

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Karine FLOGEAC

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : CHIMIE

ETUDE DE LA CAPACITE DE RETENTION DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES PAR DEUX SOLIDES MODELES DES SOLS. INFLUENCE DE LA PRESENCE DES CATIONS METALLIQUES.

Soutenue le 21 octobre 2004 devant la Commission d'Examen :

M. André AMBLES, Professeur, Université de Poitiers, Président

M. Philippe BEHRA, Professeur, ENSIACET, Toulouse, Rapporteur

M. Jean-Yves BOTTERO, Directeur de Recherche, CEREGE, Aix-en-Provence, Rapporteur

M. Michel APLINCOURT, Professeur, Université de Reims, Directeur de thèse

M. Emmanuel GUILLON, Professeur, Université de Reims, Examinateur

*Arrêté du 30 mars 1992

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Michel Aplincourt pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire. Je voudrais également le remercier pour avoir dirigé ce travail et pour avoir pris le temps de relire ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Philippe Behra et Monsieur Jean-Yves Bottero pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur le Professeur André Amblès pour avoir accepté de faire partie du jury.

Un merci tout particulier à Emmanuel Guillon qui a apporté une contribution déterminante à ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son écoute, ses nombreux conseils et pour nos discussions (pas toujours scientifiques...). J'ai apprécié ses remarques constructives ainsi que son enthousiasme qui ont constitué un précieux soutien tout au long de ces 3 ans.

Je remercie ensuite Amélie, stagiaire que j'ai eu la chance de pouvoir encadrer, et Marine, post-doctorante, qui ont contribué à l'avancement de mes travaux. Merci à Bernadette qui a su prendre le temps d'analyser mes nombreux petits pots en ICP-AES...

Je remercie également Eric Marceau, Yves Frapart, Stéphanie Belin, Lorenzo Stievano, Patricia Beaunier et Jacques Lambert pour leurs diverses contributions à cette thèse.

Je remercie la région Champagne-Ardenne pour son aide financière.

J'exprime aussi mes plus sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire : à Juliette pour nos parties de badminton qui m'ont permis de bien me défouler et de me muscler (un peu...), ainsi que pour nos fins de journées passées à discuter à la terrasse d'un bar ; à Laurent pour un certain congrès bien sympathique ; à Christian qui m'a permis d'avoir un nouveau paysage au-dessus de ma tête à chaque saison ; à Jean-Claude pour le temps passé sur mon ordinateur ; et enfin à tous les autres (Nassera, Sandrine, Stéphanie, Patricia, Caroline, Cyril, Isabelle, Françoise, Jean, Aude,...) pour avoir partagé avec moi, et de façon bien agréable, un petit bout de ces 3 ans, et notamment pendant les pauses café...

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui m'ont écoutée, soutenue et remonté le moral, merci...

Sommaire

INTRODUCTION	7
I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. GENERALITES	
I.I.I. Les sols	
I.1.1.1. Introduction	
I.1.1.2. La fraction minérale	
I.1.1.3. La fraction organique	
I.1.2. Les pesticides	
I.1.2.1. Généralités	
I.1.2.2. Historique	
I.1.2.3. Modes d'action	
I.1.2.4. Les pesticides étudiés	
I.2. BIBLIOGRAPHIE	
<i>I.2.1. Etudes de la complexation entre les pesticides et les métaux</i>	
<i>I.2.2. Etudes de la rétention des pesticides dans les sols</i>	
<i>I.2.3. Etudes de la rétention des cations métalliques dans les sols</i>	
I.2.4. Etudes de la compétition entre les pesticides et les cations métalliqu	ues vis-à-vis de
la sorption sur le sol	
II. TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	
II.1. TRAITEMENT DES SOLIDES ETUDIES	
II.1.1. Le résidu lignocellulosique (RLC)	
II.1.2. L'échantillon de sol	
II.2. TECHNIQUES UTILISEES	
II.2.1. Techniques potentiométriques	
II.2.1.1. Etude en solution	
II.2.1.2. Etude à l'interface solide-solution	
II.2.2. Sorption des cations métalliques et des pesticides	
II.2.2.1. Méthode des « batchs »	

II.2.2.2. Cinétique de sorption	. 31
II.2.2.3. Isotherme de sorption en fonction du pH	. 32
II.2.2.4. Isotherme de sorption en fonction de la concentration	. 32
II.2.2.5. Répétabilité des expériences, erreurs expérimentales et limites de détection	33
II.2.3. Dosage des cations métalliques en solution par spectrométrie ICP/AES	. 34
II.2.3.1. Principe	. 34
II.2.3.2. Appareillage et conditions expérimentales	. 34
II.2.4. Dosage des pesticides	. 35
II.2.4.1. Cas de l'isoproturon et du diméthomorphe : dosage par CLHP	. 35
II.2.4.2. Cas de l'amitrole : dosage par spectrophotométrie UV	. 35
II.2.5. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	. 36
II.2.5.1. Principe	. 36
II.2.5.2. Appareillage et conditions expérimentales	. 43
II.2.6. Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (SAX)	. 43
II.2.6.1. Introduction	. 43
II.2.6.2. Principe	. 44
II.2.6.3. Appareillage et conditions expérimentales	. 47
II.2.6.4. Extraction et traitement du signal EXAFS	. 49
II.3. TECHNIQUES COMPLEMENTAIRES	. 51
II.3.1. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	. 51
II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	. 52
II.3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	. 52
II.3.4. Spectroscopie Mössbauer	. 53
II.3.5. Electrophorèse capillaire	. 54
III. CARACTERISATION DES SOLIDES	. 55
III.1. LE RESIDU LIGNOCELLULOSIQUE	. 55
III.1.1. Introduction	. 55
III.1.2. Principales propriétés structurales et physico-chimiques	. 56
III.1.3. Diffraction des rayons X	. 57
III.2. L'ECHANTILLON DE SOL TRAITE	. 58
III.2.1. Introduction	. 58
III.2.2. Composition	. 58

