 40 à 50% du COD des eaux de surface. Elles englobent en revanche 80% du COD des eaux souterraines selon Malcolm et Mac Carthy (1992) **[33]**. Cette fraction organique englobe des composés organiques de plus grande polarité et de plus faible masse moléculaire que les substances humiques **[27]**.

Les méthodes d'isolation développées par Leenheer et Huffman (1976) et Leenheer (1981) **[26]** consistent à fractionner les substances hydrophiles en trois entités. Ceci est possible par passage sur deux résines échangeuses d'ions placées en série et après les avoir isolées des substances hydrophobes par filtration à l'eau pH acide sur résine XAD-8 (Figure 6).

On distingue alors les hydrophiles basiques retenus sur résine cationique, les hydrophiles acides retenus sur résine anionique et les hydrophiles neutres contenus dans l'effluent final. Les résines cationique et anionique sont éluées par l'hydroxyde d'ammonium. L'intérêt de cette méthode est indiscutable, mais elle reste néanmoins lourde à mettre en oeuvre et peut conduire à l'obtention d'extraits riches en sels.

Malcolm, Mac Carthy et Aiken **[4,7,24]** ont souligné l'efficacité de la procédure d'extraction associant en série les résines XAD-8 et XAD-4. Mais, ils précisent néanmoins la nécessité de stopper la filtration de l'eau sur résine XAD-8 pour un volume V équivalent à l'apparition de la fuite en substances hydrophobes ($k`_{0.01}$).

Les acides hydrophiles constituent alors la fraction du carbone organique dissous adsorbé sur la résine XAD-4. Les substances humiques étant préalablement retenues sur la résine XAD-8 avec le même protocole de desorption que celui proposé pour les substances humiques. Selon Malcolm et Mac Carthy (1992) **[24]**, cette procédure permet d'isoler 70 à 80% du COD des eaux de surface, les acides hydrophiles retenus représentent classiquement 20 à 25% du COD extrait.

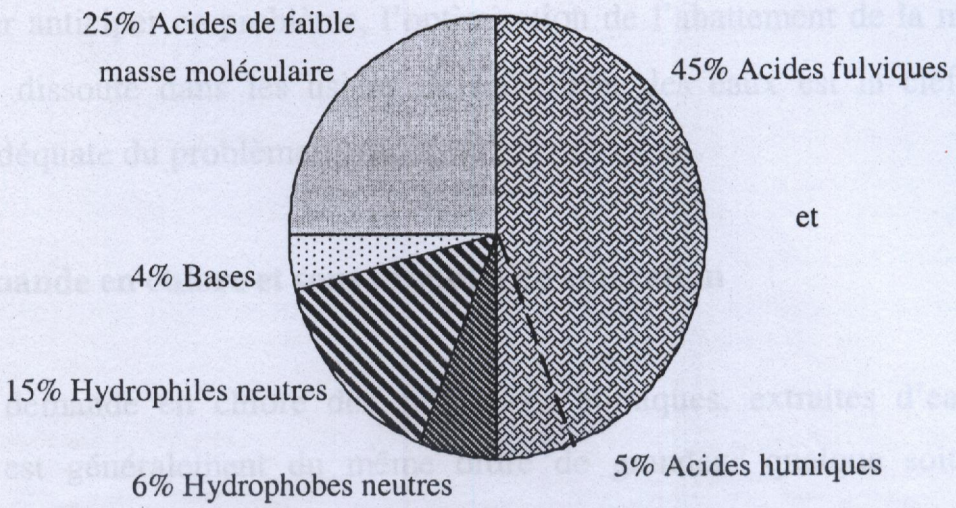


Figure 6: Répartition des fractions du COD des eaux de surface selon Leenheer (1981) [26]

I.4. CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

I.4.1. Introduction

La forte réactivité de la matière organique dissoute avec les oxydants conduit à la formation de sous-produits organiques et minéraux indésirables. A ce titre, la production des dérivés organohalogénés cancérigènes et/ou mutagènes lors de la chloration reste toujours l'un des problèmes majeurs vis à vis de la qualité des eaux de consommation distribuées.

Les travaux de recherche entrepris dans ce domaine ont souligné, à travers de trés nombreux articles, que les substances humiques représentaient les principaux précurseurs de ces composés organohalogénés des eaux naturelles. Il est aussi admis que le chlore constitue le produit le plus largement utilisé pour la désinfection finale.

Pour anticiper ce problème, l'optimisation de l'abattement de la matière organique dissoute dans les usines de traitement des eaux est la clef et la solution adéquate du problème.

I.4.2. Demande en chlore et sous produits de chloration

La demande en chlore des substances humiques, extraites d'eaux de surfaces, est généralement du même ordre de grandeur quelque soit leurs origines. Toutefois, pour une eau donnée, l'acide humique présente toujours une consommation en chlore supérieure à celle de l'acide fulvique **[34]**.

La réactivité du chlore avec les substances humiques fait appel à un mécanisme complexe lié à la présence de nombreux sites différents. Ils sont soit initialement présents dans la structure des substances humiques ou bien formés au cours de la première phase de réaction avec le chlore. La présence de ces sites de nature aromatique dans la structure des substances humiques, et en particulier les cycles aromatiques activés par des groupements donneurs d'électrons, serait probablement la cause de la consommation rapide du chlore. Cette consommation peut augmenter la formation de nombreux composés organohalogénés **[30]** dont certains sont mutagènes et/ou cancérigènes. Le chloroforme et l'acide trichloroacétique sont les principaux produits analysés **[4,13]**.

Tenant compte de la grande diversité des sous-produits générés et des difficultés analytiques qui en découlent, pour tenter de définir les niveaux de concentration des structures connues, le chloroforme et le paramètre TOX (composés organohalogénés totaux) ont été retenus par les scientifiques pour apprécier l'aptitute de la matière organique à former des sous-produits organohalogénés lors de la chloration.

I.4.3. Les substances humiques : structure organiques naturelles précurseurs de composés organohalogénés

I.4.3.1. Définition du potentiel de formation

La formation du chloroforme et des composés organohalogénés totaux, par chloration des substances humiques, est fonction de nombreux paramètres : le temps de réaction, le pH, le taux de chloration et la température **[34]**.

En ce qui concerne le temps de réaction (figure 7), la production de chloroforme et du TOX évolue avec la consommation du chlore. La formation du chloroforme est trés rapide au cours des premières heures de la réaction. Au delà, la concentration diminue de façon sensible tandis qu'une concentration résiduelle en chlore persiste.

Le pH est un paramètre primordial, les travaux publiés par Reckhow (1984) ayant précisé que la production de chloroforme augmente avec le pH alors que celle du TOX diminue (figure 8) **[35]**.

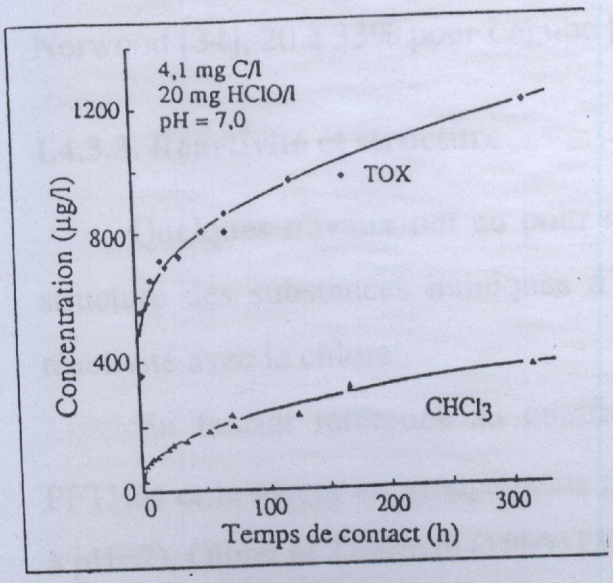


Figure 7 : Evolution des TOX et du chloroforme en fonction du temps de chloration de l'acide fulvique de Black lake [35]

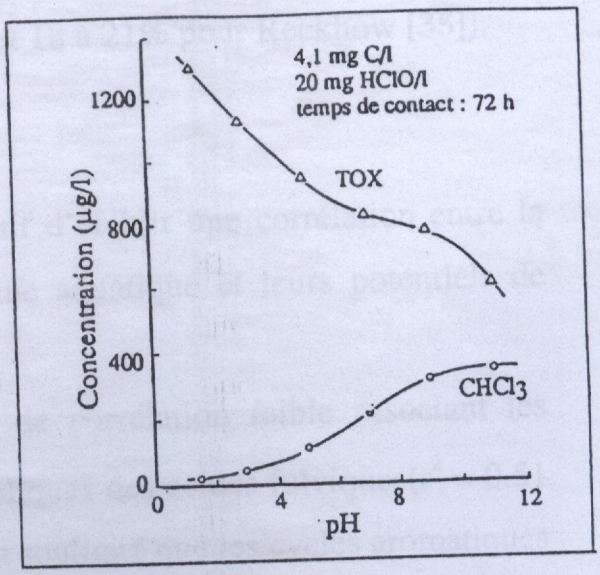


Figure 8 : Effet du pH sur la formation des TOX et du chloroforme par la chloration de l'acide fulvique du Black lake [35]

I.4.3.2. Les substances humiques structures organiques précurseurs de composés organohalogénés

La demande en chlore des substances humiques est de 1.4 à 2.6 $mgCl_2/mgC$ pour les acides fulviques, celle des acides humiques étant un peu supérieure et voisine de 2.5 à 3.2 $mgCl_2/mgC$, alors que les acides hydrophiles représentent les valeurs les plus basses entre 1.2 et 2.1 $mgCl_2/mgC$. Les valeurs de potentiel de formation de trihalométhanes (THM) apparaîssent plus dispersées. Elles fluctuent entre 30 et 140 µgCl/mgC, celles des PFTOX (pouvoir de formation des TOX) peuvent varier également du simple au double de 136 à 270 µgCl/mgC **[4,30]**.

Les quelques données relatives aux acides humiques montrent que ces structures conduisent à une production plus importante de composés organohalogénés que les acides fulviques de même origine **[36]**. Ces résultats peuvent nous renseigner sur le taux de THM de ces fractions puisque la littérature reporte une contribution de l'ordre de 30% des AOX (17-33% pour Norwood **[34]**, 20 à 33% pour Legube **[30]** et 18 à 21% pour Reckhow **[35]**).

I.4.3.3. Réactivité et structure

Quelques travaux ont eu pour objectif d'établir une corrélation entre la structure des substances humiques d'origine aquatique et leurs potentiels de réactivité avec le chlore.

En faisant référence au coefficient de corrélation faible associant les PFTHM et la teneur en groupements phénoliques des acides fulviques($r^2 = 0.51$ à pH=7), Oliver et Thurman (1983) **[37]** ont souligné que les cycles aromatiques conjugués avec des oléfines, des groupements cétoniques ou d'autres cycles aromatiques représentent des précurseurs de THM plus importants que les structures de type résorcinol.

Les études de Legube et al. (1990) **[30]** mentionnent qu'il existe une corrélation entre l'absorbance UV à 254 nm et les potentiels de réactivité avec le chlore. Il n'est pas surprenant que l'absorbance UV qui est principalement fonction du caractère aromatique des acides fulviques soit proportionnelle aux potentiels de réactivité avec le chlore, puisque le chlore est un réactif électrophile agissant principalement sur les sites insaturés des composés organiques. Des études réalisés sur des composés simples et à pH neutre ont montré que les produits les plus réactifs avec le chlore sont généralement les aromatiques simples et polynucléaires substitués par un ou plusieurs groupements activants et à moindre effet les amines, les acides aminés et les cétones **[30,35]**. Ils soulignent aussi que d'autant plus la matière organique est précurseur de THM, elle présente une masse moléculaire apparente élevée donc avec une absorbance UV plus élevée.

En revanche, ces auteurs ont établi une bonne corrélation linéaire entre la teneur en sites aromatiques activés (Act-Ar-R : évaluation de cycles aromatiques substitués par des groupements –OH et/ou azotés) et la demande en chlore des acides humique et fulvique avec.

Demande en Chlore = α' . (Act-Ar-R)

avec = 7.9 µmol/mol

Sur la base d'un raisonnement identique, Reckhow et coll. (1990) **[26]** proposent les relations suivantes :

$$TOX_{corr}\ (\mu g/mgC) = 50+85\ [Act\text{-}Ar\text{-}R] \qquad \textbf{Equation 7}$$

et avec :

$$\mathbf{TOX_{corr}\ (\mu g/mgC) = TOX_{corr}\ (\mu gC/l) = 0.891\ .\ (1 - 0.85).[CHCl_3]} \qquad \textbf{Equation 8}$$

$$PFTHM\ (\mu g/mgC) = 10 + 17\ [Act\text{-}Ar\text{-}R] \qquad \textbf{Equation 9}$$

L'ajout d'ions Na^+ à des concentrations inférieures à 20 mg/l améliore l'adsorption des acides humiques d'environ 27% pour des faibles quantités de charbon actif.

De leur part, Sadoudi et Berkane **[40]** ont montré qu'une amélioration considérable de l'adsorption des acides humiques synthétiques sur charbon actif est obtenue en présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} à 40 mg/l (jusqu'à une réduction de 90%) et des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} à 4 mg/l (respectivement 67% et 68%).

En effet, Aklouk et Taoualit **[41]** ont montré que dans la gamme de pH de 4 à 5, la réduction des acides humiques, en terme d'absorbance UV à 254nm, était optimale (83.59% à pH=4.5) pour une concentration en coagulant $FeCl_3.6H_2O$ de 12 mg/l. Ce qui représente un meilleur résultat par rapport à $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ (72.15% de réduction à pH = 5.5 et une concentration en coagulant de 20 mg/l).

Par ailleurs, en filtration de contact (filtration sur filtre à sable), l'étude de Boushaba **[42]** a permis d'obtenir des pourcentages de réduction en terme de couleur et de turbidité pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 97% à pH = 6, avec à une concentration du coagulant de 15 mg/l, une vitesse de filtration de 10 $m.h^{-1}$ et une hauteur de lit filtrant de 91 cm.

Hemrouche et Boughedaoui **[43]** ont combiné la floculation en lit fluidisé avec une filtration sur lit de résine : un taux d'élimination de 74% était atteint aprés 120 minutes d'expérience. Un pourcentage de réduction de 75.41% était atteint après seulement 10 minutes d'expérience pour la floculation-filtration.

Nemroud et Belmecheri **[44]** ont confirmé une importante amélioration des pourcentages de réduction à une valeur de 93.7% après 5 minutes d'expérience lors du passage de la suspension floculée à travers un lit de sable et avec une augmentation de la perte de charge deux fois moindre que celle obtenue en filtration dans la masse.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE L'EXTRACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE

II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'adsorption à petite échelle et l'extraction de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface. Une première partie est relative à l'adsorption (continue et discontinue) de la MON et de la matière humique synthétique sur résine XAD-8. Par la suite des modèles mathématiques seront appliqués aux essais d'adsorption afin de tirer quelques paramètres qui peuvent nous aider à optimiser l'adsorption.

La deuxième partie sera consacrée à l'extraction et au fractionnement de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de barrage de Keddara. Cette dernière étape constitue le début d'une caractérisation des principales fonctions de cette matière organique qui sera traité dans le chapitre suivant.

II.2. ADSORPTION DE LA MATIERE ORGANIQUE

II.2.1. Généralités

L'adsorption concerne la concentration interfaciale d'espèces chimiques. L'adsorption est un processus interactif où on peut distinguer la physisorption et la chimisorption en fonction des énergies interactives. Elle constitue un processus multi-étape impliquant les diffusions externe et interne, la fixation superficielle et le transfert de chaleur dans le système.

En général, l'étude des équilibres d'adsorption permet d'apprécier les capacités du matériau à adsorber diverses molécules à traiter. Aussi, l'efficacité du système d'adsorption dépend fortement de la vitesse d'adsorption. Une étude cinétique de l'adsorption est nécessaire pour optimiser l'utilisation d'un adsorbant dans le cadre technico-économique.

II.2.2. Forces d'adsorption

Deux modes d'adsorption sont généralement proposés pour décrire la rétention de molécules à la surface d'un adsorbant solide.

* **Adsorption physique (physisorption)** : elle résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie de l'ordre de quelques Kcal/mole (forces de Van der Waals) entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. C'est un processus réversible n'affectant pas l'identité chimique de la molécule adsorbée.
* **Adsorption Chimique (chimisorption)** : elle se distingue, par rapport à l'adsorption physique, par des énergies d'adsorption plus élevées de l'ordre de 2 à 100 Kcal/mol et une fixation irréversible de l'adsorbât sur des sites d'adsorption bien spécifiques.

II.2.3. Les équations d'isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation, à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_e) et la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Généralement, ces données sont obtenues à partir des expériences d'adsorption en réacteur statique. Les isothermes constituent un des facteurs importants pour la détermination d'un taux de traitement, la sélection de la nature du lit filtrant et le dimensionnement des réacteurs.

On peut ajouter également que les équations d'isothermes, prenant en compte des paramètres analytiques difficilement quantifiables expérimentalement (solubilité, polarité, indice de réfraction, ..), ont été développées pour décrire les relations d'équilibre d'adsorption et en particulier les interactions solvant-soluté-adsorbant.

$$Q_e = K.\ C_e^{\ 1/n}$$

$$\log Q_e = 1/n\ .\ \log C_e + \log K \qquad \textbf{Equation 11}$$

Q_e = X/m : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)
n, K : constantes de Freundlich

II.2.3.1.3. Utilisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption des composés organiques en solution pure, particulièrement sur charbon actif, a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Les données bibliographiques montrent que les équations de type Freundlich et Langmuir décrivent d'une manière correcte l'adsorption d'un mélange complexe de molécules organiques comme les substances humiques ou la micropollution organique des eaux à potabiliser. L'adsorbât est alors représenté par un paramètre global d'analyse : le carbone organique total ou dissous ou bien encore l'absorbance UV.

Bien que les équations de Langmuir et de Freundlich soient basées sur des considérations thermodynamiques différentes, certains auteurs ont cependant montré que les isothermes d'adsorption peuvent parfois être représentées par ces deux équations à la fois. Comme c'est le cas de l'adsorption des composés phénoliques observés par Yen et Sanger (1984) **[45]**.

II.2.3.1.4. Facteurs modifiant l'équilibre d'adsorption

1- Nature de l'adsorbât

La solubilité de l'adsorbât joue un rôle important au niveau de l'adsorption. Dans le cas où elle définit l'affinité du soluté pour le solvant (eau), plus la solubilité sera élevée, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera généralement faible. Dans le cas des composés

aromatiques (benzène, toluène, o-xylène, éthylbenzène), El-Dib et coll. **[46]** confirment cette relation entre la solubilité et l'adsorbabilité. De plus, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire de composés aliphatiques ou alkylbenzéniques rend la molécule plus hydrophobe et plus adsorbable.

Par ailleurs, la présence de groupements fonctionnels polaires (carboxyle, carbonyle, hydroxyle, amine) modifie l'équilibre d'adsorption. L'augmentation de la polarité du soluté se traduit généralement par une diminution de l'adsorption. Les composés phénoliques et carboxyliques (cas de substances humiques) sont ainsi mieux adsorbés que les formes ionisées plus soluble dans l'eau **[47]**.

2- Caractéristiques de l'adsorbant et du milieu

Les différences de capacité d'adsorption de divers adsorbants vis-à-vis d'un adsorbât donné peuvent être expliquées par une différence au niveau de l'aire spécifique et de la porosité. La granulométrie de l'adsorbant joue un rôle important sur la vitesse d'adsorption et la capacité d'adsorption d'un adsorbant donné.

L'équilibre d'adsorption, d'un soluté donné, est influencé par le pH et la force ionique de la solution aqueuse. Ces paramètres modifient en particulier la solubilité et le degré de dissociation des solutés polaires, ainsi que, le potentiel électrocinétique de la surface de l'adsorbant.

L'adsorption étant un phénomène exothermique, une augmentation de la température entraînera normalement une diminution des capacités d'adsorption de l'adsorbant. Enfin, l'adsorption d'un soluté peut être fortement inhibée en présence d'autres co-adsorbats en solution aqueuse en raison des phénomènes d'adsorption compétitifs **[12]**.

II.2.3.2. Adsorption de plusieurs solutés organiques

Tous les modèles utilisés, décrivant l'adsorption simultanée de plusieurs solutés, incluent des paramètres liés à l'isotherme d'équilibre d'adsorption de chacun des composés présents dans le mélange. Ces Modèles sont résumés dans le tableau 10.

Equation	Exemples d'application
Modèle compétitif de Langmuir $(Q_e)_i = Q_i{}^0 . b_i C_i / 1 - \sum_{j-1}^{k} b_j C_j$	- Mélange de 2 à 3 composés phénoliques. - Dichloro 2, 4 phénol et trichloro. 2,4 phénol
Relation de type Freundlich $(Q_e)_i = k_i . C_i (\sum_{j-1}^{k} a_{ij} C_{ij})^{1/n_i - 1}$	- Bromo-4, phénol, benzène sulfonate de sodium (mélange de 2 à 3 composés)
Ideal adsorbed solution Theory (Last)	- Mélange de 2 à 3 phénoliques - Diméthyl phénol, dichloro-3,5 phénol - Halométhanes, haloéthanes (2 à 6 comp.) - Méthyl-4 phénol, chloro-4 phénol. Tétrachlorure de carbone, chloroethylènes.

Tableau 10 : Modèles employés pour la description de l'isotherme d'adsorption sur charbon actif d'un composé dans un mélange de k composés [12]

En employant une relation dérivée de l'isotherme de Freundlich, Sheindorf et coll. **[12]** observent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibre calculées par le modèle pour une adsorption en réacteur statique d'un mélange de phénol, de bromo-4 phénol et de benzène sulfate de sodium ; où les coefficients de compétition a_{ij} décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j.

II.2.3.3. Cinétique d'adsorption

En plus des paramètres d'équilibre, la détermination des paramètres cinétiques doit être réalisée pour la prévision de l'allure de courbes d'épuisement des filtres. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption fait intervenir les étapes suivantes (figure 9) :

1- Le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
2- Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant
3- La diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule d'adsorbât peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre dans la phase liquide intraparticulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
4- L'adsorption

Sur le plan cinétique, la vitesse d'adsorption d'un soluté est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbât à travers le film liquide externe (2ème étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant (3ème étape).

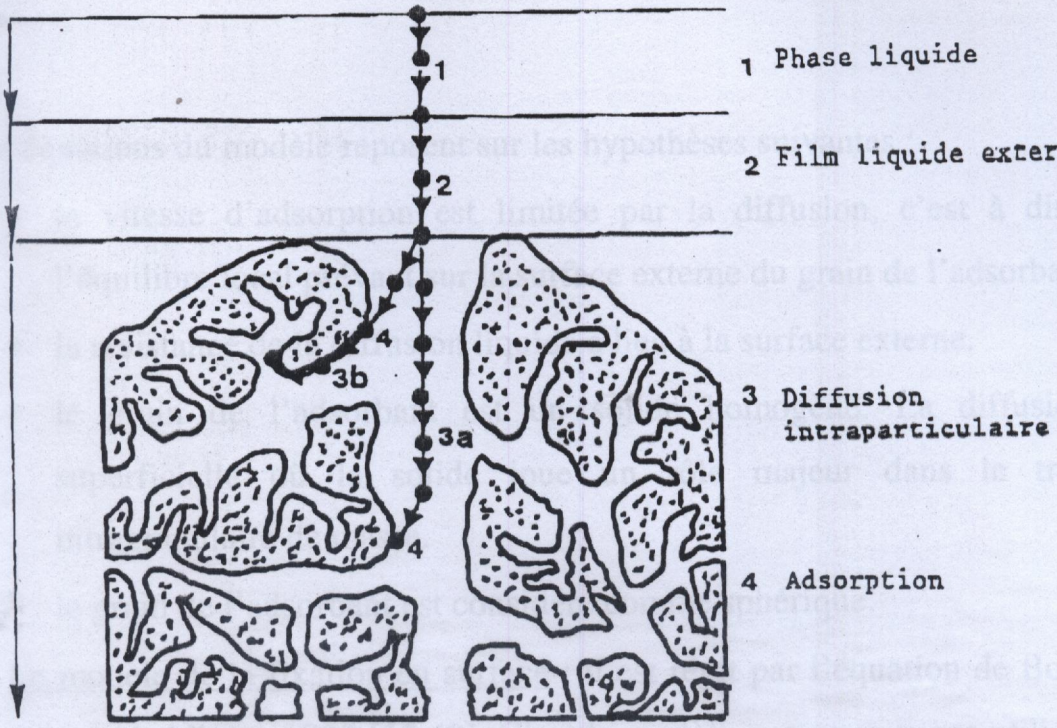


Figure 9 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux d'après Weber et Smith [48]

De nombreux travaux récents ont été consacré à la modélisation des processus d'adsorption en réacteurs statiques et dynamiques, on peut citer à titre indicatif :

1- Le modèle de la diffusion interne aux grains : établit par Weber et Crittender **[48]** considère que la cinétique est limitée par deux étapes : le transfert du soluté à travers le film liquide externe et la diffusion du soluté à la surface de l'adsorbat sous sa forme adsorbée.

2- Le modèle de transfert de masse dans le film externe : il considère que la résistance au transfert de masse à travers le film externe est dominante, et que toutes les particules sont entourées par une couche lamellaire à travers laquelle le transfert de masse par diffusion moléculaire a lieu **[49]**.

3- Le modèle du double film de transfert de masse (modèle HSDM) : C'est le modèle de diffusion superficielle et de transport de film externe en solide homogène. Il a été appliqué avec succès pour divers composés organiques sur charbon actif en grain (Traegner et coll., 1989) **[49]**. Il consiste en l'introduction de deux paramètres physiques : le coefficient de transfert du film externe (k_f) et le coefficient de diffusion de diffusion superficielle (D_s).

Les équations du modèle reposent sur les hypothèses suivantes :

* la vitesse d'adsorption est limitée par la diffusion, c'est à dire que l'équilibre local prévaut sur la surface externe du grain de l'adsorbant.
* la résistance de la diffusion liquide a lieu à la surface externe.
* le grain de l'adsorbant est un solide homogène. La diffusion est superficielle où le solide joue un rôle majeur dans le transfert intragranulaire de masse.
* le grain de l'adsorbant est considéré comme sphérique.

4- Le modèle de la fixation en surface : il est régit par l'équation de Bohart et Adams établie en 1920 **[12,49]**. C'est le modèle que nous avons utilisé pour modéliser nos essais cinétiques d'adsorption sur la résine Amberlite XAD-8.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

* La vitesse d'adsorption est limitée par la surface du matériau. Les diffusions interne et externe sont non limitantes.
* L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des particules adsorbées sur d'autres sites voisins.
* Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une particule (la formation de multicouche n'aura pas lieu en surface).
* Le temps de résidence en surface de la molécule adsorbée est relativement long.

L'équation de Bohart-Adams est donnée sous la forme suivante :

$$dQ/dt = k_1 (Q_m - Q).C - k_2.Q$$

$$\Leftrightarrow$$

$$dQ/dt = k_1[(Q_m - Q).C - Q/b] \qquad \textbf{Equation 12}$$

à $t = 0$, $Q = 0$ et $C = C_0$ (k_2 étant négligeable)

k_1 : définit l'adsorption

k_2 : définit la désorption et $b = k_1 / k_2$.

