



## **Remerciements**

Je tiens à remercier tout d'abord le Professeur J. M. Flaud directeur du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, ainsi que, le Professeur J.L Colin, responsable de l'équipe Multiphase, qui ma permis de réaliser mon stage auprès de son équipe.

Je remercie R. Losno mon maitre de stage, de m'avoir permis de réaliser ce stage, de m'avoir encadrer et conseiller tout au long de mon stage.

Un très grand merci à Sylvain Triquet, pour tout le temps qu'il m'a accordé, pour ces nombreux conseils, pour la formation qu'il m'a donné en salle blanche, pour sa patience et pour sa gentilleses.

Je remercie également les membres de l'équipe, en particulier Karine Desboeufs et Emilie Journet qui on rendu ce stage plus agréable et plus intéressant.

J'associe également a ces remerciements, tous mes amis du Master en particulier ceux qui ont fait leur stage au Lisa: Cédric, Emanuelle<sup>2</sup>, Romain, et en particulier mon «Ami» Rodolphe qui m'a beaucoup soutenue, merci pour ta gentillesse, tes conseils et surotut pour ta présence.

# Table des matières

I.Introduction:.....	4
II.Matériel et Méthodes:.....	6
II.1 Conditions de propretés et protocole de lavage:.....	7
II.2 Réacteur photochimique:.....	7
II. 2.1 Le système de circulation de la phase aqueuse:.....	8
II. 2.2 La source de lumière:.....	8
II. 2.3 Protocole opératoire:.....	8
II. 2.4 Cinétique de dissolution dans un réacteur:.....	8
II.2.5 Calibration du flux actinique dans la cellule: .....	9
a)Protocole expérimental:.....	10
b) Constante de photolyse théorique et expérimentale de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :.....	10
II.3 Dissolution des aérosols:.....	12
II.3.1 La phase aqueuse:.....	12
a)Préparation de la solution altérante:.....	12
b)Analyse par ICP-AES(Spèctrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif):.....	13
c)Chromatographie ionique:.....	13
II.3.2 La phase solide:.....	14
III. Résultats et discussions:.....	14
III.1.1 Vérification de la propreté du système:.....	14
III.1.2 Incertitudes sur les mesures:.....	15
III.2 Étude de la dissolution:.....	16
III.2.1 Dissolution dans les conditions de références:.....	17
III.2.2 Dissolution et irradiation:.....	19
III.2.3 Comparaison des vitesses de dissolution avec les résultats précédents (Desboeufs, 2001; velay, 2006)	
III.3 Photochimie radicalaire:.....	20
III.3.1 Dissolution des métaux et photochimie radicalaire:.....	20
III.3.2 Évolution des concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :.....	22
a)Les problèmes d'interférences:.....	23
b)Les résultats de la chromatographie:.....	25
IV.Conclusions et perspectives:.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	27
ANNEXES.....	30

## I. Introduction:

Outre des gaz, l'atmosphère contient des particules solides et des gouttelettes liquides en suspension. La coexistence de ces derniers fait de l'atmosphère un milieu hétérogène dans le quel se développe un très grand nombre d'interactions chimiques et photochimiques multiphasiques. Les nuages sont le siège privilégié du développement de la chimie multiphasique atmosphériques puisqu'ils constituent des systèmes dans lesquels on retrouve les phases gaz, liquide et solides.

Les nuages jouent un rôle essentiel sur le bilan radiatif terrestre, car ils peuvent disperser les radiations de courte longueur d'onde provenant du soleil augmentant ainsi l'albédo terrestre (Götz et al., 1991), et la capacité oxydante de l'atmosphère. La formation des nuages résulte de la condensation de la vapeur d'eau sur des particules d'aérosols, plus couramment appelé noyaux de condensation ou CCN (Cloud Condensation Nuclei). Cependant tous les aérosols ne peuvent servir de CCN. Plusieurs travaux (Halberg et al., 1994; Svenningsson et al., 1994; Gieray et al., 1997) montrent en effet que, selon la taille et l'hygroscopicité de la particule, sa capacité à condenser la vapeur d'eau sera très différente. Lors de chacune des étapes de condensation, la fraction la plus soluble des CCN se dissout dans la goutte libérant des éléments minéraux tels que les métaux de transition qui, en tant que catalyseur photochimique (Graedel, 1986) ont un rôle très important dans la chimie atmosphérique, (Losno, 1999). Cette étape de dissolution est d'autant plus importante que c'est elle qui détermine la composition chimique initiale de la goutte et qu'elle représente par ailleurs la seule source de métaux en phase aqueuse atmosphérique, le mercure faisant exception.

Les réactions chimiques qui se produisent au coeur des gouttes d'eau atmosphérique peuvent avoir des effets environnementaux majeurs comme par exemple la réaction d'oxydation du soufre qui, une fois dissout dans la goutte en présence de métaux de transition tels que le fer, le manganèse ou encore le cuivre (Warneck et al., 1996) se transforme en acide sulfurique responsable, entre autre, du dépérissement de certaines forêts (Brydges, 2000) et l'acidification des lacs causant la disparition de certaines espèces de poisson (Mohnen et al., 1986). Les réactions interviennent également dans les cycles de radicaux libres impliqués dans le bilan de l'ozone et des peroxydes (Graedel et al., 1985; Weschler et al., 1986; Zepp et al., 1992; Matthijsen et al., 1995; Walcek et al., 1997). Plusieurs études visant à préciser les mécanismes par lesquels sont transformés les espèces chimique dans l'atmosphère, ont permis de mettre en évidence le rôle particulier des métaux de transition et de leurs complexes dans cette chimie aqueuse (Hoffmann & Jacob, 1984; Graedel et al., 1985; Weschler et al., 1986; Martin, 1988; Zepp et al., 1992; Erel et al., 1993; Sedlak & Hoigné, 1993; Brandt & Van Eldik, 1995; Matthijsen et al., 1995; Sedlak et al. 1997; Walcek et al., 1997), ces métaux étant exclusivement issus de la dissolution de l'aérosol dans la goutte d'eau.

Les réactions qui se produisent dans la phase aqueuse nuageuse sont donc très importantes pour la compréhension des phénomènes atmosphériques puisque la goutte joue un rôle prépondérant à la fois sur le bilan radiatif, sur la composition de l'atmosphère et également sur les cycle biogéochimiques terrestres. Il s'avère que pour comprendre les phénomènes impliqués dans l'interaction eau nuageuse/ aérosol, il est primordial de passer par l'étape de la dissolution des aérosols dans la goutte nuageuse. Compte tenu de la position des nuages dans l'atmosphère, il est nécessaire de prendre en compte l'impact des radiations solaires dans ces processus, car ces dernières peuvent avoir des conséquence sur la solubilité des éléments (Hang et al., 2004, Velay, 2006).

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été, d'une part, de simuler les processus rencontrés dans une goutte nuageuse, donc de caractériser la dissolution des aérosols dans cette goutte nuageuse et plus particulièrement lors d'irradiation. On a étudié d'autre part l'effet des radicaux sur la dissolution des métaux de transition. Pour ce faire on a choisi de travailler avec du peroxyde d'hydrogène qui donne des schémas photochimiques de dégradation simple et bien connus. Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la chimie atmosphérique, aussi bien dans la

phase gazeuse que dans la phase aqueuse où il est impliqué à la fois comme source et puits de radicaux HOx (OH et HO<sub>2</sub>) (Van Valin et al., 1990; Heikes, 1992). Il intervient fortement sur la capacité oxydante atmosphérique, ainsi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agit comme le principal oxydant dans les gouttes d'eau nuageuses (Brandt et Eldik, 1995).

## II. Matériel et Méthodes:

### II.1 Conditions de propretés et protocole de lavage:

Les expériences menées au cours de mon stage ont consisté à simuler au mieux un système nuageux peu pollué. Donc, les concentrations attendues seront aussi faibles que celles mesurées dans les nuages ou les pluies en résultant. Afin de maîtriser de telles concentrations, des conditions strictes de propretés sont nécessaires pour éviter les contaminations.

La partie expérimentale est effectuée en salle blanche (Classe <100) et sous hotte à flux laminaire (Classe <1). Les manipulateurs sont vêtus d'une combinaison, d'une charlotte, de chaussons de protection ainsi que de gants non poudrés (Boutron, 1990). Le matériel utilisé pour le prélèvement, la préparation et l'analyse des échantillons est décontaminé suivant un protocole de lavage par immersion successive dans des bains d'acide chlorhydrique de pureté croissante. Ces immersions commencent au début dans une salle non contrôlée (salle de lavage), puis se poursuivent en salle blanche sous hotte à flux laminaire. Le tableau II.1 résume ce protocole de lavage.

Lieu	Etape	Produits	Durée
Salle de lavage			
	Lavage et rinçage	Liquide vaisselle	
	Immersion	Décon à 2% dans 100% eau osmosée	24h
	Rinçage	Eau osmosée	5 fois
	Immersion	HCl normapur à 2% dans eau osmosée	24h
	Rinçage	Eau osmosée	5 fois
Salle blanche (sous hotte)			
	Rinçage	Eau milliQ	5 fois
	Immersion	HCl ultrapur à 0.2N	1 semaine
	Rinçage	Eau milliQ	5 fois
	Séchage		12 h

**Tableau II.1:** Résumé du protocole de lavage de tout le matériel utilisé au cours des expériences de dissolution et pour les analyses.

L'ensemble du montage expérimental à savoir la chambre de dissolution et l'ensemble de la tuyauterie et des vannes est lavé une première fois selon ce protocole pour être introduit en salle blanche. Ensuite, le montage n'est pas ressorti de la salle blanche entre chaque expérience et subit un protocole de lavage spécifique.

Ce protocole de lavage de la cellule comporte plusieurs étapes se passant sous hotte à flux laminaire:

- Démontage du système
- Rinçage 5 fois à l'eau MilliQ™
- Nettoyage à l'acide: HCl Normatom™ (Prolabo) 0.2N
- Rinçage 5 fois à la MilliQ™
- Immersion dans du HCl Normatom Ultrapur™ (Prolabo) à 0.2N pendant 4 jours

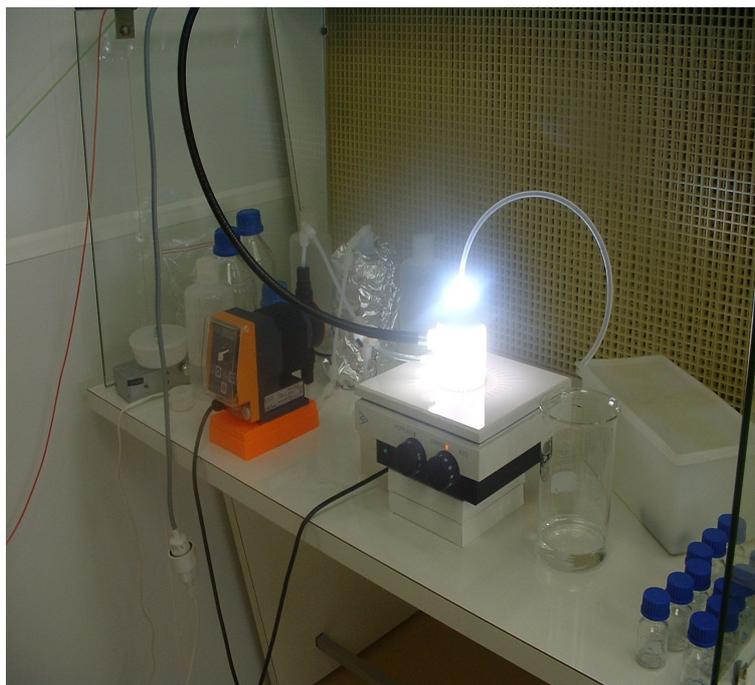
Ensuite avant chaque nouvelle expérience:

- rinçage 5 fois à la MilliQ
- Séchage sous hotte à flux laminaire

## II.2 Réacteur photochimique:

Le réacteur photochimique utilisé pour les expériences a été développé par J. Michel Velay au cours de sa thèse de doctorat. (Velay, 2006). Ce réacteur de 90mm de haut sur 70mm de diamètre, pour un volume de 73.7ml, est entièrement constitué de Téflon™ PTFE (PolyTetraFluoroEthylene), matériau inerte chimiquement qui limite donc les risques d'adsorption des métaux et de réaction de surface des espèces chimiques dissoutes. De plus, le PTFE possède le très gros avantage d'avoir une excellente réflectance diffuse de la lumière sur une très large gamme s'étalant de l'UV au proche Infrarouge en passant par le domaine du visible. Dans le cas de notre cellule, la réflectance de la paroi est voisine de 99% (Weidner et Hsia, 1981),(Voir photo II).

La cellule photochimique nous permet de reproduire au mieux les conditions nuageuses, notamment le rapport: 'charge particulaire/ volume d'eau' représentatif d'une goutte. Par ailleurs, pour distinguer l'étape de dissolution de celle de précipitation de la phase solide, le réacteur travaille en système ouvert ce qui empêche constamment la mise en équilibre. Le principe du réacteur consiste à soumettre des aérosols piégés dans une cellule fermée par un filtre (Nucléopore, 0.2 $\mu$ m), à un flux de solution altérante. Les aérosols ne peuvent pas passer à travers le filtre, donc à la sortie du réacteur on ne récupère que les espèces dissoutes qu'on analyse par la suite.



**Photo II:** Dispositif expérimental avec irradiation.

### II. 2.1 Le système de circulation de la phase aqueuse:

L'ensemble du dispositif constituant le circuit de la phase aqueuse est fait en Téflon excepté le filtre en polycarbonate. Le débit est assuré par une pompe à membrane (prominent® tout téflon™ avec valves en agate). La circulation de la phase aqueuse à l'intérieur du réacteur se faisant de manière verticale de bas vers le haut limite le dépôt de matière solide sur le filtre. Un robinet à deux

voies situé entre la sortie de la pompe et l'entrée de la cellule permet de diriger la solution soit vers l'entrée du réacteur soit vers la poubelle.

## II. 2.2 La source de lumière:

L'irradiation est une donnée importante dans notre dispositif, car l'ensemble des paramètres photochimiques observés par la suite vont dépendre d'elle. La source d'irradiation, est composée d'une lampe à arc au Xénon de puissance 125 Watts, modèle 125 W MSR avec ballast positionnée dans un réflecteur ellipsoïdal. Cette source lumineuse est ramenée au réacteur via une fibre optique connectée au générateur. L'extrémité de cette fibre est composée d'un hublot en silice pure, transparent aux UV. Cette fibre optique est reliée au réacteur via un porte filtre. L'irradiation du réacteur est alors voisine d'un spectre solaire (voir annexe I).

## II. 2.3 Protocole opératoire:

Une fois l'assemblage de la cellule effectué, et après avoir introduit les particules dans la cavité prévue à cet effet, la pompe est mise en fonctionnement. Dans un premier temps la vanne est orientée de façon à envoyer la solution vers la poubelle pour évacuer les bulles d'air, rincer et remplir le système de tuyauteries. Ensuite, la vanne est tournée de façon à introduire la solution altérante dans la cellule. A l'instant où la phase aqueuse entre en contact avec la phase particulaire, on déclenche le chronomètre et l'agitateur, ce qui correspond à un temps initial de référence  $t_0 = 0$ . Les prélèvements en sortie de réacteur sont effectués toutes les 1min 45s pendant les 20 premières minutes de réaction, puis aux temps  $t = 30, 45, 60, 90, 120$  min. Au préalable, on a rempli trois flacons de solution altérante, prélevés directement de la bouteille. Ces derniers sont des blancs qui nous permettent lors des analyses de vérifier si des flacons ou la bouteille sont contaminés.

Le débit nécessaire au calcul de la vitesse de dissolution, supposé constant tout au long de l'expérience, est suivi continuellement par pesée des différents volumes prélevés. Cependant, une légère diminution du débit est observée la fin de l'expérience (diminution de 12%)

La prise d'échantillon se fait dans des flacons en polypropylène ou en polyéthylène de 60mL contenant 300 $\mu$ l d'acide nitrique ultra pur à 65%(Normatom™ Prolabo®) de telle sorte que l'échantillon collecté soit amené à pH 1. Cette acidification permet d'éviter une éventuelle adsorption des éléments dissous sur les parois des flacons (Boutron, 1990) et est indispensable lors de l'analyse élémentaire pour empêcher les interférences dues à la matrice.

A la fin de l'expérience, la pompe est stoppée, le filtre est ensuite récupéré puis conservé dans une boîte de pétri en polycarbonate. Par la suite, la cellule est démontée, lavée à l'eau MilliQ et l'acide chlorhydrique, comme cela a été explicité dans le protocole de lavage.

## II. 2.4 Cinétique de dissolution dans un réacteur:

### a) Vitesse de dissolution:

Le fait de se trouver en circuit ouvert nécessite de prendre en compte le passage constant de la solution altérante qui a pour effet de diluer le système en permanence. Ainsi, pour un réacteur de dissolution parfaitement agité, avec un débit d'entrée égal au débit de sortie (volume constant contenue dans la chambre de dissolution), la vitesse de réaction en fonction des paramètres du réacteur et des concentrations mesurées en éléments dissous peut s'écrire (Desboeufs et al., 2001):

$$v = \frac{dn}{dt} = D(C_s - C_e) + V \frac{dC}{dt} \quad \text{Eq. II. 1}$$

Où D est le débit (L.min<sup>-1</sup>),  $C_e$  et  $C_s$  sont les concentrations respectives pour l'espèce dissoute

en entrée et en sortie de réacteur (mol/L-1),  $V$  est le volume du réacteur (L),  $C$  (mol.L-1) est la concentration de l'espèce dissoute à un temps  $t$ (min) et  $v$  est la vitesse de dissolution en mol.min-1. Si  $C_e = 0$  et  $C_s = C$ , l'expression de la vitesse se trouve simplifiée et donc:

$$v = \frac{dn}{dt} = DC + V \frac{dC}{dt} \quad \text{Eq. II. 2}$$

Les variations de concentrations en fonction du temps peuvent être exprimées entre  $t$  et  $t+\Delta t$  selon:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_{(t+\Delta t)} - C_{(t)}}{(t + \Delta t) - t} \quad \text{Eq. II. 3}$$

Finalement, l'expression de la vitesse de dissolution s'écrit comme suit:

$$v = DC + V \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{Eq. II. 4}$$

Cette équation n'est cependant valable qu'une fois la cellule complètement remplie. Elle ne traduit pas correctement les phénomènes observés lors du remplissage de la cellule et ne s'applique donc pas au premier prélèvement. Dans ce cas particulier, l'équation se trouve modifiée ainsi:

$$v = \frac{VC}{t_1 + \Delta t_p / 2} \quad \text{Eq. II. 5}$$

Avec  $v$ , la vitesse moyenne de dissolution pendant la phase de remplissage et  $t_p$  la durée de prélèvement d'un échantillon.