III.2.3. Analyse structurale (MET-EDX et DRX)	59
III.2.4. Spectroscopie RPE	62
III.2.5. Spectroscopie Mössbauer	63
III.2.6. Analyses quantitatives	65
III.2.7. Caractérisation de la surface	67
III.2.7.1. Surface spécifique	67
III.2.7.2. Composition chimique de surface déterminée par XPS	67
III.2.8. Interface solide-solution	70
III.2.8.1. Cinétique d'hydratation	70
III.2.8.2. Sites de surface	70
III.2.8.3. Le point de charge nulle et le point isoélectrique	72
III.3. CONCLUSION	73
IV. LES SYSTEMES BINAIRES	75
IV.1. ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES SYSTEMES PESTICIDE – METAL	75
IV.1.1. L'isoproturon et le diméthomorphe	75
IV.1.2. L'amitrole	76
IV.1.2.1. Détermination des constantes d'acidité	76
IV.1.2.2. Détermination des constantes de complexation	78
IV.1.2.3. Caractérisation du complexe cuivre-amitrole en solution par EXAFS	82
IV.2. Systeme Pesticide – Solide	83
IV.2.1. Le résidu lignocellulosique	84
IV.2.2. L'échantillon de sol traité	89
IV.2.3. Conclusions	91
IV.3. Systeme Metal - Solide	94
IV.3.1. Le résidu lignocellulosique	94
IV.3.1.1. Isothermes d'adsorption	94
IV.3.1.2. Caractérisation des complexes de surface	99
IV.3.2. L'échantillon de sol traité	105
IV.3.2.1. Isothermes d'adsorption	105
IV.3.2.2. Caractérisation des complexes de surface	109
IV.3.3. Conclusions	118

V. LES SYSTEMES TERNAIRES : PESTICIDE - METAL - SOLIDE	122
V.1. PESTICIDE - METAL - RESIDU LIGNOCELLULOSIQUE	122
V.1.1. L'isoproturon et le diméthomorphe	
V.1.2. L'amitrole	
V.1.2.1. Interaction avec le cuivre	
V.1.2.2. Interaction avec le fer	
V.1.2.3. Interaction avec le manganèse	
V.1.2.4. Interaction avec le chrome	
V.2. PESTICIDE - METAL - ECHANTILLON DE SOL TRAITE	
V.2.1. L'isoproturon	
V.2.1.1. Interaction avec le cuivre(II)	
V.2.1.2. Interaction avec le fer(III)	
V.2.1.3. Interaction avec le manganèse(II)	
V.2.1.4. Interaction avec le chrome(III)	
V.2.2. Le diméthomorphe	
V.2.3. L'amitrole	
V.2.3.1. Interaction avec le cuivre(II)	
V.2.3.2. Interaction avec le fer(III)	
V.2.3.3. Interaction avec le manganèse	
V.2.3.4. Interaction avec le chrome(III)	
V.3. CONCLUSIONS	
CONCLUSION - PERSPECTIVES	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	156

Introduction

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants. Le recensement des sites pollués au début des années 1990 a fait apparaître, notamment en France, l'importance du risque environnemental lié aux transferts de ces polluants dans les sols. En effet, la pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier. Ainsi, des chercheurs scientifiques de divers horizons (chimie, géologie, agronomie, microbiologie...) s'intéressent de plus en plus à l'identification, à la rétention et à l'élimination des polluants anthropiques dans les sols¹⁻³.

Le sol se comporte souvent comme un réservoir vis-à-vis des pesticides et des métaux introduits dans l'environnement. C'est un mélange hétérogène composé de nombreux constituants (matières organiques et inorganiques) dont la composition et l'activité de surface sont variables⁴. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir des produits phytosanitaires et des cations métalliques dans les sols afin de mieux en mesurer l'impact environnemental. L'utilisation d'adsorbants « modèles » des sols permet de déterminer le rôle des différents constituants du sol dans la rétention des polluants.

L'utilisation massive de pesticides durant les dernières décennies a provoqué de graves déséquilibres au niveau des milieux naturels. De nombreux résidus et métabolites de ces produits phytosanitaires se retrouvent dans la plupart des compartiments de l'environnement⁵⁻⁷. Les pesticides utilisés sont en grande partie des composés organiques susceptibles d'interagir et de se lier aux cations métalliques également présents dans les sols^{8,9}. Le rôle joué par ces cations n'est pas à négliger. En effet, cela peut induire la formation de complexes stables qui modifient alors les propriétés du pesticide et sa mobilité. Evaluer la capacité des pesticides à former des complexes avec les métaux et la possibilité que cette complexation influence la sorption des uns ou des autres apparaît donc essentiel.

Les objectifs de ce travail sont donc d'étudier la sorption de pesticides par les sols et leurs constituants, ainsi que l'influence des cations métalliques sur cette sorption. Il est important d'effectuer cette étude à la fois sur un échantillon de sol et sur ces constituants. En effet, les informations ainsi recueillies ne se situent pas au même niveau. Les données sur la sorption par les sols ont un caractère global qui les rend utilisables dans l'étude de problèmes généraux tels que les relations entre le comportement physico-chimique des pesticides et leur activité biologique ou leur transport dans les sols. Les données sur la sorption par les constituants du sol permettent, quant à elles, d'obtenir des éléments utiles pour décrire et comprendre les phénomènes de rétention. Ces deux ensembles de données correspondent donc à des objectifs différents mais complémentaires.