II.2.3.4. Dynamique d'adsorption

On entend par adsorption dynamique tout phénomène qui aura lieu dans un lit d'adsorbant traversé en continu par un courant d'adsorbât **[50]**. Ainsi, on pourra établir la courbe de perçage du lit d'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbât. La quantité de l'eau filtrée sur la résine XAD-8 n'est pas constante et se détériore avec la saturation progressive de la résine. Il est logique que la concentration en polluant est plus importante à l'entrée. On va donc observer une saturation progressive de la résine XAD-8 à l'entrée. Cette zone de saturation va se déplacer le long de la colonne, au fur et à mesure, de l'arrivée de l'eau à traiter. Lorsque la concentration en polluant à la sortie de la colonne est sensiblement identique à celle d'entrée, ceci indiquera que l'adsorbant est saturé.

Le front d'adsorption se déplace du haut en bas de la colonne de la résine (XAD-8). Il est défini comme étant la zone où les concentrations varient. C'est dans cette région que s'effectuent les phénomènes d'échanges entre le liquide et l'adsorbant.La forme et l'étendue du front d'adsorption dépendent de l'isotherme d'adsorption et de la cinétique du transfert de matière **[51]**. La fixation par l'adsorbant des composés à adsorber ne s'effectue pas instantanément mais en quatre étapes comme le montre la figure 10 :

- La figure (10-A) correspond à l'instant où le soluté pénètre dans la colonne. La première couche à l'entrée tend rapidement vers un équilibre avec la charge. La concentration à la sortie est nulle C=0.
- La figure (10-B) où les couches inférieurs du lit commencent à se saturer progressivement et C_{sortie} devient égale à une concentration minime.
- La figure (10-C) correspond au temps de rupture (t_r) où la zone d'adsorption atteint l'extrémité de la colonne.
- La figure (10-D) correspond au temps de saturation (t_s) au bout duquel la concentration de l'effluent est pratiquement égale à celle de la charge.

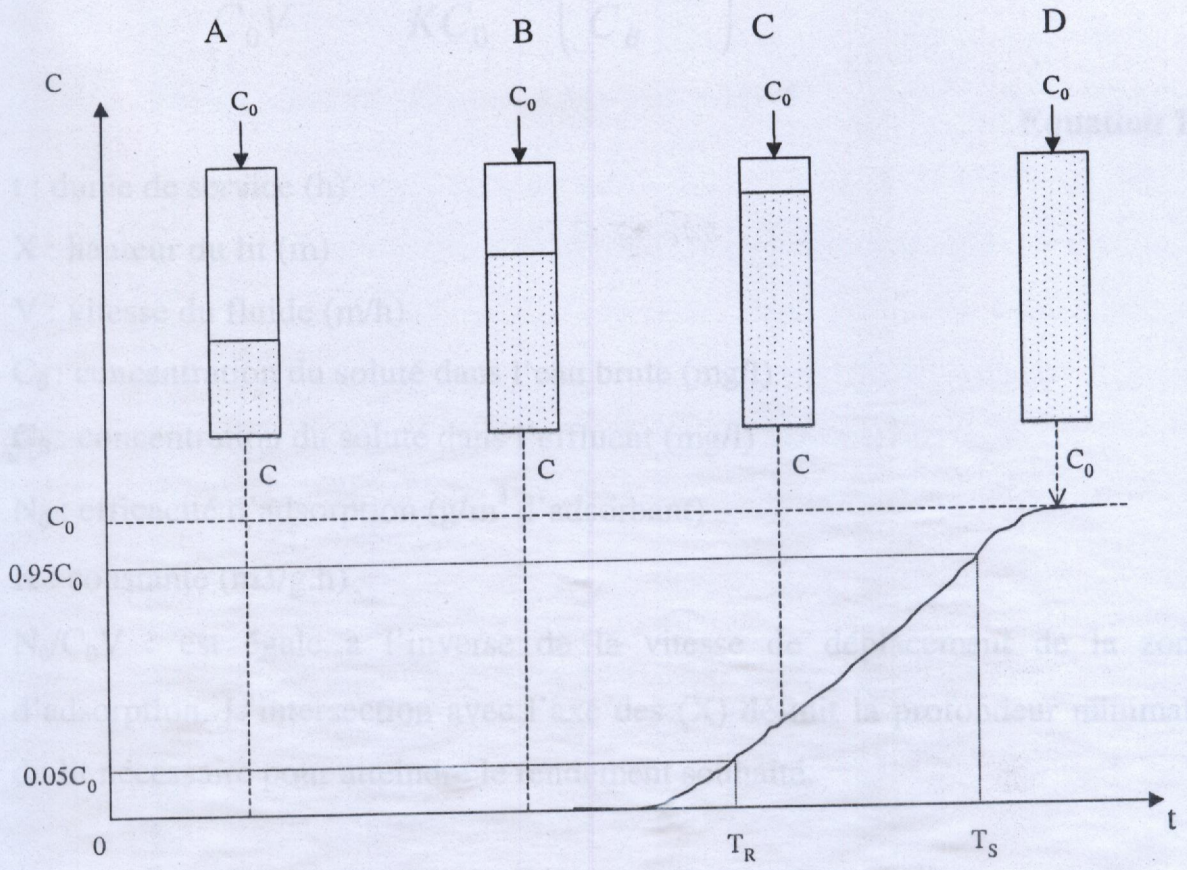


Figure 10 : Courbe de percée

II.2.3.4.1. Equation de Bohart-Adams

On définit la zone d'adsorption comme étant la région oú la concentration en soluté varie entre la concentration de l'eau brute et zéro. Cela veut dire que tous le soluté est retenu sans fuite possible. La profondeur de cette zone est donnée par la distance horizontale entre les deux droites (BDST) correspondantes comme le montre la figure 11. La zone d'adsorption augmente avec le temps ou bien avec la profondeur du lit.

Hutchins [52] a utilisé la relation de Bohart-Adams en faisant appel à la notion de durée d'utilisation d'une couche de lit filtrant (Bed Depth Service Time en abrégé BDST).

$$t = \frac{N_0}{C_0 V}.X - \frac{1}{KC_0} Ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right)$$

Equation 13

t : durée de service (h)

X : hauteur du lit (m)

V : vitesse du fluide (m/h)

C_0 : concentration du soluté dans l'eau brute (mg/l)

C_B : concentration du soluté dans l'effluent (mg/l)

N_0 : efficacité d'adsorption (g/m^3 d'adsorbant)

K : constante (m3/g.h)

N_0/C_0V : est égale à l'inverse de la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption. L'intersection avec l'axe des (X) définit la profondeur minimale du lit nécessaire pour atteindre le rendement souhaité.

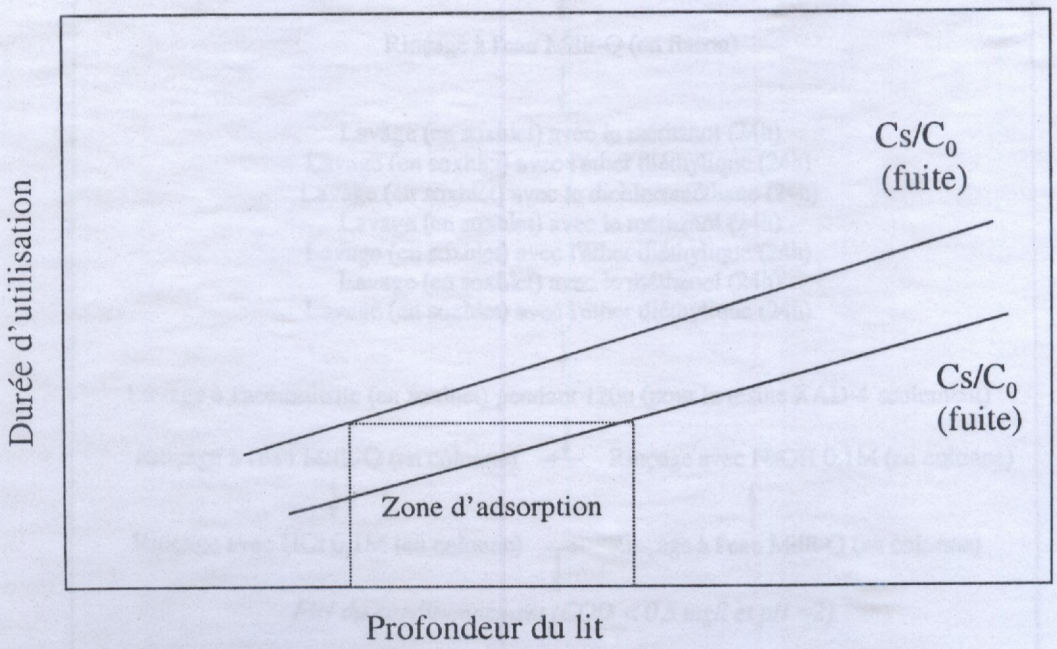


Figure 11 : Droites BDST pour une seule colonne d'adsorption

II.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.3.1. Phases préliminaires

II.3.1.1. Purification des résines XAD-8 et XAD-4

Les résines utilisées, lors de notre étude (XAD-8 et XAD-4), ont été purifiées avant utilisation afin d'éviter tout risque de contamination d'extraits. Cette opération a pour objectif d'éliminer les fines particules résiduelles, les monomères de constitution aromatique (styrène, divinylbenzène, ...) et les agents conservateurs nécessaires au stockage des résines. Les différentes étapes du conditionnement des résines choisies sont présentées sur la figure 12.

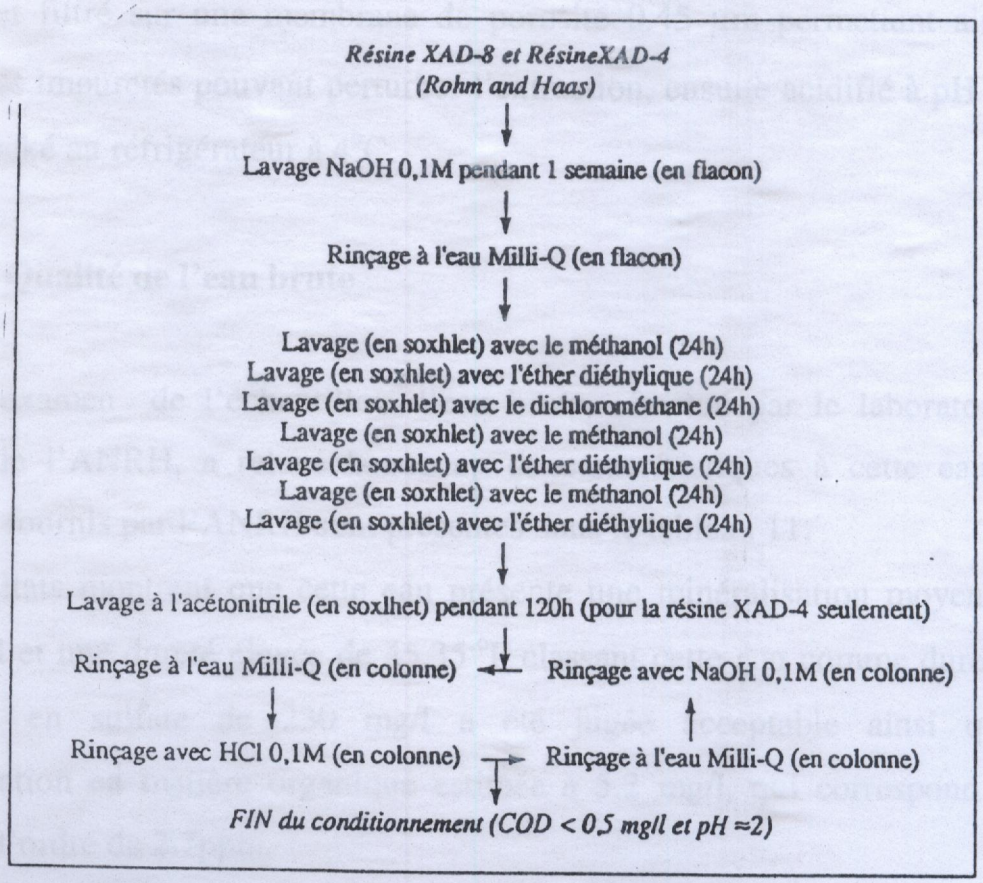


Figure 12 : Conditionnement des résines

Comparativement à la procédure nécessaire au conditionnement de la résine XAD-8, notons que la résine XAD-4 a nécessité un traitement supplémentaire en soxhlet avec l'acétonitrile. Cette difficulté de conditionnement est probablement liée à la structure de la résine. La phase finale, qui consiste en un rinçage successif des résines par des solutions d'acide et de base, est répétée jusqu'à l'obtention d'une teneur en COD inférieure à 0.5 mg/l équivalente à une densité optique : DO<0.0751 à pH = 2.

II.3.1.2. Préfiltration des eaux brutes

Le prélèvement de 400 litres d'eau a été effectué au mois de Septembre 1997 , et filtré sur une membrane de porosité 0.45 µm permettant ainsi de retenir les impuretés pouvant perturber l'extraction, ensuite acidifié à pH = 2 et enfin stocké au réfrigérateur à 4°C.

II.3.1.3. Qualité de l'eau brute

L'examen de l'échantillon d'eau brute, effectué par le laboratoire de chimie de l'ANRH, a relevé beaucoup de caractéristiques à cette eau. Les résultats fournis par l'ANRH sont présentes dans le tableau 11.

Les résultats montrent que cette eau présente une minéralisation moyenne de 756 mg/l et une dureté élevée de 45.35 °F classant cette eau comme dure. Une présence en sulfate de 230 mg/l a été jugée acceptable ainsi qu'une concentration en matière organique estimée à 5.2 mg/l, qui correspond à un COT de l'ordre de 2.7ppm.

Ions Présents	Concentration (mg/l)
Ca^{2+}	83 = 20.75 °F
Mg^{2+}	60 = 24.60 °F
TH (°F)	45.35
Na^{+}	103
K^{+}	0
Cl^{-}	178
SO_4^{2-}	230
HCO_3^{-}	207
NO_3^{-}	8
SiO_2	-
M.O. (en milieu acide)	5.2
Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	1200
COT	0.0027
Minéralisation	756
PH	7.8

Tableau 11 : Caractéristiques de l'eau brute du barrage de Keddara

II.3.2. Etude cinétique et dynamique de l'adsorption sur résine XAD-8

II.3.2.1. Adsorption en discontinue

*** Mode opératoire**

Toutes les manipulations ont été effectués à température ambiante pour les eaux de barrage de Keddara et les solutions d'acide humique synthétique (AGROS) à pH égal à 2. L'objectif de cette étude est de déterminer la relation existante entre la quantité en matières organiques restantes dans l'eau et celle adsorbée sur la résine XAD-8 quand l'équilibre est atteint, entre autres de déterminer la capacité réelle de la résine à adsorber la matière organique naturelle.

Dans une série de 11 flacons de 250ml muni de bouchon rodé. On introduit dans chacun un volume de 200ml d'eau à traiter et une masse connue de résine XAD-8 (m_r), variant entre 0.04 et 1.2g. Ces flacons sont soumis à l'agitation à l'aide d'un secoueur pendant quinze (15) jours environ afin d'atteindre l'équilibre. Les prélevements effectués, à la fin de l'opération, sont analysés par un spéctrophotométre UV à 254nm.

A l'aide de la courbe d'étalonnage déjà établie (Annexe 1), on pourra passer de l'absorbance à la concentration en substances humiques. Par suite, on aura à calculer la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) :

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot (V/m_r) \quad \textbf{Equation 14}$$

D'où le pourcentage de réduction sera : $\%R = [(C_o - C_e)/C_o] \cdot 100$ **Equation 15**

avec :

C_0 : Concentration initiale dans la phase liquide (mg/l)

C_e : concentration à l'équilibre dans la phase liquide (mg/l)

Q_e : concentration du soluté dans l'addsorbant à l'équilibre (mg/g)

M_r : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de la solution ajoutée (ml)

Les résultats d'adsorption de l'acide humique synthétique et de l'eau brute à pH=2 sont regroupés respectivement dansd les tableaux 12 et 13. De plus, les isothermes d'adsorption, obtenus à partir de la relation $Q_e = f(C_e)$, sont illustrés par les figures 13 et 14.

Masse de résine (g)	0.06	0.08	0.1	0.2	0.3	0.6	1	1.2
C_e (mg/l)	3.95	3.74	3.53	3.35	3.25	3.04	2.95	2.95
Q_e (mg/g)	3.50	3.16	2.95	1.65	1.17	0.65	0.41	0.34
R (%)	21	25.3	29.5	33	35	39.2	41	41.1

Tableau 12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'acide humique synthétique à pH=2 sur résine XAD-8 (C_0=5mg/l)

Masse de résine (g)	0.08	0.1	0.2	0.3	0.6	1	1.2
C_e (mg/l)	3.52	3.46	2.65	2.46	2.16	2.12	2.10
Q_e (mg/g)	2.45	2.11	1.85	1.36	0.78	0.47	0.40
R (%)	21.75	23.11	41.22	45.29	51.9	52.8	53.2

Tableau 13 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'eau brute de Keddara à pH=2 sur résine XAD-8 (C_0=4.5mg/l, COT = 2.5ppm)

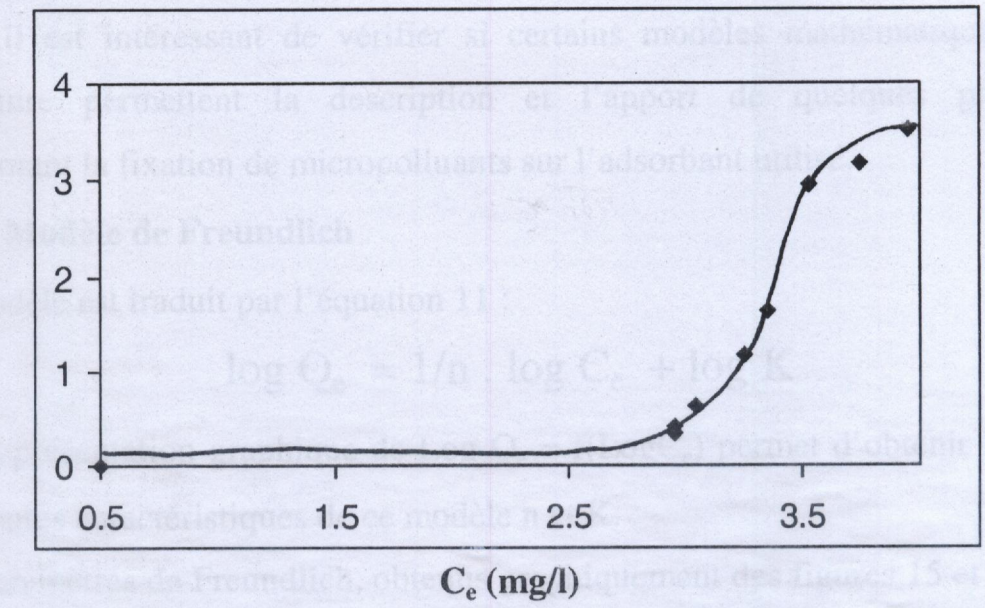


Figure 13 : Isotherme d'adsorption de l'acide humique synthétique

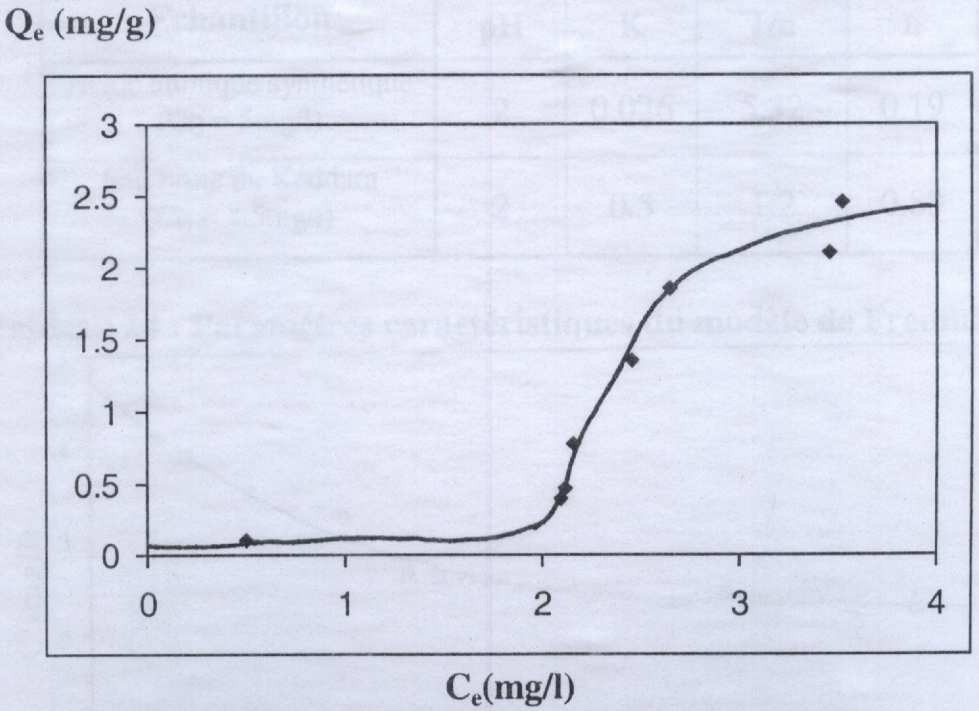


Figure 14 : Isotherme d'adsorption de l'eau brute de Keddara

*** Modélisation des résultats**

Il est intéressant de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature permettent la description et l'apport de quelques précisions concernant la fixation de micropolluants sur l'adsorbant utilisé.

- **Modèle de Freundlich**

Ce modèle est traduit par l'équation 11 :

$$\log Q_e = 1/n \,.\, \log C_e + \log K$$

Une représentation graphique de Log Q_e = f(LogC_e) permet d'obtenir les deux constantes caractéristiques de ce modèle n et K.

Les paramètres de Freundlich, obtenus graphiquement des figures 15 et 16, sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 14) :

Echantillon	pH	K	1/n	n
Acide humique synthétique (C_0 = 5mg/l)	2	0.026	5.32	0.19
Eau brute du Keddara (C_0 = 4.5mg/l)	2	0.5	1.2	0.83

Tableau 14 : Paramétres caractéristiques du modèle de Freundlich

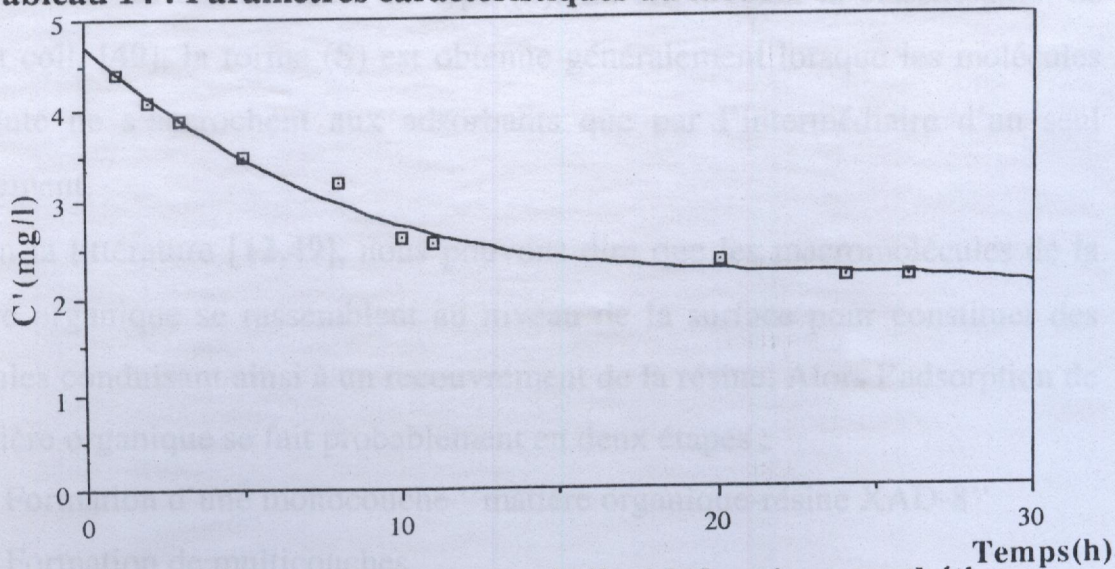


Figure 15 : Isotherme d'adsorption de l'acide humique synthétique selon le modèle de Freundlich

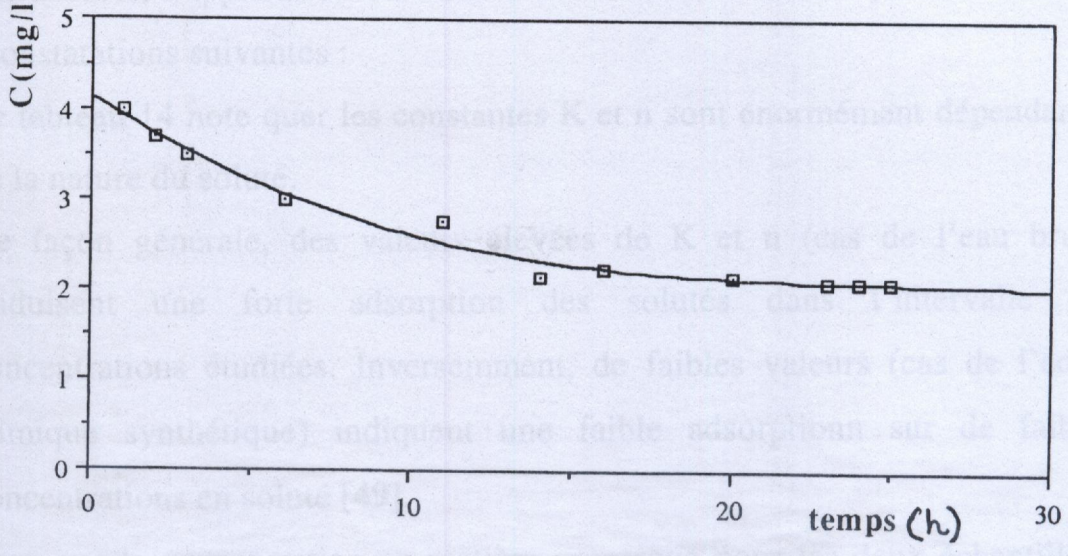


Figure 16 : Isotherme d'adsorption de l'eau brute du barrage de Keddara selon le modèle de Freundlich

*** Discussions des résultats**

L'évolution de la quantité adsorbée des acides humiques et de la matière organiques des eaux brutes en fonction de la concentration à l'équilibre de ses composés nous ont permis d'établir les remarques suivantes :

- Les isothermes obtenus sont de type (S). En effet, selon la classification de Gils et coll. **[49]**, la forme (S) est obtenue généralement lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent aux adsorbants que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Selon la littérature **[12,49]**, nous pouvons dire que les macromolécules de la matière organique se rassemblent au niveau de la surface pour constituer des pellicules conduisant ainsi à un recouvrement de la résine. Alors l'adsorption de la matière organique se fait probablement en deux étapes :

1- Formation d'une monocouche ''matière organique-résine XAD-8''

2- Formation de multicouches

Par ailleurs, l'application du modèle de Freundlich nous a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- Le tableau 14 note quer les constantes K et n sont énormément dépendantes de la nature du soluté.
- De façon générale, des valeurs élevées de K et n (cas de l'eau brute) traduisent une forte adsorption des solutés dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversemment, de faibles valeurs (cas de l'acide humique synthétique) indiquent une faible adsorptionn sur de faibles concentrations en soluté **[49]**.
- Bien que la concentration en matière organique pour les deux échantillons sont comparables, l'efficacité d'adsorption dans les eaux naturelles (milieu aquatique) est meilleure que celle de l'acide humique synthétique (milieu terrestre). D'aprés De Laat **[12],** ceci est du à l'origine et à la nature de la matière organique de chaque échantillon. Ce qui nous laisse dire que la résine XAD-8 peut mieux extraire une matière organique d'origine aquatique que celle d'origine terrestre.
- Du fait que l'acide humique synthétique ne renferme que l'entité humique (masse moléculaire plus élevée donc une structure plus dense), la résine présente une capacité d'adsorption limitée puisqu'elle se sature dans les premières heures d'adsorption. Par contre, pour la matière organique naturelle dissoute renfermant un mélange de plusieurs fractions de masse moléculaires inférieures ou égales à celle de l'acide humique, l'efficacité de la résine est meilleure. Donc cette résine a une plus grande tendance à adsober la matière organique de faible masse moléculaire avec un temps de contact plus long. Ceci paraît logique en raison qu'un adsorbat dense sature rapidement n'importe qu'elle adsorbant.