#### b) Validation du calcul de la vitesse de dissolution:

Une des conditions de la validité de l'équation Eq. II. 1 est que le réacteur de dissolution soit parfaitement agité. Ayant utilisé un nouvel agitateur, il a fallu vérifier de nouveau cette hypothèse pour pouvoir utiliser ces équations dans la suite de notre travail.

L'expérience mise au point pour cette validation consiste à diluer une solution d'acide chlorhydrique par de l'eau Milli-Q et faire un suivi de l'évolution du pH en sortie de réacteur. La méthode et les résultats obtenus sont présentés en annexe II et démontrent l'homogénéité de notre réacteur.

Une fois que la formule de la vitesse de dissolution en circuit ouvert a été validée par le contrôle de l'homogénéité du réacteur, il reste un point important à régler qui est celui de la calibration du flux de radiation présent au coeur de la chambre de dissolution.

### **II.2.5 Calibration du flux actinique dans la cellule:**

Le flux actinique est l'unique quantité radiative appropriée pour la mesure des fréquences de photolyse (Madronich, 1987). La densité du flux actinique caractérise l'énergie photonique disponible dans un volume donné, pour toutes les interactions possibles entre les molécules présentes et les photons incidents. Afin de déterminer ce flux actinique dans la chambre de dissolution sous irradiation, une série de mesure d'actinométrie chimique basée sur la mesure de la photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) a été réalisée. Cette technique d'analyse est basée sur la réaction entre les hydroperoxydes ROOH et l'acide parahydroxyphényle acétique (POPHA)(Lazrus et al., 1985). Cette réaction est catalysée par une enzyme, la peroxydase. Le principe de la méthode est détaillé dans l'annexe III. Afin de calculer la limite de détection et l'incertitude de nos mesures, on a prélevé un échantillon qui a été analysé trois fois de suite, puis on a calculé l'écart type. La multiplication de ce dernier par trois nous donne la limite de détection qui est de  $0.07 \mu\text{mol/L}$ . L'incertitude relative sur la mesure est obtenue en calculant l'écart type de la mesure de trois

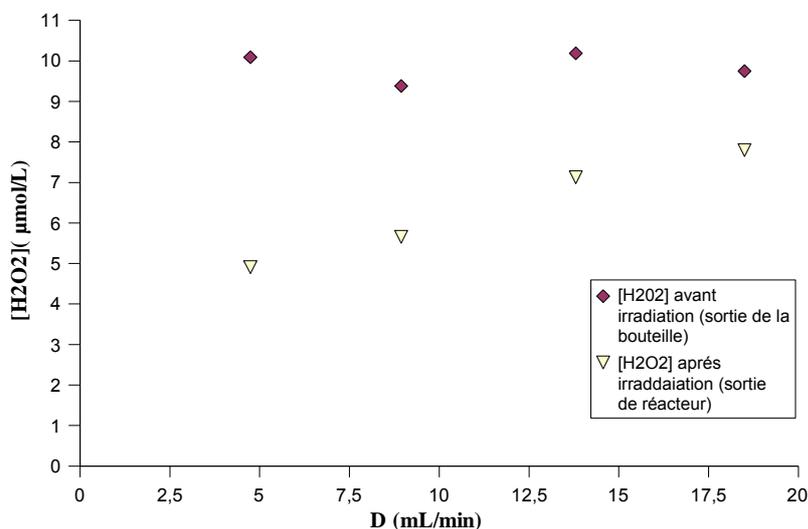
réplicats dont la concentration est très supérieure à la limite de détection. On trouve ainsi une incertitude de 5%

### a) Protocole expérimental:

Lors de cette expérience, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M est injectée dans la cellule avec successivement des débits de 4.74mL/min, 8.94mL/min, 13.8 mL/min, 18.5mL/min, ou elle est irradiée à l'aide de la lampe avec laquelle nous avons travaillé. Un intervalle de temps de trente minutes après chaque changement de débit est respecté de façon à laisser à la pompe le temps de se stabiliser et d'atteindre l'état stationnaire dans le réacteur.

On mesure aussi la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> directement en sortie de bouteille avant irradiation, pour vérifier la stabilité de la solution à l'entrée de la cellule.

Pour chaque débit deux prélèvements sont effectués (un en sortie de bouteille avant irradiation et l'autre en sortie du réacteur) dans des flacons en verre ayant subi un protocole de lavage strict ainsi qu'une stérilisation à l'étuve à 110°C. Les flacons contenant la solution sont ensuite recouvert d'aluminium afin de les maintenir dans l'obscurité, puis rapidement analysés par le système d'analyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



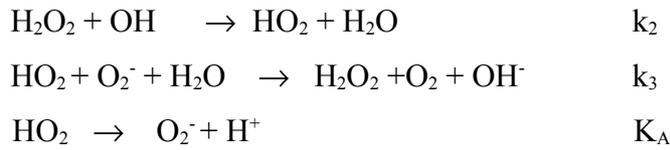
**Figure II-1:** Les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution en entrée et en sortie du réacteur pour différents débits.

La disposition des points représentés dans la figure II-3, montre bien que durant toute l'analyse, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avant l'irradiation (dans la bouteille), n'a que très légèrement évolué et reste quasiment constante. Par contre, après irradiation (à la sortie du réacteur), on obtient des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui augmentent avec le débit. Ceci montre que la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysée dépend de la durée de l'irradiation à laquelle est soumise la solution. En effet, plus le débit est lent, plus le temps de résidence dans le réacteur (durée d'éclairement de la solution), est important.

### b) Constante de photolyse théorique et expérimentale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

Pour le calcul de la constante de photolyse, nous disposons des équations suivantes:





Avec:

$$k_2 = 2.21 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Walcek et al. 1997})$$

$$k_3 = 8.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Walcek et al. 1997})$$

$$K_A = 2.05 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Walcek et al. 1997})$$

$J_1$  dépend des conditions d'irradiation.

On peut donc écrire la réaction de dégradation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt$ , comme l'égalité suivante:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = -J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] + k_3[\text{HO}_2][\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Eq. II. 6}$$

On appliquant l'état quasi-stationnaire sur les deux radicaux  $\text{HO}_2$  et  $\text{OH}$  successivement, on obtient:

$$d[\text{HO}_2] / dt = 0 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] - 2k_3[\text{HO}_2][\text{O}_2^-] \quad \text{Eq. II. 7}$$

D'où:

$$2k_3[\text{HO}_2][\text{O}_2^-] = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] \quad \text{Eq. II. 8}$$

Et:

$$d[\text{OH}] / dt = 0 = 2J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] \quad \text{Eq. II. 9}$$

D'où:

$$[\text{OH}] = 2J_1 / k_2 \quad \text{Eq. II. 10}$$

En substituant dans l'équation Eq. II. 8, ' $k_3[\text{HO}_2][\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}]$ ' par ' $k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}]/2$ ', ensuite, ' $[\text{OH}]$ ' par ' $2J_1 / k_2$ ', on trouve:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = -J_1[\text{H}_2\text{O}_2] - K_2[\text{H}_2\text{O}_2] \frac{2J_1}{k_2} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2] \frac{J_1}{k_2} \quad \text{Eq. II. 11}$$

L'expression de la vitesse de dégradation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  prend finalement une forme beaucoup plus simple:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = -2 J_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Eq. II. 12}$$

12

Dans le réacteur la vitesse de réaction est donnée en mol. min<sup>-1</sup>. Dans ces unités, l'équation II. 14 devient:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = -2 J_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V \quad \text{Eq. II. 13}$$

En tenant ensuite compte de l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en sortie pour un réacteur en cycle ouvert parfaitement agité (Eq. II. 1). Pour ce cas particulier, l'équation devient:

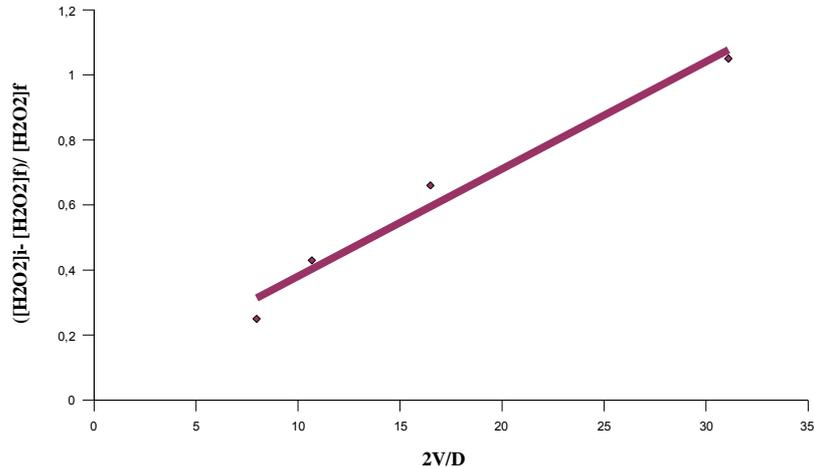
$$-2 J_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V = D(C_s - C_e) + V dC/dt \quad \text{Eq. II. 14}$$

En tenant compte que le système est en régime stationnaire ( $V dC/dt = 0$ ) et avec  $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$  et

$[H_2O_2]_f$  les concentrations en peroxyde d'hydrogène en entrée et en sortie du réacteur, on obtient:

$$2 V. J_1 / D = ([H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f) / [H_2O_2]_f \quad \text{Eq. II. 15}$$

Ainsi, en traçant  $([H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f) / [H_2O_2]_f = f(2 V / D)$ , on obtient une droite dont la pente n'est autre que la constante de photolyse de  $H_2O_2$  ( $J_1$ ) (figure II. 2).



**Figure II-2:** Détermination de la constante de photolyse de  $H_2O_2$  du réacteur.

De ce tracé, nous obtenons la valeur de la constante de photolyse qui est donné par le calcul de la pente:

$$J_1 = 5,50. 10^{-4} s^{-1}$$

Dans la littérature les constantes de photolyses de  $H_2O_2$  rencontrées sont les suivants:

$$J = 4,6. 10^{-6} s^{-1} \text{ (Lelieveld et al., 1990)}$$

$$J = 7,65. 10^{-6} s^{-1} \text{ (Walcek et al., 1997)}$$

$$J = 1,0. 10^{-5} s^{-1} \text{ (Warneck et al., 1996)}$$

La constante de photolyse obtenue dans la cellule de dissolution est 50 à 100 fois plus élevée que les constantes issues de la littérature. J. M. Velay a obtenu une constante de photolyse de  $1,35. 10^{-4} s^{-1}$ , ce qui correspond à un écart de 7.5 par rapport au résultat que j'ai obtenu. On explique cette augmentation du flux par le fait que le bulbe au xénon de la lampe a été changé entre temps et que j'ai donc bénéficié de toute la puissance d'une lampe neuve.

## II. 3 Dissolution des aérosols:

### I.3 .1 La phase aqueuse:

#### a) Préparation de la solution altérante:

L'objectif étant d'étudier l'altération des aérosols dans les gouttelettes nuageuses, la solution doit en premier lieu se rapprocher le plus possible de la phase aqueuse atmosphérique. Ensuite, d'un

point de vue expérimental, la multitude et la complexité des réactions liées à la photochimie, nécessitent l'utilisation d'une phase aqueuse dont les produits de réactions puissent être identifiables le plus facilement possible.

Dans nos expériences, il est important de bien contrôler le pH car c'est un paramètre essentiel qui intervient dans la solubilisation. La gamme de pH rencontrée dans les eaux de pluie atmosphérique étant comprise entre 3.5 et 5.5 ( Zhuang et al., 1992), c'est à un pH intermédiaire de 4.9 que les expériences ont été réalisées.

Dans les systèmes nuageux, les espèces acidifiantes et neutralisantes sont incorporées: par dissolution de gaz acide ou acidifiants, par dissolution de gaz basiques et par interactions avec les particules solides incorporées dans la goutte. Ce dernier processus de dissolution de la phase solide faisant l'objet de ce travail, les produits de la dissolution des gaz acides ou acidifiants sont directement incorporés dans la phase aqueuse altérante.

Parmi les principaux gaz responsables de l'acidité de l'eau nuageuse, figurent notamment le  $\text{SO}_2$  qui une fois incorporé dans la goutte va produire l'acide sulfurique, les Nox qui eux vont produire de l'acide nitrique, l'acide nitrique lui même, l'acide chlorhydrique et des acides organiques. Or  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont susceptibles d'avoir une forte réactivité photochimique aux longueurs d'onde utilisées et nous ne voulions pas introduire d'espèces organiques. C'est donc l'acide sulfurique seul de part sa faible activité photochimique, qui a été choisi pour fixer le pH de la solution initiale.

La préparation de la solution altérante ce fait en deux étapes. La première étape consiste à préparer une solution mère de concentration intermédiaire d'environ  $10^{-2}\text{M}$  à partir d'acide sulfurique pur concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96% suprapur; Merck) et d'eau MilliQ. La seconde étape se fait juste avant chaque expérience, où la solution mère est diluée avec de l'eau MilliQ, afin d'obtenir une solution de  $0,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$ , donc une solution altérante de pH 4,9. La vérification du pH ce fait avant chaque expérience à l'aide d'un pH-mètre type HANNA instruments 931400. Les résultats du dosage conductimétrique sont présentés en annexe IV.

#### **b) Analyse par ICP-AES(Spéctrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif):**

Les échantillons prélevés à la sortie du réacteur sont par la suite analysés par ICP-AES. C'est une technique analytique qui permet de mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. Tout d'abord on injecte les échantillons dans le nébuliseur ultrasonique, ils sont dispersés en fines gouttelettes, puis séchés, ensuite envoyés un à un dans une torche à plasma d'argon à une température de 8000K de telle sorte que les éléments présents y sont atomisés dans un état excité. Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans la flamme. De la mesure du spectre on peut donc en déduire la composition de l'échantillon.

Cette technique est très intéressante dans le cadre de ce sujet, car elle permet, d'une part, d'apporter un maximum de renseignements sur les éléments solubilisés (vu son caractère multiélémentaire) en un temps court, et d'autre part par sa très grande sensibilité( inférieur au ppb ( $\mu\text{g/L}$ )). les détails de cette technique ainsi que les limites de détection sont donnés en annexe V.

#### **c) Chromatographie ionique:**

La chromatographie ionique est une technique qui permet l'analyse quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Le principe en

est le suivant: une colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations); l'éluant emporte les anions ou les cations à séparer. Selon que l'interaction entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus au moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement (Rouessac,1997).

### II.3.2 La phase solide:

Les différentes expériences, ont été réalisées avec deux types de sols: le loess du cap vert et le sol du Niger. Le choix s'est porté sur ces deux sols car ils sont respectivement représentatifs d'un aérosol en zone de dépôt et en zone source. La composition élémentaire de chacun de ces sols a pu être déterminée par différentes techniques au cours de travaux antérieurs (Desboeufs, 2001; Lafon, 2004). Les sols utilisés ont été triés granulométriquement pour en soustraire une fraction des particules inférieure à 20 $\mu$ m, car ce sont celles qui représentent le mieux les particules pouvant se retrouver en suspension dans l'atmosphère. Nous avons toujours utilisé 20 mg de matière pour chaque expérience.

Nous avons utilisé uniquement le sol du Niger pour les expériences avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> car ce sol n'induit pas de variation de pH.

	Cap-vert(1)	Niger(2)
<b>Al</b>	2,2 $\pm$ 0,08	15.187
<b>Ba</b>	0,23 $\pm$ 0,01	
<b>Ca</b>	3,2 $\pm$ 0,08	0.329
<b>Cd</b>	0,005 $\pm$ 5.10 <sup>-4</sup>	
<b>Cr</b>	0,007 $\pm$ 8.10 <sup>-4</sup>	
<b>Cu</b>	0,006 $\pm$ 3.10 <sup>-4</sup>	
<b>Fe</b>	6,35 $\pm$ 0,11	6.366
<b>K</b>	1,1 $\pm$ 5.10 <sup>-3</sup>	0.903
<b>Mg</b>	2,42 $\pm$ 0,05	0.394
<b>Mn</b>	0,12 $\pm$ 4.10 <sup>-3</sup>	0.059
<b>Na</b>	1,1 $\pm$ 0,02	0.122
<b>Ni</b>	0,004 $\pm$ 2.10 <sup>-4</sup>	
<b>P</b>		0.121
<b>Pb</b>		
<b>S</b>		0.014
<b>Si</b>	5,76 $\pm$ 0,19	26.951
<b>Sr</b>	0,032 $\pm$ 3.10 <sup>-4</sup>	
<b>Ti</b>		1.073
<b>V</b>	0,012 $\pm$ 7.10 <sup>-4</sup>	

**Tableau II-2:** composition élémentaire des différents sols en pourcentage d'élément. (1) par Desboeufs (2001), (2) par Lafon (2004).

## III. Résultats et discussions:

### III.1.1 Vérification de la propreté du système:

Afin de vérifier la propreté globale du système, nous avons procédé à deux expériences sans phase solide, dites expériences blancs. Le protocole suivi est celui décrit dans le paragraphe (II.2.3),

mais sans la phase solide. A chaque début d'expérience on prélève trois flacons à l'entrée du réacteur (de la bouteille), et le reste à la sortie du réacteur. Ainsi, on peut s'assurer de la propreté de notre système, aussi bien au niveau de la bouteille, que au niveau du réacteur et des flacons. Les concentrations des différents éléments analysés en ICP-AES pour les blancs sont représentés dans le tableau III-1.

Temps (min)	Mg	Ca	Sr
LD	0,5	1,4	0,0
Entrée	<	<	<
Entrée	<	<	<
Entrée	<	<	<
6,83	1,0	7,8	0,0
10,33	0,3	4,6	0,0
13,83	0,3	3,5	0,0
17,17	<	2,4	<
20,67	0,2	2,4	0,0
30	<	<	<
45	<	6,2	<
60	<	1,6	<
75	0,3	1,8	<
85	<	<	<

**Tableau III-1:** Concentrations des métaux analysés en ICP-AES pour les blancs (ppb). 'Entrée': ce sont les prélèvements fait directement de la bouteille. Tous les autres éléments analysés sont inférieur à la limite de détection.