Les travaux, dans ce domaine, ont débuté au GRECI (Groupe de Recherche En Chimie Inorganique) par l'étude de l'adsorption de cations métalliques sur l'un des constituants principaux de la matière organique des sols, la lignine. En effet, ce constituant organique a été jusqu'à présent très peu étudié contrairement aux substances humiques¹⁰⁻¹². Les études ont donc été menées au laboratoire sur un composé « modèle », un résidu lignocellulosique (RLC)¹³⁻¹⁶, constitué de lignine et de cellulose. Après avoir étudié la rétention de cations métalliques, ces travaux ont été poursuivis par l'étude de la sorption de pesticides sur cette fraction organique. Des études analogues ont ensuite été effectuées sur un échantillon de sol « modèle » obtenu après divers traitements, et principalement constitué de matières inorganiques. Il existe une ambiguïté liée aux traitements subis par le RLC et par l'échantillon de sol puisque ces deux substrats ont subi des transformations physico-chimiques et structurales au cours de leur traitement. Par conséquent, les propriétés de sorption observées avec ces substrats ne reflèteront pas exactement celles qui interviennent dans les sols naturels. Néanmoins, les résultats obtenus apporteront des informations sur les mécanismes de rétention et devront être complétés par des études effectuées directement sur un échantillon de sol naturel.

Les pesticides étudiés dans ce travail sont trois herbicides, l'isoproturon, le diméthomorphe et l'amitrole. Ils sont fréquemment utilisés en France et notamment en Champagne-Ardenne dans les zones cultivées (les vignes et les vergers). Le diméthomorphe a été introduit assez récemment¹⁷, aussi très peu d'études concernent ce produit et son devenir dans l'environnement, contrairement à l'isoproturon et à l'amitrole. Les études sur la rétention de ces deux derniers pesticides¹⁸⁻²⁰ ont montré qu'elle est influencée principalement par les propriétés physico-chimiques du sol (pH, surface spécifique, taux de matière organique,...).

Les cations métalliques étudiés sont le cuivre, le fer et le manganèse, métaux ubiquistes dans les sols, et le chrome, métal essentiellement d'origine anthropique. Les nombreuses études déjà réalisées sur les métaux^{1,21} ont montré que différents phénomènes influencent leur rétention sur les sols, principalement des phénomènes de complexation de surface, d'échange ionique, d'adsorption et de précipitation. Cette rétention est également liée aux propriétés physico-chimiques des sols (pH, force ionique, nature des sols,...).

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

- le premier est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur le sol et ses différents constituants ainsi que sur les pesticides,
- dans le deuxième chapitre, nous abordons l'aspect expérimental en présentant les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés, ainsi que les différentes techniques d'analyse,
- le troisième chapitre porte sur la caractérisation des solides étudiés (le résidu lignocellulosique et l'échantillon de sol traité),
- le quatrième chapitre regroupe les études des différents systèmes binaires. Il se divise en trois parties :
 - étude en solution des pesticides avec les cations métalliques,
 - étude de la rétention des pesticides,
 - étude de l'adsorption des cations métalliques sur les deux solides ainsi que la caractérisation des complexes de surface formés par spectroscopies RPE et d'absorption de rayons X,
- enfin, le dernier chapitre concerne l'étude des systèmes ternaires pesticide-cation métallique-solide. Une caractérisation à l'échelle moléculaire des complexes formés est également présentée.

I. Synthèse bibliographique

I.1. Généralités

I.1.1. Les sols

I.1.1.1. Introduction

Le sol est certainement la composante de l'environnement la plus mal connue alors qu'il constitue le support direct de la plupart des activités humaines. Ce n'est que récemment, et souvent à la suite de la mise en évidence de la pollution des sols par les activités industrielles ou agricoles, que l'on a pris conscience de l'importance des fonctions du sol et de la nécessité de les sauvegarder. En effet le sol joue un rôle essentiel comme interface de l'environnement vis-à-vis des principales pollutions provoquées par l'homme¹.

Le sol correspond à la couche supérieure meuble de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants²² (Figure I-1). En dehors des constituants primaires issus de la roche mère (silicates, carbonates), le sol comprend des constituants secondaires minéraux (argiles, oxydes, hydroxydes) et des constituants organiques formés à partir des résidus végétaux et animaux (humus). Ces divers constituants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent de remarquables capacités de rétention.



Figure I-1 : Composition moyenne des sols d'après Morel²²

I.1.1.2. La fraction minérale

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. En effet, la destruction des roches se fait par désagrégation mécanique, ce qui donne des fragments, et par altération chimique, ce qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants, cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium). Les minéraux argileux rencontrés dans un sol dépendent du type de sol et de la profondeur. L'illite est le minéral argileux le plus abondant suivi de la chlorite, des smectites et de la vermiculite ; la kaolinite est plus rare. Les oxyhydroxydes de fer sont essentiellement la goethite de couleur ocre (α -FeOOH) et l'hématite rouge (α -Fe₂O₃). Ils assurent les liaisons entre les argiles et l'humus. L'aluminium est présent sous forme d'ions Al³⁺ hydratés particulièrement abondants dans les sols acides. Enfin, le silicium est présent sous forme soluble (H₄SiO₄) ou sous forme de silice amorphe.

Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés^{4,23}. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO₄ (couches T) et de couches d'octaèdres AlO₆ (couches O) en alternance. Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets (Si⁴⁺, Al³⁺, O²⁻ et OH⁻). Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K⁺, Na⁺, Ca²⁺).

La structure du feuillet de la kaolinite⁴ est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ayant en commun des anions O^{2-} (T/O). La formule générale de cette argile est : Si₄Al₄O₁₀(OH)₈. La représentation schématique²² de la kaolinite est donnée Figure I-2.



Figure I-2 : Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet⁴

Les smectites se trouvent uniquement sous forme de très petites particules⁴. Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique (T/O/T). Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion O^{2-} . La smectite la plus abondante est la montmorillonite (Figure I-3). La formule générale d'une smectite est : Si₈Al₄O₂₀(OH)₄.nH₂O.



Figure I-3 : Modèle structural de la montmorillonite d'après Calvet⁴

Les illites sont des minéraux argileux abondants dans les régions nord du globe²⁴. Leur structure est proche de celle des montmorillonites. Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å. Les feuillets sont de type T/O/T et la composition chimique approchée d'une illite est : $[Si_{3,4}Al_{0,6}][Al_2]O_{10}(OH_2)K_{0,6}$.

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes²². Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges.

La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales. La structure des argiles, organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique²⁴ (somme des surfaces externes et internes) (Tableau I-1), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols,
- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.

La présence de charges électriques²⁴ va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

Les minéraux argileux peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile²⁴ : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite mais importante pour les smectites (Tableau I-1).

Argiles	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Capacité d'échange	Charge de
		cationique (CEC) (meq/100 g)	surface
Kaolinite	5 à 20 (externe)	1 à 20	variable
Smectites	800 (externe + interne)	90 à 120	fixe
Illites	100 à 200 (externe + interne)	10 à 40	fixe

Tableau I-1 : Propriétés de surface de trois argiles d'après Robert²⁴

Enfin, la nature des cations compensateurs présents dans les espaces interfoliaires de l'argile est importante. Ils peuvent en effet être à l'origine de phénomènes d'adsorption (établissement d'interactions cations-dipôles ou de liaisons de coordination).

Les oxydes et hydroxydes

Il existe une très grande variété d'oxydes et d'hydroxydes dans les sols, depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes. Ils sont constitués pour l'essentiel de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium. Les principaux oxyhydroxydes bien cristallisés sont la silice (SiO₂), l'hématite (α -Fe₂O₃), la goethite (α -FeOOH), la gibbsite (Al(OH)₃), la boehmite (γ -AlOOH) et le diaspore (α -AlOOH). Les oxydes et hydroxydes amorphes comme la ferrihydrite (5 Fe₂O₃, 9H₂O) sont toujours associés à d'autres minéraux, en particulier aux argiles, ce qui rend leur séparation délicate et leur description difficile. La surface spécifique moyenne de ces composés varie de 100 à 800 m²/g et la capacité d'échange cationique⁴ de 2 à 6 meq/100 g. Les oxyhydroxydes les plus courants dans les sols sont la goethite²³ et la silice.

La goethite (Figure I-4) est l'hydroxyde de fer le plus stable⁴. Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact et, à la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type OH⁻. Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et, notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques. La goethite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations Fe³⁺ situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de Lewis qui peuvent donc se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également un site OH⁻.



Figure I-4 : Modèle structural de la goethite d'après Calvet⁴

La silice existe sous plusieurs formes cristallisées différant par leurs caractéristiques cristallographiques. Le quartz est très répandu et on le retrouve dans tous les sols. De plus, les sols contiennent souvent d'assez grandes quantités de silice amorphe qu'il est cependant difficile d'isoler et de caractériser⁴.

Les métaux

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux dans l'environnement résulte en partie de causes naturelles, en particulier l'érosion des sols et de la roche mère ainsi que le volcanisme, mais le lessivage de terrains miniers ou les feux de forêt peuvent participer à des apports supplémentaires importants. Elle résulte également des activités humaines conduisant à des apports localisés (sites industriels, déchets,...) ou diffus (activité agricole,...).

Les métaux, notamment ceux de transition, complexés ou non, présentent un risque particulier pour l'environnement car, contrairement à de nombreux polluants (pesticides), ils ne subissent pas de dégradation au cours du temps. Ils s'accumulent dans les sols en se liant fortement aux matières organiques et aux minéraux. Ces métaux ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent. En effet, certains métaux tels que le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le vanadium ou le zinc, sont, à faible dose, indispensables à la vie. Cependant leur carence peut entraîner des désordres physiologiques²⁵ et une assimilation en excès leur confère un caractère toxique.

Nous avons étudié plus particulièrement le cuivre, le fer, le manganèse, métaux ubiquistes dans les sols, et le chrome, métal toxique essentiellement d'origine anthropique.

I.1.1.3. La fraction organique

La fraction organique peut être définie comme une matière hydrocarbonée provenant d'êtres vivants végétaux et animaux. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg). Elle peut se diviser en plusieurs catégories :

- les organismes vivants constituant la biomasse (racines, faune du sol, microorganismes...),
- les composés en voie de dégradation (cellulose, hémicellulose, lignine, protéines,...),
- les substances humiques.

Elle possède une capacité d'échange cationique (200 à 400 meq/100 g) et une surface spécifique (500 à 800 m².g⁻¹) relativement importantes.