II.3.2.2. Cinétique d'adsorption

Dans une série de 11 flacons de 250ml scellés, on introduit une quantité m_r de résine de XAD-8 avec 200ml d'eau brute de Keddara acidifiée à pH=2 à une concentration de 4.5mg/l de matière organique. Les mélanges sont soumis à l'agitation à l'aide d'un secoueur. Les prélèvements sont effectués à des temps, puis analysés par spectrophotométrie UV à 254nm aprés une simple décantation.

*** Calcul de la masse de résine équivalente à la matière organique présente**

En utilisant l'équation de Freundlich, on peut déterminer la masse m_r nécessaire à la cinétique d'adsorption :

Sachant que : $Q_e = (C_o - C_e) . (V/m_r)$

Et d'aprés Freundlich : $Q_e = K. C_e^{1/n}$

Donc on aura : $m_r = V.(C_o - C_e) / (K.C_e^{1/n})$. **Equation 16**

Les données de l'eau brute de Keddara sont :

C_0= 4.5mg/l ; C_e= 2.25mg/l (50% de la concentration initiale)

K=0.5 et 1/n=1.2.

Donc m_r sera : $m_r \sim$ 0.4g de résine XAD-8

*** Présentation et interprétation des résultats**

Les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption sont regroupés dans le tableau 15. La variation de la concentration des eaux brutes en fonction du temps est représentée sur la figure 17.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (h)	1	2	3	5	8	10	11	20	22	24	26
C_2 (mg/l)	4.4	4.1	3.9	3.5	3.2	2.6	2.55	2.35	2.25	2.20	2.20
R (%)	2.2	8.8	13.3	22.2	28.8	42.2	43.3	47.7	49.9	51.1	51.1

Tableau 15 : Résultats de la cinétique d'adsorption de la matière organique naturelle de Keddara sur résine XAD-8

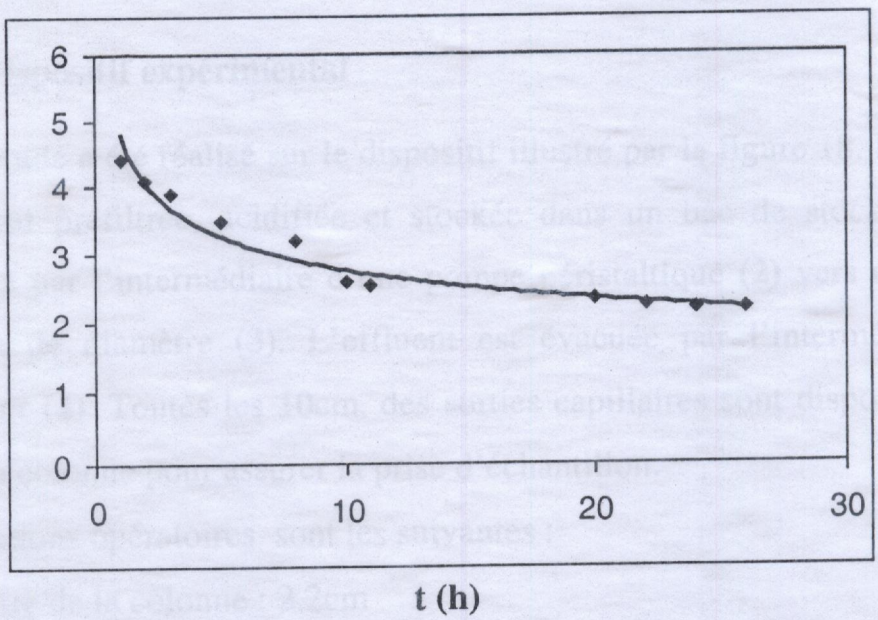


Figure 17 : Cinétique d'adsorption pour l'eau brute de Keddara

On remarque une nette chute de la concentration au début du cycle traduisant une forte capacité d'adsorption initiale qui s'affaiblie au fur et à mesure que la résine se charge de polluants jusqu'à atteindre un palier indiquant l'équilibre d'adsorption et la saturation de la résine.

Le pourcentage de réduction maximum est de 51.1%, légèrement en accord avec la littérature qui prévoit une rétention maximale de 60% de la matière organique sur XAD-8 [33].

II.3.3. Adsorption en continue

Dans le but de déterminer les meilleurs conditions de fonctionnement de l'adsorption sur colonne, les paramètres que nous allons faire varier sont :

- La hauteur du lit de la résine (XAD-8)
- Suivre l'adsorption dans le temps

Cette étude nous permetera de bien évaluer les capacités adsorbantes de la résine XAD-8 et l'effet de la hauteur et du temps sur l'adsorption de la matière organique. Les résultats obtenus permetteront d'optimiser l'adsorption.

*** Dispositif expérimental**

L'étude a été réalisé sur le dispositif illustré par la figure 18. L'eau brute, initialement préfiltrée, acidifiée et stockée dans un bac de stockage **(1)** est acheminée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique **(2)** vers une colonne de 2.2cm de diamètre **(3)**. L'effluent est évacuée par l'intermédiaire d'un déveressoir **(4)**. Toutes les 10cm, des sorties capillaires sont disposées tout au long de la colonne pour assurer la prise d'échantillon.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- diamètre de la colonne : 2.2cm
- hauteur de la résine XAD-8 : H = 50cm (205ml de résine)
- vitesse de passage fixée à 2.5m/h
- débit d'alimentation = 15.8ml/min
- C_0 = 4.5mg/l (Concentration en MO pour l'eau brute de Keddara).

Les résultats expérimentaux, regroupés dans l'annexe 2, sont illustrés par la figure 19.

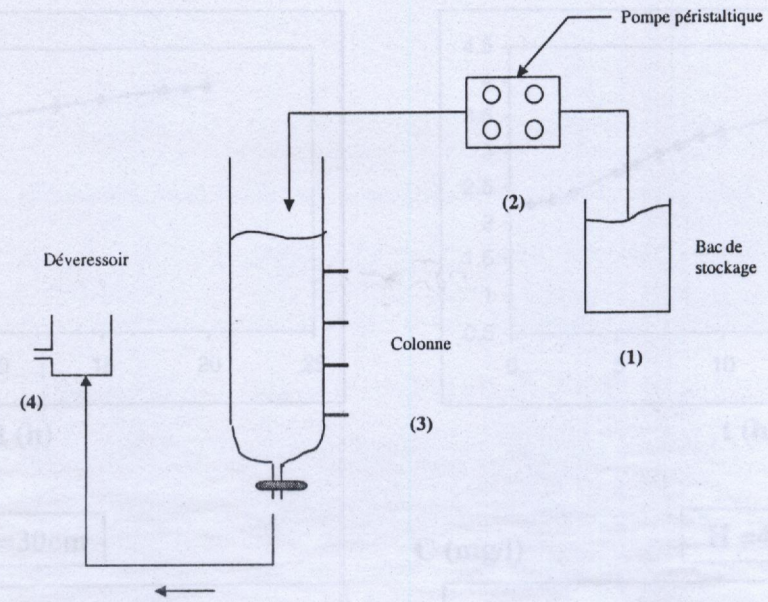


Figure 18 : Dispositif expérimental

Les résultats exprimants les pourcentages de réduction pour chaque hauteur du lit sont représentés par la figure 20.

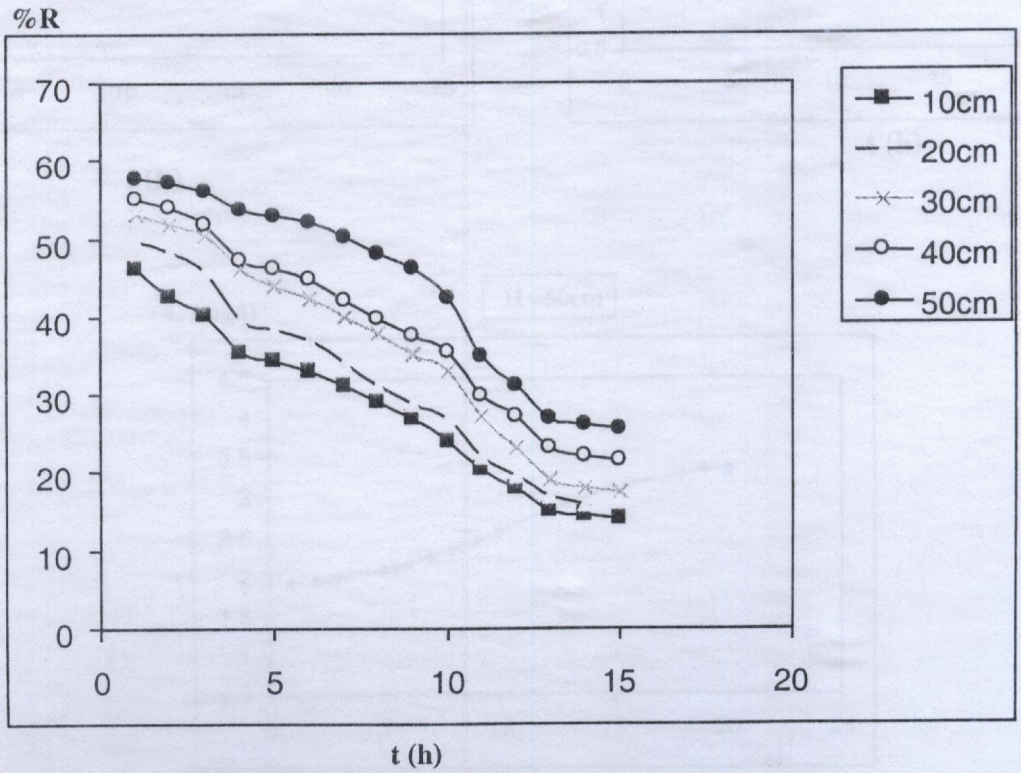


Figure 20 : Pourcentages de réduction pour la dynamique d'adsorption pour chaque hauteur de lit

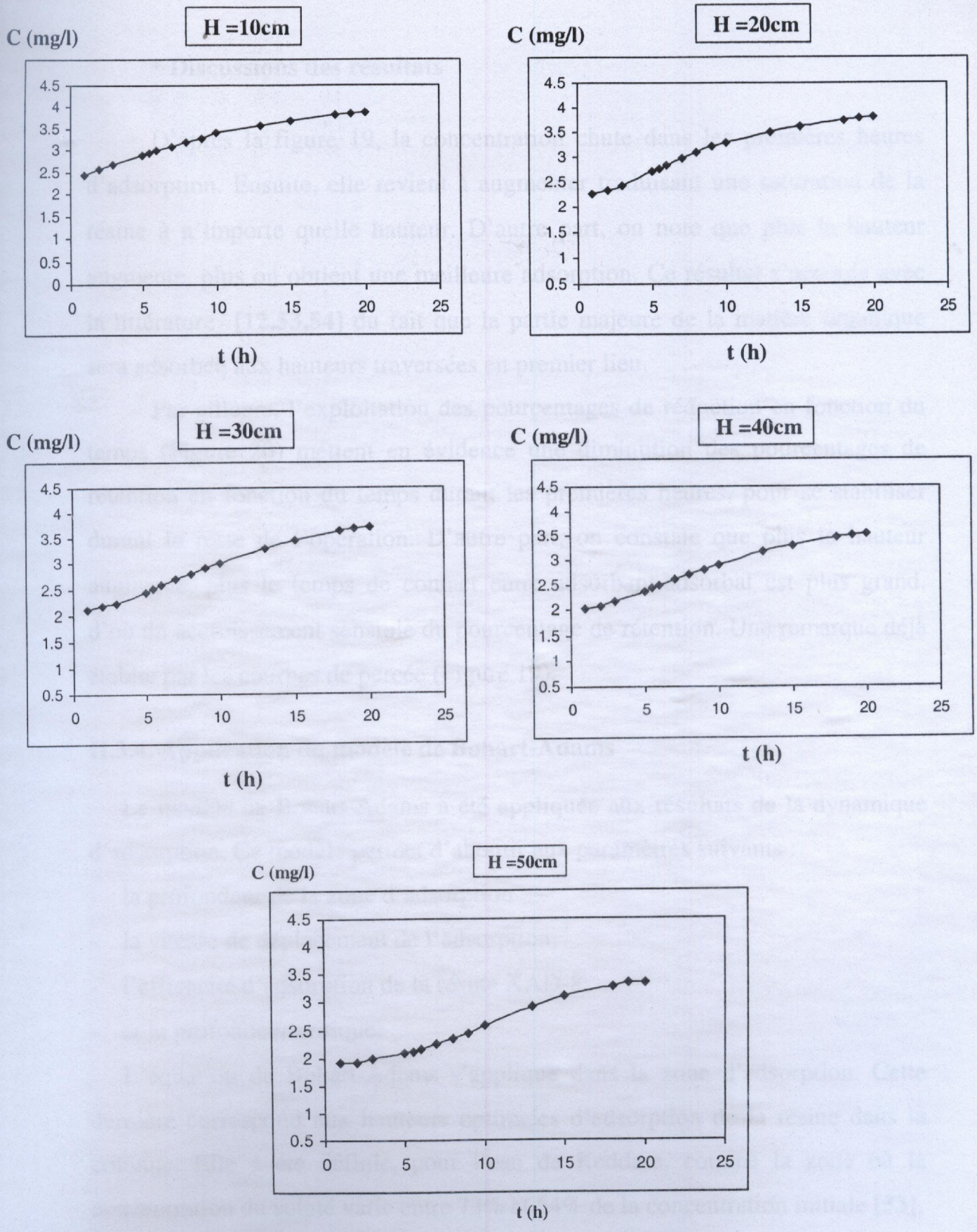


Figure 19 : Dynamique d'adsorption pour chaque hauteur du lit

*** Discussions des résultats**

D'aprés la figure 19, la concentration chute dans les premières heures d'adsorption. Ensuite, elle revient à augmenter traduisant une saturation de la résine à n'importe quelle hauteur. D'autre part, on note que plus la hauteur augmente, plus on obtient une meilleure adsorption. Ce résultat s'accorde avec la littérature **[12,53,54]** du fait que la partie majeure de la matière organique sera adsorbée aux hauteurs traversées en premier lieu.

Par ailleurs, l'exploitation des pourcentages de réduction en fonction du temps (Figure 20) mettent en évidence une diminution des pourcentages de rétention en fonction du temps durant les premières heures, pour se stabiliser durant le reste de l'opération. D'autre part, on constate que plus la hauteur augmente, plus le temps de contact entre adsorbant-adsorbat est plus grand, d'où un accroissement sensible du pourcentage de rétention. Une remarque déjà établie par les courbes de percée (Figure 19).

II.3.4. Application du modèle de Bohart-Adams

Le modèle de Bohart-Adams a été appliquée aux résultats de la dynamique d'adsorption. Ce modèle permet d'aboutir aux paramètres suivants :

- la profondeur de la zone d'adsorption
- la vitesse de déplacement de l'adsorption,
- l'efficacité d'adsorption de la résine XAD-8,
- et la profondeur critique.

L'équation de Bohart-Adams s'applique dans la zone d'adsorption. Cette dernière correspond aux hauteurs optimales d'adsorption de la résine dans la colonne. Elle a été définie, pour l'eau de Keddara, comme la zone où la concentration du soluté varie entre 73% et 54% de la concentration initiale **[53]**. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 16):

H (cm)	Durée de service (h)	
	$C_s/C_0 = 73\%$	$C_s/C_0 = 54\%$
10	9	1
20	10	3
30	13	5
40	15	5.5
50	18	9

Tableau 16 : Durée de service en fonction de la hauteur du lit

* Calcul de la profondeur de la zone d'adsorption **(H)**

On applique l'équation de Bohart-Adams (Equation 13) :

$$t = \frac{N_0}{C_0 V}.X - \frac{1}{KC_0} Ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right)$$

Aprés avoir tracer les deux droites (BDST) donnant t=f(H) qui sont représentés sur la figure 21, nous avons déterminé la profondeur de la zone d'adsorption (H) qui est donné par la distance horizontale entre les deux droites BDST.

$$\boxed{H = 40 \text{ cm}}$$

* Détermination de la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption **(V)**

L'inverse de la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption est donnée par la pente. $V = 1/\alpha$

$$\boxed{V = 0.05 \text{ m/h}}$$

* Détermination de la profondeur critique (X_c)

La profondeur critique ou profondeur minimale du lit est la hauteur nécessaire pour atteindre au temps (t=0), le degré de qualité souhaitée.

X_C est donnée par l'intersection de la courbe avec l'axe des origines au temps t =0.

$$X_c = 5 \text{ cm}$$

* Calcul de l'efficacité d'adsorption (N_0)

Elle sera déterminé à partir de la pente (α) :

$\alpha = N_0/(C_0.V) \rightarrow N_0 = C_0.V.\alpha$

$$N_0 = 225 \text{ mg/l}$$

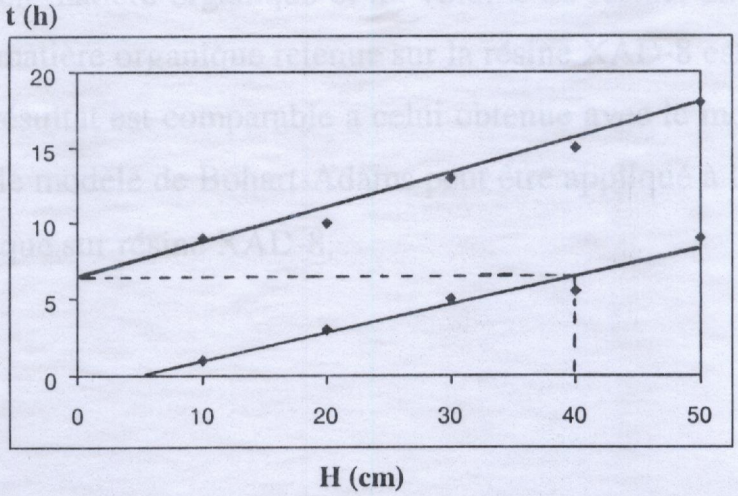


Figure 21 : Représentation de la durée de service en fonction de la hauteur du lit de résine XAD-8 (Eau brute de Keddara)

* Détermination de la profondeur critique (X_c)

La profondeur critique ou profondeur minimale du lit est la hauteur nécessaire pour atteindre au temps (t=0), le degré de qualité souhaitée.

X_C est donnée par l'intersection de la courbe avec l'axe des origines au temps t =0.

$$X_c = 5 \text{ cm}$$

* Calcul de l'efficacité d'adsorption (N_0)

Elle sera déterminé à partir de la pente (α) :

$\alpha = N_0/(C_0.V) \rightarrow N_0 = C_0.V.\alpha$

$$N_0 = 225 \text{ mg/l}$$

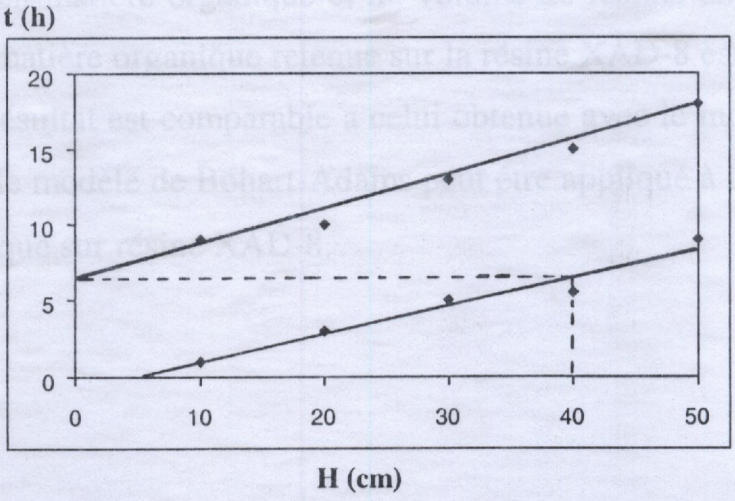


Figure 21 : Représentation de la durée de service en fonction de la hauteur du lit de résine XAD-8 (Eau brute de Keddara)

*** Interprétation des résultat**

Les résultats présentés précédemment montrent que la valeur de la hauteur d'adsorption est inférieure à la hauteur du lit qui est de 50cm, ce qui est en accord parfait avec la littérature qui prédit que la hauteur de la zone d'adsorption ne doit en aucun cas être supérieure à la hauteur du lit **[55]**.

D'autre part, le temps de service pour l'eau de Keddara de 20h nous a permis d'obtenir une hauteur h=40cm.

D'une manière générale l'efficacité d'adsorption (N_0) dépend de la concentration du soluté **[12]**. La valeur obtenue pour l'eau de Keddara est de 225mg de MO retenue par litre de résine pour une concentration initiale de 4.5mg/l.

Par un simple calcul, tenant compte du débit, de la durée du cycle, de la concentration en matière organique et du volume de résine, on a trouvé que la quantité de la matière organique retenue sur la résine XAD-8 est de 241.33 mg/l de résine. Ce résultat est comparable a celui obtenue avec le modèle de Bohart-Adams. Donc le modèle de Bohart-Adams peut être appliqué à la rétention de la matière organique sur résine XAD-8.

II.4. EXTRACTION DES PRINCIPALES FRACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE

II.4.1. Généralités

Cette partie sera consacrée à l'extraction de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux du barrage de Keddara par la méthode de Malcolm et Thurman (1981) **[11]**. Cette dernière nous permettra de suivre la cinétique de l'extraction et de calculer les capacités réelles d'adsorption des deux résines XAD-8 et XAD-4. L'extraction par cette méthode nous permettera aussi d'effectuer un fractionnement de la matière organique (acides humiques, acides fulviques et acides hydrophiles).

L'issue de cette partie est un bilan général regroupant les différents extraits obtenus. Ce bilan nous permettera d'avoir un point de vue général sur la composition de la matière organique extraite.

II.4.2. Protocole d'extraction

La méthode d'extraction développée dans cette étude, a consisté en une filtration successive sur deux colonnes de résines XAD-8 et XAD-4 placées en série. D'eau préfiltrée sur membrane de porosité de 0.45 µm. Les conditions d'adsorption à pH acide et d'élution à pH basique sont, pour ces deux résines, sensiblement identiques à celles proposées par Malcolm (1989) **[7]** et B.Martin (1995) **[4]**.

II.4.2.1. Dispositif expérimental

Deux colonnes en verre ont été spécialement conçues pour cette étude. L'eau prétraitée alimente, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique, la colonne de diamètre ϕ = 5 cm et d'une hauteur de 1 mètre. La première colonne est remplie avec un litre de résine XAD-8. Le filtrat obtenu à la sortie de la

colonne XAD-8 est stocké dans un bac pour alimenter de la même façon une deuxième colonne de même dimension contenant un litre de résine XAD-4. Notons que le filtrat sortant de la colonne XAD-4 (hydrophiles non retenus) n'est pas récupéré (figure 22).

L'opération d'élution (regénération) se fait avec de la soude (NaOH 0.1N) qui alimente la colonne à contre courant . L'éluat sodique sortant de XAD-8 correspond aux substances humiques alors que celui sortant de XAD-4 correspond aux acides hydrophiles.

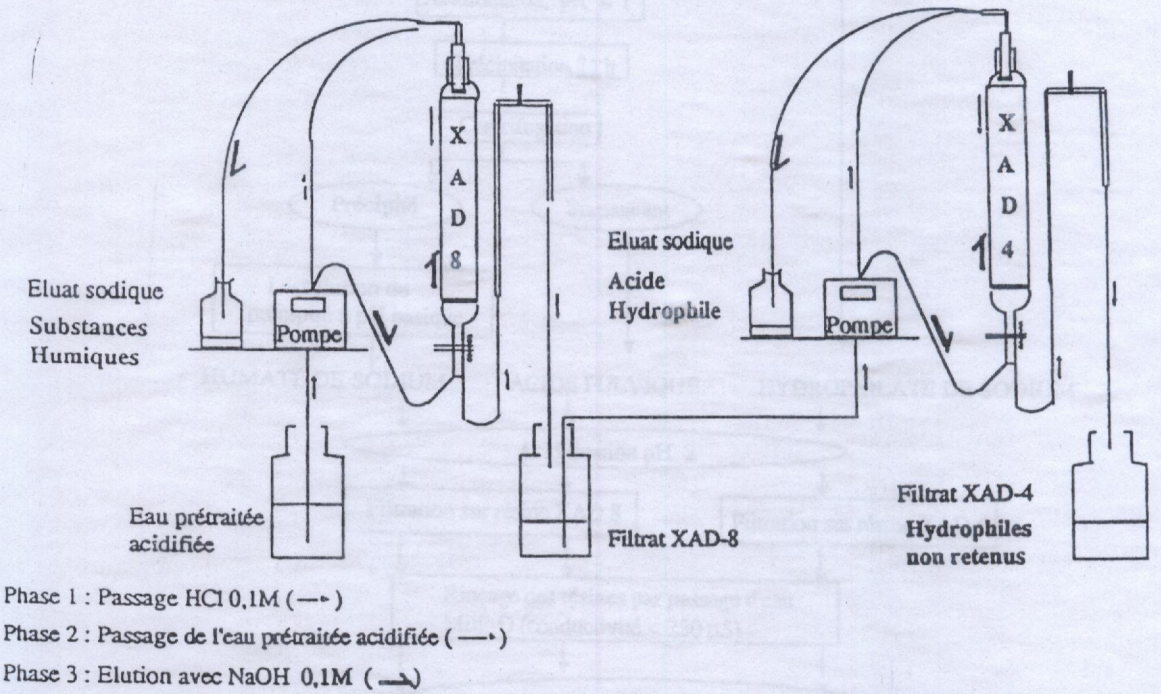


Figure 22 : Le montage

II.4.2.2. Les différentes phases du protocole

La procédure d'extraction comprend deux phases principales, une phase d'adsorption-désorption et une seconde de purification. La chronologie des différentes étapes est présentée sur la figure 23.