Les éléments présentés dans ce tableau sont les seuls à avoir par moment des concentrations supérieurs à la limite de détection. A la sortie du réacteur les éléments qu'on détecte le plus sont le Magnésium et le Calcium, ainsi qu'un peu de Strontium et de Zinc. On peut dire qu'il y a une légère contamination au niveau de notre cellule. Dans le tableau III.2, nous présentons les résultats obtenus lors d'une expérience avec le sol du Niger.

Temps (min)	Mg	Ca	Sr
8,71	26,7	91,7	0,6
16,13	12,4	47,6	0,3
30	1,9	8,8	0,1
90	0,6	3,1	0,0

**Tableau III-2:** Concentrations de certains éléments analysés en ICP-AES en ppb.

On comparant les résultats présentés dans les deux tableaux, on constate que la contamination des blancs n'est pas gênante, compte tenu des concentrations mesurés dans nos expériences de cinétique.

### III.1.2 Incertitudes sur les mesures:

L'équation donnant la vitesse  $v = \frac{dn}{dt} = DC + V \frac{dC}{dt}$  dépend des quatres grandeurs que sont le volume du réacteur, la concentration à la sortie du réacteur et dC la variation de concentration en

sortie du réacteur entre les temps  $t_2$  et  $t_1$ . Le passage sous différentielle nous permet ainsi d'obtenir l'incertitudesur chacune de ces grandeurs et s'écrit comme suit:

$$dv = \left. \frac{\partial v}{\partial D} \right|_{v,C,\Delta t} dD + \left. \frac{\partial v}{\partial V} \right|_{D,C,\Delta t} dV + \left. \frac{\partial v}{\partial C} \right|_{D,V,\Delta t} dC + \left. \frac{\partial v}{\partial \Delta t} \right|_{D,V,C} d\Delta t \quad \text{Eq.III.1}$$

Après avoir détaillé chaque termes de l'équation, nous aboutissons a l'équation suivante.

$$dv = C_s \cdot dD + \left( D + \frac{2V}{\Delta t} \right) \cdot dC + 2 \cdot \frac{V \cdot \Delta C_s}{\Delta t^2} \cdot d\Delta t + \frac{\Delta C}{\Delta t} dV \quad \text{Eq.III.2}$$

Pour la suite de ce travail, les incertitudes sur le temps et le volume seront négligées devant les autres.

D'où: 
$$\Delta v = D \cdot \Delta C + \frac{2 \cdot V \cdot \Delta C}{\Delta t} \quad \text{Eq.III.3}$$

Par contre pour le premier point, la vitesse de dissolution était donné par l'équation:

$$v = \frac{VC}{t_1 + \frac{\Delta t_p}{2}}$$

Donc son incertitude sera:

$$\Delta v = \frac{V \cdot \Delta C}{t_1 + \frac{\Delta t}{2}} \quad \text{Eq.III.4}$$

Éléments	R (%)	LD (ppb)
Al	5,5	0,68
Ca	0,3	0,59
Fe	2,4	0,32
Mg	5,8	0,04
Mn	1,2	0,03

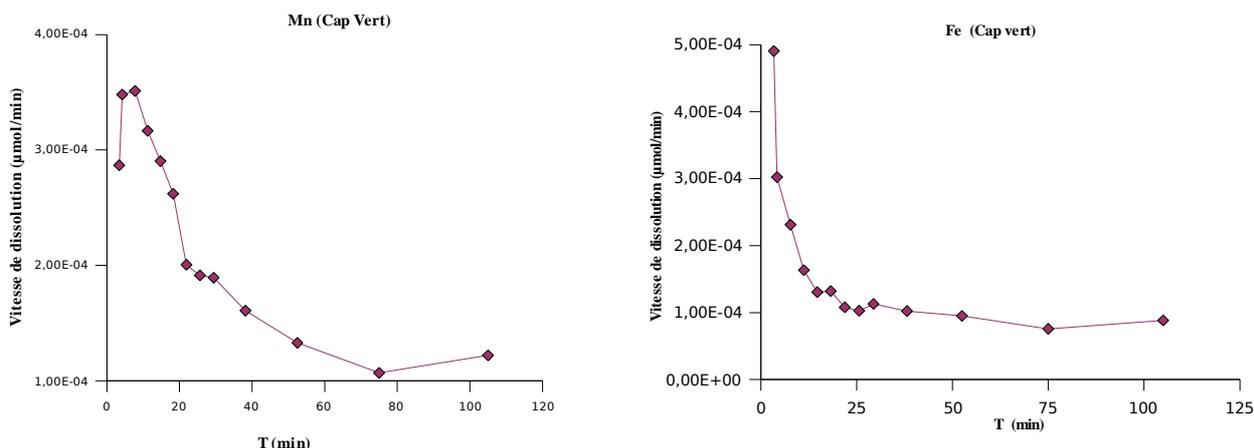
**Tableau III.3:** Incertitude relative moyenne et limites de détection de quelques éléments.

### III.2 Étude de la dissolution:

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus lors d'expérience de dissolution. Les conditions opératoires sont strictement identiques, elles diffèrent seulement au niveau du type de sol et la présence de lumière dans la cellule.

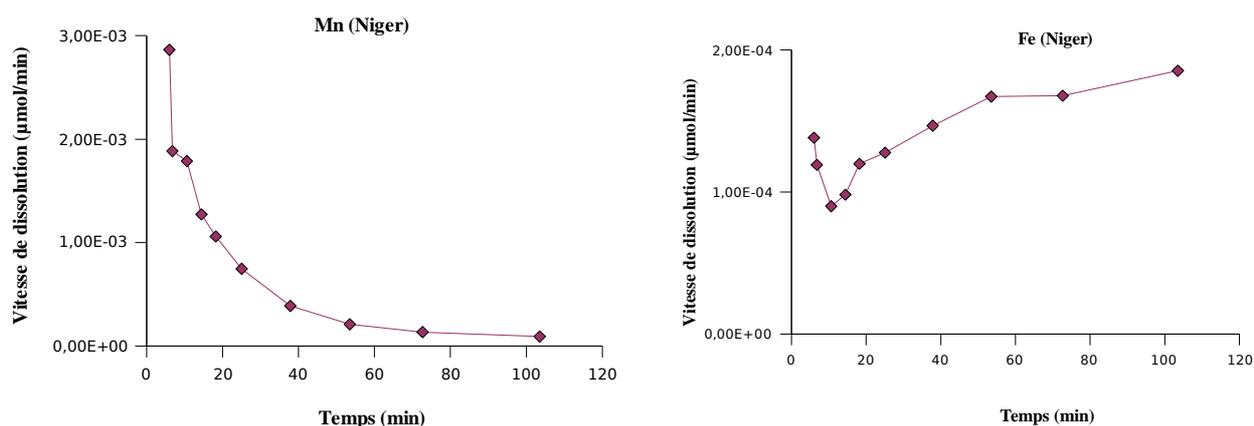
#### III.2.1 Dissolution dans les conditions de références:

Ce qu'on présente comme conditions de références, ce sont les expériences qui se font sans flux lumineux dans le réacteur. Je vais présenter dans les figures III-1, et III-2 les résultats des vitesses de dissolution du Fe et Mn, qui diffèrent dans leurs allures, pour le loess du Cap-vert et pour le Niger.



**Figure III-1:** Évolution des vitesses de dissolution du Fe et Mn pour loess du Cap-vert dans le noir.

Ces deux allures de courbes sont celles qu'on retrouve pour pratiquement tous les éléments analysés en ICP-AES. On a l'Al, Ba, Sr qui ont la même allure que le Mn, c'est à dire, des courbes avec un léger aspect de cloche. Par contre, le Ca, Na, Mg, Zn, P, ils ont plutôt le même aspect que le Fe.



**Figure III-2:** Évolution des vitesses de dissolution du Fe et Mn pour le sol du Niger.

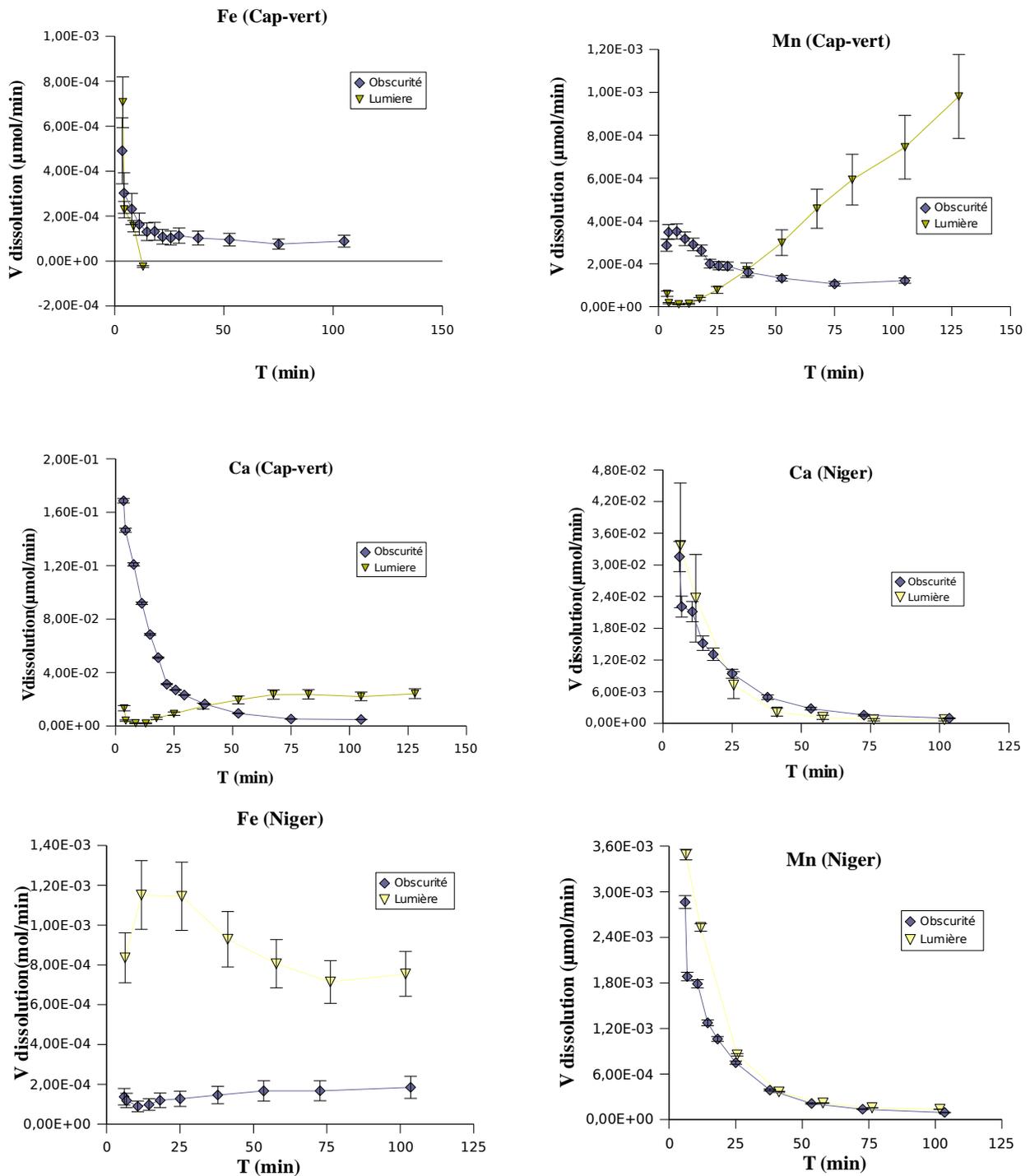
Pour le Niger aussi, ce sont les allures de courbes les plus rencontrées. On a l'aluminium qui a la même allure que le Fe, quand aux Ca, Mg, ils ont tendances à avoir le même aspect que la courbe du Mn.

La vitesse de dissolution du Mn (Cap-vert), augmente au cours des dix premières minutes d'expérience, par la suite, la vitesse décroît et ainsi on obtient une courbe semblable à celle du Fe(Cap-vert) et Mn(Niger). Cependant, le comportement de la vitesse du Fe (Niger), est complètement opposée aux profils des autres vitesses. La vitesse diminue pendant un temps, et au delà de 15 minutes, la concentration du fer subit une augmentation.

### III.2.2 Dissolution et irradiation:

Dans cette partie, on va irradier notre réacteur avec la lampe. L'étude va se faire sur deux types de sols: loess du Cap-vert et le Niger. Nous allons exposer principalement deux familles d'éléments, les métaux de transition qui représentent un intérêt pour le chimie atmosphérique et les alcalins

alcalino-terreux. A titre représentatif, on aura le cas du fer et du manganèse pour les métaux de transition, et le cas du calcium pour les alcalins alcalino-terreux. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-3. Les valeurs des vitesses de dissolution des éléments les plus importants pour les diverses expériences sont on annexe VI.



**Figure III-3:** vitesse de dissolution dans l'obscurité et la lumière pour les deux sols.

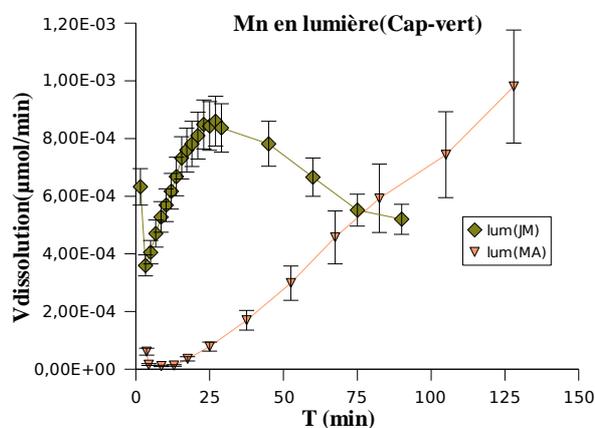
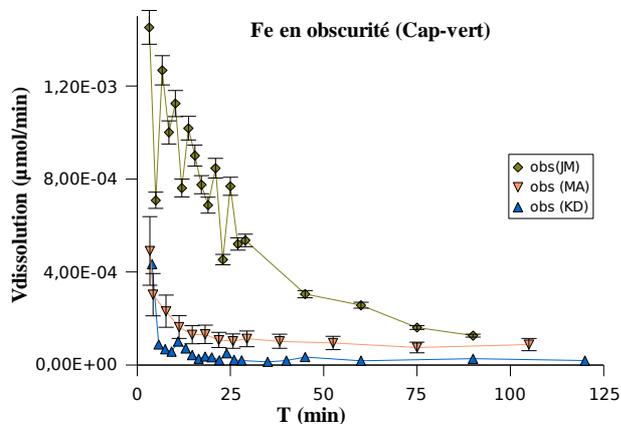
Nous constatons, que parmi les éléments du sol du Cap-vert, la vitesse de dissolution du manganèse est celle qui est la plus influencée par l'irradiation, la vitesse de dissolution est croissante pendant les 120 minutes d'expériences. Cette influence est aussi notée pour les vitesses du calcium mais pas de façon très prononcé et ce n'est qu'à partir de 40 minutes d'expérience que l'effet d'irradiation apparaît. Pour le fer, au delà de 10 minutes d'expérience, les concentrations étaient en dessous de la limite de détection. Donc, l'irradiation diminue la vitesse de dissolution du fer dans le sol du Cap-vert.

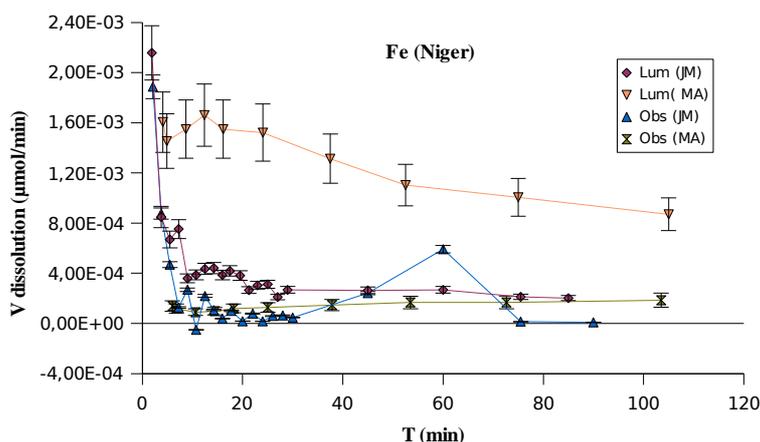
Par contre, les vitesses du fer pour le sol du Niger, présentent une grande variation selon les conditions d'irradiation. Pendant les 10 premières minutes la courbe est en plein croissance, après il y a formation d'un petit plateau, qui donne suite à une décroissance à partir de 25 minutes d'expérience. On obtient une courbe à l'allure d'une pseudo-cloche. Cependant, pour les autres éléments de ce sol, on voit aucune influence de la part de l'irradiation.

A partir de ces premières expériences, on peut déjà conclure que le fer et le manganèse sont les éléments les plus sensibles à l'action de la lumière, et cette sensibilité varie d'un sol à un autre. Par contre les alcalins et alcalino-terreux, n'ont pas montré une variabilité significative dans les conditions d'irradiation.

### III.2.3 Comparaison des vitesses de dissolution avec les résultats précédents (Desboeufs, 2001; velay, 2006):

Une comparaison a été faite avec les résultats de K. Desboeufs par rapport au sol du Cap-vert en obscurité, et avec J. M. Velay pour les deux sols et dans les deux cas obscurité et lumière. Nous allons présenter quelques uns des résultats obtenus.





**Figure III- 4:** Comparaison des vitesses de dissolution pour le Cap-vert et le Niger en obscurité et en lumière.

Pour le sol du Cap-vert en obscurité, nous constatons que les résultats que j'ai obtenus sont plus proche de ceux présentés par K. Desboeufs, que ceux de J. M. Velay. Cela s'explique par le fait que j'ai utilisé des filtres de même porosité que K. Desboeufs ( $0,2\mu$ ), alors que J. M. Velay obtient des valeurs plus élevées vu que la porosité de ses filtres étaient de  $0,45\mu$ . On a décidé de travailler avec des filtres de  $0.2\mu$ , car ils permettent de retenir des particules plus petites, mais le problème qui s'est posé est, qu'ayant des surfaces de trous plus petites que les acétate de cellulose à  $0,45\mu$  (utilisé par Velay), on avait une plus forte perte de charge, donc on a été obligé de ce mettre a des niveaux de débits plus faible que K. Desboeufs et J. M. Velay. C'est pour cela, que j'obtiens pour le Manganèse (Cap-vert) en lumière, une courbe retardé par rapport a celle de J. M. Velay. Par contre, avec le sol du Niger j'obtiens des valeurs de vitesses plus élevées en présence de lumière, car la lampe que j'ai utilisé s'est avérée sept fois plus forte que celle utilisé par J. M. Velay.