La lignine

Les matières végétales constituent la principale source de carbone du sol. Certains composés tels que la cellulose ou les hémicelluloses sont facilement décomposables et disparaissent rapidement contrairement aux lignines très résistantes aux attaques fongiques et bactériennes. Très répandue dans certains tissus végétaux, la lignine représente une fraction souvent importante de la masse végétale²² (18 à 35 % dans les bois, 20 à 30 % dans les pailles). C'est, après la cellulose, le deuxième composé organique de la biosphère et une ressource naturelle renouvelable et abondante. La lignine regroupe un ensemble de polymères polyphénoliques de masses molaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. Les lignines résultent de la co-polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques (Schéma I-1).



Schéma I-1 : Monomères constitutifs de la lignine

Les co-polymères obtenus par polymérisation de ces alcools contiennent des unités de base *para*hydroxyphényle (H), guaïacyle (G) et syringyle (S). Ces unités sont reliées entre elles par des enchaînements mettant en jeu diverses liaisons carbone-carbone et éthers. La liaison la plus fréquente dans les lignines naturelles est la liaison β -alkyl-aryl-éther, notée β -O-4 (Schéma I-2).



Schéma I-2 : La liaison β-alkyl-aryl-éther (β-O-4) dans les lignines

L'hétérogénéité de la lignine est liée à sa composition relative en unités H, G ou S. Les lignines sont différentes selon les espèces végétales. La structure de la lignine est tridimensionnelle, ce qui lui confère des caractéristiques propres : insolubilité, caractère amorphe, caractère hydrophobe et résistance mécanique. Le Schéma I-3 donne une représentation simplifiée et partielle de la lignine.



Schéma I-3 : Exemple de structure partielle de la lignine d'après Stevenson²⁶

L'étude de la structure des lignines est difficile et, de plus, les relations entre les lignines et les autres constituants des parois sont mal connues. Il se formerait des complexes entre les lignines, les polysaccharides et certaines protéines. Aussi les lignines ne peuventelles être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

Les substances humiques

L'humus²³ est le composé final de la dégradation de la matière organique. C'est un composé organique stable, à noyaux aromatiques, et, comme la lignine, riche en radicaux libres. Il comprend des acides fulviques (solubles en milieu aqueux quelque soit le pH) et humiques (solubles en milieu alcalin), ainsi que l'humine (totalement insoluble quelque soit le pH). Il comprend également des composés de masse moléculaire élevée (> 100 000 Da) qui sont polymérisés à partir de noyaux aromatiques (phénols) provenant de la destruction de la cellulose et de la lignine sous l'action microbienne. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme les complexes argilo-humiques qui jouent un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques, et chimiques.

I.1.2. Les pesticides

I.1.2.1. Généralités

Les pesticides, ou produits phytosanitaires, issus le plus souvent de la synthèse chimique possèdent des propriétés toxiques permettant de lutter contre les organismes nuisibles. Parmi les pesticides les plus courants figurent les insecticides (organochlorés, carbamates,...), les herbicides (dérivés de l'urée, triazines,...) et les fongicides (triazoles, dicarboximides,...). Les pesticides contiennent des ingrédients « actifs », qui s'attaquent aux organismes visés, et des adjuvants, c'est-à-dire des additifs chimiques qui agiront en qualité de solvants, diluants ou émulsifiants.

Les bilans sur la contamination des eaux par les pesticides ont montré leur présence excessive dans les eaux françaises, principalement les eaux de surface⁶. Ces quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable. Les normes françaises en vigueur, concernant le taux des pesticides dans les eaux, sont conformes à la directive européenne (n° 98/83/CE) qui limite la concentration maximale pour chaque substance à 0,1 μ g.L⁻¹ et la concentration totale en pesticides à 0,5 μ g.L⁻¹. C'est pourquoi, actuellement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude du devenir des pesticides dans les eaux et les sols^{2,18}, ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés^{27,28}.

I.1.2.2. Historique

Avec l'avènement de l'agriculture, il a fallu chercher des moyens de protéger les récoltes contre les maladies et les infestations. Au XV^{éme} siècle, certains métaux toxiques non biodégradables tels que l'arsenic, le plomb et le mercure étaient utilisés sur les cultures pour éloigner les insectes. Nombre de pesticides naturels tirés de plantes, aux propriétés insecticides particulièrement puissantes, sont couramment utilisés dès le milieu du XIX^{ème} siècle. Certaines de ces substances végétales, notamment la nicotine et le pyrèthre (tiré des chrysanthèmes), sont encore utilisées de nos jours. Cependant, le désherbage chimique des cultures a véritablement débuté avec l'emploi de l'acide sulfurique dans les céréales, préconisé en France dès 1911 en remplacement du sulfate de cuivre précédemment utilisé²⁹. Les premiers désherbants organiques ont fait leur apparition en 1932 avec les dinitrophénols. Par ailleurs, la découverte et l'identification en 1934 de la première hormone végétale, l'acide indole-acétique, ont conduit pendant la deuxième guerre mondiale à la fabrication de produits

analogues de synthèse et à la mise en évidence de leurs propriétés. On a alors assisté à un développement très rapide des découvertes de nouveaux herbicides, surtout dans les années 1960³⁰.

I.1.2.3. Modes d'action

Les modes d'action des pesticides sont divers. Les insecticides tuent les insectes ou empêchent le déroulement normal d'une des fonctions essentielles de leur cycle de vie (éclosion des œufs par exemple). Les fongicides s'attaquent aux spores des champignons en empêchant leur germination ou bloquent les divisions cellulaires des champignons. Enfin, les herbicides sont destinés à empêcher l'installation d'espèces végétales concurrentes dans les champs de culture en pénétrant par exemple dans la plante par ses racines (dérivés de l'urée)³⁰.