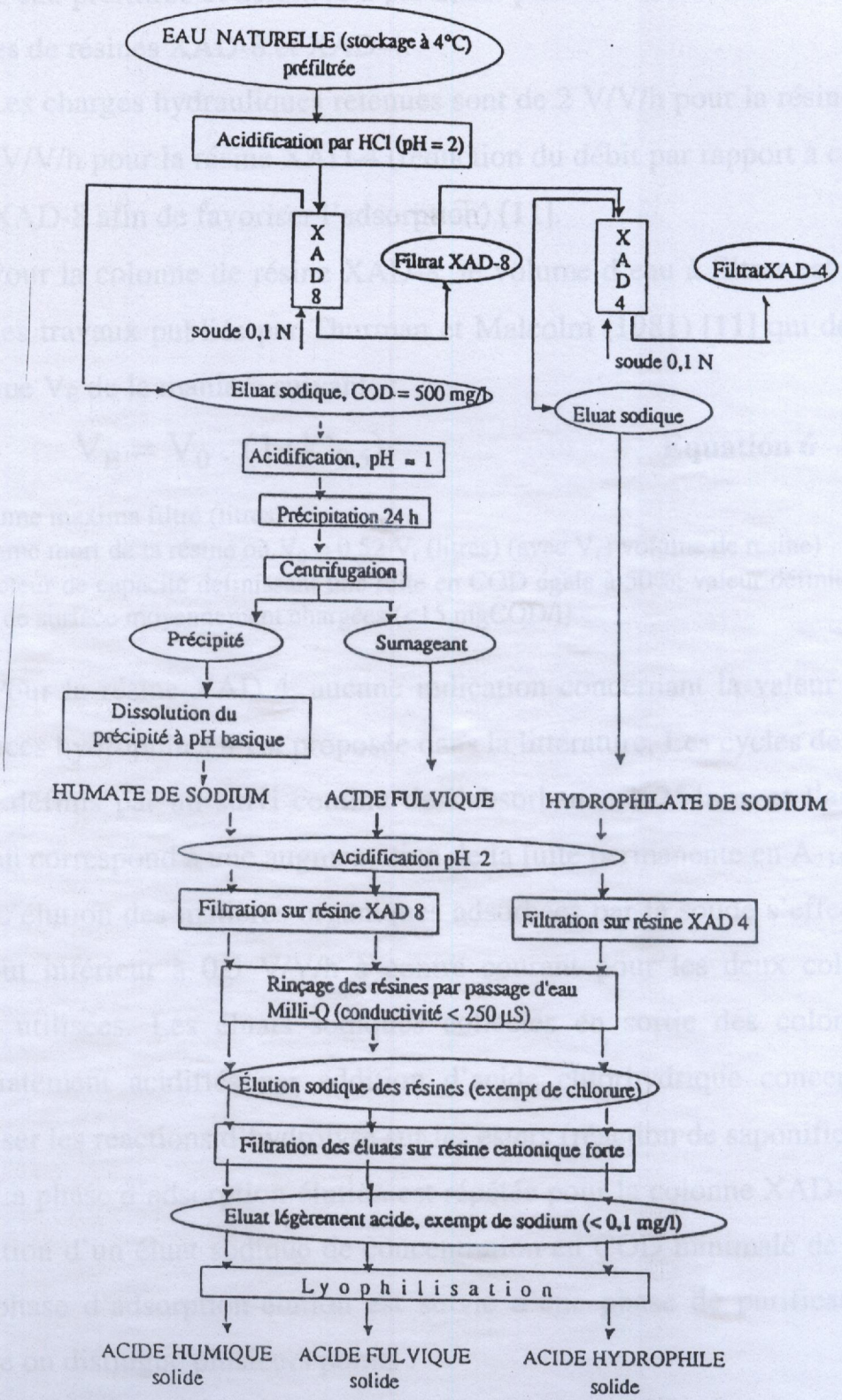


Figure 23 : Les différentes étapes de purification

L'eau préfiltrée et acidifiée à pH 2, est percolée successivement sur deux colonnes de résines XAD-8 et XAD-4.

Les charges hydrauliques retenues sont de 2 V/V/h pour la résine XAD-8 et de 1 V/V/h pour la résine XAD-4 (réduction du débit par rapport à celui de la résine XAD-8 afin de favoriser l'adsorption) **[11]**.

Pour la colonne de résine XAD-8, le volume d'eau à filtrer est calculé à partir des travaux publiés par Thurman et Malcolm (1981) **[11]** qui définissent le volume V_E de la manière suivante :

$$V_E = V_0 \cdot (1+k'_{0.5}) \qquad \textbf{Equation 6}$$

V_E : volume maxima filtré (litres)
V_0 : volume mort de la résine où $V_0 = 0.52\ V_r$ (litres) (avec V_r : volume de résine)
$k`_{0.5}$: facteur de capacité définissant une fuite en COD égale à 50%; valeur définie à 50 pour les eaux de surface moyennement chargées (<15 mgCOD/l)

Pour la résine XAD-4, aucune indication concernant la valeur du k`des substances hydrophiles n'est proposée dans la littérature. Les cycles de filtration ont été définis par un suivi continu de l'absorbance à 254nm, et l'arrêt de la filtration correspond à une augmentation de la fuite permanente en A_{254nm}.

L'élution des matières organiques adsorbées par la soude s'effectue avec un début inférieur à 0.5 V/V/h à contre courant pour les deux colonnes de résines utilisées. Les éluats sodiques collectés en sortie des colonnes sont immédiatement acidifiés par addition d'acide chlorhydrique concentré pour minimiser les réactions d'hydrolyse sur les esters (réaction de saponification).

La phase d'adsorption-élution est répétée pour la colonne XAD-8 jusqu'à l'obtention d'un éluat sodique de concentration en COD minimale de 500mg/l. Cette phase d'adsorption-élution est suivie d'une phase de purification pour laquelle on distingue plusieurs points :

- séparation des acides humique et fulvique par précipitation des premiers à pH acide (pH~1) à une teneur en COD de l'ordre de 500mg/l ;

- élimination des chlorures ajoutés à l'eau lors de l'acidification par l'acide chlorhydrique par adsorption sur résine XAD-8 (substances humiques) ou XAD-4 (acides hydrophiles), puis rinçage à l'eau Milli-Q (suivi de la fuite en chlorure) et enfin désorption par la soude 0.1N ;
- filtration des éluats sodiques purifiés sur résine cationique forte (échange des ions sodium par des protons). Deux filtrations consécutives sont nécessaires pour obtenir un résiduel en ion sodium inférieur à 0.1 mg/l ;
- lyophilisation des différentes fractions.

II.4.3. Intérêt de l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4

II.4.3.1. Cycles d'adsorption sur les deux résines

Pour la résine XAD-8, le volume maximal acceptable pour l'extraction de la matière organique est donné par la relation de Malcolm et Mac Carthy (1992) [33] (Equation 6) :

$$V_E = V_0 \cdot (1+k'_{0.5}) = 0.52\ V_r \cdot (1+k'_{0.5})$$

Un simple calcul permet de montrer que pour un litre de volume d'eau filtré est de 26.5 litres. Pour confirmer ce résultat, le suivi de l'évolution de l'absorbance UV à 254nm en fonction du volume d'eau filtré par volume de résine (Figure 24) montre une stabilité de l'absorbance autour de 0.05 à 0.06 durant les premières heures et une augmentation de l'absorbance à partir de 28 litres correspondant à la saturation de la résine. Cette valeur est en bon accord avec la littérature [4,33].

Quatorze cycles d'adsorption-désorption sur résine XAD-8 ont été nécessaire pour les 400 litres d'eau du barrage de Keddara.

Par ailleurs, La courbe illustrant l'évolution du pourcentage de réduction de l'absorbance A_{254nm} en fonction du volume filtré montre un palier dans les 30 premières litres, correspondant à un pourcentage de réduction moyen de 48.5%,

en accord avec ceux trouvés par plusieurs auteurs en pourcentage de réduction en A_{254nm} et en COD **[4,11,26]** (figure 26).

Pour la résine XAD-4, aucune indication concernant la valeur de k`correspondant aux acides hydrophiles n'a été proposée dans la littérature. Les cycles d'extraction ont été définis par le suivi continu de la fuite en absorbance UV. La figure 25 donne l'évolution de l'absorbance en fonction du volume filtré par volume de résine XAD-4. Elle montre une évolution progressive de l'absorbance pendant les cinq premières heures (phénomène de dilution) pour atteindre un palier à des valeurs comprises entre 0.03 et 0.04. Apartir d'un volume de 36 litres, la valeur de l'absorbance augmente rapidement traduisant un état de saturation de la résine , justifiant ainsi l'arrêt de la filtration.

D'autre part, l'évolution du pourcentage de réduction de l'absorbance en fonction du volume filtré montre, pour la résine XAD-4, un pallier dans les premières trentaines de litres adsorbées correspondant à un pourcentage de réduction moyen de l'ordre de 20,32% (Figure 26).

En tenant compte des erreurs analytiques, on peut considérer que la résine XAD-8 permet, dans les conditions expérimentales définies, la rétention d'environ 50% de la matière organique de l'eau brute en terme d'absorbance. L'élution du la matière organique adsorbée étant pratiquement totale.

En ce qui concerne la résine XAD-4, elle permet l'adsorption de la fraction complémentaire du COD de l'ordre de 21%. Néanmoins, le rendement de désorption par la soude de cette résine n'atteint que 70%. Ce résultat pourra être expliqué par l'adsorption irréversible de molécules organiques sur les sites de la résine XAD-4.

Globalement, l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 nous a permis d'améliorer le rendement global d'extraction à une valeur qui atteigne 72% en terme d'absorbance UV.

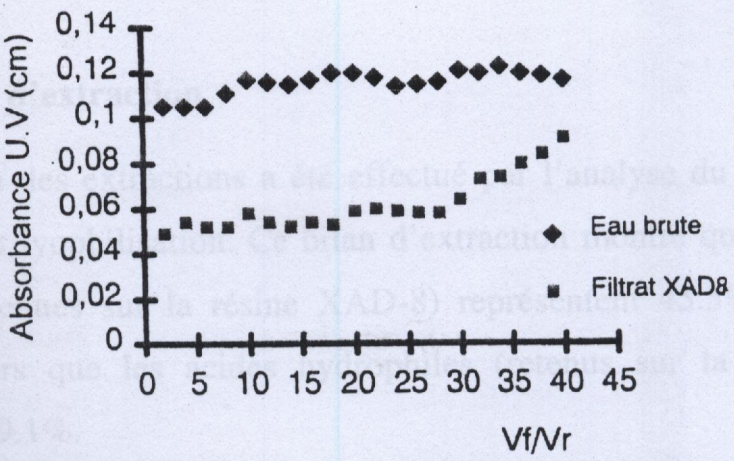


Figure 24 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du volume filtré (XAD-8)

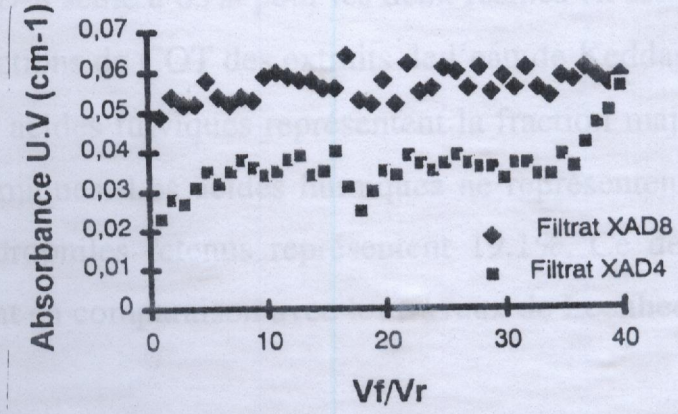


Figure 25 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du volume filtré (XAD-4)

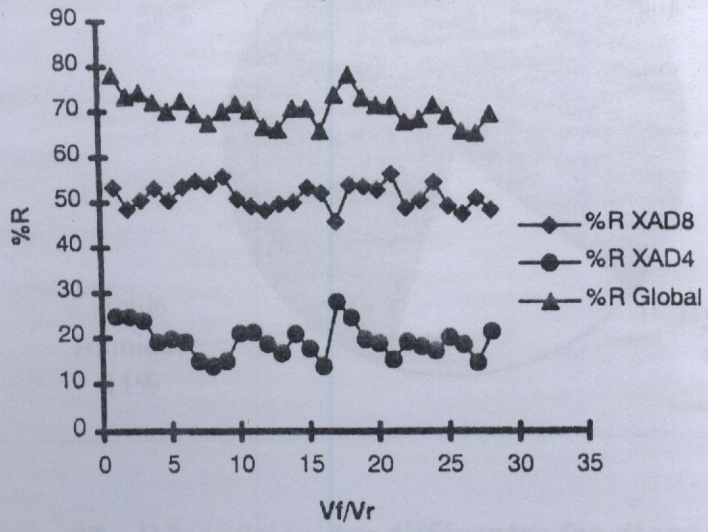


Figure 26 : Pourcentage de réduction de la matière organique en fonction du volume d'eau filtré

II.4.3.2. Bilan d'extraction

Le bilan des extractions a été effectué par l'analyse du COT des éluats sodiques avant lyophilisation. Ce bilan d'extraction montre que les substances humiques (retenues sur la résine XAD-8) représentent 45.3% de la matière organique alors que les acides hydrophiles (retenus sur la résine XAD-4) représentent 19.1%.

Globalement, l'extraction combinée des résines XAD-8 et XAD-4 a permis d'améliorer de manière conséquente le rendement global d'extraction de 45% pour XAD-8 seule à 65% pour les deux résines en série. La répartition des différentes fractions de COT des extraits de l'eau de Keddara est reportée sur la figure 27. Les acides fulviques représentent la fraction majoritaire (33.9%) des substances humiques. Les acides humiques ne représentent que 11.4%. Enfin, les acides hydrophiles retenus représentent 19.1%. Ce dernier résultat paraît assez important en comparaison avec les travaux de Leenheer et Benedit **[4,26]**.

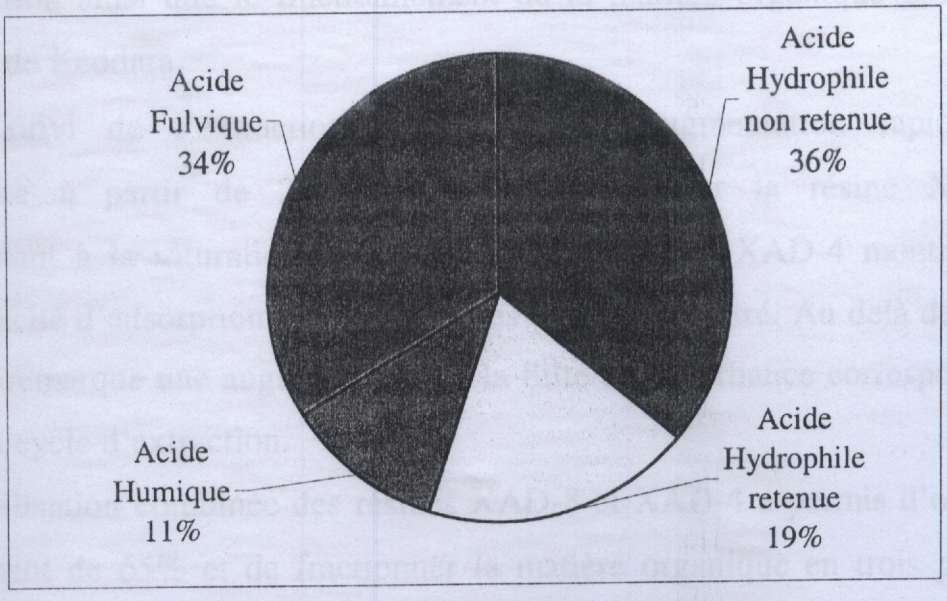


Figure 27 : Répartition des différentes fractions de la matière organique extraite

II.5. CONCLUSION

L'étude des isothermes d'adsorption a permis de montrer que la matière organique naturelle d'origine aquatique s'adsorbe mieux que les solutions de substances humiques synthétiques d'origine terrestre.

D'autre part, l'adsorption en continue sur colonne a montré qu'une augmentation de la hauteur du lit filtrant entraîne de meilleurs pourcentages de réduction de la matière organique (de l'ordre de 50% à une hauteur de 50cm).

Les résultats de l'application du modèle de Bohart-Adams sont trés intéressantes du fait qu'ils nous permettent de prévoir la quantité maximale de matière organique adsorbée sur la résine. Cette valeur est représentée par l'efficacité d'adsorption qui est de l'ordre de 225 mg de MO par litre de résine. Ce qui permet de prévoir aussi la quantité de résine nécessaire à une extraction.

Par ailleurs, la partie relative à l'extraction a permis de suivre la cinétique de l'extraction ainsi que le fractionnement de la matière organique des eaux de barrage de Keddara.

Le suivi de l'extraction a montré une augmentation rapide de l'absorbance à partir de 28 litres d'extraction pour la résine XAD-8 coorespondant à la saturation de cette résine. La résine XAD-4 montre une bonne capacité d'adsorption jusqu'à 36 litres de volume filtré. Au delà de cette valeur, on remarque une augmentation de la fuite en absorbance correspondant à l'arrêt du cycle d'extraction.

L'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 a permis d'obtenir un rendement de 65% et de fractionner la matière organique en trois parties (Acide humique 11,4%, acide fulvique 33,9% et acide hydrophile 19,1%).

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES EXTAITS DE L'EAU DE BARRAGE DE KEDDARA

III.1. INTRODUCTION

Cette partie du mémoire est relative à la caractérisation des principales fractions de la matière organique extraite de l'eau de barrage de Keddara à savoir les acides humique, fulvique et hydrophile. Rappelons que ces trois fractions englobent entre 65 à 70% du COT de l'eau étudiée.

La caractérisation structurale s'est appuyée sur l'utilisation de moyens analytiques variés et performantes. De plus, on essayera d'étudier la réactivité de nos extraits vis à vis du chlore et le potentiel de former des composés organohalogénés pour chaque extrait a été considéré.

Les résultats obtenus permetteront de mieux comprendre la structure et la nature de la matière organique naturelle dissoute dans l'eau du barrage de Keddara et d'essayer de comparer par la suite avec les résultats reportés par la littérature.

III.2. CARACTERISATION DES PRINCIPALES FRACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRAITE

III.2.1. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents extraits hydrophobes et hydrophiles isolés sont regroupés dans le tableau 17 donnant par ailleurs la moyenne des différents constituants de plusieurs échantillons de matière organique naturelle aquatique extraite.

Fraction		C %	H %	N %	O %	S %	Résidu %	n
Acides Humiques	Moyenne	51.9	4.65	2.5	36.5	1.4	3.9	22 (S :17) (résidu :21)
	Ecart-type	±4.9	±0.7	±1.3	±2.7	±0.8	±3.1	
	Max	58.3	5.6	5.8	41.3	3.2	12.0	
	MIN	37.8	3.4	1.08	30.1	0.3	0.1	
	Keddara	48.26	4.18	3.96	34.34	3.02	6.24	
Acides Fulviques	Moyenne	52.0	4.8	1.3	38.5	1.2	1.9	35 (S :23) (résidu :26)
	Ecart-type	±3.1	±0.6	±0.5	±2.2	±1.0	±2.6	
	Max	62.3	6.6	2.5	41.3	5.1	9.5	
	MIN	45.7	3.5	0.4	29.1	0.2	0.05	
	Keddara	46.88	4.60	1.23	41.64	1.23	3.49	
Acides Hydrophiles	Moyenne	45.1	4.4	2.3	42.7	1.4	3.4	16 (S:15) (résidu :12)
	Ecart-type	±4.6	±0.5	±0.8	±2.2	±0.8	±2.0	
	Max	49.9	5.6	3.6	45.8	3.0	6.2	
	MIN	35.6	3.2	0.9	36.9	0.4	0.2	
	Keddara	43.13	4.26	2.32	43.16	1.96	5.17	

(n : nombre de données)

Tableau 17 : Comapraison de l'analyse élémentaire moyenne des fractions humiques, fulviques et hydrophiles extraites du barrage de Keddara avec celles d'extraits d'origine diverses. (Reckhow (1990) , Malcolm (1993), Benedit (1995) , Aiken (1992) et Debroux (données non publiées)).

A priori, on remarque une proportion importante en résidu surtout pour les acides hydrophiles. Néanmoins ils sont acceptables en comparaison avec les valeurs maximales pour chaque extrait.

De plus, l'eau de barrage de Keddara se caractérise par une présence importante en soufre par rapport à celles trouvées dans la littérature. Par contre, le pourcentage en carbone s'avère faible par rapport aux résultats trouvés par les autres auteurs [**4,23,26,27**].

L'exploitation des résultats nous laisse faire les remarques suivantes :

1- Les acides hydrophiles contiennent moins de carbone, mais plus d'oxygène que les acides humique et fulvique. Cette remarque est identique avec celle aperçu par Benedit (1995) **[4]** et Malcolm et coll. (1993) **[23].**

2- Les acides fulviques s'avèrent les plus pauvre en azote et en soufre. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par Malcolm pour le lac de Skjervatjern (1993, Norvège).

3- Les acides humiques englobent une fraction plus importante en carbone et une fraction en soufre égale à celle de l'acide hydrophile. Une remarque déjà établie par plusieurs études **[23,26]**. Ceci révèle un sérieux problème pour la qualité de notre eau du fait de l'abilité des groupements nitrogènes et sulfures de former des complexes métalliques de grande stabilité **[56]**. Donc, l'incidence de la présence de groupements fonctionnels N- et S- est comparable au nombre de sites fortement liants avec les métaux.

4- Bien que des écarts dans les teneurs d'azote, d'oxygène et de soufre, entre les trois extraits, ont été relevés, les différentes fractions se caractérisent par des teneurs comparables en carbone et en hydrogène.

A l'issue de ces résultats, on peut déjà affirmer que l'acide hydrophile se présente comme l'extrait le plus riche en groupements oxygénés. Par ailleurs, le taux d'azote nous renseigne que l'acide humique renferme la quantité la plus importante d'acides aminés suivie de l'acide hydrophile et de l'acide fulvique. Un constat déjà apporouvé par Benedit dans l'analyse des acides aminés totaux **[4]**.

Dans le but d'avoir une idée sur l'origine des extraits obtenus, on s'est appuyé sur des diagrammes établis par Rice et coll. (1991) **[57]**. Ces diagrammes peuvent nous renseigner, à l'aide des rapports H/C et O/C, sur le type et l'origine de la substance extraite (Tableau 18).

Substance	%C	%H	%O	H/C	O/C
Acide humique (terre)	55.4	4.8	36.0	0.087	0.65
Acide fulvique (terre)	46.2	4.9	45.6	0.106	0.99
Acide hydrophile (terre)	56.1	5.5	34.7	0.098	0.62
Acide humique (aquatique)	51.2	4.7	40.4	0.092	0.79
Acide humique (marin)	56.3	5.8	31.7	0.103	0.57
Acide humique (tourbe)	57.1	5.0	35.2	0.088	0.61
Acide humique (Keddara)	48.3	4.2	34.3	0.087	0.71
Acide fulvique (Keddara)	46.9	4.6	41.5	0.098	0.89
Acide hydrophile (Keddara)	43.1	4.3	43.2	0.100	1.00

Tableau 18 : Comparaison des extraits obtenus avec ceux d'origines diverses d'aprés Rice et coll. [57]

D'aprés les résultats illustrés par le tableau 18, les rapports H/C des différentes fractions parraissent assez faibles. L'acide humique se présente comme un extrait d'origine aquatique qui est le cas de notre extrait, tandis que l'acide fulvique se regroupe dans ceux d'origine terrestre. Ceci veut dire que la matière organique, entraînée par la percolation et le lessivage des sols, s'incorpore plus dans la structure des acides fulviques. D'autre part, l'acide hydrophile peut être définie comme la fraction organique de plus forte polarité (rapport O/C le plus grand) que les acides humique et fulvique.

III.2.2. Absorbance UV-visible et carbone organique total

Aucune des fractions isolées ne présente de bande caractéristique d'absorption dans l'ultraviolet ou dans le visible. Les spectres d'absorption se traduisent par une diminution progressive de l'absorbance avec l'augmentation de la longueur d'onde (Annexe 3).

Globalement, l'intensité de la réponse sont dans l'ordre suivant :

Acide humique > Acide fulvique > Acide hydrophile

Le tableau 19 présente les valeurs d'absorbance UV relative définies à 254nm pour les différents extraits isolés. Ce paramètre, exprimée en $cm^{-1}l/mgC$, traduit l'absorbance étudiée pour un trajet optique de 1cm rapportée à l'unité de carbone organique. Il permet d'aprécier la teneur en insaturation et en particulier le degré d'aromaticité des structures complexes **[26]**.

Paramètre	COT (mg/l)	UV (cm^{-1})	UV/COT (cm^{-1} l/mg de C)
Acide humique	8.725	0.208	0.024
Acide fulvique	8.295	0.19	0.023
Acide hydrophile	7.965	0.141	0.018

Tableau 19 : Absorbance UV relative à 254nm des extraits isolés

L'acide humique montre une valeur d'absorbance UV relative supérieure à celle de l'acide fulvique, elle même supérieure à celle de l'acide hydrophile. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par Benedit et Malcolm et coll. **[4]**.

Les valeurs obtenues pour les eaux de Keddara sont relativement plus faible par rapport à ceux publiées dans la littérature montrant ainsi que les acides humique et fulvique présentent une faible teneur en sites aromatiques.

III.2.3. Fluorescence

On a pu déterminer un seul paramètre spécifique de la fluorescence définie par la longueur d'onde d'émission maximale (λ_{max}) pour les différentes fractions extraites. Le tableau 20 montre que, pour les extraits de l'eau brute, la longueur d'onde d'émission maximale suit l'ordre suivant :

λ_{max} (acide humique) > λ_{max} (acide fulvique) >λ_{max} (acide hydrophile)

Belin et coll. (1993) **[20]** ont montré que la longueur d'onde maximale augmente avec la masse moléculaire. Un constat confirmé aussi par les travaux de Benedit **[4]**. Bien que les écarts entre les λ_{max} des différentes fractions sont faibles, on peut conclure que la masse moléculaire apparente de l'acide humique est supérieure à celle de l'acide fulvique, elle même supérieure à celle de l'acide hydrophile.

Source	Paramètre	Eau brute	A.humique	A.fulvique	A.hydrophile
Apremont	λ_{max}	426	470	436	414
Keddara	λ_{max}	-	419	417	411

Tableau 20 : Longueurs d'onde d'émission maximale : comparaison entre les eaux de Keddara et Apremont

Comparativement avec les résultats trouvés dans la littérature, les valeurs obtenues révèlent que nos extraits renferment des structures de masse moléculaire relativement plus faible.

III.2.4. Spectres infra-rouge

Quelques indications peuvent être données sur l'attribution des principales bandes d'absorption des spectres infra-rouge. Cependant, il faut noter que la plupart des pics sont en fait dûs aux vibrations de plusieurs groupements (Figure 28). Dans le tableau 21, nous avons essayé de retrouver quelques fonctions en utilisant les travaux de Vermer **[6]**, de Mallevialle **[15]** et de Leenheer (travaux non publiés, 1997).