### III.3 Photochimie radicalaire:

L'autre aspect du stage consisté à étudier l'effet des espèces radicalaire sur la dissolution. Ces derniers sont formés photochimiquement.

Parmi les différentes espèces présentes dans la phase aqueuse atmosphérique, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) fait partie des principaux oxydant avec l'ozone. Mais, notre choix c'est porté sur le peroxyde d'hydrogène, d'une part, parce qu'il est plus soluble que l'ozone ( $K_H(H_2O_2)= 1,58. 10^5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$  et  $K_H(O_3)= 1,46. 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ; Walcek et al.,1997) d'autre part, parce que la photolyse de  $H_2O_2$  est une des méthodes de régénération des radicaux OH les plus simple a mettre en oeuvre expérimentalement. L'ensemble des réactions les plus significatives initiées par la photolyse de  $H_2O_2$  en présence de métaux de transition (Fe, Mn et Cu) est résumé en Annexe VII.

#### III.3.1 Dissolution des métaux et photochimie radicalaire:

Ayant une nouvelle phase aqueuse, dans laquelle nous avons introduit du  $H_2O_2$ . Nous allons de nouveau étudier les vitesses de dissolution avec la nouvelle solution altérante, et voir l'effet des espèces radicalaire sur la dissolution. Donc toute les expériences qui vont suivre se feront sous irradiation et avec le sol du Niger, car c'est celui qui présente le moins de variation avec le pH (Velay, 2006). En parallèle, un suivi de la concentration en  $H_2O_2$  en sortie de réacteur et deux

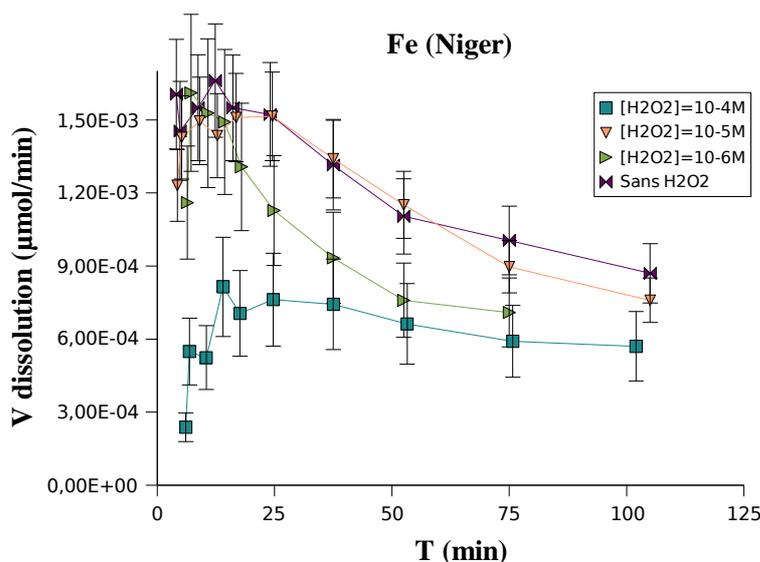
points à son entrée ( au début et à la fin de l'expérience) ont été effectués. Les concentrations en radicaux OH et HO<sub>2</sub> seront approximées en faisant l'hypothèse d'un état photostationnaire gouverné par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul (voir tableau III-3).

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	1,00E-04	1,00E-05	1,00E-06
[OH] (M)	4,98E-11	4,98E-11	4,98E-11
[HO <sub>2</sub> ] (M)	2,04E-08	6,44E-09	2,04E-09
Formation/Destruction OH (M/s)	5,50E-08	5,50E-09	5,50E-10

**Tableau III.3:** [OH] calculée à partir de l'équation II-10 et [HO<sub>2</sub>] à partir de l'équation II-8.

Les résultats du tableau III.3 montrent que, la concentration de OH n'est pas influencée par celle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, par contre la concentration de HO<sub>2</sub> est fonction non seulement de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais aussi de J, K<sub>A</sub>, k<sub>3</sub> et la concentration en H<sup>+</sup>. On remarque que plus la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est importante moins le système sera sensible aux éléments qui détruisent ou forment OH.

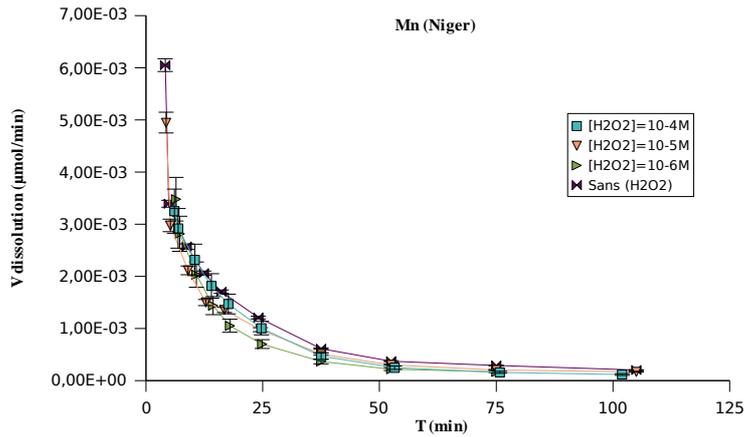
On a poursuivi notre étude en faisant varier la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tout cela en respectant le même protocole et en irradiant. Trois expériences ont été menées, avec [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-5</sup>M et l'autre à une concentration de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10<sup>-6</sup>M. Dans la figure d'en dessous, on va comparer les vitesses de dissolution du fer pour les différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure III-5:** Vitesse de dissolution du fer dans des solutions altérante contenant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différentes concentrations sous irradiation.

On observe que pour une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10<sup>-4</sup>M ou à 10<sup>-6</sup>M, les vitesses de dissolution du fer décroissent plus vite que lorsque on a une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10<sup>-5</sup>M ou une solution sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cela montre que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a bien un effet sur les vitesses de dissolutions du fer, cependant, par rapport aux autres éléments, cet effet est inhibiteur pour le fer. L'inhibition est plus intense pour les valeurs les plus fortes de concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

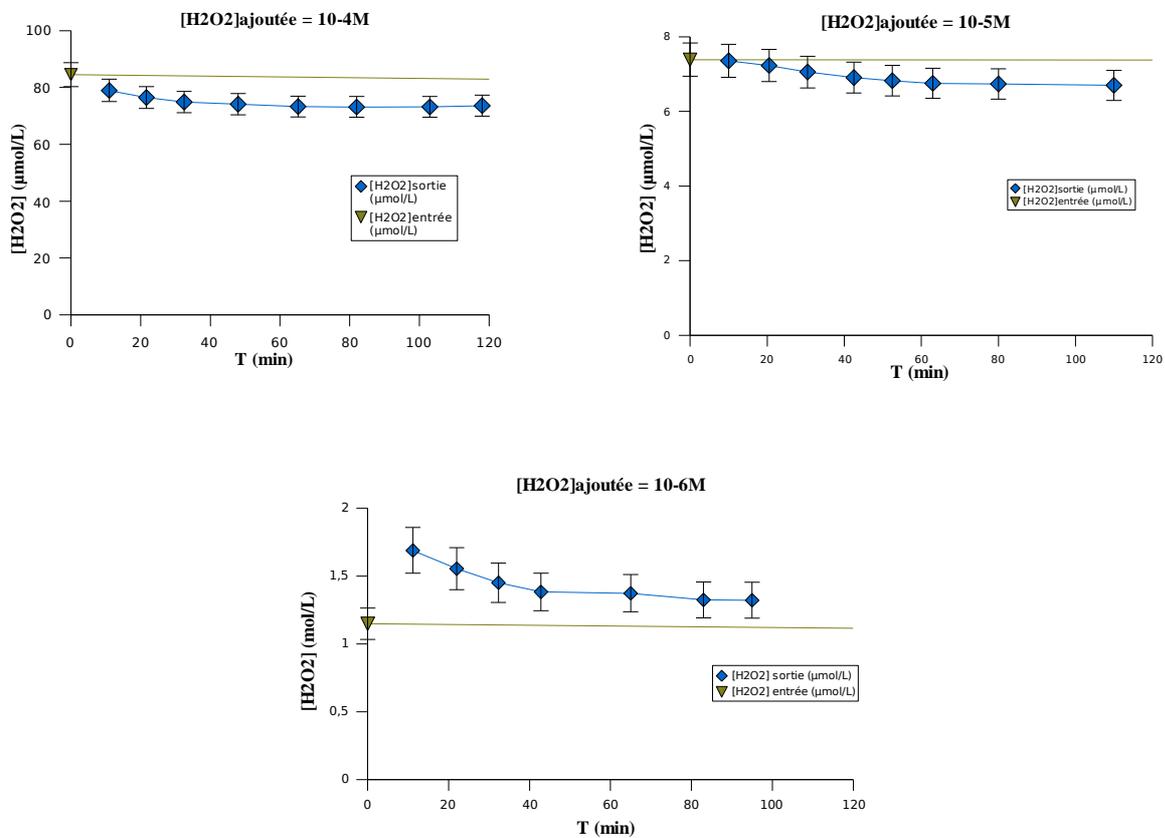
Par contre pour les autres éléments, quel que soit la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qu'on ajoute, cela ne change rien à l'évolution des vitesses de dissolution. Les différentes courbes ont exactement la même tendance que pour la courbe qu'on obtient sans ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les courbes ont toutes un profil décroissant comme le présente le manganèse dans la figure ci-dessous.



**Figure III-6:** Vitesses de dissolution du manganèse a différentes concentrations de  $H_2O_2$ . Les barres d'incertitude sont comprises dans la hauteur du symbole.

### III.3.2 Évolution des concentrations de $H_2O_2$ :

Au cours des expériences faites avec  $H_2O_2$ , on a suivi l'évolution de la concentration dans le temps à l'aide d'un analyseur de  $H_2O_2$ . Des prélèvements ont été faits à la sortie du réacteur tout au long de l'expérience avec un intervalle de temps de 10 à 15 minutes. L'appareil est étalonné avant chaque expérience. Les résultats obtenus avec les diverses concentrations de  $H_2O_2$  ajouté sont les suivantes:



**Figure III-7:** Évolution de la concentration de  $H_2O_2$  à la sortie du réacteur.

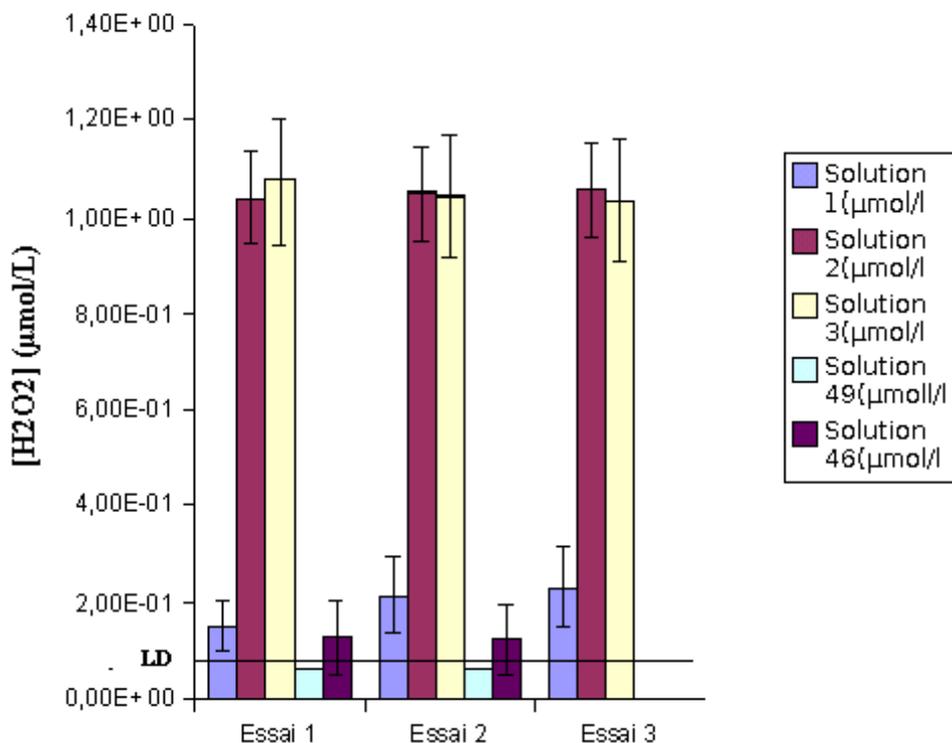
Nous constatons que pour les trois solutions, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'entrée ne varie pas au cours du temps. Par contre à la sortie du réacteur, donc après irradiation, la concentration décroît de 13% quand on a une concentration de départ de  $10^{-4}\text{M}$ . Par contre, on a une consommation moins importante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (9%), quand à la base on a une solution altérante de  $10^{-5}\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, les derniers résultats obtenus avec une solution de départ en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $10^{-6}\text{M}$ , sont à l'opposé de ce qui a été vu dans les deux autres cas, car on se retrouve avec des concentrations en sortie du réacteur plus élevées que la concentration initiale. Ceci nous mène à croire qu'il y a création de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui se monte à  $0,7\mu\text{M}$  au bout des 10 premières minutes de l'expérience. Par la suite, on en consomme presque la moitié au bout de 2heures. Cette augmentation du signal à la sortie du réacteur, quand on est à faible concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être dû à un artefact provoqué par l'irradiation.

#### **a) Les problèmes d'interférences:**

Les concentrations mesurées étant très faibles et les solutions analysées complexes, nous avons voulu savoir dans quelle mesure nos analyses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'étaient pas interférées. Pour cela, nous avons procédé à une expérience qui consistait à préparer et analyser les solutions suivantes:

- x Solution 1: Solution altérante " $\text{H}_2\text{SO}_4$ " + Sol
- x Solution 2: Solution altérante " $\text{H}_2\text{SO}_4$ " +  $\text{H}_2\text{O}_2$
- x Solution 3: Solution altérante " $\text{H}_2\text{SO}_4$ " + Sol +  $\text{H}_2\text{O}_2$
- x solutions 46 et 49: solutions de dépôt garanties sans  $\text{H}_2\text{O}_2$  car elles sont stockées depuis 20 ans à température ambiante dans le noir.

On a analysé ces trois solutions avec l'analyseur de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à chaque reprise on faisait trois mesures avec un intervalle de temps de 15 minutes pour laisser agir. De plus, on a comparé ces résultats avec deux solutions dont on connaît la composition. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme.

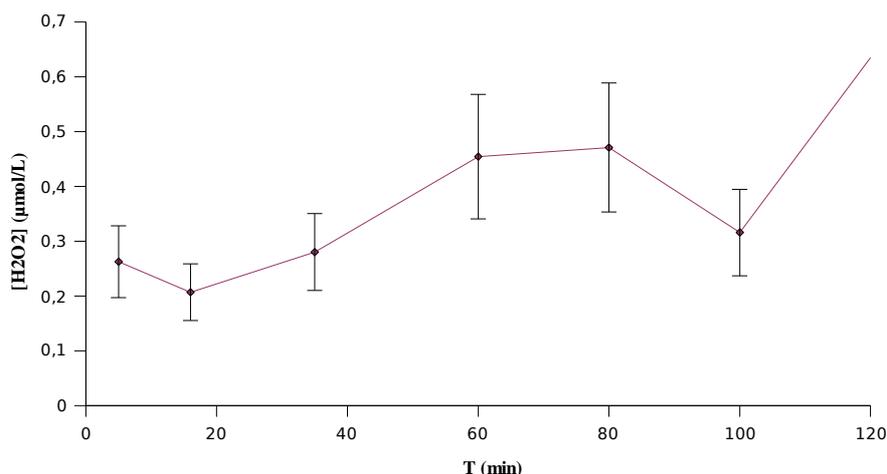


**Figure III-8:** Histogramme représentant la concentration de  $H_2O_2$  dans différentes solutions.

A première vue, on constate que la concentration de  $H_2O_2$  dans une solution qui ne contient que du sol a tendance à croître. Par contre les deux autres solutions varient à peine. De plus, il n'y a pas de grande variation en concentration de  $H_2O_2$  dans les solutions 2 et 3. Les solutions 49 et 46 sont plus chargées en métaux que les solutions en sortie du réacteur. Lorsqu'on les analyse on détecte parfois un léger signal qui reste très proche de la limite de détection, pourtant il ne contiennent pas de  $H_2O_2$ , cela peut être dû au fait que l'appareil détecte d'autres molécules qui fluorescent à la même longueur d'onde que le  $H_2O_2$ . Donc, à faible concentration notre appareil détecte des éléments qui fluorescent à une certaine longueur d'onde, mais on ne sait pas exactement si cela provient d'une réelle production de  $H_2O_2$  ou plutôt de d'autres molécules organiques qui seraient créées dans la cellule. Pour apporter des réponses à nos questions on eut recours à d'autres expériences.

Tout d'abord on a supposé que le sol contient des peroxydes, vu les données de la figure III-8. Donc, on a fait une expérience qui consistait à introduire dans la cellule qui contient le sol du Niger, une solution altérante de «  $H_2SO_4$  », et cela sans irradiation ni ajout de  $H_2O_2$ , puis on a analysé les prélèvements faits à la sortie du réacteur. Les concentrations obtenues étaient toutes en dessous de la limite de détection. Donc, notre hypothèse s'avère fautive, le sol ne contient pas de peroxyde et sans irradiation y a pas de formation d'éléments qui seraient détectables par l'analyseur de  $H_2O_2$ .

Nous avons mené une autre expérience qui consistait à ne faire passer dans la cellule que la solution altérante en irradiant, sans mettre de sol ni de  $H_2O_2$ . Les prélèvements faits à la sortie du réacteur sont analysés à l'aide de l'analyseur de  $H_2O_2$ , ainsi on suit l'évolution de la concentration de  $H_2O_2$  dans le temps en sortie du réacteur. On représente les concentrations obtenues dans la figure III-10.