I.1.2.4. Les pesticides étudiés

L'isoproturon

L'isoproturon (N-N-diméthyl-N'-[4-(1-méthyléthyl)phényl]urée) (Schéma I-4) est un dérivé de l'urée. Il présente un site potentiel de complexation via la fonction carbonyle. Il s'agit d'un herbicide sélectif systémique principalement utilisé contre les mauvaises herbes dans les cultures céréalières. Il est mobile dans le sol pendant quelques semaines et constitue un risque de pollution limité dans le temps. Ce risque existe toutefois puisque la norme de potabilité est dépassée pendant quelques jours et qu'il est détecté dans les eaux de surface et souterraines⁶. Il peut être éliminé par photodégradation, hydrolyse et biodégradation. La toxicité de l'isoproturon à court et à long terme peut être qualifiée de faible à modérée. Toutefois, il semble que ce pesticide favorise le développement des tumeurs, sans toutefois être un véritable cancérigène³¹.



Schéma I-4 : L'isoproturon

Le diméthomorphe

Le diméthomorphe ((E,Z)-4-(3-(4-chlorophényl)-3-(3,4-diméthoxyphényl)acryloyl) morpholine) (Schéma I-5) est un fongicide développé par le laboratoire de recherche Shell Forschung GmbH¹⁷ et très peu étudié jusqu'à présent. Sa principale activité est une activité curative contre le mildiou sur de nombreuses cultures, et notamment la vigne. Son élimination s'effectue par biodégradation³² mais il peut également être retrouvé dans les sols et dépasser les normes en vigueur³³.



Schéma I-5 : Le diméthomorphe

L'amitrole

L'amitrole (3-amino-1,2,4-triazole) (Schéma I-6) est un herbicide non sélectif, très soluble dans l'eau, il peut être décomposé par voie microbienne. Il est employé préférentiellement en traitement foliaire pour détruire les mauvaises herbes à enracinement profond (chiendent par exemple), soit dans des zones non cultivées d'une manière temporaire ou permanente, soit dans des cultures telles que les vignes ou les vergers. Il est souvent associé à d'autres herbicides tels que le glyphosate ou le paraquat.



Schéma I-6 : L'amitrole

I.2. Bibliographie

I.2.1. Etudes de la complexation entre les pesticides et les métaux

Les pesticides sont capables de former des complexes avec les cations métalliques présents dans les sols. La disponibilité biologique du pesticide vis-à-vis de l'organisme cible

peut alors être modifiée. Les réactions de complexation en solution influent sur les mécanismes de transport et de rétention des pesticides, mais aussi sur ceux des cations métalliques. Il est donc nécessaire de déterminer la stabilité des complexes formés.

Des études de complexation en solution ont été effectuées par divers auteurs et notamment sur les s-triazines et l'atrazine³⁴. Ainsi, Decock *et al.*⁸ ont étudié par titrages protométriques les interactions entre les triazines 1,3,5-substituées et le cuivre. Ils ont observé la formation d'un complexe majoritaire monodenté et montré que la complexation avait lieu via un atome d'azote du cycle triazinique. Des études de complexation ont également été menées sur le glyphosate par Sheals *et al.*⁹ qui ont étudié la complexation de ce pesticide avec le cuivre par potentiométrie puis, caractérisé les espèces mises en évidence par spectroscopies IR et EXAFS. Des études plus anciennes ont également été effectuées dans les années 1960 par un botaniste entre l'amitrole et le fer, le cuivre, le nickel et le magnésium³⁵. Cet auteur a proposé que la complexation de l'amitrole pourrait s'effectuer via le groupement amino du pesticide.

I.2.2. Etudes de la rétention des pesticides dans les sols

La rétention des pesticides dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée³⁶ et des différents constituants du sol. D'une façon générale, les composés anioniques et les bases faibles seront peu fixés (triazines, urées, carbamates). Les composés cationiques (paraquat, diquat) seront par contre beaucoup plus retenus, comme le seront aussi les composés organophosphorés (glyphosate) ou organochlorés (diméthomorphe). Dans ce dernier cas, d'ailleurs, les liaisons hydrophobes viennent renforcer les liaisons avec le sol, préférentiellement avec la phase organique.

Les premières études sur la rétention des pesticides³⁷⁻³⁹ ont montré qu'elle est affectée par les propriétés physico-chimiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange de cations, la surface spécifique, le taux d'humidité, la quantité d'argiles, d'oxydes et de matière organique. Les différents constituants minéraux ou organiques des sols sont capables de former des liaisons avec les produits phytosanitaires. Cette capacité à retenir certaines molécules correspond au phénomène de sorption, c'est-à-dire au passage d'une molécule de la phase aqueuse à la phase solide. Le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans le devenir des produits phytosanitaires dans les sols. Leur transport à travers

les sols, leur dégradation, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface en dépendent et a fait l'objet de nombreuses études^{18,20,40}. Il faut cependant noter que la majorité de ces études sont quantitatives (capacités d'adsorption évaluées en mg/g) mais ne donnent pas d'informations ni sur les mécanismes de sorption ni sur le type d'interaction entre le pesticide et la surface. De plus, il est souvent difficile de comparer les résultats entre eux car les expériences sont souvent menées dans des conditions physico-chimiques différentes (pH, force ionique,...).

Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des pesticides et des constituants du sol, les liaisons sol/pesticides peuvent être de différentes natures⁷ :

- liaisons ioniques et/ou sorption par échange d'ions : ces liaisons s'établissent entre des cations (ou anions) organiques et des charges négatives (ou positives) situées à la surface de l'adsorbant. Elles se forment donc lorsque les pesticides existent sous forme d'ions (diquat, paraquat,...) ou lorsque la forme ionique ou neutre des molécules dépend de l'acidité du milieu (s-triazines⁴¹,...),
- liaisons de coordination entre des atomes donneurs des pesticides (azote ou oxygène) et les atomes accepteurs (métaux de transition ou cations échangeables). Ce type de liaison a été mis en évidence dans le cas du linuron^{12,42} et dans le cas de l'interaction de montmorillonites saturées par différents cations avec l'aminotriazole⁴³,
- liaisons hydrogène : ce sont des liaisons faibles qui peuvent être formées avec les molécules d'eau d'hydratation des cations échangeables ou avec les groupements de l'adsorbant. Il faut noter l'absence de preuves expérimentales directes de l'existence de ces liaisons dans le cas de pesticides adsorbés. Cependant, Van Bladel *et al.*⁴⁴ ont suggéré ce type d'interaction pour la sorption d'urées substituées (fénuron et monuron) sur des montmorillonites,
- liaisons de Van Der Waals : ces liaisons résultent de l'attraction existant entre les dipôles constitués par la molécule pesticide et l'adsorbant. Ce type de liaison ou d'attraction traduit une sorption non spécifique. Dans le cas de pesticides non polaires, les molécules tendent à former des liaisons de type hydrophobe qui sont également des liaisons de Van Der Waals.

Il est souvent difficile d'étudier les interactions entre les pesticides et le sol en raison de l'existence simultanée de plusieurs types de liaisons. De ce fait, il est également difficile de généraliser les comportements des différents pesticides et de prévoir leur transfert ou leur fixation dans les sols.

I.2.3. Etudes de la rétention des cations métalliques dans les sols

La rétention des cations métalliques par les sols ou ses constituants a été largement étudiée^{1,45-47}. L'équipe du Dr. A. Manceau a également étudié l'interaction de métaux (cobalt⁴⁸, zinc⁴⁹, cadmium⁵⁰ et chrome(III)⁵¹) avec divers constituants du sol (hectorite, oxydes de fer,...). Ils ont mené des études d'adsorption et proposé des mécanismes de complexation de surface pour ces différents systèmes, qu'ils ont confirmés par des études spectroscopiques (EXAFS). Cependant la majorité des études d'adsorption restent des études macroscopiques⁵², peu sont réalisées à l'échelle moléculaire.

Les mécanismes et les fonctions responsables de la rétention des cations métalliques sont difficiles à définir et à mettre en évidence d'autant plus que la rétention n'est pas influencée uniquement par les phénomènes d'adsorption mais également par la formation de complexes, la précipitation, la formation de sels,...

Les complexes de surface qui se forment entre les groupements fonctionnels de surface des sols et les cations métalliques peuvent être classés en deux grandes catégories :

- complexes de surface de sphère externe : ils correspondent à une adsorption physique et sont caractérisés par la formation de liaisons faibles, de type électrostatique. Le cation métallique se fixe à la surface en conservant sa sphère d'hydratation,
- complexes de surface de sphère interne : ils correspondent à une adsorption chimique qui implique la formation d'une liaison de coordination. Elle est souvent le résultat d'un mécanisme d'échange d'ions. Un complexe de sphère interne est formé avec des cations ayant une affinité significative pour la surface.

I.2.4. Etudes de la compétition entre les pesticides et les cations métalliques vis-à-vis de la sorption sur le sol

A notre connaissance, bien que de nombreux travaux aient été publiés sur la sorption des pesticides ou des métaux, très peu d'études ont été effectuées sur des systèmes ternaires pesticides/métaux/sols (ou constituants des sols). Il existe cependant quelques études, concernant notamment le glyphosate⁵³ et le chlordiméform^{54,55}. Sheals *et al.*^{9,56,57} ont, pour leur part, étudié dans un premier temps la complexation en solution du glyphosate avec le cuivre⁹ puis la sorption du pesticide sur la goethite⁵⁶, et enfin, ils ont étudié le système ternaire glyphosate/cuivre/goethite⁵⁷. Leurs résultats indiquent une forte influence du métal

sur la sorption du glyphosate et vice-versa, due notamment à la formation d'un complexe en solution cuivre-glyphosate.

Les divers travaux relevés dans la littérature montrent qu'il est important d'étudier et d'expliquer la rétention des polluants organiques (pesticides) et inorganiques (cations métalliques) dans les sols. De plus, la présence simultanée de ces polluants peut influencer leur fixation dans les sols ou leur lessivage vers les aquifères. C'est pourquoi nous avons étudié la sorption de trois pesticides (isoproturon, diméthomorphe, amitrole) puis de cations métalliques (chrome, manganèse, fer et cuivre) sur une fraction de la matière organique des sols et sur un échantillon de sol traité. Nous avons ensuite utilisé ces résultats pour étudier et expliquer les mécanismes de rétention des pesticides et des cations lorsqu'ils sont adsorbés simultanément à la surface des solides.