Figure 28 : Spectres infra-rouge des extraits de Keddara

Bande (cm^{-1})	Fraction		Groupements correspondants
3425	AH	Oui	Etirement du OH dans le groupement OH phénolique (présence de fonctions hydroxyles)
	AF	Oui	
	AHy	Oui	
2920-2950	AH	Oui	Ensemble de pics attribués aux vibrations de valence de valence des liaisons $-CH_2$ et $-CH_3$
	AF	Oui	
	AHy	Oui	
1720-1725	AH	Non	Un pic trés intense attribué aux vibrations de valence des liaisons C=O (fonctions carboxyle et carbonyle) L'acide hydrophile étant le plus polaire
	AF	Oui	
	AHy	Oui	
1630-1660	AH	Oui	Due à plusieurs liaisons : C=C aromatique, –C=O carboxylates et –C=O conjuguées avec –C=C (l'acide humique constitue la fraction la plus aromatique)
1400-1425	AH	Oui	Ensemble de pics dues aux extensions des cycles aromatiques
	AF	Oui	
	AHy	Oui	
1260	AH	Oui	Un pic due aux étirements C-O et aux déformations des torsions O-H
1140	AF	Oui	Présence de groupements hydroxyles aliphatiques secondaires
	AHy	Oui	
1050	AH	Oui	Une vibration due à la présence des ethers aromatiques

Tableau 21 : Attribution de quelques bandes à leurs groupements correspondants

L'exploration des résultats nous permet de conclure que :

- Bien que l'étirement hydroxyle du groupement OH phénolique est présent dans les trois fractions, l'acide fulvique et plus précisement l'acide hydrophile se caractérisent par un pic intense à la bande ~1720 cm^{-1}, dû à la présence de groupements hydroxyle et carboxyle. Ceci est en accord avec nos résultats qui montrent montrent que l'acide hydrophile est le plus polaire. Ces résultats ont été confirmés par les recherches par RMN ^{13}C du solide de Aiken et coll. (1992) **[24]**. Il ont remarqué une omniprésence supérieure de groupements hydroxyles dans l'acide hydrophile que dans l'acide fulvique, lui même supérieure à celle de l'acide humique.
- D'autre part, on remarque que la bande 1040 cm^{-1} est seulement présente dans l'acide humique ce qui est en accord avec la littérature qui attribue cette bande à un caractère acide humique spécifique. Ce même constat a été déduit par Vermer dans ces travaux sur l'acide humique synthétique d'Aldrich **[3]**.

III.2.5. Couplage pyrolyse chromatographie gaz/spéctrométrie de masse

Contrairement aux techniques de caractérisation mises en oeuvre dans cette étude, le couplage pyrolyse CG/SM doit être considéré comme une approche indirecte, puisqu'elle consiste en l'identification de structures organiques complexes.

Les pyrochromatogrammes reconstitués de l'analyse par couplage pyrolyse CG/SM de l'acide humique et de l'acide fulvique isolés de l'eau de barrage de Keddara sont présentés par les figures 29 et 30 respectivement.

En utilisant la méthode de Bruchet et coll. (1990) **[18]**, on a pu établir le tableau 22, représentant la répartition des produits issus de la pyrolyse. On note une nette prédominance des structures protéiniques dans l'acide humique. Ceci

est en accord avec la forte teneur en azote dans l'acide humique. Dans ce sens, les résultats de pyrolyse CG/SM de Bruchet et coll. (1990) **[18]** montrent une présence fréquente de carbohydrates, de structures protéiniques et d'aminosucres dans l'acide humique terrestre et aquatique. Ce constat a été souligné aussi par Benedit (1995) **[4]**, et ajoute que ceci est due à une particularité de l'acide humique en relation avec la forte teneur en acides aminés totaux.

D'autre part, les polysaccharides et les aminosucres semblent donc constituer des structures prédominantes dans la matrice organique de l'acide fulvique.

Par ailleurs, on remarque une quantité importante et comparable en structures polyhydroxyaromatiques pour les deux fractions. L'importance de ces quantités indique que les deux fractions sont reconnues comme étant les précurseurs majeurs des TOX et des THM **[18]**. Ce constat s'accorde avec nos résultats qui révèlent des valeurs comparables entre l'acide humique et l'acide fulvique en absorbance UV relative à 254nm (indice de structures aromatiques)et en PFTOX.

Nature	Acide humique (%)	Acide fulvique (%)
Polysaccharides	20.81	26.54
Protéines	39.60	13.93
Polyhydroxyaromatiques	21.95	25.10
Aminosucres	9.95	13.01
Divers	7.69	21.42
Total	**100.00**	**100.00**

Tableau 22 : Résultats de la répartition des différents fragments identifiés selon Bruchet et coll. (1990) [18]

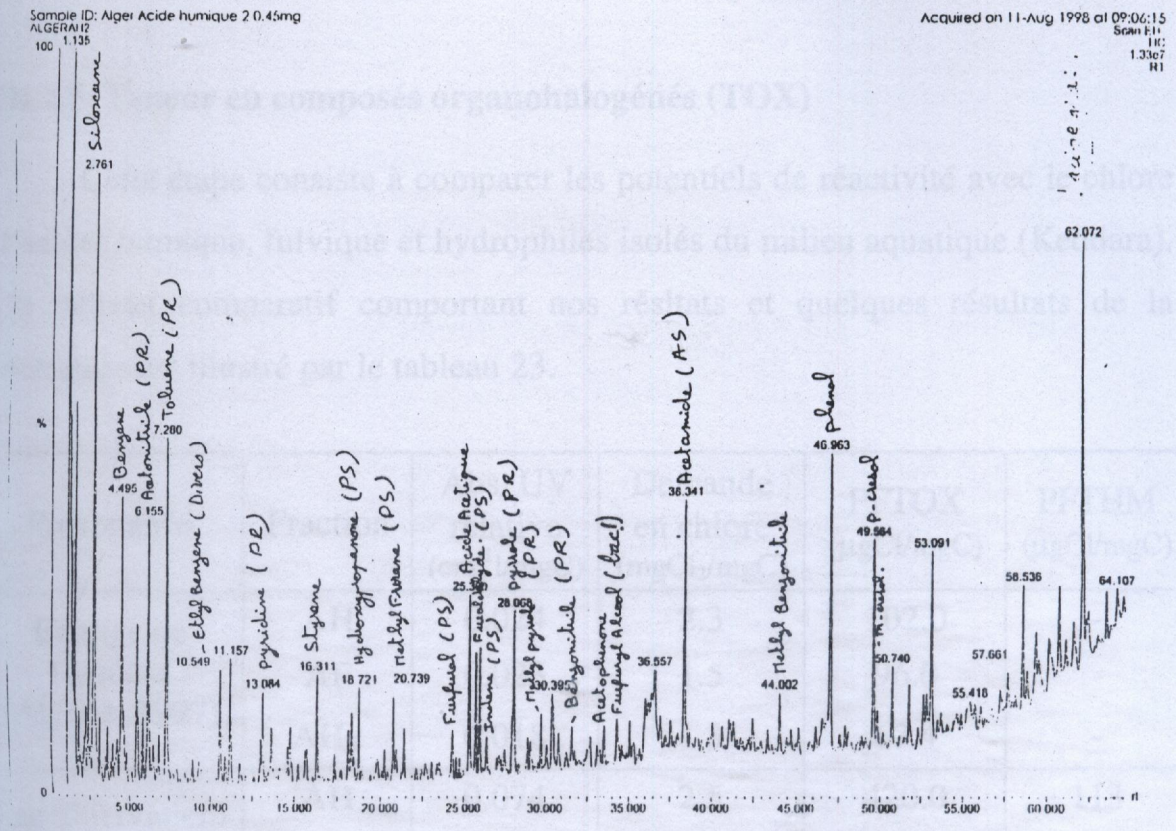


Figure 29 : Spectre pyrolyse CG/SM de l'acide humique extrait de Keddara

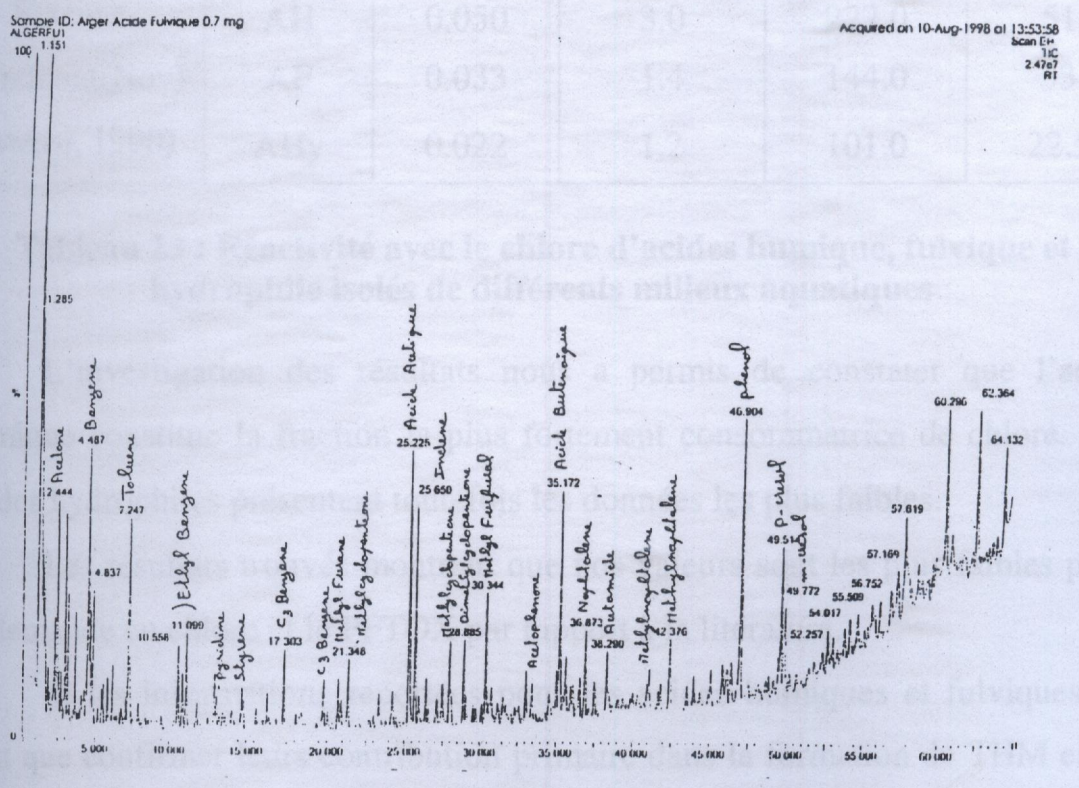


Figure 30 : Spectre pyrolyse CG/SM de l'acide fulvique extrait de Keddara

III.2.5. Teneur en composés organohalogénés (TOX)

Cette étape consiste à comparer les potentiels de réactivité avec le chlore d'acides humique, fulvique et hydrophiles isolés du milieu aquatique (Keddara). Un tableau comparatif comportant nos résltats et quelques résultats de la littérature est illustré par le tableau 23.

Provenance	Fraction	Abs. UV relative ($cm^{-1}l/mgC$)	Demande en chlore ($mgCl_2/mgC$)	PFTOX ($\mu gCl/mgC$)	PFTHM ($\mu gCl/mgC$)
Barrage de Keddara (Algérie, 1997)	AH	0.024	2.3	102.0	-
	AF	0.023	1.5	96.0	-
	AHy	0.018	1.3	67.4	-
Lac Skjervatjern (Norvège, 1991)	AH	0.074	2.5	420.0	113
	AF	0.045	2.0	300.0	76
	AHy	0.029	1.7	229.0	62
Retenue Apremont(Nov) (France, 1990)	AH	0.050	3.0	277.0	51
	AF	0.033	1.4	144.0	33
	AHy	0.022	1.2	101.0	22.5

Tableau 23 : Réactivité avec le chlore d'acides humique, fulvique et hydrophile isolés de différents milieux aquatiques

L'investigation des résultats nous a permis de constater que l'acide humique constitue la fraction la plus fortement consommatrice de chlore. Les acides hydrophiles présentent toutefois les données les plus faibles.

Les résultats trouvés montrent que nos valeurs sont les plus faibles pour la demande en chlore et le PFTOX par rapport à la litérature.

Si les informations reportées pour les acides humiques et fulviques ne font que confirmer leurs contribution primaire dans la formation de THM et de TOX (le premier avec son grand potentiel de formation et le second avec sa forte proportion qui constitue 34% de la matière organique extraite), en

revanche, il est important de souligner que les acides hydrophiles doivent eux aussi être considérés comme précurseurs de THM et de TOX du fait qu'ils constituent jusqu'à 19% de la matiére organique naturelle extraite.

*** Corrélation entre potentiels de formation TOX et chlore libre, et absorbance UV relative à 254nm**

L'absorbance UV relative à 254nm est représentative du degré d'aromaticité de la matière organique naturelle des eaux **[58]**.

Les figures 31 et 32 mettent en évidence la bonne corrélation de l'absorbance UV relative à 254nm des différentes fractions isolées et leurs potentiels de former des composés organohalogénés d'une part et leurs demande en chlore d'autre part.

D'aprés Reckhow et coll. (1990) **[29]**, les substances humiques sont des précurseurs de THM et de TOX importants d'autant plus qu'elles englobent de sites aromatiques dans leurs structures, ou encore que leurs absorbance UV reative est plus grande.

Les résultats de Benedit **[4]** s'accordent avec cette observation. Elle ajoute que cette corrélation est encore mieux vérifiée pour chacune des trois fractions prises en compte séparément.

Nos résultats qui s'avèrent proches à ceux trouvés par Benedit suivent, par défaut, l'allure des corrélations établies par ce même auteur.

<u>**Acide Humique**</u>

- PFTOX ($\mu gCl/mgC$) = 6667,8 X – 58,97 ; $R^2 = 0.994$
- Demande en chlore ($mgCl_2/mgC$) = 3,083 X + 2,597 ; $R^2 = 0.032$

Acide Fulvique

- PFTOX (µgCl/mgC) = 8594,8 X – 105,73 ; $R^2 = 0.897$
- Demande en chlore (mg Cl_2/mgC) = 37,836 X + 0,453; $R^2 = 0.831$

Acide Hydrophile

- PFTOX (µgCl/mgC) = 10180 X – 96,633 ; $R^2 = 0.875$
- Demande en chlore (mg Cl_2/mgC) = 37,001 X + 0,703; $R^2 = 0.519$

(X : Absorbance UV relative à 254nm exprimée en cm^{-1}l/mgC)

Contrairement aux acides hydrophile et fulvique, la corrélation Absorbance relative-demande en chlore ne peut être établie pour les acides humiques. Cette observation a été déjà relevée par Reckhow et coll. (1990) **[29]** et Benedit (1995) **[4]**, serait associée à une proportion plus faible en structures aromatiques hautement réactives dans les acides humiques que dans l'acide fulvique, ou bien une faible proportion en structures polyhydroxyaromatiques selon Bruchet et coll. (1990) **[18]**.

Les figures illustrées dans l'annexe 4 montrent que nos résultats suivent l'allure des droites associant les différentes eaux. Cependant, l'eau de barrage de Keddara parrait moins chargé en matière organique puisqu'on trouve les valeurs les plus faibles de l'absorbance relative, de la demande en chlore et du PFTOX. Néanmoins, elles forment des corrélations représentatives de la proportionnalité entre ces facteurs.

III.3. CONCLUSION

L'apport des techniques d'analyses a permis de révéler d'importantes différences structurales entre les différentes fractions de la matière organique extraite du barrage de Keddara.

L'acide hydrophile contient moins de carbone mais plus d'oxygène que les acides humique et fulvique. Un résultat confirmé par la présence abondante des fonctions hydroxyles dans son spectre infra-rouge.

Par ailleurs, l'acide humique renferme une proportion en azote supérieure à celle de l'acide hydrophile, elle même supérieure à celle de l'acide fulvique. Ceci s'avère comme étant une particularité de l'acide humique confirmée par les résultats de pyrolyse CG/SM. Ces derniers montrent qu'il renferme la proportion la plus importante issue de la pyrolyse des protéines.

D'autre part, les résultats des spectres infra-rouge et de l'absorbance relative ont souligné que l'acide humique est la fraction la plus aromatique suivi de l'acide fulvique et ensuite de l'acide hydrophile. Ce dernier tend vers une structure plus aliphatique renfermant une importante proportion en groupements hydroxyles. Ceci renforce l'hypothèse reportant que l'acide hydrophile n'est que la dégradation naturelle des acides humique et fulvique.

Enfin, nos extraits engendrent une quantité importante en soufre. En outre, ils présentent une faible aromaticité confirmée par les résultats de UV/COT à 254nm et PFTOX d'où une faible masse moléculaire apparente. En perspective, des analyses de masse moléculaire apparente des différentes fractions extraites par l'association de l'ultrafiltration à la chromatographie à perméation de gel et par RMN ^{13}C permetteront une meilleure comprehension de la structure de ces fractions.

CHAPITRE IV

TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE DES SUBSTANCES HUMIQUES DANS LES EAUX POTABLES

IV.1. INTRODUCTION

La principale méthode de traitement de la matière organique est la coagulation conventionnelle suivi d'une filtration utilisant le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$. L'inconvénient majeur de ce procédé est la haute concentration en aluminium dans les boues résiduaires générant ainsi une autre source de pollution, et en même temps, la génération d'autres composés nocifs à la santé des consommateurs.

Plusieurs alternatives ont été étudiées, et parfois testées, pour l'élimination des substances humiques (adsorption, échange d'ions et osmose inverse) ou bien pour leurs dégradation (superchloration, oxydation par H_2O_2 ou O_3, ultraviolet, traitement biologique).

Ces vingt dernières années, la photodégradation et la photocatalyse hétérogène ont été largement dévelopées et appliquées avec succés à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs telque le dioxyde de titane (TiO_2) réside dans le fait qu'elle peut être un moyen éfficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organiques d'origine naturelle ou de pollution industrielle. Bien que la photodégradation de nombreuses molécules organiques ait déja été étudiée, ces travaux concernent surtout les polluants organochlorés ou encore la dégradation de l'acide acétique. Seulement, quelques articles étudient la photodégradation des matières organiques, montrant ainsi, les perspectives d'avenir que cette technique peut générer **[59]**.

Dans ce sens, nous avons étudié la dégradation photocatalytique des acides humiques, fulviques et hydrophiles naturels. Vu la faible charge des eaux potables en substances organiques, la photodégradation en phase hétérogène a été retenue. La solution aqueuse, contenant un semi-conducteur et chromophore le dioxyde de titane, est irradiée par les ultraviolets à forte puissance.

Dans une première partie, une analyse bibliographique met en évidence l'état actuelle des connaissances sur le principe, la mise en oeuvre et la compréhension de la dégradation photocatalytique des substances organique en milieu aqueux. Une présentation du mécanisme réactionnel de la photodégradation ainsi que l'influence de divers paramètres physico-chimiques pouvant affecter le déroulement de la photodégradation ont été étudiés.

Puis, en un second lieu, l'étude de la dégradation photocatalytique d'un acide humique commercial en présence de dioxyde de titane a été abordé. Cette substanse organique a été prise comme modèle d'une part parcequ'elle est difficile à dégrader, et d'autre part, les résultats de sa photodégradation nous permettra une comparaison avec les données bibliographiques similaires.

Ensuite, nous étudierons l'influence des divers paramètres opératoires (puissance UV, concentration de l'acide humique et du dioxyde de titane, temps d'irradiation) sur la photodégradation de l'acide humique afin de définir les conditions opératoires optimales.

Enfin, la photodégradation hétérogène aux extraits de la matière organique naturelle (acides humique, fulvique et hydrophiles) a été considérée. La photodégradation a été suivie par l'analyse du carbone organique total (COT) et de l'absorbance UV à 254 nm. Ces analyses permettront d'évaluer l'état de dégradation des substances humiques et de les comparer avec les données récentes de la bibliographie.

IV.2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

IV.2.1. Historique de la photocatalyse

Les premières recherches en photocatalyse ont été éditées en 1930 par Polnikov dans son livre 'Allgemeine Photochimie' **[60]**. Ce n'est qu'en 1950 que la première cinétique de photo-oxydation a été reportée, et ce n'est que vingt ans plus tard que les premières réactions photocatalytiques utilisant le TiO_2 ou le ZnO sont apparues. Depuis, un nombre important de publications et de revues ont étudié l'effet photocatalytique sur des réactions chimiques ou bien pour la dégradation de polluants chimiques et bactériologiques **[61]**.

L'engouement mondiale en Europe et aux USA pour la photocalyse a commencé en 1973. En plein crise énergitique mondiale, des chercheurs ont découvert que l'eau peut se décomposer en oxygène et hydrogène grâce à une réaction photoélectrochimique utilisant une anode de TiO_2 à pression atmosphérique et pression ambiante **[62]**. Le principe a été considéré comme primordiale pour une solution finale du problème énergitique de l'homme moderne. Le soleil et les océans sont des ressouces inepuisable pour l'homme pour des millions d'années.

Cette technique est revenue d'actualité après les nouvelles réglementations mondiales pour la protection de l'environnement et le rejet minimum de dioxyde de carbone issu des ressources énergitiques fossiles.

IV.2.2. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est la combination d'un photocatalyseur et de la lumière UV ou visible. Des sites de réduction et d'oxydation sont ainsi crées au sein du photocalyseur, comme le représente la figure 31.

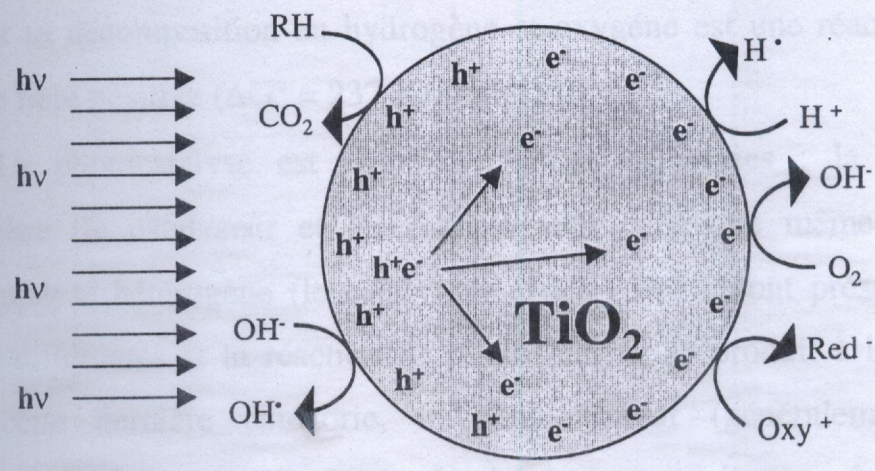


Figure 31 : la photocatalyse : lumière et catalyseur [63]

Le mot 'photocatalyse'est composé des mots 'photo'et 'catalyse' ; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière. Cela implique que le processus photocatalytique doit faire intervenire simultanément un catalyseur et de la lumière. Un catalyseur est généralement défini comme : substance permettant d'acroitre la vitesse de la réaction jusqu'à atteindre l'équilibre chimique, sans pour autant être consomé pendant le procédé. Cela implique que la position de l'équilibre chimique atteinte en présence du catalyseur est identique à celle obtenue en absence de celui ci, le catalyseur ne peut que réduire la durée requise pour atteindre cet état d'équilibre. D'un autre côté, Le catalyseur peut seulement augmenter la vitesse d'une réaction dont l'énergie libre est négative ($\Delta G°<0$). Un catalyseur normal ne peut pas initier une réaction dont l'énergie libre est positive ($\Delta G°>0$).

Un photocatalyseur est défini comme : substance couplée à la lumière permettant d'acroitre la vitesse de la réaction jusqu'à atteindre l'équilibre chimique, sans pour autant être consomé pendant le procédé. En contraste avec le catalyseur seul, le photocatalyseur est capable d'initier des réactions avec des énergies libres négatives ($\Delta G°<0$) mais aussi des réactions ayant des énergies libres positives ($\Delta G°>0$). La photocatalyse de l'eau en présence de lumière et de TiO_2 et sa décomposition en hydrogène et oxygéne est une réaction avec une énergie libre positive ($\Delta G° = 237$ KJ/mole > 0).

La photocatalyse est classée en deux catégories : la photocatalyse homogène (le catalyseur et les réactifs sont dans une même phase) et la photocatalyse hétérogène (le catalyseur et les réactifs sont présent dans deux phases différentes et la réaction de photocatalyse se produit à leur interface). Pour cette dernière catégorie, le photocalyseur (généralement un semi conducteur TiO_2) est appliqué soit adsorbé sur une matrice pour être utilisé en lit fluidisé, ou bien, en suspension de poudre de semi conducteur dans l'eau.

IV.2.3. Nature des ondes ultraviolets

L'onde UV est une large bande de longueures d'ondes, entre 200 et 400 nm, se situant entre les rayons X et la lumière visible. La figure 32 montre schématiquement, d'une part la place des UV dans le spectre électromagnétique, et d'autre part l'effet de chaque bande de fréquence sur une molécule chimique. Il apparaît ici qu'il est nécessaire de choisir des fréquences élevées pour atteindre la structure de la molécule elle même.

Le domaine de fréquence occupé par les UV peut provoquer des effets irréversible sur les molécules organiques.

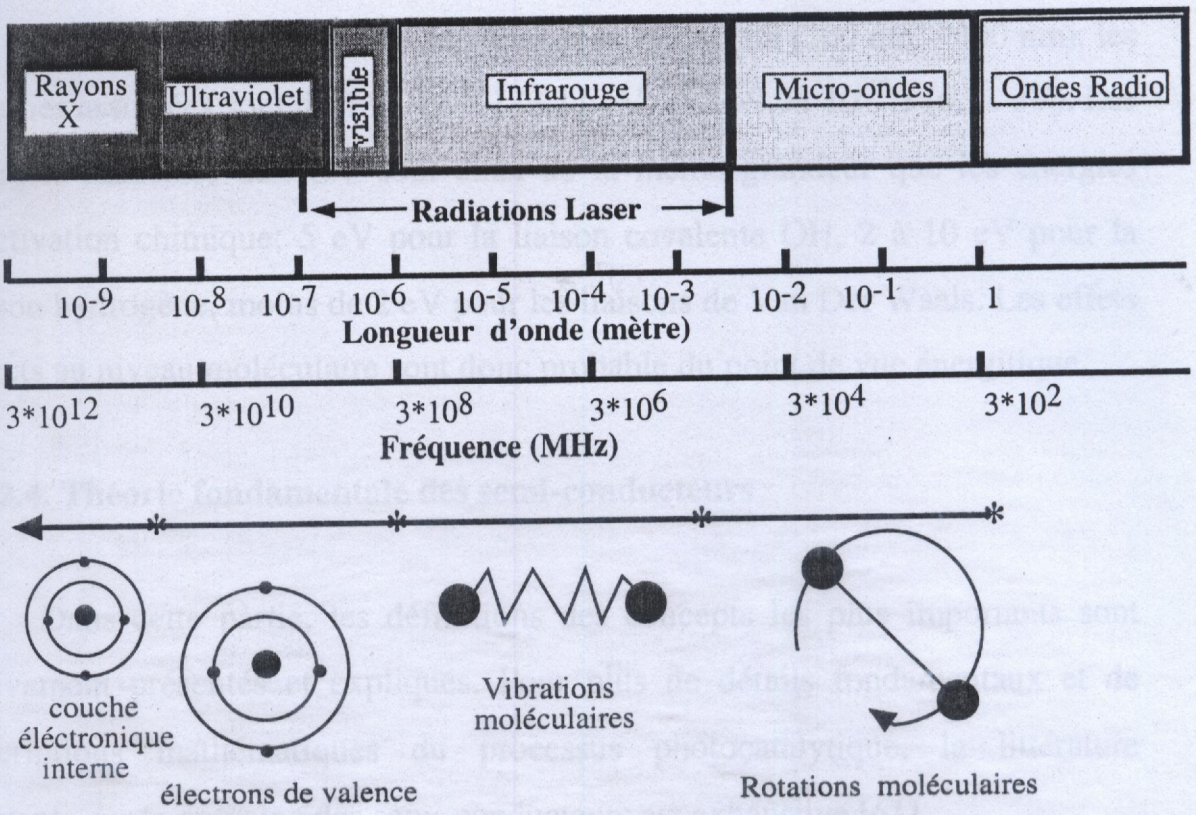


Figure 32 : Place des rayonements UV dans le spectre électromagnétique

La littérature divise les ultraviolets en 3 classes :

- **UVA** (315 nm - 400 nm) : utilisés pour les effets de lumière noire fluorescente, dans la cuisson et les réactions photochimiques.
- **UVB** (280 nm - 315 nm) : utilisés en visualisation génétique.
- **UVC** (200 nm - 280 nm) : utilisé pour les application germicides et pour la réticulation de polyméres et adhésifs.