**Figure III-9:** Évolution de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le temps.

La figure III-9 présente une croissance de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le temps, alors qu'on a mis ni sol, ni du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution altérante. Donc, cette croissance n'est pas due ni à la dissolution du sol, ni à la réaction faite par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On doit alors admettre que le filtre se décompose à la lumière et libère de la matière organique dissoute dans la cellule. Nous avons donc décidé de vérifier la présence de molécules organiques dissoutes. Le seul moyen de mesure à notre disposition était la chromatographie ionique qui nous donne une information sur la partie ionique de cette matière organique, à savoir les acides organiques.

#### **b) Les résultats de la chromatographie:**

Afin d'analyser de nouveau des échantillons en chromatographie, on a refait une autre expérience qui consiste à introduire une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10<sup>-5</sup>M dans le réacteur, sous irradiation. Par la suite, on fait des prélèvements à la sortie du réacteur dans des flacons en verre qui auraient subi le protocole de lavage et une stérilisation d'au moins 2 heures. On a fait passer quatre échantillons dans la chromatographie. Le premier c'était de l'eau Milli-Q afin de vérifier l'absence de contamination, le second, c'était un échantillon prélevé directement de la bouteille dans le quel on a trouvé qu'un pic qui correspond aux sulfates. Ensuite, on a analysé deux prélèvements issus de la sortie du réacteur. L'étude des deux échantillons a montré un pic qui correspond au temps de sortie du formate, donc on a bien de la matière organique dans notre système qui est d'une valeur de 2 µmol/L, est qui décroît de 25% au bout d'une heure. A ce stade des expériences, la seule réponse qu'on ait est que, le filtre se décompose par l'effet de l'irradiation, ce qui crée de la matière organique dans le système.

#### **IV. Conclusions et perspectives:**

Le but de ce travail était d'apporter des données sur le processus de dissolution des aérosols dans une goutte d'eau nuageuse et voir l'effet des radicaux sur les métaux de transition qui constituent ces aérosols afin de mieux comprendre leur rôle sur l'atmosphère.

Pour mener à bien ce travail, on a utilisé un réacteur capable de simuler au mieux les conditions rencontrées dans une goutte d'eau nuageuse et on a introduit une source lumineuse qui nous a permis de faire une étude photochimique de la dissolution. Les faibles concentrations rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique qui sont de l'ordre du nanomolaire, nous ont contraint à travailler dans des conditions de propreté très rigoureuses. Pour cela, l'étude de la dissolution a donc été accomplie en salle blanche sous hotte à flux laminaire, avec un matériel ayant subi un protocole de lavage extrêmement strict.

En premier lieu, j'ai fait des expériences de dissolution afin de voir si j'obtenais les mêmes résultats que J. M. Velay vu que j'ai travaillé avec un filtre de porosité différente ( $0,2\mu$ ). La comparaison des résultats est plutôt satisfaisante et montre la sensibilité du fer à la porosité du filtre. En ce qui concerne l'effet de l'irradiation, l'étude a été menée sur deux types de sols: loess du Cap vert et le sol du Niger. Les résultats ont montré que l'effet de l'irradiation se manifeste par une augmentation de la vitesse de dissolution. Ce phénomène s'est plus vu sur le fer et/ou le manganèse, ainsi que le silicium et l'aluminium pour le sol du Niger. Compte tenu de leur activité catalytique, nous avons davantage étudié le comportement du fer et du manganèse. Dans le cas du loess du Cap vert, l'augmentation de la vitesse de dissolution du manganèse due à l'irradiation atteint un facteur 8 par rapport à la dissolution dans le noir. Pour les particules du Niger, on rencontre une augmentation pour le manganèse mais aussi pour le fer, celle-ci atteint respectivement un facteur 1.5 et 4.

La partie la plus importante de ce stage porté sur l'effet de la photochimie radicalaire sur la dissolution des aérosols. Le choix de la solution ajoutée pour créer des radicaux c'est porté sur le peroxyde d'hydrogène. Non seulement il joue un rôle important dans la chimie atmosphérique, il est impliqué à la fois comme source et puits des radicaux mais encore sa chimie est simple et bien connue. La comparaison des résultats obtenus entre une solution contenant du  $H_2O_2$  à  $10^{-5}M$  et une autre solution dépourvue de  $H_2O_2$ , montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène a un impact seulement sur le fer et le silicium, par contre sur les autres éléments il n'a pas d'effet. Cet impact est décrit par une diminution de la vitesse de dissolution.

L'autre impact de  $H_2O_2$  sur le fer est qu'il joue le rôle d'un inhibiteur. Ce phénomène peut probablement s'expliquer par les réactions redox qui se produisent sur la surface de la particule du fer, on a une compétition entre le départ du métal réduit et sa réoxydation par  $H_2O_2$ , en retour, il agit comme un réducteur sur le manganèse et le transforme en une forme plus soluble accentuant ainsi sa dissolution.

En faible concentration de  $H_2O_2$  ( $10^{-6}M$ ), on a observé dans notre réacteur des réactions parallèles de création de  $H_2O_2$ . Afin de comprendre l'origine de la création de  $H_2O_2$  on a mené plusieurs autres expériences qui ont abouti à une seule explication qui serait que, le filtre se décompose par irradiation et ça relargue de la matière organique dans notre phase aqueuse, ce qui produirait des interférences ou du  $H_2O_2$  par photo-oxydation. Il faudrait préconiser l'utilisation d'un filtre en Téflon, de part son caractère inerte il influencerait moins la phase aqueuse. Ce pendant les filtres Téflon n'ont pas de porosité inférieure à  $0,5\mu$  et nous voulions travailler avec du  $0,2\mu$  ce qui correspond à la définition habituelle de la solubilité.

Les perspectives envisageable pour ce travail seraient maintenant un meilleur contrôle des espèces radicalaires.

## **Bibliographie:**

- Boutron C. F., A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius J Anam Chem*, 337, 482-491, 1990.
- Brandt C., and Van Eldik R., Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, *Chem. Rev.*, 95, 119-190, 1995.
- Brydges T., Hall P.J., and Orié L., La santé et le dépérissement des forêts, réseau d'évaluation et de surveillance écologiques Canadien, Muskoka, 2000.
- Desboeufs K.V., Losno R., Vimeux F., and Cholbi S., pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust, *J. Geophysic. Res.*, 104, 21287-21299, 1999.
- Desboeufs K.V., Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuse. Rapport de thèse, Laboratoire Interuniversitaire des systèmes atmosphériques, Université Paris 7, 2001.
- Desboeufs K.V., Losno R., and Colin J.L., Atmospheric particles dissolution process in the cloud droplets, *J. Aerosol Science*, 32(Supplement), S273-S274, 2001.
- Erel Y., Pehkonen S.O., and Hoffmann M.R., Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds, *J. Geophysic. Res.*, 98, 18, 423-18, 343, 1993.
- Gieray R., Wieser P., Engelhardt T., Swieticki E., Hansson H.C., Mentés B., Orsini D., Martinsson B., Svenningsson B., Noone K.J., and Heintzenberg J., Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, 31(16), 2491-2502, 1997.
- Götz G., Meszaros, and Vali, *Atmospheric particles and nuclei*, Akademia Kiado, Budapest, 1991.
- Graedel T.E., Weschler C.J., and Mandlich M.L., Influence of transition metal complexes on atmospheric droplets acidity, *Nature*, 317, 204-242, 1985.
- Graedel T.E., Mandlich M.L., and Weschler C.J., Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry, 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, *J. Geophysic. Res.*, 91, 5225-5221, 1986.
- Gunz D.W., and Hoffmann M.R., Atmospheric chemistry of peroxides: A review, *Atmos. Environ.*, 24A, 1601-1633, 1990.
- Hallberg A., Noone K.J., Ogren J.A., Svenningsson I.B., Flossman A., Wiedensolher A., Hansson H.C., Heintzenberg J., Anderson T.L., Arends B.G., and Maser R., Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, 19, 107-127, 1994.
- Hang J.L., Mahowald N.M., Chen Y., Siefert R.L., Luo C., Subramaniam A., and Fung I., Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, 2004.
- Heikes B.G., Lazrus G.L.K.A.L., Kunen S.M., Gandrud B.W., Gitlin S.N., Sperry P.D., Evidence for aqueous phase hydrogen peroxide synthesis in the troposphere, *J. Geophys. Res.* 87, 3045-3051, 1992.
- Hoffmann M.R., and Jacob D.J., Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application to night time fog water chemistry, in *Acid Precipitation Series*, edited by C. J.G., pp. 101-172, Butterworth, Boston, 1984.
- Lafon S., Rajot J.L., Alfaro S.C., and Gaudichet A., Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atm. Env.*, 38, 1211-1218, 2004.
- Lazrus A.L., et al., automated fluorimetric method of hydrogen peroxide in atmospheric

- precipitation;, *Anal. Chem.*, 57, 917-922, 1985.
- Lelieveld J., and Crutzen P.J., The rôle of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 229-267, 1990.
- Losno R., trace metals acting as catalysts in a marine clouds: a box model study, *Phy. Chem. Earth (B)*, 24, 281-286, 1999.
- Losno R., Colin J.L., Gombert S., Costes S., Leblond S., Rausch C., et Cossa D., Les dosages des retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000), Rapport final du contrat Ademe N° 0062011, 2000.
- Madronich S., Photodissociation in the atmosphere. I: Actinic flux and the effect of ground reflexion and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740-9752, 1987.
- Martin L.R., Kinetics studies of catalyzed sulfur oxidation in atmospheric liquid water, *Electr. Power Res. Inst.*, Palo Alto, CA, 1988.
- Matthijsen J., Builtjes P.J.H., and Sedlak D.L., Cloud model experiments of the effect of iron and copper on tropospheric ozone under marine and continental conditions, *Met. Atmos. Phys.*, 57, 43-60, 1995.
- Mohnen V.A., Calvert J.G., and Wilson J., Acid rains in North America: concepts and strategies, in *chemistry of multiphase atmospheric systems*, edited by N.A. Series, pp. 595-614, 1986.
- Rouessac F., et Rouessac A., *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 3<sup>e</sup> édition: Masson, 1997.
- Sedlak D.L., and Hoigné J., The rôle of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, 27A, 2173-2185, 1993.
- Sedlak D.L., Hoigné J., David M.M., Colvile R.N., Seyffer E., Acker K., Wiepercht W., Lind J.A., and Fuzzi S., The cloud water chemistry of iron and copper at great Dun Fell, UK., *Atmos. Environ.*, 31, 2515-2526, 1997.
- Svenningsson B., Hansson H.C., Wiedenshler A., Noone K., Ogren J., Halberg A., and Colvile R., Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg., *J. Atmos. Chem.*, 19, 129-152, 1994.
- Van Valin C.C., Ray B.J.F., and Gunter R.L., Hydrogen peroxide in air during winter over the southcentral United States, *Geophys. Res. Letters* 14: 1146-1149.
- Velay J.M., Simulation expérimentale de la dissolution photochimique d'aérosols terrigènes dans le nuage, Rapport de thèse, Laboratoire Interuniversitaire des systèmes Atmosphériques, Université Paris 7, 2006.
- Walcek C.J., Yuan H.H., Stockwell W.R., The influence on aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds, *Atmos. Environ.*, 31, 1221-1237, 1997.
- Warneck P., Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP; Heterogeneous and liquid-phase processes, in *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere*, edited by H. EUROTRAC, pp. 7-76, Springer New York, 1996.
- Weidner V.R., Hsia J.J., Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 856, 1981.
- Weschler C.J., Mandich M.L., and Graedel T.E., Speciation, photosensitivity and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.*, 91, 5189-5204, 1986.

Zepp R.G., Faust B.C., and Hoigné J., Hydroxyl Radical Formation in aqueous reactions(pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 313-319, 1992.

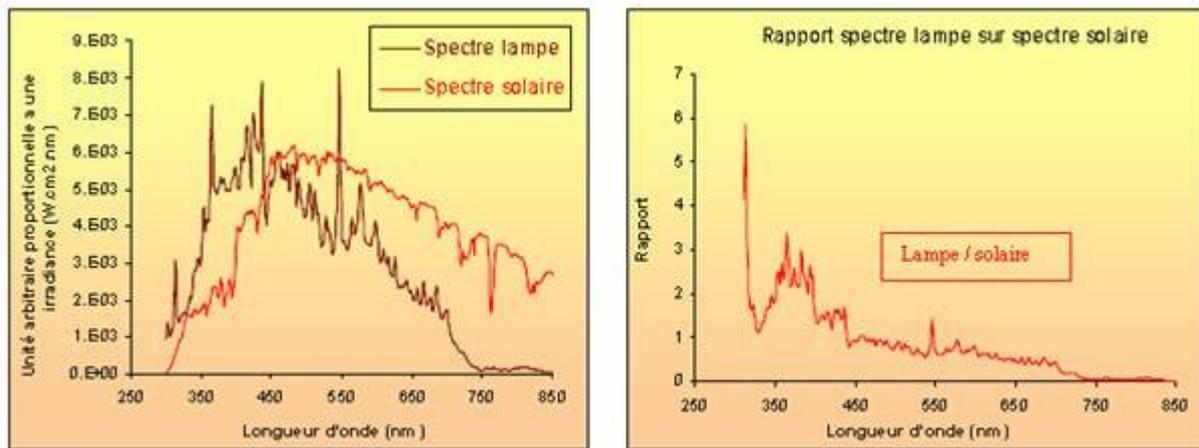
Zhuang G., Yi Z., Duce R.A., and Brown P.R., Chemistry of iron in Marine aerosols, *Global Biochem. Cycles*, 6, 161-173, 1992.

# *Annexes*

## Annexe I: Spectre de la lampe

Une comparaison du spectre de cette lampe par rapport au spectre solaire, réalisé à midi par un ciel clair, est présentée figure A.

Il ressort de cette comparaison que le spectre de la lampe balaye bien l'ensemble du spectre solaire et ce, de manière continue (Figure II-3, gauche). Le rapport de ces deux spectres présenté sur la figure II-3 droite montre cependant que la lampe est relativement plus énergétique que le rayonnement solaire d'un facteur 3 dans l'UV (300-400 nm).



**Figure A:** Calibration du dispositif lumineux par rapport au spectre solaire. A gauche: spectre de la lampe et spectre solaire. A droite: rapport spectre lampe sur spectre solaire.

## Annexe II: Validation du calcul de la vitesse de dissolution

Le réacteur est initialement rempli avec de l'acide chlorhydrique (0.1 mol.L<sup>-1</sup>), j'ai fait passer dans la cellule de l'eau MilliQ™ avec un débit constant de façon à remplacer progressivement l'acide. Ainsi, aucune réaction n'a eu lieu dans la cellule ( $v = 0$ ), la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans l'eau pure en entrée est négligeable par rapport à celle de l'acide ( $C_e = 0$ ) et si la cellule est bien homogénéisée la concentration en H<sup>+</sup> en sortie est la même que celle qui se trouve dans le réacteur ( $C_s = [H^+]$ ).

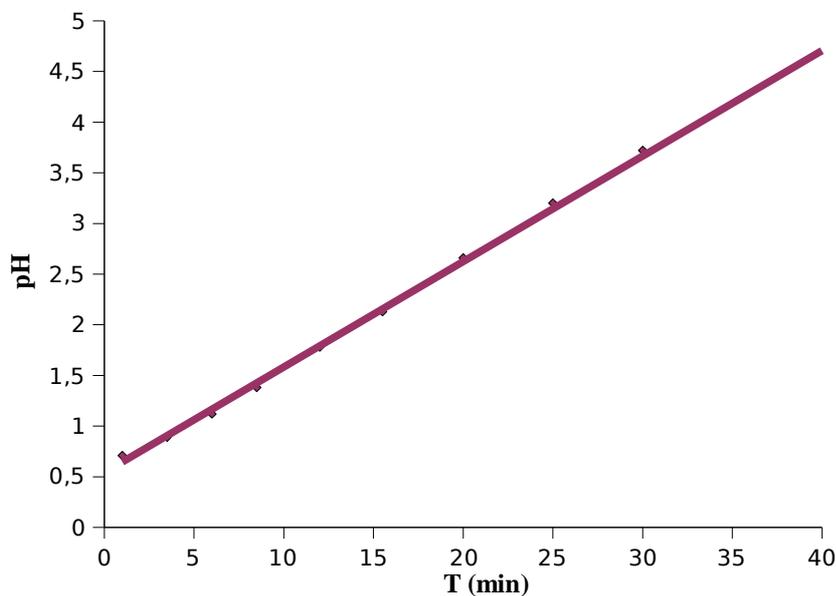
$$\frac{[H^+]}{dt} = - \frac{D[H^+]}{V} \quad \text{Eq- 1}$$

Après intégration de l'équation II. 6 en fonction du temps, on obtient:

$$pH(t) = \left( \frac{D}{V \ln 10} \right) t + pH(t = 0) \quad \text{Eq- 2}$$

Pour un débit d'expérience de 17.47ml/min (Calculés en prenant la médiane des débits relevés) est sachant que le volume de la cellule est de 73,7ml, la pente théorique d'évolution de pH en fonction du temps est de 0.104.

La pente expérimentale déduite de la droite pH = f (t) présenté en figure I.1 est de 0.103. cette valeur est donc égal à la pente théorique et valide donc l'hypothèse d'une parfaite agitation du réacteur et donc l'homogénéité des concentrations. On peut ainsi conclure de cette expérience que les concentrations trouvées en sortie de réacteur sont similaires aux concentrations en espèces dissoutes dans la chambre de dissolution, et donc que les équations de vitesse sont utilisable dans la suite de ce travail.



**Figure I-1:** Évolution du pH préalablement remplie d'acide en fonction du temps de rinçage par l'eau MilliQ

### Annexe III: Dosage des solutions de peroxyde d'hydrogène.

#### 1) Dosage de la solution mère en eau oxygénée

L'importance du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisé dans nos expériences nous impose de connaître sa concentration le plus précisément possible.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant très sensible aux réactions avec les métaux ainsi qu'à la lumière, il est nécessaire de déterminer son titre lors de chaque utilisation.

##### ➤ Préparation des solutions nécessaires au dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Pour ce dosage différentes solutions ont dû être préparées:

Une solution de I<sub>2</sub> à 0,05M, faite à partir d'une solution étalon contenue dans une ampoule que l'on a complétée à 1L dans une fiole jaugée.