L'énergie des ultraviolets, W (joules), est donnée par :

$$W = h \cdot f$$

h : constante de Planck ($6.626\ 10^{-34}$ J.s)

f : la fréquence (hertz)

1 ev = $1.6\ 10^{-19}$ J

Ainsi, aux limites du domaine des ultraviolets (200 nm – 400 nm), les énergies associées sont de 4.97 10^{-19} J (3.11 eV) et de 9.94 10^{-19} J (6.21 eV). Les énergies associées aux UV sont ainsi de la même grandeur que les énergies d'activation chimique: 5 eV pour la liaison covalente OH, 2 à 10 eV pour la liaison hydrogène, moins de 2 eV pour les liaisons de Van Der Waals. Les effets directs au niveau moléculaire sont donc probable du point de vue énergitique.

IV.2.4. Théorie fondamentale des semi-conducteurs

Dans cette partie, les définitions des concepts les plus importants sont brièvement présentés et expliqués. Pour plus de détails fondamentaux et de descriptions mathématiques du processus photocatalytique, la littérature existante sur le domaine des semi-conducteurs est exhaustive **[61]**.

L'état électonique d'un atome peut être décrit par des orbitales d'électrons. Ces dernières se combinent entre elles pour former une bande d'énergie si leurs énergies propres sont similaires. Ces niveaux énergitiques des orbitales d'électrons en bande sont continus, les électrons peuvent alors se promener dans la bande si elle n'est pas occupée. Les orbitales des électrons de valence (l'orbilale remplie la plus haute) forme la bande de valence (VB) avec une énergie propre élevée appellée énergie de bande de valence (E_{vb}) et l'orbitale la moins occupée forme la bande de conduction (CB) avec une énergie propre faible appellée énergie de bande de conduction (E_{cb}).

La différence entre ces deux énergies de valence (E_{vb}) et de conduction (E_{cb}) donne une caractéristique fondamentale des matériaux : l'énergie de coupure ou bande de coupure (E_g). Cette dernière permet d'une manière simple de classifier les matériaux en trois groupes comme le montre la figure 33 :

- Conducteurs (métaux) : ils ont une bande de coupure nulle ou proche de zero. A cause de ce chevauchement de la bande de valence et de conduction des conducteurs, les électrons peuvent être excités par quelquonque infime force extérieure et se mouvoire entre les orbitales les plus occupées (VB) aux orbitales les moins occupées (CB).
- Semiconducteurs (oxydes de métaux) : ils ont une bande de coupure de 0.2 à 4 eV. Une excitation externe (lumière visible) peut induire un mouvement des électrons des orbitales les plus occupées (VB) aux orbitales les moins occupées (CB).
- Isolants (diamond) : ils ont une bande de coupure supérieure à 5 eV. Il est donc difficile, sinon impossible, d'exciter leur électrons.

Les semi-conducteurs ont généralement une faible conductivité électrique. Cette dernière peut être augmentée d'une manière considérable (facteur 10^3) seulement en incorporant des impuretés (bore). Ceci est communément appellée 'dopage de semi-conducteurs'.

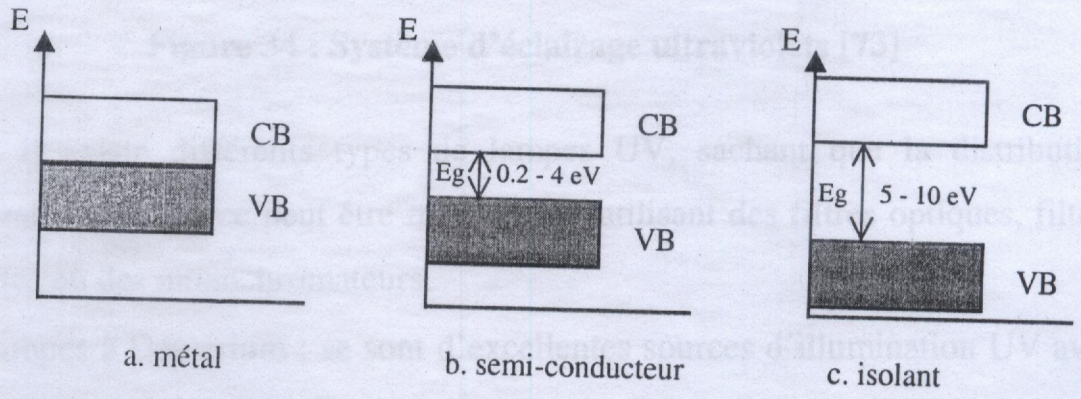


Figure 33 : Classification des matériaux

IV.2.5. Technologie des réacteurs à Ultra-Violets

Les réacteurs photochimiques sont en général des réacteurs usuels dans lesquels sont montés un système d'éclairage ultraviolet. Cette dernière est la partie la plus importante de ce réacteur. Le système d'éclairage consiste en une lampe, un réflecteur de lumière et des condenseurs de lumière. Cette disposition est schématisée sur la figure 34.

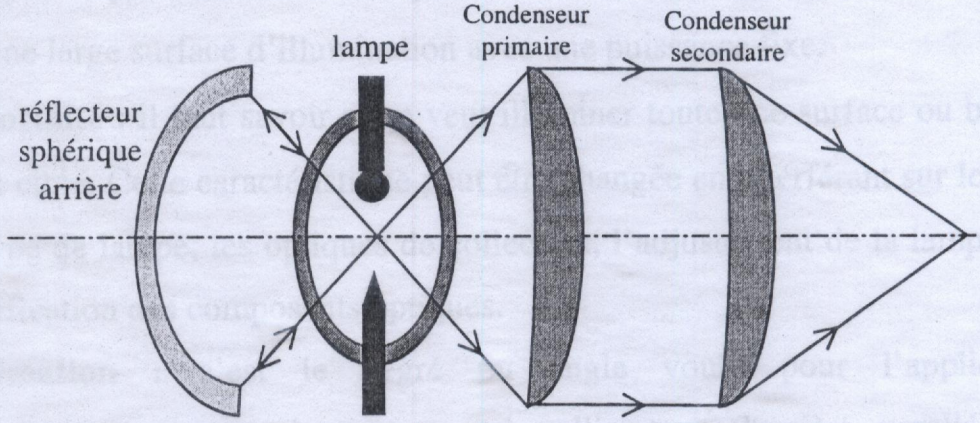


Figure 34 : Système d'éclairage ultraviolets [73]

Il existe différents types de lampes UV, sachant que la distribution spectrale de la source peut être modifiée en utilisant des filtres optiques, filtres liquides ou des monochromateurs.

- Lampes à Deutérium : se sont d'excellentes sources d'illumination UV avec un flux de sortie continu et une grande intensité dans la gamme 200-300nm.
- Lampes à Xenon : surtout utilisés aux environs de 250nm, avec une continuité relative du spectre.
- Les arcs à Mercure-Xenon ou Mercure-Argon : c'est des lampes avec un grand flux de sortie dans l'ultraviolet qui s'accentue au proche infrarouge.

Quatres considérations sont importantes à connaître afin de configurer un système d'éclairage pour une application particulière :

1. **Longueur d'onde :** il faut absolument choisir la bande de la longueur d'onde d'interêt (UV, visible, IR).
2. **Puissance :** la densité de puissance (puissance par unité de surface) dépend du type de la lampe, de la dimension physique de la source et de l'illulimination optique. Les arcs à Mercure-Xenon ou Mercure-Argon ont la plus grande puissance de source par unité de surface. Les lampes à Tungstène ont une large surface d'illumination avec une puissance fixe.
3. **Uniformité :** il faut savoir si on veut illuminer toute une surface ou bien un point ciblé. Cette caractéristique peut être changée en interférant sur le choix du type de lampe, les optiques de collection, l'adjustement de la lampe et la modification des composants optiques.
4. **Collimation :** c'est le degré ou angle voulu pour l'application. Thèoriquement,pour achever un vrai collimateur (lumière paralléle), la source de lumière doit être infiniment petite. Ce qui est rarement le cas.

Toutes ces considérations sont reliées entre elles. Les quatres considérations sont rarement optimisés à la fois dans une application.

IV.2.6. Traitement photochimique des polluants organiques

Ollis et coll. **[64]** ont étudié la dégradation photochimique hétérogène d'une large classe d'hydrocarbures halogénés (dichlorobiphényl, dichloroéthane, dibromoéthane...). Ils ont suggéré cette technique comme un procédé innovant et efficace pour la technologie de traitement des effluents.

Le traitement des eaux de surface contenant des insecticides et herbicides (les organo-phosphorés ou chlorés) est un des plus difficiles problèmes pour l'environement. Les méthodes photochimiques ont montré des avantages dans la dégradation totale de ces produits en dioxyde de carbone et di-hydrogène oxide. Aucun intermédiaire n'a été détecté **[64]**.

Solution aqueuse diluée
Contenant matière organique dissoute
$\xrightarrow{\text{radiation UV + catalyseur}}$ $CO_2 + H_2O + X$

Les tensioactifs sont souvent une source de pollution domestique et industrielle. Ces dernières années, Hidaka et coll. **[65]** ont essayé de traiter divers tensioactifs anioniques, cationiques et non ioniques par photodégradation UV utilisant des dispersions de particules d'oxyde de titane. Les produits finaux du traitement photocatalytique, après 3 heures de traitement, sont le dioxyde de carbone et le di-hydrogène oxyde.

IV.2.7. Dégradation photocatalytique des acides humiques

Ce n'est que très récement, depuis 1996, que les photochimistes se sont intéressé aux acides humiques du fait de leur réactivité vis à vis de la lumière (photosensibles). En 1997, Palmer et coll. **[66]** ont étudié la dégradation photocatalytique des acides humiques dans les eaux destinés à la consomation (boisson). Des solutions acqueuses de 100 mg/l d'acide humique (Aldrich) contenant 0.1% de TiO_2, préalablement filtrées, sont photolysées en utilisant une lampe ultraviolet à mercure (365nm, 250 W) pendant une durée de 60 minutes. La dégradation de l'acide humique a été suivie au cours du temps par la mesure de plusieurs paramètres physico-chimiques : couleur (unité de Hazen), absorbance à 254nm et 400nm), fluorescence (excitation à 237nm et émission à 400 nm), chromatographie liquide haute pression (HPLC), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique dissous (COD) et la teneur en dioxyde de carbone dissous dans la solution. Ils ont trouvé qu'en absence de lumière UV, de flux d'oxygène ou de TiO_2 aucune dégradation n'est observée. En présence de tous les paramètres opératoires nécessaire à la photocatalyse hétérogène, la dégradation de l'acide humique est de moitié (50%) après 12 minutes de réaction seulement. Par ailleurs, l'analyse HPLC montre que l'acide humique se dégrade en composés de masse moléculaire plus faible au cours de la photodégradation. Le suivi du COD a permis de proposer un mécanisme réactionnel dans lequel l'acide humique est dégradé en molécules de masse moléculaire plus faible avant de finir complétement le traitement en dioxyde de carbone. La photodégradation de l'acide humique a été complète après 60 minutes seulement d'irradiation UV en présence de TiO_2 et un flux d'oxygène.

En 1996, Kulovaara et coll. **[67]** ont étudié la photodégradation des acides humiques et fulviques à une longueur d'onde ultraviolette de 254 nm sans catalyseur.

La dégradation a été effectuée pendant 80 heures. Elle a été suivie par l'analyse du carbone organique dissous (COD) et de l'absorbance UV à 272nm. Cette dernière permet d'apprécier la chaine oléfinique et aromatique. Le traitement des résultats des valeurs normalisées (A_{272}/COD) fait apparaître que la vitesse de photodégradation de l'acide fulvique est plus rapide que celle de l'acide humique. Une analyse RMN ^{13}C a revélé la présence de six types distincts de groupe carboné. Les groupements carbonyls et carboxyls apparaissent en plus grande quantité durant la photodégradation. Cette étude permet une meilleure connaissance de la photolyse des substances humiques dans l'environement aquatique et son incidence sur les changements des eco-systèmes aquatiques.

La même année, Bekbölet et coll. **[68]** ont étudié la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide humique commercial à 50 mg/l dans des suspensions contenant 1g/l de TiO_2. Les solutions ont été analysées par demande chimique en oxygène (COD), carbone organique totale (COT), absorbance UV à 254nm et la couleur à 400nm. Après une durée de deux heures de photodégradation, plus de 90% de l'acide humique a été dégradé avec une cinétique de pseudo premier ordre. L'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a permis d'accélerer la photodégradation. D'après le mécanisme proposé, H_2O_2 permet de piéger les électrons et permet grâce à l'effet des UV de produire des radicaux hydroxyls. En outre, l'excés d'eau oxygénée inhibe la photodégradation en captant tout les radicaux hydroxyls. L'eau oxygénée entre en compétition avec l'acide humique pour piéger les $OH^{\bullet}$. Par ailleurs, l'augmentation du pH de la zone acide à la zone basique et l'augmentation des ions bicarbonates (HCO_3^-) fait chuter la vitesse de réaction. Cette inhibition est due au piegeage des radicaux $OH^{\bullet}$ par les ions bicarbonates créant ainsi une compétitivité entre l'acide humique, l'eau oxygénée et l'ion carbonate.

IV.2.8. Avantages et inconvénients de la photodégradation catalytique

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux :

- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse
- Cette méthode possède un large domaine d'application. Elle peut être appliquée à traiter les substances humiques ou détruire des substances toxiques rejetées par des industries.
- Elle est efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en polluants de l'ordre du ppm ou ppb.
- Enplus de la dégradation de polluants, l'effet direct des ultraviolets permet aussi une desinfection efficace de l'eau traitée.
- L'installation du photoréacteur est simple. Il est formé majoritairement d'une lampe UV à forte puissance. Il peut ainsi s'intégrer à une installation déjà en fonctionnement

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette méthode :

- Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ces qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eux. Mais, pour des polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une pallette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace…
- La récupération du photocatalyseur est encore un grand problème non résolu. Une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension. L'idéale est de le fixer sur des supports (bentonite, fibres de verre, céramique), ou bien, l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique comme la bentonite modifiée.

Il faut noter que les UV peuvent entraîner des dommages irréversibles aux yeux (surtout aux rétines). Pour cela, il faut obligatoirement porter des lunettes spéciales UV, ou bien, mettre le dispositif dans une caisse hermétique sinon calfeutrer le réacteur avec du papier aluminium.

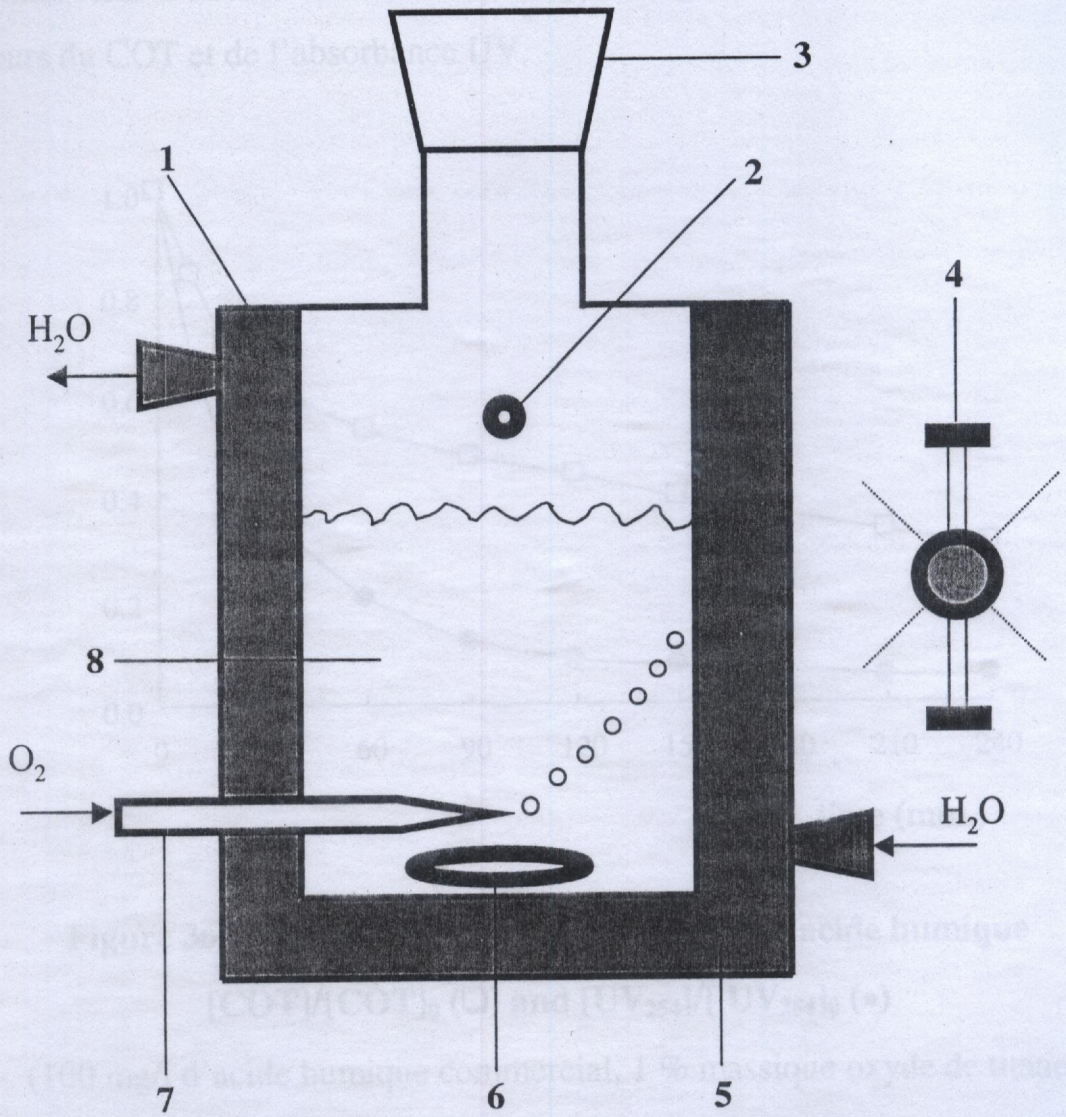


Figure 35 : Réacteur photocatalytique

1. Réacteur en pyrex, 2. Prise d'échantillon, 3. Connecteur de gaz,
4. Source de lumière UV, 5. Double enveloppe de refroidissement,
6. Agitateur magnétique, 7. Entrée d'oxygène, 8. Solution à traiter

IV.3.2. Cinétique de la photodégradation de l'acide humique

L'étude cinétique de la photodégradation de l'acide humique a été réalisée en suivant l'évolution du COT (carbone organique total) et l'absorbance UV à 254 nm. Afin d'estimer l'efficacité de la photodégradation, nous avons tracé les valeurs du COT et de l'absorbance UV.

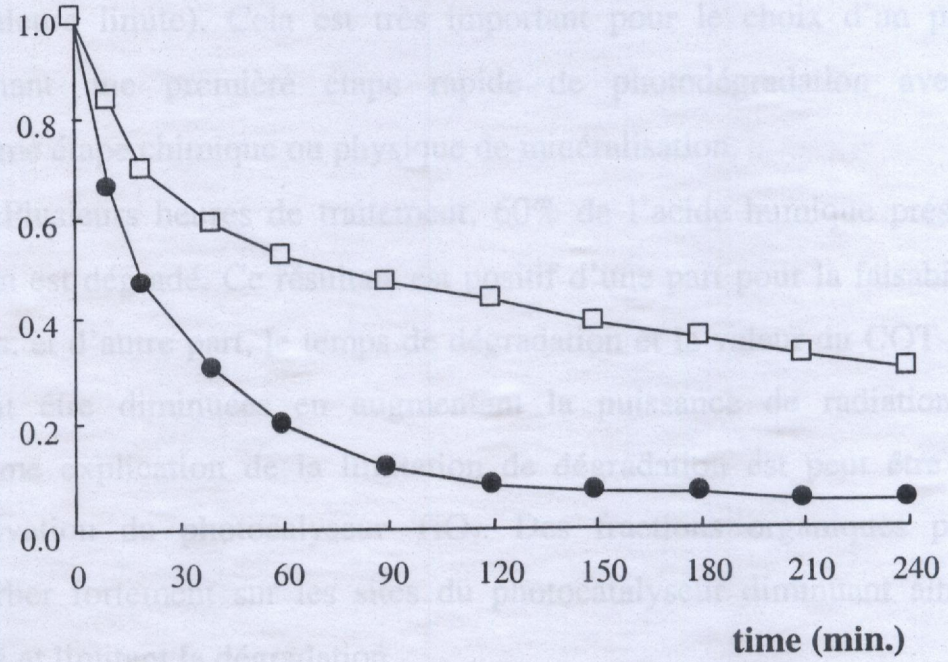


Figure 36 : Dégradation photocatalytique de l'acide humique
$[COT]/[COT]_0$ (❑) and $[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$ (•)
(100 mg/l d'acide humique commercial, 1 % massique oxyde de titane
temps de réaction 1 heure, pH=6, T= 20°C, oxygène 100ml/min,
64 watts UV 365 nm)

Les résultats de cette étude, présentés sur la figure 36, ont montré que :

1. Alors que l'absorbance à 254 nm décroît de moitié après seulement 20 minutes de traitement, le COT n'est réduit qu'à moitié après 60 minutes de traitement.
2. Vu la complexité de la molécule d'acide humique, la dégradation photocatalytique parait plus rapide (diminution de l'absorbance dans l'UV) alors que la dégradation totale est plus difficile à effectuer (le COT tend vers une valeure limite). Cela est très important pour le choix d'un procédé combinant une première étape rapide de photodégradation avec une deuxième étape chimique ou physique de minéralisation.
3. Après Plusieurs heures de traitement, 60% de l'acide humique présent en solution est dégradé. Ce résultats est positif d'une part pour la faisabilité du process, et d'autre part, le temps de dégradation et la valeur du COT restant peuvent être diminuées en augmentant la puissance de radiation. Une deuxième explication de la limitation de dégradation est peut être due à l'inactivation du photocalyseur TiO_2. Des fractions organiques peuvent s'adsorber fortement sur les sites du photocatalyseur diminuant ainsi son activité et limitant la dégradation.
4. Après une série d'expériences sur la photodégradation, il nous est apparu nécessaire de noter qu'en absence d'oxygène, de lumière UV ou bien d'oxyde de titane, aucune dégradation n'est observée. C'est la combinaison de ces trois facteurs qui provoque la photodégradation.

Cette étude a permis de constater que la photocatalyse de l'acide humique peut être utilisée comme procédé de dégradation. La moitié de la quantité d'acide humique est dégradée en moins d'une heure. Avant de tester cette méthode à des substances humiques naturelles, une optimisation des divers paramètres opératoires s'avère importante.

IV.3.3. Mécanisme réactionnel de la photodégradation de l'acide humique

L'oxyde de titane est excité par UV (photocatalyse) pour former des pairs e^-/h^+ possédant des potentiels suffisants pour produire des entités oxydantes très réactives comme $OH^\bullet$ permettant l'attaque de plusieurs entités réfractaires. Le potentiel normal d'oxydo-réduction du radical $OH^\bullet$ est de 2.8 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène et peut être comparée au potentiel des autres oxydant utilisés dans le traitement des eaux **[69]**.

$OH^\bullet$ (2.8 V) > O_3 (2.07 V) > H_2O_2 (1.77 V) > Chlore (1.36 V) > ClO_2 (1.27 V)

D'après la bibliographie le transfert d'électrons vers le substrat adsorbé est décrit par **[68]** :

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\,(h^+ + e^-)$$

$$TiO_2\,(h^+) + RH_{ads} \longrightarrow TiO_2 + RH^{\bullet}{}_{ads}$$

$$TiO_2\,(h^+) + H_2O_{ads} \longrightarrow TiO_2HO^{\bullet}{}_{ads} + H^+$$

En présence d'une molécule d'oxygène, les électrons sont capturés et forment du peroxyde d'hydrogène **[68]** :

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -}$$

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

Cette eau oxygénée photogénérée sert à la production des radicaux $OH^\bullet$ au sein du système photocatalytique activé par TiO_2 :

$$H_2O_2 + O_2 \longrightarrow OH^- + OH^\bullet$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \longrightarrow OH^- + OH^\bullet + O_2$$

Bien que plusieurs travaux de recherches ont reportés la présence de H_2O_2 à la surface de TiO_2, les radicaux $OH^{\bullet}$ généré à partir de H_2O_2 sont négligeable par rapport à ceux générés au sein du photocatalyseur TiO_2.

D'après ces diverses réactions, un mécanisme probable **[69]** de la photodégradation des acides humiques peut être représenté dans la figure 37.

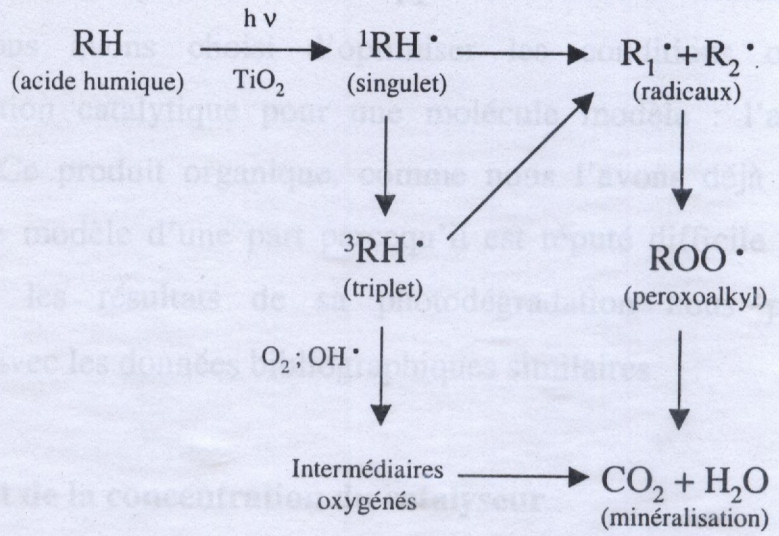


Figure 37 : Mécanisme réactionnel de la Photodégradation catalytique de l'acide humique [69]

La première étape de la réaction est probablement l'excitation de l'acide humique en état singulet suivie d'une oxydation, grâce à l'oxygène et à la formation de radicaux hydroxyles, pour donner des intermédiaires oxygénés. Ces derniers vont être dégradés enfin en eau et dioxyde de carbone.

Une deuxième voie possible est la fragmentation de l'acide humique en deux ou plusieurs entités à cause de la photolyse. En un second temps, ces petits fragments plus réactifs (c'est des radicaux) vont donner plus facilement des produits oxygénés plus réactifs se dégradant plus facilement.

IV.3.4. Optimisation de la technique de photodégradation catalytique

Le but de ce travail est de déterminer précisément les conditions opératoires optimales de la photodégradation afin de proposer une méthode de dégradation des substances humiques fiable, reproductible, économique et rapide en vue d'une possible future application dans le traitement des eaux potables. Nous avons choisi d'optimiser les conditions opératoires de photodégradation catalytique pour une molécule modèle : l'acide humique commercial. Ce produit organique, comme nous l'avons déjà signalé, a été choisi comme modèle d'une part parcequ'il est réputé difficile à dégrader, et d'autre part, les résultats de sa photodégradation nous permettra une comparaison avec les données bibliographiques similaires

IV.3.4.1. Effet de la concentration du catalyseur

Afin de mesurer l'effet de la concentration en catalyseur sur la vitesse de dégradation de l'acide humique (en solution de 100mg/l), nous avons fait varier la concentration en dioxyde de titane [TiO_2] de 0.1 à 2 g/l (le catalyseur utilisé est le P25 de Degussa corporation).

D'après la figure 38, nous remarquons dans l'intervalle de temps étudié (120 min.), que la vitesse de dégradation croit avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Le tableau 24 montre l'évolution de la dégradation (COT et UV_{254}) après une heure de traitement, nous remarquons nettement qu'à partir d'une concentration de 1g/l, la dégradation n'évolue que faiblement.

Cette saturation semble être due à la formation d'agrégats de TiO_2 pour de fortes concentrations entraînant une baisse de la surface spécifique. On assiste aussi à une opacification progressive de la solution et donc, à un effet écran diminuant la surface de TiO_2 irradié.

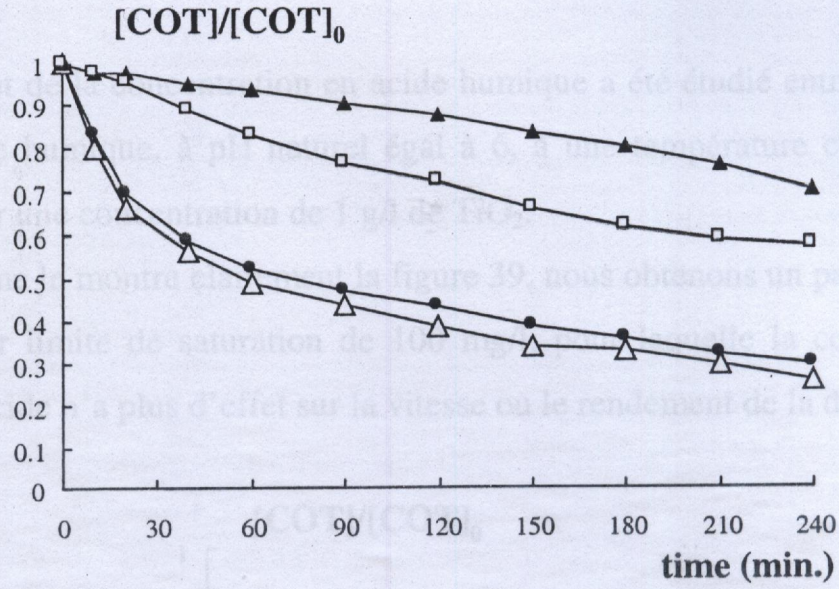


Figure 38 : Effet de la concentration du catalyseur

0.1 g/l (▲) ; 0.5 g/l (❑) ; 1 g/l (●) ; 2 g/l (Δ)

Concentration en TiO_2	$[COT]/[COT]_0$	$[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$
0 g/l	1	1
0.1 g/l	0.93	0.74
0.5 g/l	0.83	0.68
1 g/l	0.53	0.22
2 g/l	0.49	0.15

Tableau 24 : Effet de la concentration du catalyseur

(100 mg/l d'acide humique, temps de réaction 1 heure,

pH=6, T= 20°C, oxygène 100ml/min, 64 watts UV 365 nm)

IV.3.4.2. Effet de la concentration de l'acide humique

L'effet de la concentration en acide humique a été étudié entre 25 et 300 mg/l d'acide humique, à pH naturel égal à 6, à une température constante de 20°C et pour une concentration de 1 g/l de TiO_2.

Comme le montre clairement la figure 39, nous obtenons un palier à partir d'une valeur limite de saturation de 100 mg/l, pour laquelle la concentration initiale en acide n'a plus d'effet sur la vitesse ou le rendement de la dégradation.

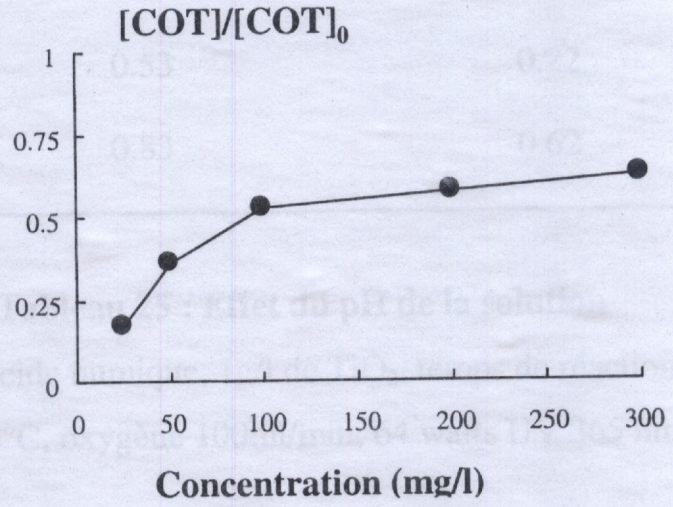


Figure 39 : Effet de la concentration de l'acide humique
(1g/l de TiO_2, temps de réaction 1 heure,
pH=6, T= 20°C, oxygène 100ml/min, 64 watts UV 365 nm)

Donc, pour notre protocole opératoire, la concentration optimale pour la photodégradation des substances humiques sera de 100 mg/l. Ceci nous permettra d'une part d'avoir une quantité suffisante pour suivre la dégradation.

IV.3.4.3. Effet du pH de la solution

L'effet du pH a été évalué en suivant la dégradation à trois valeurs de pH différents (pH=3, pH=6 (naturel), pH=11). Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 25.

	$[COT]/[COT]_0$	$[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$
pH=3	0.32	0.05
pH=6	0.53	0.22
pH=11	0.83	0.62

Tableau 25 : Effet du pH de la solution

(100 mg/l d'acide humique, 1g/l de TiO_2, temps de réaction 1 heure, T= 20°C, oxygène 100ml/min, 64 watts UV 365 nm)

A pH acide (pH=3), 70% de l'acide humique a été dégradé en une heure de photodégradation seulement. En augmentant le pH, la dégradation devient moins efficace. Cela est peut être due à la limitation de la production de H_2O_2 dans la solution qui se produit plus facilement à pH acide. Rappelons que l'eau oxygénée est l'apport essentiel de radicaux dans la solution photocatalysée.

Ces résultats sont en concordance avec ceux de la coagulation et l'adsorption des substances humiques. Les conditions de traitement sont optimales à pH acide. Mais, le traitement des eaux naturelles à un pH acide n'est pas envisageable. Donc, pour notre protocole opératoire, le pH optimal pour la photodégradation des substances humiques sera de 6. Ceci nous permettra de travailler à un pH proche des conditions réelles.

IV.3.4.4. Protocole optimale de photodégradation de l'acide humique

Le but de cette partie est de déterminer les conditions optimales de la photodégradation pour proposer une méthode d'élimination des substances humiques rapide et efficace. La durée totale de dégradation est fixée à 4 heures. Ce temps permettra une dégradation complète de la matière organique naturelle. Les quantités de réactifs nécessaires à la photocatalyse sont : V=150 ml d'eau déminéralisée, 100 mg/l de substance humique et 1 g/l de TiO_2. La puissance et la longueur d'onde sont respectivement 64 watts et 365 nm. La puissance peut être augmentée selon la disponibilité des lampes. La longueur d'onde de 365 nm est optimale, d'un côté, car elle permet une meilleure photocatalyse avec le TiO_2, et elle passe à travers les réacteurs de pyrex. D'un autre côté, les lampes à 365 nm sont disponibles commercialement pour des applications demandant des puissances élevées de quelques kWatts. Cependant, le pH de la solution ne peut pas être optimisé. Alors que le pH dans les conditions naturelles est proche de 6, il est difficille de faire un traitement à pH acide vu le coût du traitement. De même pour la température, le traitement a été fait à température ambiante et un refroidissement a été appliqué pour éviter l'effet thermique sur la réaction.

Le protocole retenu après la série d'essais effectués pour dans cette étude se résume à : 100 mg/l d'acide humique, 1 % massique oxyde de titane, pH=6, T= 20°C, flux d'oxygène, 64 watts UV 365 nm.

Il faut noter que d'autres facteurs peuvent accélérer ce processus de photodégradation comme l'ajout de l'eau oxygénée ou d'ozone. Le processus utilisant ces deux produits est appelé photooxydation avancée. Ce dernier est efficace pour les eaux fortement chargées en polluants. De notre part, on s'est concentré sur la photocatalyse avec le dioxyde de titane efficace pour la dégradation des solutions peu chargées et qui ne demande aucun réactif consommable.

IV.3.5. Application de la photodégradation aux MON extraites de Keddara

Dans cette étude, des essais de dégradation par photocatalyse lde la MON extraite des eaux du barrage de Keddara. Le protocole expérimental retenu dans la partie précédente à été appliqué aux extraits (acide humique, acide fulvique et acide hydrophile). Le suivi de la photodégradation a été fait par l'analyse du carbone organique total (COT). Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 40 et montrent que :

1. Toutes les extraits sont susceptibles à la photodégradation catalytique.
2. L'acide fulvique est plus susceptible aux radiations UV que l'acide humique. La vitesse de dégradation initiale est plus importante pour l'acide fulvique, puis, sa photodégradation atteint un palier égal à celui de l'acide humique.
3. L'acide hydrophile est le composé le plus susceptible à ce type de photodégradation. Il est formé de chaînes aliphatiques contenant une faible proportion de carbone (c'est la partie la moins aromatique des substances humiques) et plus faciles à dégrader. Vu sa forte concentration dans les substances humiques, ce résultat de dégradation de acides hydrophiles est très important vu la difficulté de l'abattement de cette fraction par les méthodes traditionelles de traitement.
4. Les résultats de la photodégradation sont en parfaite concordance avec les résultats de l'adsorption. Les acides hydrophiles s'adsorbent le moins sur les résines, alors que le plus adsorbé est l'acide humique. Cela montre que des fractions photodégradé de la MON s'adsorbant sélectivement sur le photocatalyseur inhibant ainsi son activité. L'acide hydrophile produit des sous composés ne s'adsorbant pas sur le photocatalyseur, pour cela sa dégradation est la plus rapide et la plus totale.

5. Il faut préciser que les concentrations utilisées sont de l'ordre de 10 fois supérieures aux concentrations rencontrées dans la nature. Donc, les temps d'un réel procédé n'excédera pas quelques minutes de traitement.

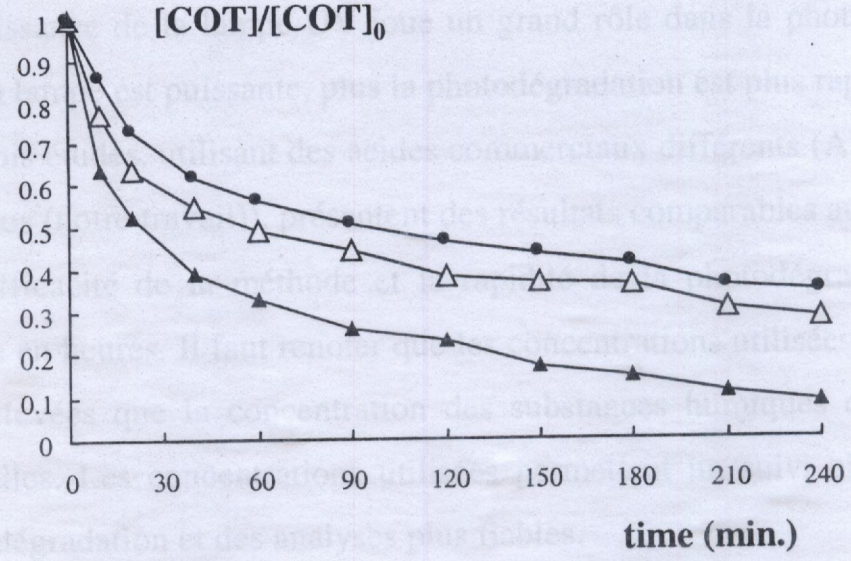


Figure 40 : Photodégradation des substances humiques naturelles

Acide hydrophile (▲) ; acide humique (●) ; acide fulvique (Δ)

(100 mg/l de substance humique, 1 % massique oxyde de titane, pH=6, temps de réaction 1 heure, T= 20°C, oxygène 100ml/min, 64 watts UV 365 nm)

IV.3.6. Comparaison des résultats de la photodégradation

Les résultats de notre étude sur la photodégradation catalytique de l'acide humique a été comparée avec les deux autres recherches dans le même domaine. Le tableau 26 résume les principaux différences entre les travaux et permet une appréciation de l'ampleur de la dégradation :

1. La puissance de la lampe UV joue un grand rôle dans la photodégradation. Plus la lampe est puissante, plus la photodégradation est plus rapide.
2. Les trois études, utilisant des acides commerciaux différents (Aldrich **[66,68]** et Agros (notre travail)), présentent des résultats comparables au point de vue de l'efficacité de la méthode et la rapidité de la photodégradation qui se chiffre en heures. Il faut renoter que les concentrations utilisées sont 100 fois plus élevées que la concentration des substances humiques dans les eaux naturelles. Les concentrations utilisées permettent un suivi cinétique de la photodégradation et des analyses plus fiables.
3. Bien que notre étude n'ait pas entamé des études cinétiques poussées, nous avons mis en évidence l'efficacité de la méthode de photodégradation catalytique pour des substances humiques naturelles.

	UV Longueur d'onde (puissance)	$[TiO_2]$ (g/l)	[AH] (mg/l)	temps (min)	$\frac{COT}{COT_0}$	$\frac{UV}{UV_0}$ (254 nm)
Palmer et coll. [66]	365 nm (250W)	0.1	100	60	0.32	0
Belboket et coll. [68]	365 nm (125W)	1	100	60	0.50	0.15
Notre travail	365 nm (64W)	1	100	60	0.52	0.22

Tableau 26 : Etude comparative de la photodégradation des acides humiques

IV.4. CONCLUSION

En étudiant l'effet photocatalytique sur les substances humiques, il est apparu que cette méthode (impliquant les UV et un photocalyseur TiO_2) est efficace pour la dégradation des acides fulviques, humiques et hydrophiles naturels. Ce dernier est apparu le plus susceptible à la dégradation, alors que l'acide humique est apparu le plus difficile à dégrader. Ce résultat est très important vu l'importance de la fraction d'acide hydrophile dans la MON et la difficulté de son abattement par les méthodes traditionelles de traitement. Après une heure de traitement seulement, plus de la moitié des substances humiques à été dégradée. Ce résultat peut être amélioré par l'augmentation de la puissance des irradiations ultraviollettes et par la connaissance des phénomènes d'inhibition du photocatalyseur.

En comparaison avec les résultats de la bibliographie, il apparaît que la méthode de photodégradation hétérogène est aussi efficace pour les substances humiques commerciales que pour la MON extraite des eaux naturelles. Bien que cela présage un bon procédé de dépollution, cette étude comme les autres travaux en photocatalyse ne sont qu'un commencement puisque le mécanisme de photodégradation entre la molécule et les UV n'a pas encore été étudiée. Les intermédiaires de la photoréaction doivent être extraits et analysés pour proposer un mécanisme réactionnel de la réaction, et de vérifier qu'on ne produit pas des produits nocifs par la photodégradation des MON.

Bien que la discussion sur une éventuelle application de ce procédé pour l'élimination des substances humiques soit encore précoce, les coûts d'installation et de fonctionnement d'un procédé photochimique est comparable à celui des installations conventionnelles. La solution idéale est d'utiliser le soleil comme source direct d'ultraviolets pour la dégradation des MON.

CONCLUSION GENERALE

La communauté scientifique s'accorde que les substances humiques sont les principaux précurseurs de la détérioration de la qualité des eaux de consommation distribuées dans le monde. Au vu de l'importance de cette matière organique naturelle, il apparaît que les travaux de recherche entrepris sur les eaux de surface algériennes ne rapportent qu'un aperçu restreint sur la connaissance de la qualité de l'eau et de la structure chimique de la matière organique dissoute dans ces eaux.

La première partie de notre étude a contribué à la connaissance de la matière organique naturelle par une adsorption et une extraction. L'étude des isothermes d'adsorption a permis de montrer que la matière organique naturelle d'origine aquatique s'adsorbe mieux que les solutions de substances humiques synthétiques d'origine terrestre. D'autre part, l'adsorption en continue sur colonne a montré qu'une augmentation de la hauteur du lit filtrant entraîne de meilleurs pourcentages de réduction de la matière organique (de l'ordre de 50% à une hauteur de 50cm). Par ailleurs, la partie relative à l'extraction a permis de suivre la cinétique de l'extraction ainsi que le fractionnement de la matière organique des eaux de barrage de Keddara. L'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 a permis d'obtenir un rendement de 65% et de fractionner la matière organique en trois entités (Acide humique 11,4%, acide fulvique 33,9% et acide hydrophile 19,1%).

Dans la deuxième partie, l'apport des techniques d'analyses a permis de révéler d'importantes différences structurales entre les différentes fractions de la matière organique extraite du barrage de Keddara. L'acide hydrophile contient moins de carbone mais plus d'oxygène que les acides humique et fulvique. Un résultat confirmé par la présence abondante des fonctions hydroxyles dans son spectre infra-rouge.

Par ailleurs, l'acide humique renferme une proportion en azote supérieure à celle de l'acide hydrophile, elle même supérieure à celle de l'acide fulvique. Ceci s'avère comme étant une particularité de l'acide humique confirmée par les résultats de pyrolyse CG/SM. Ces derniers montrent qu'il renferme la proportion la plus importante issue de la pyrolyse des protéines. D'autre part, les résultats des spectres infra-rouge et de l'absorbance relative ont souligné que l'acide humique est la fraction la plus aromatique suivi de l'acide fulvique et ensuite de l'acide hydrophile. Ce dernier tend vers une structure plus aliphatique renfermant une importante proportion en groupements hydroxyles. Ceci renforce l'hypothèse reportant que l'acide hydrophile pourrait être le résultat de la dégradation naturelle des acides humique et fulvique.

En étudiant l'effet photocatalytique sur les substances humiques, il est apparu que cette méthode (impliquant les UV et un photocalyseur TiO_2) est efficace pour la dégradation des acides fulviques, humiques et hydrophiles naturels. Ce dernier est apparu le plus susceptible à la dégradation, alors que l'acide humique est apparu le plus difficile à dégrader. Ce résultat est d'une extrême importance vu l'abondance de la fraction d'acide hydrophile dans la MON et la difficulté de son abattement par les méthodes conventionnelles de traitement. Le traitement par photocatalyse a permis la dégradation de plus de la moitié des substances humiques aprés une heure.

Des études plus approfondies sur la possibilité de récupération du catalyseur et des produits issus de la dégradation sont nécessaires pour une eventuelle application de ce procédé pour l'élimination de la matière organique naturelle . Par ailleurs, notre pays est l'une des régions les plus ensoleillée du monde. De ce fait, il possède une matière première inépuisable et écologique qui pourrait être intégré dans le traitement des eaux de surface algériennes.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.L. Malcolm, 1985,
''The geochemistry of stream fulvic and humic substances''
Rapport interne de US.Geological survey. Denver, Colorado.
2. J.C. Joret et Y. Levi, 1986,
''Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie bibliographique'', Trib. Cebedeau, 39, 3-9.
3. D. Van der Kooij and W.A.M Hijnen, 1990,
''Criteria for determining the biological stability of drinking water as determined with AOC measurments'', AWWA Water Quality Technology Conf., San Diego, Novembre 11-15, California, 1281-1298.
4. Benedit Martin, 1995,
''La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité'', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
5. L.A. Kaplan, D.J. Reasoner and E.W. Rice, 1994,
''A survey of BOM in US drinking waters'', J. AWWA, 2, 121-132.
6. A. Vermer., 1996,
''Aldrich humic acid caracterisation'', Phd. Thesis, University of Wageningen, Holland.
7. R.L. Malcolm, 1989,
''Factors to be considered in isolation and characterisation of aquatic humic substances'', rapport interne de US.Geological survey. Denver, Colorado, 1-26.
8. J.A. Leenheer et A. Spitzy, 1991,
''Dissolved organic carbon in rivers in biogeo-Chemistry of major world rivers'', Ed. Degen E. T., S. Kempe et E. R. Ichey. Chap. 9, 213-332.
9. S.W. Krasner, J.P. Croué. J. Buffle, and E.M. Perdue, 1996, ''Three approches for characterizing NOM'', AWWA Journal, 66-79.

10.G. Aiken, 1993,
''The influence of hydrologic factors on the nature of organic matter in aquatic systems, natural organic matter in drinking water, characterisation and removal, workshop proceedings'', Chamonix (France), 37-43 Sept., 12-22.
11.E.M. Thurman et R.L. Malcolm, 1981,
''Preparative isolation of aquatic humic substances'',
Enviro.Scien.Technology, 15, 463-466.
12.Joseph De Laat, 1988,
''Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif : Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation'', Thèse de Doctorat es-Sciences, Université de Poitiers, France.
13.Z. Birane, 1995,
''Détermination des THM dans les eaux de surfaces'',
Thèse de Magister, Université de Blida, Algérie.
14.G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw et P. MacCarthy, 1985,
''Humic substances in soil, sediment and water'',Wiley Interscience, New York.
15.J. Mallevialle, 1974,
''Les agents complexants naturels des eaux, Etude des propriétés physico-chimiques des matières humiques et de leurs formation par ozonation'',
Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
16.M. W. Naceur, A. Aouabed et M. Boushaba, 1994,
''Réduction des acides humiques par filtration de contact'',
Mémoire de fin d'étude, Université de Blida, Algérie.
17.S. M. Serkiz et E. M. Perdue, 1990,
''Isolation of dissolved organic matter from Suwannee river using reverse osmosis'', Water Research, 24-27,911.
18.A. Bruchet, C. Rousseau et J. Mallevialle, 1990,
''Pyrolysis GC/MS for investigating high-molecular weight THM precursors and other refractory organics'', Research and Technology, JAWWA, 66-74.

19.T. A. Clair, J. R. Kramer, M Sydor and D. Eaton, 1991,
''Concentration of aquatic dissolved organic matter by reversis osmosis'', Water Research, 9, 1033-1037.
20.C. Belin, C. Quellec, M. Lamote, M. Edwald et Ph. Simon, 1993,
''Characterisation by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions isolated by ultrafiltration and XAD resins'', Envirmental Technology, 14, 1131-1144.
21.M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm et R. S. Swift, 1989,
''Humic substances : in search of structure'', Wiley Interscience, New York.
22.J. Lyklema, 1995,
''Electric double layers in fundamentals of interface and colloïd sciences'', Academic Press, London.
23.R. L. Malcolm, J. P. Croué et B. Martin, 1993,
''Isolation of XAD-4 acids from natural waters and their importance as precursors to TOX and THM upon chlorination'', Présentée dans Delpht congress, Sept 13-18, 1-34.
24.G. R. Aiken, D. M. MacKnight, K. A. Thorn et E. M. Thurman, 1992,
''Isolation of hydrophilic organic acids from water using non ionic macroporous resins'', Org. Geochem. , 18, 567-573.
25.E.M. Thurman, 1985,
''Organic geochemistry of natural waters'',
Martinus Nijhoff.Dr.Junk.Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 497.
26.J. A. Leenheer, 1981,
''Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters'',
Environental Science Technology, 15, 578-587.
27.T. Qiang, S. Xiao-quan et N. Zhe-ming, 1993,
''Comparative characteristic studies on soil and commercial humic acids'',
Fresenius Anal. Chem., 347, 330-336.

19.T. A. Clair, J. R. Kramer, M Sydor and D. Eaton, 1991,
''Concentration of aquatic dissolved organic matter by reversis osmosis'', Water Research, 9, 1033-1037.
20.C. Belin, C. Quellec, M. Lamote, M. Edwald et Ph. Simon, 1993,
''Characterisation by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions isolated by ultrafiltration and XAD resins'', Envirmental Technology, 14, 1131-1144.
21.M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm et R. S. Swift, 1989,
''Humic substances : in search of structure'', Wiley Interscience, New York.
22.J. Lyklema, 1995,
''Electric double layers in fundamentals of interface and colloïd sciences'', Academic Press, London.
23.R. L. Malcolm, J. P. Croué et B. Martin, 1993,
''Isolation of XAD-4 acids from natural waters and their importance as precursors to TOX and THM upon chlorination'', Présentée dans Delpht congress, Sept 13-18, 1-34.
24.G. R. Aiken, D. M. MacKnight, K. A. Thorn et E. M. Thurman, 1992,
''Isolation of hydrophilic organic acids from water using non ionic macroporous resins'', Org. Geochem. , 18, 567-573.
25.E.M. Thurman, 1985,
''Organic geochemistry of natural waters'',
Martinus Nijhoff.Dr.Junk.Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 497.
26.J. A. Leenheer, 1981,
''Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters'',
Environental Science Technology, 15, 578-587.
27.T. Qiang, S. Xiao-quan et N. Zhe-ming, 1993,
''Comparative characteristic studies on soil and commercial humic acids'',
Fresenius Anal. Chem., 347, 330-336.

28.S. E. Cabaniss, 1991,
''Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometry and aqueous Fourier transform infrared spectrometry'', Anal. Chi. Acta, 255,23-30.
29.D. A. Reckhow, P. C. Singer and R. L. Malcolm, 1990,
''Chlorination of humic materials : by-product formation and chemical interpretations'', Environmental Science Technology, 11, 478-482.
30.B. Legube, F. Xiong, J. P. Croué et M. Dore, 1990,
''Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises : extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore'', Sci. Eau, 3, 399-424.
31.S. Cerney, 1970,
''Theory of adsorption on active carbon, manufacture, properties and applications'', Ed. M. Smisek et S. Cerney, Elsevier Publishing Company.
32.M. Dressler, 1979,
''Extraction of trace amounts of organic compounds from water with porous organic polymers'', J. Chromatography, 16, 199-206.
33.R. L. Malcolm et P. MacCarthy, 1992,
''Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water'', Environment International, 18, 597-607.
34.D. L. Norwood, J. D. Johnson, R. F. Christman et D. S. Millington, 1983,
''Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH in water chlorination Environmental impact and health effects'', Ed. Jolley, 13, 191-200.
35.D. A. Reckhow, 1984,
''Organic halide formation and the use of pre-ozonation and alum. coagulation to control organic halide precursors'', Phd Thesis, Department of Environmental Sciences and Engineering (Happel Hill), N. C., USA.
36.A. Bruchet, C. Anselme et J. Mallevialle, 1993,
''THM formation potential and organic content, a new analytical approach'', Conférence présentée au séminaire ''Substances humiques'', Rennes Oct., 1-26.