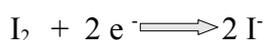
Une solution de KI, obtenue par dissolution de 33,202g de KI dans 200mL d'eau osmosée.

Une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 0,1M dont on désire déterminer la concentration exacte. Pour réaliser cette solution on dispose déjà d'une solution à 30%, de masse molaire M= 34,01g/mol et pour laquelle 1L correspond à 1,11kg. Sa concentration théorique est donc de 9,79 mol/L. Il faut donc prélever 10,21 mL de cette solution mère puis compléter à 1L avec de l'eau MilliQ de façon à obtenir notre solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10<sup>-1</sup>M, qu'on dosera par la suite pour connaître la concentration exacte.

Une solution de thiosulfate à 0,1M, obtenue en diluant 24,817g de thiosulfate de sodium dans un litre d'eau osmosée.

##### ➤ Dosage de la solution de thiosulfate par diode

Le thiosulfate est un réactif qui peut évoluer, et vu que c'est la solution qui est utilisée pour le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donc il est nécessaire de connaître sa concentration exacte. Le dosage du thiosulfate est réalisé par I<sub>2</sub>, les équations de dosage sont les suivantes:

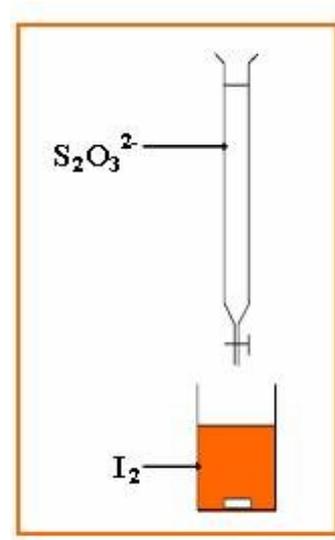




Soient  $C_i$  et  $V_i$  les concentrations et volumes de l'espèce  $i$ . donc la concentration du thiosulfate sera:

$$C_{\text{thiosulfate}} = (2 * C_{\text{diode}} * V_{\text{diode}}) / V_{\text{thiosulfate}}$$

Pour un volume de 10mL de diode, on verse un volume moyen de thiosulfate de 9,86mL. Ce qui nous permet de déduire une concentration de 0,101M pour la solution de thiosulfate.



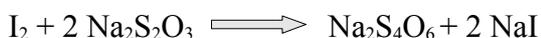
➤ **Dosage de la solution de H2O2 par le thiosulfate:**

Pour réaliser le dosage on prépare une solution contenant le mélange suivant:

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à doser
- Environ 10 gouttes de KI à 1M
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%

On fait ensuite chauffer ce mélange jusqu'à l'obtention d'une solution rouge-orangée que l'on peut maintenant doser par le thiosulfate dont la concentration a été prédéterminée.

Les équations de ce dosage sont les suivantes:

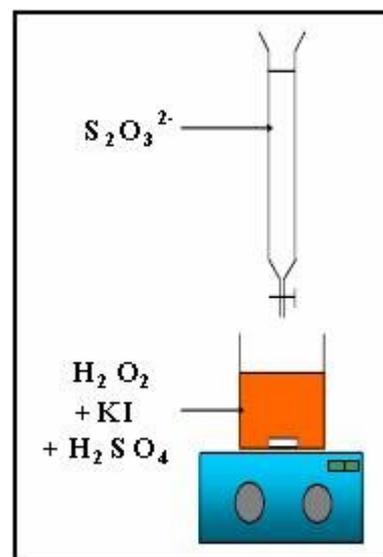


**2) Préparation des solutions du dosage de H2O2:**

La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est donc donnée par:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{thiosulfate}} * V_{\text{thiosulfate}} / 2V_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Pour un  $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$  de 10mL, le volume équivalent moyen de thiosulfate versé est de 10,23mL, ce qui nous permet d'avoir une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5,2. 10<sup>-2</sup>M.



**a) Composition:**

**Tableau 1:** Compositions des solutins utilisés lors de l'analyses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Solutions	Compositions	Concentration
Réactif de conditionnement Ajusté à pH= 5,5 -6	Khphthalate EDTANa <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O NaOH 1M	0,02M 8,4*10 <sup>-4</sup> M 5*10 <sup>-3</sup> M V <sub>naOH</sub> = 4,4 mL
Réactif de fluorescence Ajusté à pH= 5,5 -6	Khphthalate Acide p- hydroxyphenylacetic Purpurogalin de peroxydase NaOH 1M	0,085M 3*10 <sup>-3</sup> M 8u/mL de réactif V <sub>naOH</sub> = 21,55 mL
Soude	NaOH 1M	1M

Les réactifs sont préparés à partir de masses calculés ci-dessus. Après avoir introduit la quantité exacte dans une fiole de 250mL, on complète avec de l'eau MilliQ. En effet, le travail analytique sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> impose que toutes les solutions soient préparés avec de l'eau stérile et sans impureté ionique pour ne pas le décomposer. De plus, les flacons en verre de 250mL ainsi que toute la verrerie utilisée ont dû subir un protocole de lavage très strict pour être ultra propre.

## b) Préparation:

**Tableau 2:** Masse des réactifs nécessaire à la préparation des solutions.

Réactifs	Concentration	M (g/mol)	Volume (mL)	Masse (g)
KHphthalate	0.02 M	204.2	250	1.0210
KHphthalate	0.085 M	204.2	250	4.3392
POPHA	3*10 <sup>-3</sup> M	152.1	250	0.1141
Peroxydase	8u / mL	-	250	8.33*10 <sup>-3</sup>
EDTANa <sub>4</sub>	8.4*10 <sup>-4</sup> M	407.2	250	0.0855
CH <sub>2</sub> O	5*10 <sup>-3</sup> M	30	250	0.0375
NaOH	1 M	40	1000	40.000

## c) Propriétés des réactifs:

- Le réactif de conditionnement sans catalase:

L'Hydrogénophthalate de potassium (Khphthalate, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) a pour fonction de tamponner la solution. On ajoute de la soude (NaOH 1M) en quantité nécessaire pour amener le pH de la solution

à environ 6, ce qui correspond au domaine d'efficacité maximum pour les deux enzymes.

Pour éviter le contact prolongé avec l'extérieur et donc de minimiser les risques de contamination, il faut déterminer au préalable sur un autre échantillon la quantité exacte de soude à introduire afin d'être dans la bonne gamme de pH.

L'Acide Ethylène Diamine Tétracétique ( $\text{EDTA}_{\text{Na}_4}$ ) est utilisé pour ces propriétés complexantes, il a pour but de séquestrer les éventuelles particules métalliques qui pourraient interagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  et donc le dégrader.

Le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), est introduit dans l'analyseur pour éliminer les interférences avec  $\text{SO}_2$ . Il piège  $\text{HSO}_3^-$  pour former l'acide hydroxyméthylsulfonique ( $\text{HOCH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ). En effet, la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le  $\text{SO}_2$  est très rapide. Cette interférence négative entraînera une diminution du signal et donc une sous-estimation de la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Brian et al., 1984).

➤ Le réactif de fluorescence:

Le Khphthalate joue toujours son rôle de tampon. L'acide p-hydrophenylacetic (POPHA) est le réactif de fluorescence utilisé pour former le dimère fluorescent selon la réaction (1)

La peroxydase est ajoutée à raison de 8 unités de purpurogaline par mL de réactif. Celle-ci sert de catalyseur pour la réaction (1). Afin d'optimiser les réactions enzymatiques, l'addition de NaOH 1M nécessaire pour ajuster le pH à 6. Ce volume a préalablement été déterminé à 21,55 mL.

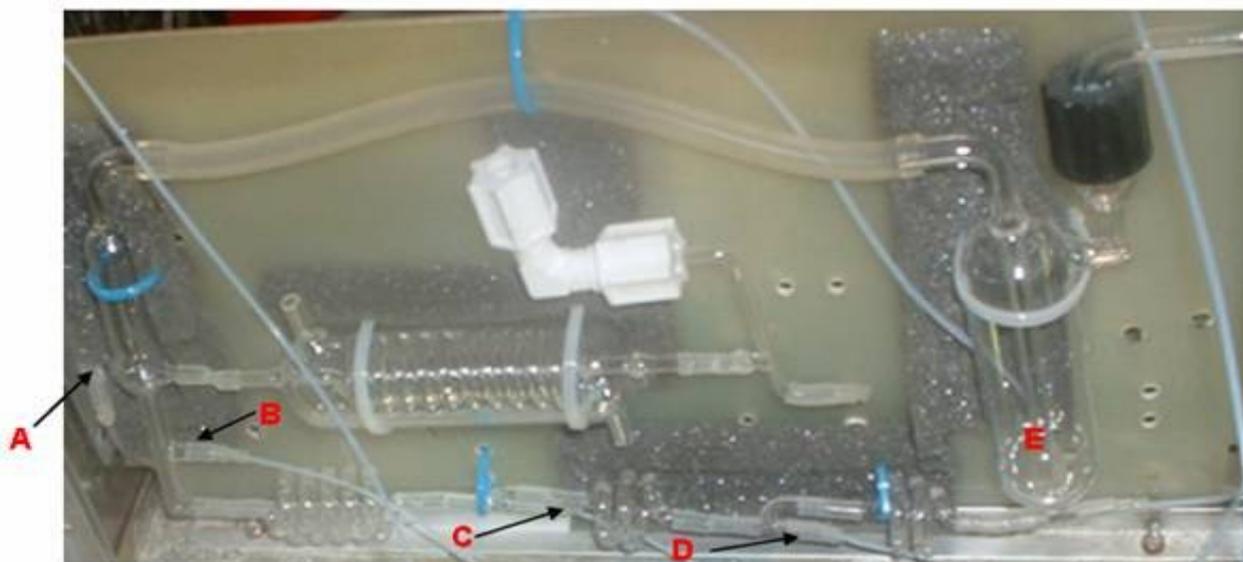
Cette solution ne peut guère être conservée plus d'une semaine au frais car la peroxydase se désompose sous l'action des bactéries.

### 3) Le système d'analyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ :

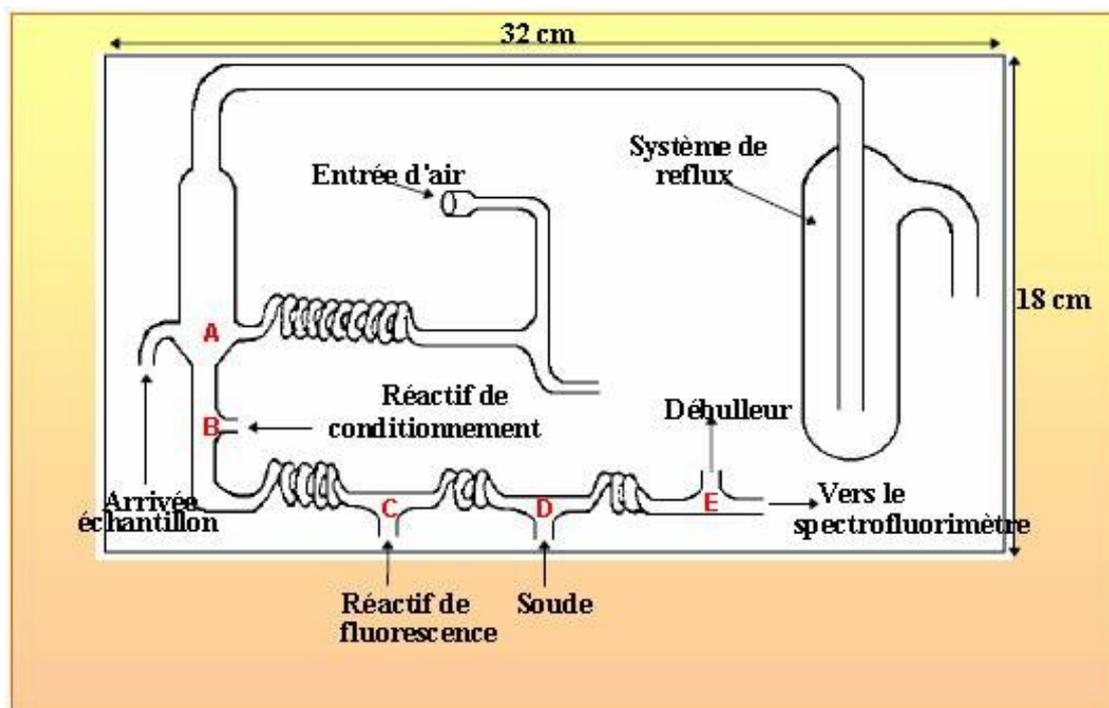
Dans le système, décrit sur les figures 1 et 2, un mélange de réactifs nécessaires à l'analyse fluorimétrique est réalisé de manière automatique avec un débit contrôlé et fixé pour un rendement optimal.

➤ Description du dispositif d'automatisation:

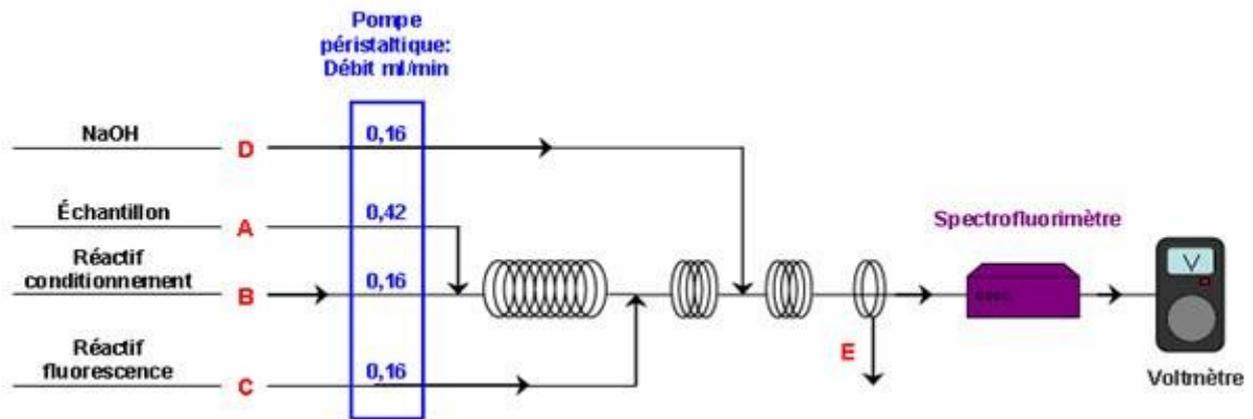
Le fonctionnement du dispositif de mélange est assuré par différents serpentins et connexions (Figures 1, 2 et Photo 1). Les serpentins utilisés, de type TECHNICON, sont en verre et les autres parties de l'analyseur sont reliées entre elles par des tubes souples en tygon ou en silicone. Une pompe péristaltique de type ISMATEC munie de tubes MANIFOLD est nécessaire pour introduire, à des débits fixes les solutions dans l'analyseur. Cette technique permet aux différents réactifs d'arriver dans un ordre bien précis respectant le protocole et d'être parfaitement mélangés. La voie de mesure, permettant de quantifier le dimère fluorescent, est reliée au spectrofluorimètre. Celui-ci donne, par l'intermédiaire d'un acquiiseur qui est branché à un ordinateur, la valeur du signal en mV proportionnel à l'intensité de fluorescence.



**Photo1:** Dispositif de circulation dans le système d'analyseur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figure1:** Schéma illustrant la circulation des réactifs dans le système d'analyseur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figure2:** Schéma simplifiée de l'analyseur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

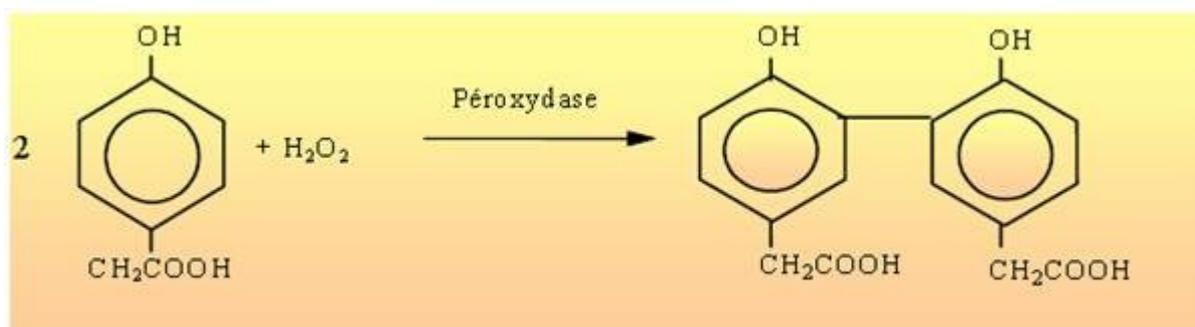
➤ Cheminement des réactifs dans le technicon:

- x L'échantillon arrive en premier dans l'analyseur au point A, à une vitesse de 0,42mL/min. Celui-ci est fragmenté par des bulles d'air, créées par la différence qu'il existe entre l'aspiration à l'intérieur de l'analyseur et les débits de refoulement à l'extérieur.
- x Au point B, il rencontre le réactif de conditionnement qui est introduit avec un débit de 0,16mL/min. Ces deux solution se mélanges et traversent, fractionnés par un train de bulles, un serpentin à cinq spires pendant 50 secondes, pour permettre que la réaction soit complète.
- x Au point C, est introduit le réactif de fluorescence (0,16mL/min) qui se mélange au reste en traversant un serpentin à deux spires pendant 20secondes. Ce dernier permet d'augmenter le temps de contact entre les solutions, autrement dit à augmenter le rendement de la réaction.
- x La solution qui était jusqu'à présent tamponnée à pH= 6, contient désormais le dimère fluorescent. Celle-ci rentre en contact au point D, avec une solution de NaOH 1M (0,16mL/min); s'en suit une hausse du pH. Celle-ci est nécessaire car la fluorescence du dimère diminue à pH< 9 alors qu'elle reste à son maximum à pH> 10. la solution à analyser traverse ensuite un serpentin à deux spires (20 secondes) qui à le même rôle que le précédent.
- x Au point E, la solution traverse un débulleur qui à la forme d'un tube en T. celui-ci à pour fonction d'enlever les bulles introduites au paravent. Elles sont aspirées à la vitesse de 0,8mL/min vers l'extérieur. Le reste de la solution continue son cheminement et arrive pour l'analyse dans le spectrofluorimètre à une vitesse de 0,8mL/min. Au final, entre le moment ou l'échantillon est initialement aspiré est son arrivé dans le spectrofluorimètre, il s'est écoulé 4min.