37.B. G. Oliver et E. Thurman, 1983,
''Influence of aquatic humic substances properties on trihalomethanes formation potential'', Ann Arbor Science Publishers, 14, 231-241.
38.H. Belmeskine, 1992,
''Adsorption des acides humiques sur charbon actif'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
39.B. Maiz et R. Gaoua, 1996,
''Rétention des acides humiques sur charbon actif en grains'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
40.T. Sadoudi et R. Berkane, 1995,
''Adsorption des acides humiques sur charbon actif en présence des ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} et PCBA'', Mémoire de fin d'étude,ICI, Université de Blida, Algérie.
41.M. Aklouk et N. Taoualit, 1994,
''Réduction des acides humiques par coagulation floculation'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
42.Boushaba, 1995,
''Mécanismes de coagulation des acides humiques dans les eaux superficielles'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
43.A. M. Hemrouche et F-Z. Boughedaoui, 1994,
''Floculatio-filtration des acides humiques en lit fluidisé'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
44.D. Nemroud et L. Belmecheir, 1995,
''Traitement des acides humiques par floculation-filtration en lit fluidisé'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
45.C. Yen et P. C. Sanger, 1984,
''Competitive adsorption of phenols on activated carbon'', Evrm.Eng, 21,45-53.
46.M. A. J. EL-Dib, A. S. Morsy et M. I. Badaway, 1978,
''Role of adsorbents in the removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters'', Water Research.

47.W. J. Weber, 1972,
''Adsorption in physico-chemical processes for water quality control'',
Edited by R. L. Metcalf et J. N. Pitts, Wiley interscience, New York.
48.W. J. Weber et E. H. Smith, 1987,
''Simulation and design models for adsprption processes'',
Environmental Science Technology, 21, 11, 1040-1050.
49.Ming-Liang Zhou, 1992,
''Modélisation de l'adsorption sur charbon actif'',
Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, France.
50.Degrement, 1989,
''Memonto technique de l'eau'', Tome 1.
51.O. Baraket, 1983,
''Recherche sur les courbes de réponses'',
Mémoire de fin d'étude, ENP El-Harrach, Algérie.
52.R. A. Hutchins,
''Method for sizing granular activated carbon systems'', Proc. 47th Annual conf.,
Water pollution control federation, Denver, Colorado, USA.
53.Zahia et Naima ,1998,
''Etude de l'adsorption de la matière organique dissoute sur résine XAD-8'',
Mémoire de fin d'étude, ICI, Université de Blida, Algérie.
54.J. J. MacCreavy et V. L. Snoeyink, 1980,
''Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances'',Water Research.
55.Z. Salem, 1984,
''Dynamique d'adsorption du procion rouge éclatate H_3B sur charbon actif'',
Mémoire de fin d'étude, ENP El-Harrach, Algérie.
56.J. A. Leenheer, E. M. Thurman et P. MacCarthy, 1987,
''Humic substances in the Suwannee river, interactions, properties and proposed structures'', US. Geological Survey, Denver, Colorado, USA.

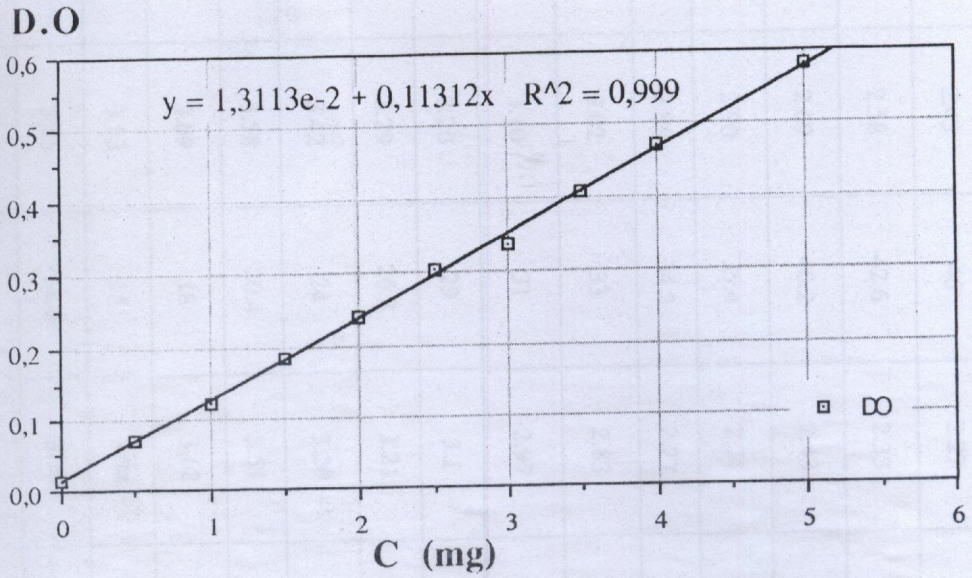
57.J. A. Rice et P. MacCarthy, 1991,
''Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances'',
Org. Geochem., 17 (5), 635-648.
58. J. P. Xiong, 1990,
''Contribution à l'étude de l'ozonation des acides filviques aquatiques'',
Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
59.M. A. Bravo et J. G. Ibanez, 1998,
''Transformation of hydrocarbons under the action of radiation : An Overview'',
Reviews in Chemical Engineering, Vol. 14, N° 2, 89-108.
60.J. Plotnikov, 1936,
''Allgemeine Photocheie'', 2nd ed., Water de Gruyter, West Berlin, 362-369.
61.J. Chen, 1997,
''Advanced oxidation technologies, Photocatalytic treatment of wastwater'',
Phd. Thesis, Wageningen Agricultural University, Holland.
62.A. Fujishima et K. Hoda, 1972,
Nature , 236-238, 37.
63.M. Grätzel, 1989,
''Heterogeneous photochemical electron transfer'',CRC Press Inc, Florida,USA.
64.D. F. Ollis, 1985,
''Contaminant degradation in water'', Environ. Sci. Technol., 19 (6), 480-484.
65.H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga et J. C. Zhao, 1990,
J. of Molecular Catalysis, 59, 279-290.
66.Eggins, B.R.; F. L. Palmer, and J. A. Byrne, 1997,
''Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water'',
Water Research, 31, 1223-1226.
67.M. Kulovaara, N. Corin, P. Backlund et J. Tervo, 1996,
''Impact of UV_{254} radiation on aquatic humic substances'',
Chemosphere. 33 : 783-790.

68.M. Bekbölet et I. Balcioglu, 1996,
''Photocayalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion'',
Water Science Technology, 34, 73-80.
69.S. Bhattacharjee, 1998,
''Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds'', Reviews in Chemical Engineering, 14 (1), 1-46.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1



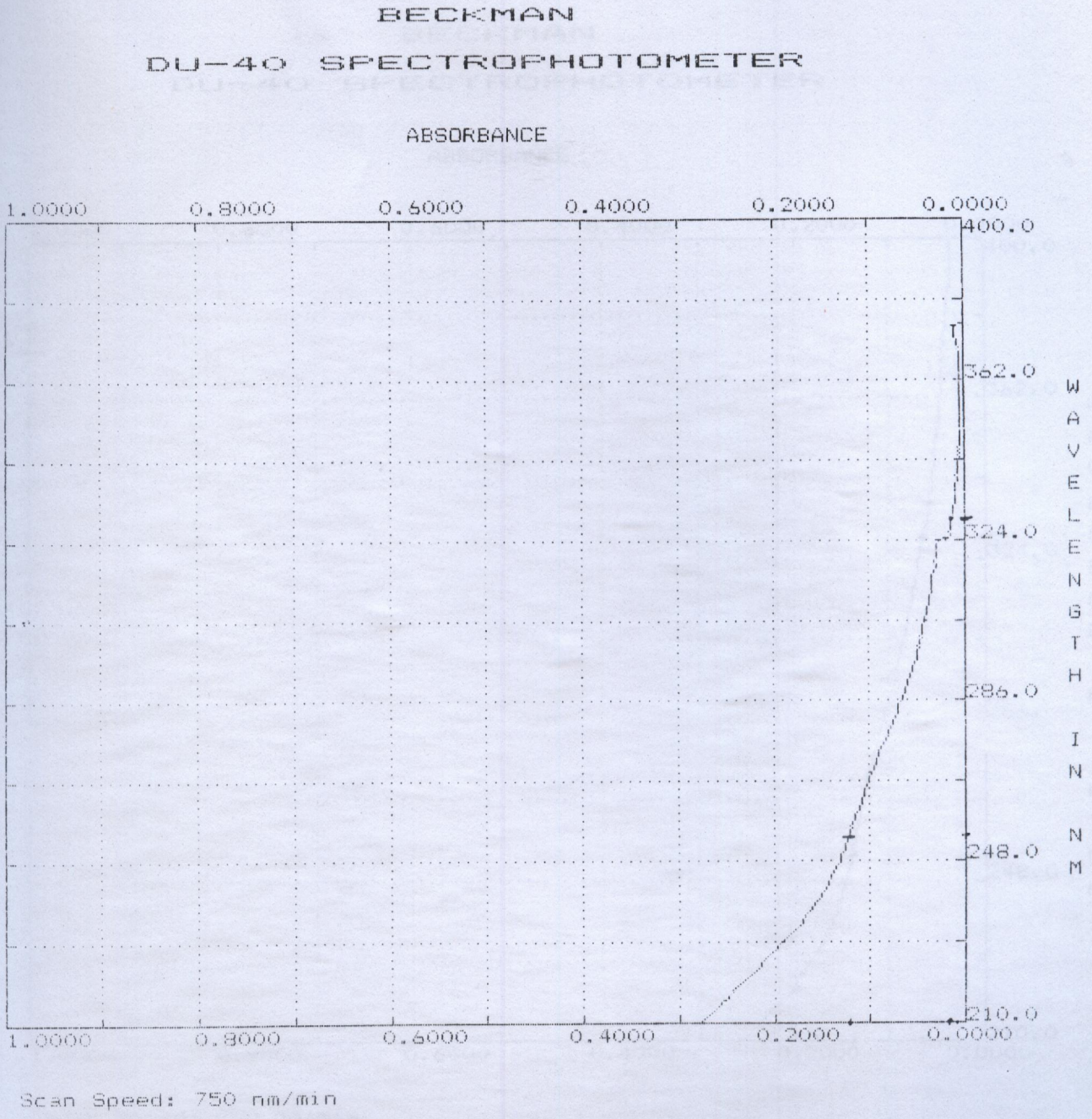
C (mg)	DO
0,000	0,016
0,500	0,069
1,000	0,123
1,500	0,186
2,000	0,240
2,500	0,304
3,000	0,335
3,500	0,408
4,000	0,469
5,000	0,583

. Courbe d'étalonnage de l'acide humique.

ANNEXE 2

H (cm)	10		20		30		40		50	
T (h)	C_s (mg/l)	R (%)	C_s (mg/l)	R (%)	C_s (mg/l)	R (%)	C_s (mg/l)	R (%)	C_s (mg/l)	R (%)
1	2.43	46	2.27	49.6	2.12	53	2.02	55.11	1.91	57.55
2	2.58	42.6	2.33	48.2	2.17	51.8	2.07	54	1.93	57
3	2.69	40.2	2.43	45.9	2.23	50.4	2.17	51.8	1.98	56
5	2.90	35.4	2.71	39.8	2.43	46	2.37	47.33	2.09	53.55
5.5	2.96	34.2	2.77	38.4	2.52	44	2.43	46	2.12	52.88
6	3.02	33	2.83	37	2.59	42.4	2.49	44.66	2.16	52
7	3.10	31	2.97	34	2.7	40	2.61	42	2.24	50.22
8	3.20	29	3.1	31	2.8	37.8	2.71	39.77	2.34	48
9	3.29	26.8	3.21	28.6	2.92	35.2	2.8	37.55	2.43	46
10	3.42	24	3.29	26.9	3.02	33	2.91	35.33	2.59	42.44
13	3.58	20.4	3.51	22	3.29	27	3.16	29.77	2.92	34.88
15	3.69	18	3.62	19.6	3.47	23	3.28	27.11	3.1	31.11
18	3.83	15	3.74	16.9	3.64	19.1	3.46	23.11	3.28	26.88
19	3.85	14.4	3.79	15.8	3.69	18	3.51	22	3.33	26
20	3.87	14	3.82	15.2	3.71	17.5	3.53	21.5	3.35	25.55

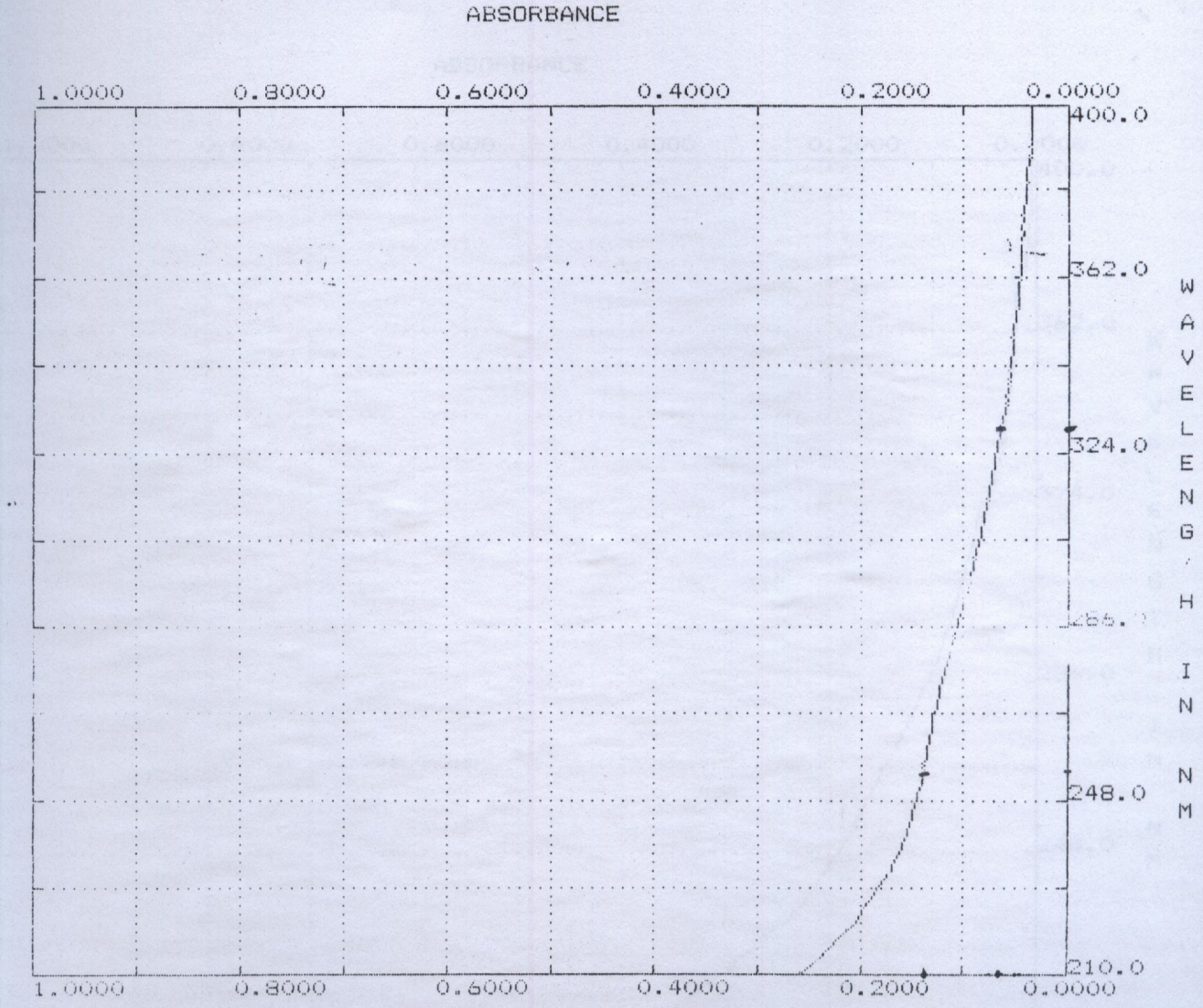
ANNEXE 3



Acide hydrophile
COT = 8 ppm

BECKMAN

DU-40 SPECTROPHOTOMETER



Scan Speed: 750 nm/min

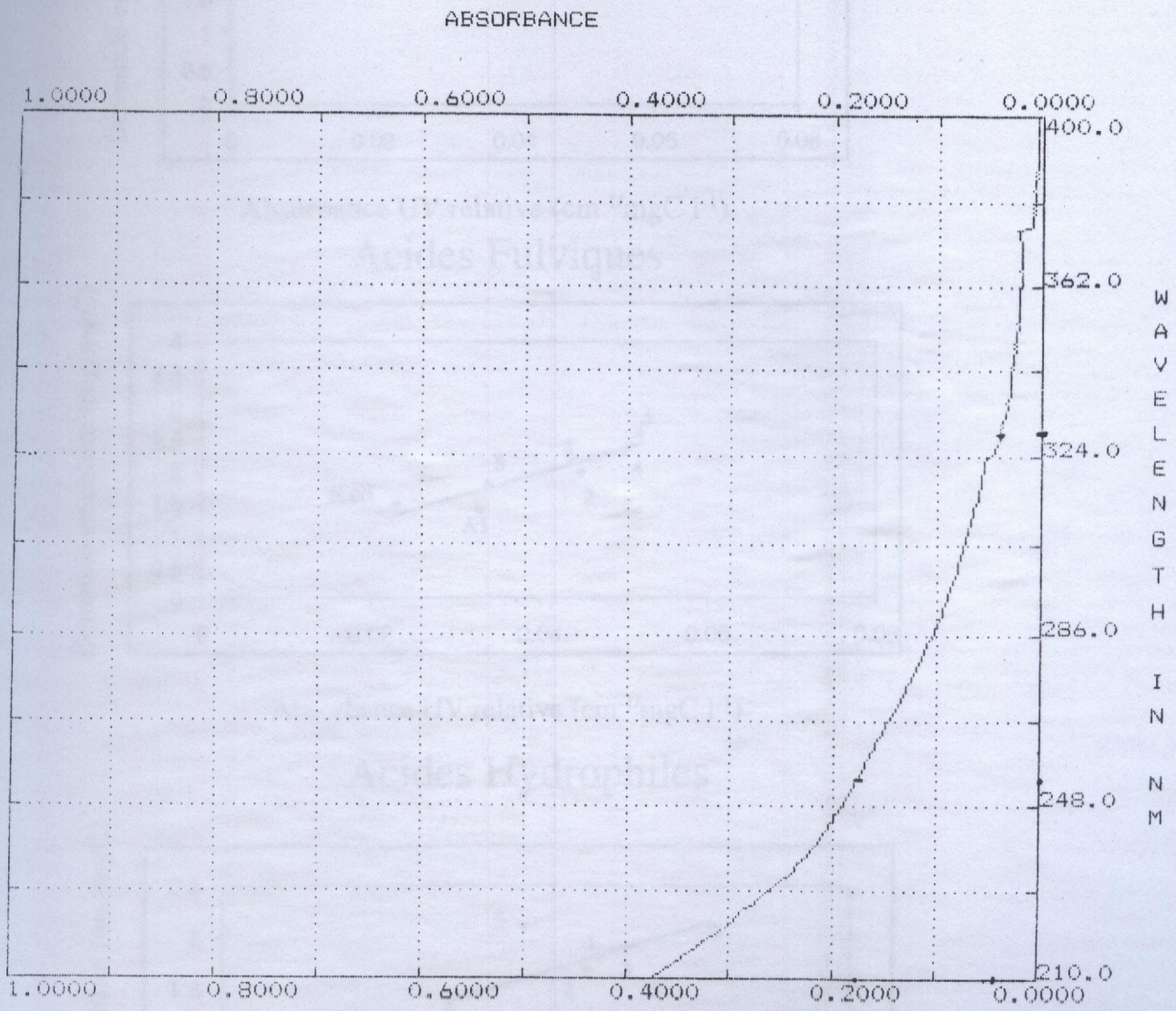
Acide humique

COT = 5,35 ppm

arting nm: 400 nm

BECKMAN

DU-40 SPECTROPHOTOMETER

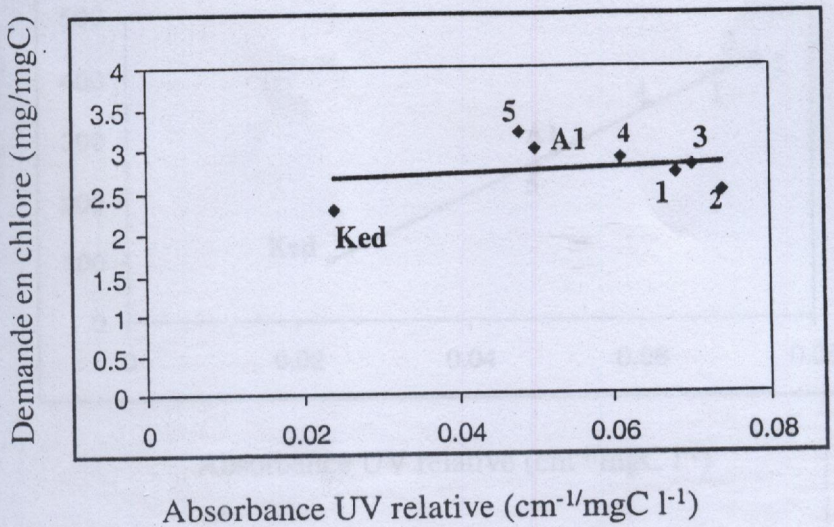


Scan Speed: 750 nm/min

Acide fulvique
COT = 8,3 ppm

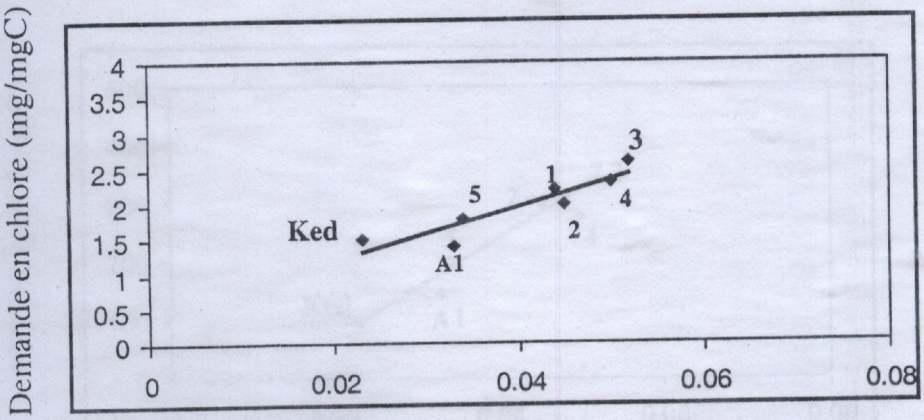
ANNEXE 4

Acides Humiques



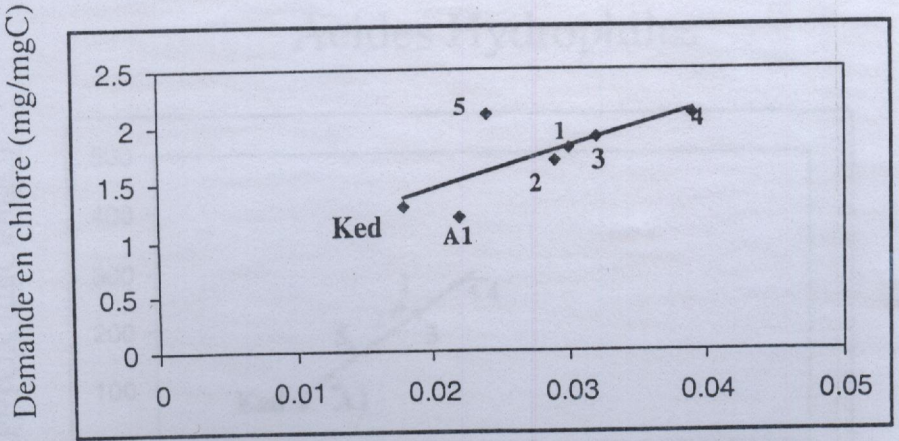
Absorbance UV relative ($cm^{-1}/mgC\ l^{-1}$)

Acides Fulviques



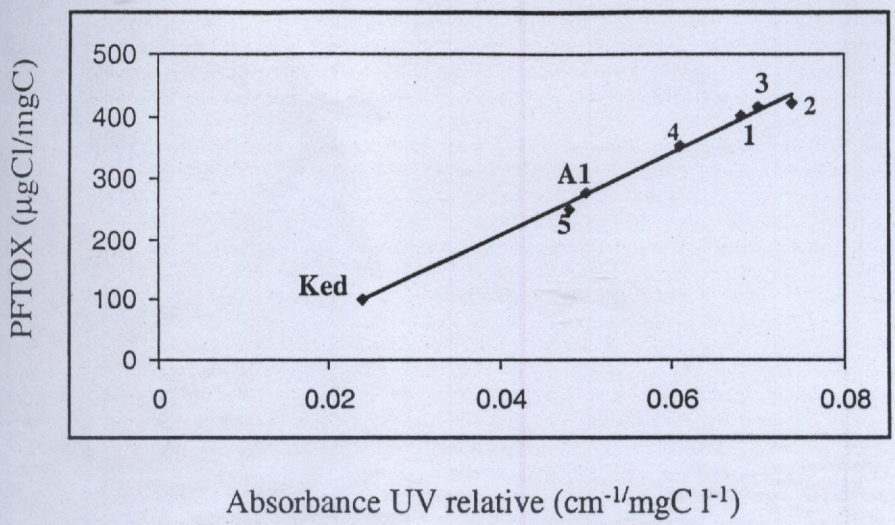
Absorbance UV relative ($cm^{-1}/mgC\ l^{-1}$)

Acides Hydrophiles

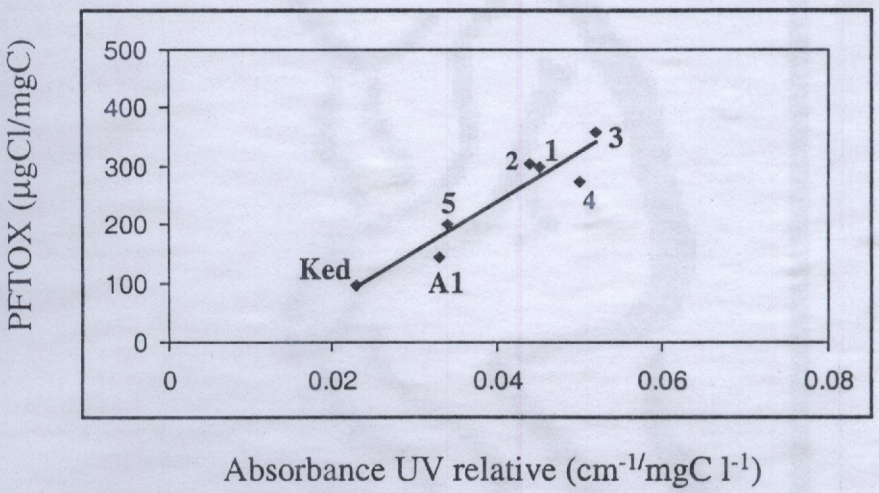


Absorbance UV relative ($cm^{-1}/mgC\ l^{-1}$)

Acides Humiques



Acides Fulviques



Acides Hydrophiles