**4) Méthode d'anlyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:**

**a) Principe :**

La méthode utilisée est celle de Lazrus (1986) qui s'appuie sur le comportement des peroxydes en présence d'une enzyme : la peroxydase. Cette enzyme catalyse la réaction suivante entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le réactif de fluorescence, l'acide p-hydrophénylacétique (POPHA):



**Figure 3:** Réaction de formation du dimère fluorescent.

Le dimère (acide 6,6'-dihydroxy-3,3'-biphényl di-acétique) ainsi formé est fluorescent. Ses longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 320 nm et de 400 nm et le signal qui est obtenu lors de l'analyse au fluorimètre est proportionnel à la concentration en peroxyde.

**b) Etalonnage de l'analyseur automatique:**

➤ Optimisation du fluorimètre:

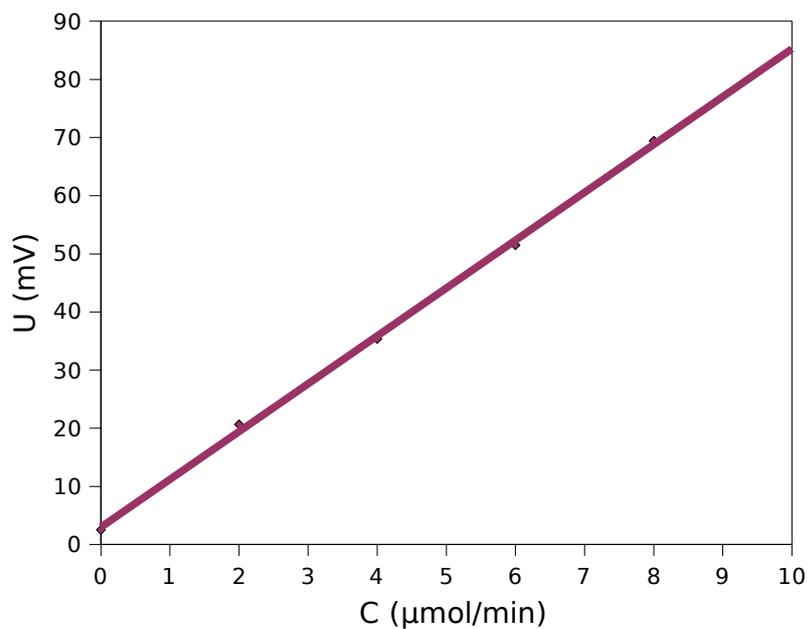
Les analyses fluorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre de type SHIMADZU RF 535. Les valeurs de longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont les premiers paramètres optimisés lors de la calibration de l'appareil afin d'obtenir une réponse maximale. Les valeurs des deux longueurs d'onde d'excitation et d'émission ainsi déterminées sont les suivantes :

$$\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{em}} = 405 \text{ nm}$$

➤ Gamme d'étalonnage:

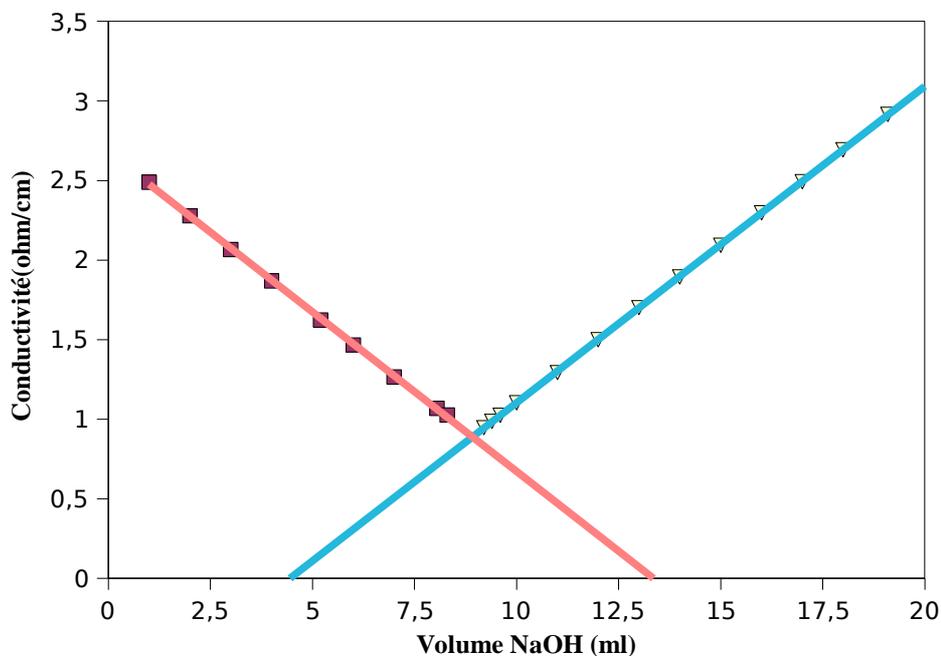
Pour déterminer la constante de photolyse  $J_1$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'intérieur du réacteur, une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-5}$  mol/L est utilisée. Les résultats obtenus en sortie de réacteur montrent que toutes les valeurs sont comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  mol/L. La gamme d'étalonnage sera donc recentrée sur cette échelle qui correspond également aux concentrations rencontrées dans la phase aqueuse atmosphérique (Gunz, 1990). Une solution mère, de concentration  $10^{-1}$  mol/L, a été préparée à partir d'une solution commerciale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 %. Le titre de cette solution a été vérifié par une méthode iodométrique (voir ci-dessus). La réalisation des gammes étalons a nécessité la préparation de deux solutions intermédiaires à  $10^{-3}$  mol/L et  $10^{-5}$  mol/L par dilution successives à l'eau MilliQ. Celles-ci ont été stockées dans des flacons en verre ultra-propres et stérilisés.



**Figure4:** Droite d'étalonnage obtenue à partir de l'analyseur automatique de  $H_2O_2$  sur une gamme de concentrations allant de  $2 \cdot 10^{-6}M$  à  $10^{-5}M$ .

#### Annexe IV: Dosage conductimétrique

Comme la solution mère sert à fixer le pH dans la solution altérante, l'exactitude de sa concentration a été vérifiée par titration conductimétrique à l'aide d'une solution de soude de 0,05M obtenue par dilution d'une solution étalon de soude(Normadose™, 1N; prolabo). Finalement, la concentration de la solution mère de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 0,89. 10<sup>-2</sup>mol/L. La figure IV.1 représente le dosage conductimétrique de la solution mère de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



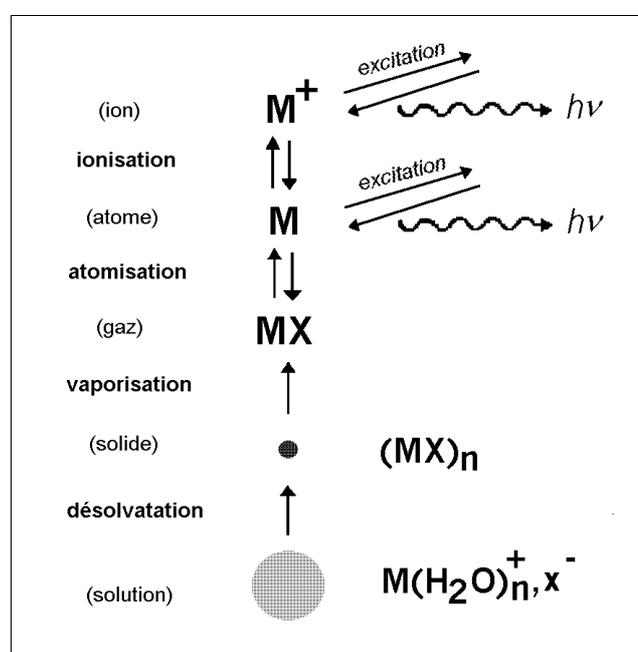
**Figure IV-1** Dosage conductimétrique de 25mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par NaOH; le volume équivalent calculé à l'intersection des deux segments de droite est de 8,92 mL ce qui correspond à une concentration de 0,89. 10<sup>-2</sup>mol/L.

## Annexe V: ICP- AES

### I. Caractéristiques opératoires de l'ICP-AES:

L'ICP-AES utilisée pour ce travail est de type Optima 3000 de chez Perkin-Elmer (figure A-1). Cet appareil fonctionne en mode simultané c'est à dire tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Les conditions d'analyses ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments (Na, k, Mg, Ca, sr, Mn, Fe, Cu, Al, Si) par Desboeufs (1999) et sont résumés dans le tableau A-1. Pour chacun d'eux l'analyse porte sur au moins deux raies d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments. Les paramètres expérimentaux ont été mis au point pour obtenir des seuils de sensibilité, pour chacune des raies choisies, les plus bas possibles.

Le résumé des différentes étapes pour passer de l'échantillon liquide aux éléments sous forme atomique, est est présenté ci-dessous.

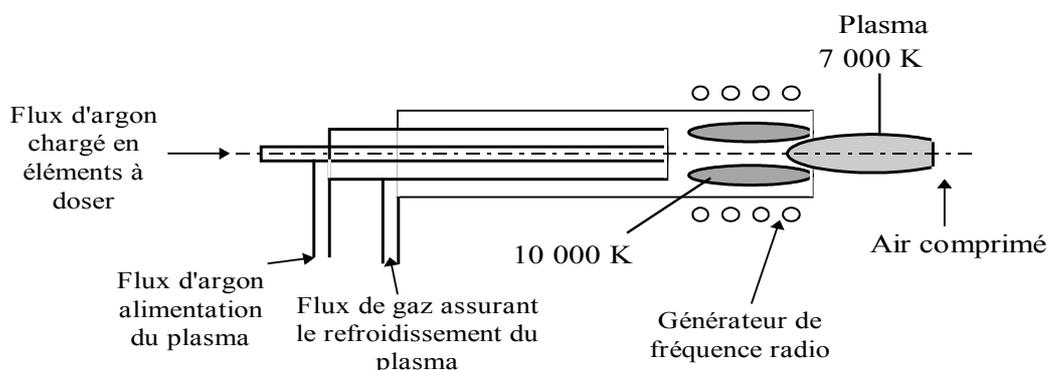


**Figure II-5:** Les différentes étapes permettant aux échantillons de passer d'un état liquide à un état atomisé.

Puissance du plasma	1250 W
Flux du nébuliseur	0.8 L/min
Flux du plasma	15 L/min
Flux du gaz auxiliaire	0.6 L/min
Temps d'intégration	20 s
Nombre de mesure par échantillon	5
Mode de mesure	Surface

**Tableau A-1:** Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané

La source d'émission utilisée ici est une torche à plasma axiale (Figure A-2). Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyse car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.



**Figure A-2:** Torche à plasma axiale.

Le nébuliseur utilisé pour les analyses est un nébuliseur ultrasonique dont le schéma est présenté en Figure A-3. Ce type de nébuliseur est également optimal pour améliorer la sensibilité de l'analyse.

## II. Étalonnage:

### III.1.2 Fabrications des étalons d'ICP (Losno et al., 2000)

Pour ces mesures, nous avons calibrés l'appareil en étalonnage externe avec des solutions multiélémentaires en milieu nitrique 1% (masse) que nous utilisons pour l'étalonnage de routine, et fabriqués par dilution de solutions mères plus concentrées (en général 1ppm). Les solutions mères sont préparées par dilution avec de l'eau MilliQ et de l'acide ultrapur, de solution monoélémentaires concentrées à 1g/L en élément et ont la composition donnée dans la liste suivante, avec entre parenthèses la provenance de l'élément.

- Solution mère 1: à 1ppm en élément: Na (de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre), K (de KCl anhydre), Rb (solution commerciale), Mg (métal attaqué par HCl), Ca (CaCO<sub>3</sub> anhydre attaqué par HCl 1g/L), Sr (solution commerciale), Ba (solution commerciale), Al (métal attaqué par HCl), Ti (solution commerciale), V (solution commerciale), Cr (métal attaqué par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ni (métal attaqué par HCl), Cu (métal attaqué par HNO<sub>3</sub>), Zn (métal attaqué par HCl), Zr (ZrOCl<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O dans acide nitrique 1%), Cd (métal attaqué par HNO<sub>3</sub>), Hg (solution commerciale), Pb (acétate de plomb anhydre), Sn (métal attaqué par HNO<sub>3</sub>), Sb (métal attaqué par HNO<sub>3</sub>).
- Solution mère 2: Ge 1ppm (GeO<sub>2</sub> dissous dans une solution alcaline de soude).
- Solution mère 3: Li (0,321 g/L), tétraborate de lithium Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 3,91 g/L.
- Solution mère 4: SiO<sub>2</sub> (100 mg/L), silice pure pour chromatographie attaqué de la soude concentrée.
- Solution mère 5: P (1 g/L).
- solution mère 6: S (1g/L), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre.
- Solution mère 7: As (1g/L), à partir d'une solution commerciale 1 g/L.
- Solution mère 8: Ag 1ppm (solution de nitrate d'argent).

Par dilution de la solution mère 1 dans l'acide nitrique 1%, on fabrique ce que l'on appelle «l'étalon cationique» à 100 ppb, 10 ppb, 5 ppb et 2 ppb. Ces étalons sont conservés dans des flacons en polyéthylène.

On obtient l'étalon de germanium à 10 ppb par dilution 100 fois de la solution mère 2 dans l'acide nitrique 1%. on opère de la même façon pour l'étalon d'argent à 10 ppb. Ces étalons sont conservés dans des flacons en polyéthylène.

L'étalon appelé «étalon anions fort» est fabriqué par dilution des solutions mères 3 à 7 dans l'acide nitrique de façon à obtenir les concentrations suivantes: As 50 ppb, S 1 ppm, Si 93,4 ppb, Li 160 ppb et P 500 ppb. On procède par dilution par 10 dans l'acide nitrique 1% pour obtenir «l'étalon anions faible». ces étalons ne se conservent que dans des bouteilles en téflon FEP. On fabrique aussi en même temps des points zéro ou blancs d'étalonnage en conservant la solution d'acide nitrique utilisée pour les dilutions.

Pour vérifier les effets de matrice, nous fabriquons également un dernier étalon à 10 ppb (sauf pour Na, K, Mg, Ca: 100 ppb) appelé «étalon cations 10 %» par dilution de la solution mère 1 dans l'acide nitrique 10% et enrichissement en Na, K, Mg, Ca à partir des solutions 1g/L, ainsi que le «blanc 10%» qui est la solution d'acide nitrique 10%.

### **III.1.2 Étalonnage de l'ICP:**

Tout d'abord, nous procédons à un étalonnage externe des spectromètres à l'aide des séries «étalons cationiques», «étalons anioniques», «étalon argent», «étalon germanium» ainsi qu'une solution commerciale multiélémentaire à 20 ppb pour le béryllium. Puis nous analysons au moins 3 fois par série «l'étalon 10%», «le blanc 10%», des blancs d'étalonnage et le standard SLRS-4. L'ordonnée à l'origine est fixée par la médiane des 3 blancs indépendants joints à chaque série d'analyse; c'est en effet la seule méthode qui permette de s'affranchir des variations de ligne de base dans la technique de l'ICP-AES à torche axiale.

Un étalonnage externe a été effectué pour l'analyse des prélèvements de chaque expérience de dissolution.

### **III. Limites de détection:**

Les limites de détection sont définies ici comme 2.5 fois l'écart type sur au moins dix mesures consécutives d'échantillons blancs.

Eléments	Lmites de détection (ppb)
Ag	0.04
Al	0.62
Ba	0.08
Be	0.01
Ca	0.08
Cd	0.08
Co	0.14
Cr	0.15
Cu	0.12
Fe	0.14
Ge	0.85
K	3.35
Mg	0.03
Mn	0.03
Na	0.36

Eléments	Lmites de détection (ppb)
Ni	0.23
P	1.33
Pb	1.16
Rb	8.33
S	95.44
Sb	0.9
Sc	0.05
Si	1.36
Sn	0.83
Sr	0.01
Ti	0.12
V	0.09
Zn	0.13
Zr	0.5

**Tableau A-2:** limites de détection de certains éléments.

Pour l'ensemble des 29 éléments présenter dans le tableau ci-dessus, excepté pour K, P, Pb, Rb, S, Si, les limites de détection obtenus sont toute inférieur au ppb. Ces valeurs confirment la possibilité d'analyser ces éléments en très faible concentration de l'ordre du ppb.

**Annexe VI: Résumé des concentrations et des vitesses de dissolution des éléments les plus importants.**

**Expérience 1:**

PH	4.7	Phase solide	Loess Cap-Vert
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	13.7	Irradiation	Non

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
3,42	1,27	4,91E-04	312,98	1,69E-01	4,28	3,42E-03
4,25	0,81	3,02E-04	303,3	1,46E-01	5,13	5,06E-03
7,75	0,5	2,31E-04	252,66	1,21E-01	6,58	8,05E-03
11,25	0,43	1,63E-04	192,63	9,18E-02	10,79	1,01E-02
14,75	0,38	1,31E-04	135,9	6,84E-02	14,66	1,14E-02
18,25	0,31	1,32E-04	97,33	5,11E-02	16,18	1,34E-02
21,92	0,32	1,08E-04	77,56	3,12E-02	18,23	1,25E-02
25,67	0,32	1,03E-04	56,47	2,69E-02	18,69	1,28E-02
29,42	0,3	1,13E-04	45,97	2,31E-02	18,27	1,36E-02
38,17	0,31	1,02E-04	25,85	1,64E-02	17,18	1,26E-02
52,5	0,24	9,50E-05	14,4	9,30E-03	15,07	1,13E-02
75	0,27	7,56E-05	10,41	5,15E-03	14,47	9,03E-03
105	0,23	8,83E-05	8,89	4,75E-03	11,81	9,60E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
3,42	88,38	7,85E-02	0,73	2,87E-04	41,64	3,20E-02
4,25	97,48	7,20E-02	0,95	3,48E-04	43,69	2,97E-02
7,75	81,22	6,32E-02	0,96	3,51E-04	37,74	2,80E-02
11,25	60,91	4,85E-02	0,88	3,17E-04	32,61	2,36E-02
14,75	42,99	3,63E-02	0,75	2,90E-04	27,52	2,11E-02
18,25	31,44	2,71E-02	0,67	2,62E-04	24,77	1,89E-02
21,92	25,42	1,72E-02	0,65	2,01E-04	24,12	1,43E-02
25,67	19,14	1,46E-02	0,57	1,91E-04	20,86	1,40E-02
29,42	15,39	1,33E-02	0,51	1,89E-04	18,92	1,36E-02
38,17	10,95	1,00E-02	0,42	1,61E-04	15,5	1,16E-02
52,5	7,23	7,07E-03	0,34	1,33E-04	12,47	9,53E-03
75	6,75	4,88E-03	0,37	1,07E-04	13,19	7,55E-03
105	6,82	5,52E-03	0,31	1,22E-04	11,08	8,52E-03

**Expérience 2:**

PH	4.7	Phase solide	Loess Cap-Vert
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	9.91	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
3,67	1,966	7,07E-04	26,195	1,31E-02	7,115	5,30E-03
4,38	1,427	2,29E-04	3,659	3,93E-03	4,456	1,38E-03
8,59	0,957	1,55E-04	2,163	1,96E-03	2,483	4,43E-04
12,92	0,652	-2,48E-05	4,783	1,89E-03	0,818	4,32E-04
17,5			7,325	5,72E-03	0,433	1,10E-04
24,96			30,546	9,07E-03	0,000	1,80E-04
37,5			65,155	1,47E-02	0,536	7,17E-05
52,5			90,846	1,94E-02	0,402	8,11E-05
67,5			108,187	2,34E-02	0,000	1,33E-04
82,5			111,764	2,36E-02	0,354	6,43E-05
105			107,201	2,20E-02	0,433	1,51E-04
128			99,912	2,41E-02	0,605	1,82E-04

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
3,67	3,998	3,30E-03	0,166	6,07E-05	25,33	1,81E-02
4,38	1,004	1,13E-03	0,103	1,65E-05	27,75	1,14E-02
8,59	0,816	8,88E-04	0,059	1,15E-05	27,49	1,24E-02
12,92	1,462	1,82E-03	0,041	1,35E-05	29,08	1,15E-02
17,5	3,580	5,79E-03	0,055	3,63E-05	30,47	1,02E-02
24,96	19,430	9,02E-03	0,263	7,86E-05	29,65	1,15E-02
37,5	40,082	1,44E-02	0,812	1,70E-04	32,79	1,06E-02
52,5	52,833	1,80E-02	1,657	2,99E-04	31,81	1,00E-02
67,5	57,979	2,02E-02	2,765	4,57E-04	30,77	1,06E-02
82,5	53,655	1,91E-02	3,713	5,92E-04	32,26	9,63E-03
105	44,462	1,60E-02	5,482	7,44E-04	30,67	9,49E-03
128	40,121	1,62E-02	6,012	9,80E-04	31,48	1,03E-02

### Expérience 3:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	13.44	Irradiation	Non

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,01	0,629	1,38E-04	103,082	3,16E-02	1,253	5,70E-04
6,8	0,466	1,19E-04	98,868	2,21E-02	0,905	7,56E-04
10,63	0,407	9,00E-05	70,005	2,12E-02	1,176	3,54E-04
14,46	0,353	9,80E-05	53,141	1,52E-02	0,922	4,05E-04
18,21	0,362	1,20E-04	40,459	1,31E-02	0,734	5,34E-04
25,04	0,592	1,28E-04	23,212	9,42E-03	1,121	6,96E-04
37,84	0,745	1,47E-04	12,504	4,96E-03	2,464	1,24E-03
53,5	0,673	1,67E-04	6,357	2,80E-03	4,737	1,77E-03
72,67	0,763	1,68E-04	3,866	1,57E-03	5,331	2,47E-03
103,5	0,764	1,85E-04	1,977	9,73E-04	5,925	2,83E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,01	42,646	2,15E-02	12,821	2,86E-03	3,885	1,70E-03
6,8	37,730	1,32E-02	12,148	1,88E-03	7,230	2,28E-03
10,63	24,513	1,68E-02	8,263	1,79E-03	6,453	3,27E-03
14,46	16,793	1,18E-02	6,005	1,27E-03	6,256	3,05E-03
18,21	11,930	7,74E-03	4,511	1,06E-03	6,112	3,03E-03
25,04	5,840	4,91E-03	2,489	7,48E-04	5,958	2,59E-03
37,84	3,411	2,43E-03	1,225	3,89E-04	4,152	2,11E-03
53,5	1,351	1,25E-03	0,729	2,11E-04	3,062	1,57E-03
72,67	0,790	5,75E-04	0,466	1,36E-04	2,466	1,26E-03
103,5	0,461	5,14E-03	0,293	9,27E-05	2,183	1,12E-03

#### Expérience 4:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	14.28	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
4,09	4,976	1,61E-03	134,261	6,04E-02	2,921	1,95E-03
4,88	5,171	1,45E-03	128,972	3,15E-02	0,753	2,01E-03
8,71	5,390	1,55E-03	91,724	3,28E-02	2,092	1,73E-04
12,38	5,735	1,66E-03	74,889	1,82E-02	1,277	2,09E-03
16,13	6,255	1,55E-03	47,624	1,94E-02	2,929	2,42E-03
24,04	5,787	1,52E-03	25,474	1,15E-02	8,430	3,79E-03
37,5	4,939	1,31E-03	8,815	5,61E-03	12,150	5,47E-03
52,5	4,574	1,10E-03	5,672	2,27E-03	12,799	6,26E-03
75	3,654	1,00E-03	3,075	1,47E-03	13,359	6,50E-03
105	3,451	8,70E-04	2,598	9,65E-04	11,416	6,27E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
4,09	55,767	4,14E-02	18,440	6,05E-03	7,524	4,83E-03
4,88	41,863	1,82E-02	14,999	3,39E-03	8,998	4,64E-03
8,71	26,745	1,42E-02	11,580	2,57E-03	9,257	5,11E-03
12,38	18,391	9,21E-03	8,719	2,06E-03	9,554	5,17E-03
16,13	12,406	7,43E-03	6,689	1,70E-03	9,809	4,78E-03
24,04	4,453	4,63E-03	3,240	1,21E-03	8,168	4,57E-03
37,5	1,945	1,76E-03	1,775	6,13E-04	7,219	3,77E-03
52,5	1,523	8,61E-04	1,476	3,71E-04	6,801	3,27E-03
75	0,552	5,79E-04	0,888	2,90E-04	5,802	3,13E-03
105	0,463	2,85E-04	0,758	2,04E-04	6,235	2,94E-03

### Expérience 5:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	13.31	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,31	3,992	8,36E-04	115,612	3,37E-02	3,929	1,70E-03
11,86	5,958	1,15E-03	39,073	2,37E-02	2,291	2,25E-03
25,59	4,757	1,14E-03	10,846	7,24E-03	5,471	2,28E-03
41,25	3,678	9,29E-04	4,061	2,14E-03	8,230	3,34E-03
57,79	3,168	8,06E-04	1,848	1,15E-03	8,671	4,26E-03
76,21	2,992	7,14E-04	3,699	6,93E-04	9,318	4,44E-03
101,75	3,162	7,55E-04	0,513	6,94E-04	11,198	5,22E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,31	43,220	2,08E-02	16,394	3,49E-03	10,843	4,51E-03
11,86	10,543	1,40E-02	5,836	2,53E-03	9,302	4,59E-03
25,59	2,684	3,19E-03	2,251	8,52E-04	6,641	3,43E-03
41,25	1,055	9,12E-04	1,097	3,64E-04	5,288	2,69E-03
57,79	0,650	4,64E-04	0,768	2,17E-04	5,062	2,45E-03
76,21	0,626	3,33E-04	0,625	1,56E-04	5,009	2,42E-03
101,75	0,591	3,42E-04	0,471	1,36E-04	6,372	2,79E-03

### Expérience 6:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-5</sup> )	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	14	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
5,75	3,680	8,45E-04	140,077	4,48E-02	0,778	3,70E-04
6,59	4,063	1,33E-03	98,411	3,17E-02	0,931	1,74E-03
10,21	4,757	1,33E-03	70,455	2,04E-02	2,565	2,25E-03
14,42	5,507	1,16E-03	44,962	1,21E-02	4,907	3,79E-03
19,08	5,277	1,31E-03	27,274	9,72E-03	8,101	4,35E-03
25,67	4,887	1,28E-03	12,682	6,38E-03	11,016	5,58E-03
37,5	4,321	1,12E-03	5,398	2,98E-03	13,238	6,44E-03
52,5	3,758	9,98E-04	3,575	1,54E-03	13,576	6,93E-03
75	3,254	7,98E-04	2,924	1,05E-03	12,740	6,19E-03
105	2,525	6,69E-04	2,595	8,94E-04	9,906	5,43E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
5,75	46,751	2,47E-02	18,401	4,29E-03	8,314	3,80E-03
6,59	31,079	1,62E-02	14,205	3,31E-03	8,288	5,45E-03
10,21	20,956	9,90E-03	10,794	2,31E-03	9,479	4,72E-03
14,42	12,333	5,68E-03	7,410	1,46E-03	9,836	3,88E-03
19,08	7,139	4,29E-03	4,866	1,23E-03	8,579	4,31E-03
25,67	3,106	2,71E-03	2,578	8,81E-04	7,402	4,02E-03
37,5	1,277	1,15E-03	1,373	4,71E-04	6,653	3,42E-03
52,5	0,607	5,34E-04	0,934	2,84E-04	5,862	3,04E-03
75	0,477	2,83E-04	0,657	1,82E-04	4,701	2,42E-03
105	0,356	1,91E-04	0,447	1,30E-04	3,983	2,00E-03

### Expérience 7:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-5</sup> M)	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen (mL/min)	14	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
4,3	4,010	1,23E-03	133,867	5,72E-02	1,409	1,41E+00
5,19	4,876	1,43E-03	94,932	3,04E-02	1,301	1,30E+00
9,04	5,461	1,50E-03	65,591	1,82E-02	4,156	4,16E+00
12,79	5,927	1,43E-03	45,357	1,22E-02	7,854	7,85E+00
16,79	6,157	1,51E-03	29,997	1,03E-02	12,032	1,20E+01
24,5	5,918	1,51E-03	11,741	6,77E-03	17,313	1,73E+01
37,5	5,192	1,34E-03	4,943	2,74E-03	18,616	1,86E+01
52,5	4,370	1,15E-03	3,198	1,35E-03	18,295	1,83E+01
75	3,080	8,97E-04	1,795	8,60E-04	12,933	1,29E+01
105	3,420	7,59E-04	2,381	6,82E-04	12,439	1,24E+01

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
4,3	41,822	2,95E-02	15,852	1,59E+01	8,496	5,19E-03
5,19	29,155	1,49E-02	13,232	1,32E+01	9,154	5,42E-03
9,04	19,199	8,84E-03	9,953	9,95E+00	9,980	5,39E-03
12,79	12,840	5,50E-03	7,535	7,53E+00	10,683	5,16E-03
16,79	7,984	4,73E-03	5,440	5,44E+00	11,065	5,41E-03
24,5	3,041	2,97E-03	2,793	2,79E+00	10,650	5,38E-03
37,5	1,348	1,20E-03	1,479	1,48E+00	9,150	4,81E-03
52,5	0,920	6,24E-04	1,009	1,01E+00	8,016	4,13E-03
75	0,581	4,29E-04	0,578	5,78E-01	5,962	3,56E-03
105	0,783	3,68E-04	0,844	8,44E-01	9,003	3,50E-03

### Expérience 8:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> M)	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	15.37	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,08	1,097	2,38E-04	87,315	2,64E-02	1,880	8,45E-04
6,88	1,381	5,49E-04	75,727	2,44E-02	1,500	1,19E-03
10,46	1,893	5,24E-04	59,065	1,88E-02	1,727	1,43E-03
14,04	2,078	8,14E-04	44,741	1,46E-02	2,382	1,10E-03
17,63	2,772	7,05E-04	33,514	1,21E-02	2,250	1,98E-03
24,71	2,961	7,62E-04	14,869	7,98E-03	4,715	2,40E-03
37,5	2,800	7,43E-04	5,551	3,50E-03	7,175	3,40E-03
53,25	2,563	6,62E-04	3,239	1,47E-03	8,071	4,14E-03
75,75	2,079	5,91E-04	1,790	9,09E-04	9,275	4,61E-03
102	1,873	5,70E-04	1,797	7,22E-04	8,859	5,42E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,08	34,041	1,70E-02	14,718	3,25E-03	6,343	2,74E-03
6,88	26,065	1,33E-02	13,039	2,92E-03	7,163	4,61E-03
10,46	18,132	1,01E-02	9,888	2,31E-03	8,129	4,45E-03
14,04	13,364	6,38E-03	7,410	1,81E-03	8,421	4,44E-03
17,63	8,847	5,56E-03	5,634	1,47E-03	8,156	4,27E-03
24,71	3,223	3,37E-03	2,512	1,01E-03	6,695	3,78E-03
37,5	1,313	1,29E-03	1,218	4,67E-04	5,449	3,14E-03
53,25	0,829	5,95E-04	0,798	2,46E-04	5,123	2,61E-03
75,75	0,515	3,91E-04	0,466	1,59E-04	4,325	2,40E-03
102	0,437	3,15E-04	0,330	1,16E-04	3,987	6,25E-03

### Expérience 9:

PH	4.7	Phase solide	Niger
Espèces ajoutées	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-6</sup> M)	Masse de particules (mg)	20
Débit moyen(mL/min)	15.37	Irradiation	Oui

t(min)	Fe		Ca		Al	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,42	5,644	1,16E-03	119,660	3,43E-02	1,305	5,55E-04
7,21	5,595	1,61E-03	84,376	2,67E-02	1,319	1,78E-03
10,79	5,371	1,53E-03	53,025	1,94E-02	2,586	1,51E-03
14,38	5,040	1,49E-03	34,695	1,25E-02	2,971	2,99E-03
17,96	4,799	1,31E-03	22,902	9,00E-03	4,598	2,90E-03
24,88	3,865	1,13E-03	8,179	5,40E-03	6,945	3,50E-03
37,5	3,008	9,33E-04	3,167	2,09E-03	7,939	4,43E-03
52,5	2,802	7,59E-04	2,371	9,59E-04	8,854	4,61E-03
75	2,435	7,09E-04	1,221	6,69E-04	8,516	4,88E-03

t(min)	Mg		Mn		Si	
	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)	C (ppb)	V(μmol/min)
6,42	42,308	2,00E-02	16,653	3,48E-03	9,627	3,94E-03
7,21	27,171	1,45E-02	11,807	2,81E-03	9,593	5,37E-03
10,79	15,926	9,44E-03	7,685	2,03E-03	9,058	4,87E-03
14,38	9,463	5,96E-03	5,143	1,44E-03	8,094	4,73E-03
17,96	6,046	3,99E-03	3,698	1,05E-03	7,485	4,02E-03
24,88	2,067	2,34E-03	1,775	7,00E-04	5,645	3,44E-03
37,5	0,836	8,82E-04	0,959	3,65E-04	4,569	2,78E-03
52,5	0,632	4,29E-04	0,739	2,20E-04	4,415	2,33E-03
75	0,422	3,26E-04	0,508	1,71E-04	3,812	2,22E-03

***Annexe VII: Résumé des réactions de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de métaux de transition.***

N°	Réactions			Constantes cinétiques (K en L. mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> , J en s <sup>-1</sup> )
<b>Réactions Hox</b>				
1	hv + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	2OH	J = 5.7E-07
2	HO <sub>2</sub> + OH	→	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	K = 5.9E+09
3	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH	→	O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	K = 8.4E+09
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	→	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	K = 2.2E+07
5	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	K = 6.5E+05
6	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	K = 8.4E+07
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	OH + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	K = 5.0E-01
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	→	OH + OH + O <sub>2</sub>	K = 1.3E-01
<b>Chimie des métaux de transition</b>				
9	OH + Mn <sup>2+</sup>	→	Mn <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup>	K = 2.8E+07
10	HO <sub>2</sub> + Mn <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	→	Mn <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	K = 4.62E+06
11	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	→	Mn <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	K = 9.2E+07
12	HO <sub>2</sub> + Mn <sup>3+</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	K = 1.3E+04
13	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Mn <sup>3+</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub>	K = 1.3E+08
14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Mn <sup>3+</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + HO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	K = 2.1E+04
15	HO <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	K = 1.3E+04
16	HO <sub>2</sub> + Fe(OH) <sup>2+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	K = 2.0E+04
17	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub>	K = 1.3E+08
18	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Fe(OH) <sup>2+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	K = 1.5E+08
19	H + Fe <sup>3+</sup> (+H <sub>2</sub> O)	→	Fe <sup>2+</sup> + OH + H <sup>+</sup>	K = 6.4E-07
20	H + Fe(OH) <sup>2+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + OH + OH	K = 3.9E-04
21	HO <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup>	→	Fe(OH) <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K = 8.7E+05
22	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup>	→	Fe(OH) <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K = 7.9E+06
23	OH + Fe <sup>2+</sup>	→	Fe(OH) <sup>2+</sup>	K = 2.5E+08
24	Fe <sup>2+</sup> + Mn <sup>3+</sup>	→	Fe(OH) <sup>2+</sup> + Mn <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	K = 1.3E+04
25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe(OH) <sup>2+</sup>	→	Fe(OH) <sup>2+</sup> + OH + H <sub>2</sub> O	K = 9.2E+05
26	O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> (+H <sub>2</sub> O)	→	Fe(OH) <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	K = 7.9E-04
27	Fe <sup>3+</sup> + Cu <sup>+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + Cu <sup>2+</sup>	K = 1.0E+07
28	Fe(OH) <sup>2+</sup> + Cu <sup>+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup> + Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>	K = 1.0E+07
29	OH + Cu <sup>+</sup>	→	Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>	K = 2.5E+08
30	HO <sub>2</sub> + Cu <sup>+</sup> (+H <sub>2</sub> O)	→	Cu <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	K = 1.3E+09
31	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Cu <sup>2+</sup>	→	O <sub>2</sub> + Cu <sup>+</sup>	K = 4.2E+09
32	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Cu <sup>+</sup>	→	Cu <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K = 8.4E+09
33	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu <sup>2+</sup>	→	Cu <sup>2+</sup> + OH + OH <sup>-</sup>	K = 2.8E+05
34	Mn <sup>3+</sup> + Cu <sup>+</sup>	→	Cu <sup>2+</sup> + Mn <sup>2+</sup>	K = 1.3E+04
35	HO <sub>2</sub> + Cu <sup>2+</sup>	→	Cu <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	K = 8.4E+07