II. Techniques et protocoles expérimentaux

Les principaux réactifs utilisés lors de ces travaux sont les suivants :

- KOH et HNO₃ (produits PROLABO),
- KNO₃ (produit FLUKA de qualité puriss),
- Isoproturon et diméthomorphe (produits Cil Cluzeau) et amitrole (produit SIGMA),

- Cu(NO₃)₂, 4 H₂O ; Fe(NO₃)₃, 9 H₂O ; Mn(NO₃)₂, 4 H₂O et Cr(NO₃)₃, 6 H₂O (produits

FLUKA de qualité puriss).

Ce chapitre se divise en 3 parties :

- une première partie qui concerne le traitement préalable appliqué aux deux solides étudiés (le résidu lignocellulosique et l'échantillon de sol),

- une deuxième partie concernant les techniques les plus utilisées lors de nos travaux,

- une troisième partie qui développe succinctement les cinq techniques utilisées en complément des précédentes, pour caractériser les solides. Ce sont des techniques qui ont été, à l'exception de l'une d'entre elles, utilisées en collaboration avec des laboratoires extérieurs.

II.1. Traitement des solides étudiés

Le résidu lignocellulosique (RLC) et l'échantillon de sol sont préalablement traités afin d'obtenir des solides, insolubles dans la gamme de pH étudiée, qui ne relargueront pas en solution de composés de faible masse molaire. Le traitement préalable appliqué aux deux solides est un traitement acido-basique comportant essentiellement une hydrolyse acide suivie d'une étape alcaline (action d'une base forte) puis d'une mise en suspension du solide dans une solution d'acide fort afin de reprotoner les sites de surface.

II.1.1. Le résidu lignocellulosique (RLC)

La paille de blé brute est broyée et tamisée à un diamètre inférieur à 100 μ m. La poudre ainsi obtenue (20 g) est alors chauffée à reflux pendant 24 h dans 250 mL de tampon acétique (pH 4,5). Ce premier traitement permet d'éliminer principalement l'amidon. La suspension est filtrée et rincée à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Sur ce substrat, une hydrolyse acide (200 mL de H₂SO₄ 10 %) est réalisée à 70 °C pendant 30 min afin d'éliminer les hémicelluloses, les sucres, ainsi que les lipides et les protéines. La

suspension est à nouveau filtrée et rincée à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le résidu obtenu subit alors un traitement basique (200 mL de KOH 2.10⁻² mol.L⁻¹) pendant 24 h à température ambiante afin d'éliminer les molécules de lignine de faible masse molaire. Après filtration et lavage à l'eau, le solide est mis en suspension 24 h dans une solution d'acide nitrique 5.10⁻³ mol.L⁻¹ afin de reprotoner les sites acides de surface. Le solide obtenu est à nouveau filtré et lavé à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre, il est alors séché sous vide à température ambiante. La perte de masse résultant de ce traitement acido-basique est de l'ordre de 30 à 40 %.

II.1.2. L'échantillon de sol

L'échantillon de sol a été prélevé au nord de Cernay-les-Reims, à la jonction entre vigne et forêt sur une parcelle enherbée non traitée et dans l'horizon 20-50 cm. Un seul échantillonage a été effectué. De plus, le sol ayant été prélevé dans une région calcaire, le pH avant traitement est d'environ 8.

Le protocole de traitement du sol est le suivant⁵⁸ : 40 g de cet échantillon, préalablement nettoyé, broyé le plus finement possible et tamisé à un diamètre inférieur à 100 μ m, sont mis en suspension 72 h dans du chloroforme (environ 10 mL/g de solide) afin d'extraire les composés lipidiques. La suspension est ensuite filtrée, rincée et le solide séché. Le solide ainsi obtenu subit ensuite une hydrolyse acide dans une solution de HCl 1 mol.L⁻¹ (10 mL/g de solide) pendant 24 h, afin de solubiliser les carbonates, sulfates et hydroxydes. Après filtration, le solide est rincé à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le résidu obtenu subit alors un traitement alcalin de 6 h dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (10 mL/g de solide) afin de solubiliser les acides humiques et fulviques. Puis il est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre. Enfin, l'échantillon de sol est mis en suspension 24 h dans HNO₃ 5.10⁻² mol.L⁻¹ (10 mL/g de solide) afin de reprotoner les sites acides de surface, puis il est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre, filtré et séché. La perte de masse lors de ces traitements est de l'ordre de 40 %.

II.2. Techniques utilisées

II.2.1. Techniques potentiométriques

II.2.1.1. Etude en solution

Appareillage et conditions opératoires

Tous les titrages potentiométriques sont effectués à 293 K et à force ionique 0,1 mol.L⁻¹ (KNO₃) avec une chaîne de titrage informatisée. Celle-ci est constituée :

- d'un pH-mètre à microprocesseur METROHM 654 permettant de mesurer le pH au 1/1000,
- d'une burette à microprocesseur METROHM Dosimat 665 munie d'une unité interchangeable de 5 mL et délivrant un volume minimal de 0,001 mL, la pointe plongeant dans la solution est terminée par une soupape anti-diffusion en téflon,
- d'une cellule de mesure alimentée par un bain thermostaté à circulation HAAKE D8L ou D8G, possédant une régulation PID qui permet d'assurer une précision de la température à 1/10, une sonde Pt100 METROHM en permet la mesure,
- d'une microélectrode combinée METROHM Ag/AgCl/KCl 3 M,
- d'un dispositif permettant d'effectuer les titrages sous atmosphère contrôlée (balayage de N₂).

La burette et le pH-mètre sont reliés à un ordinateur et pilotés par un programme mis au point au laboratoire. Ce programme permet :

- de choisir les différents incréments pour les ajouts de réactif titrant (KOH) délivré lors du dosage,
- d'imposer un critère de stabilité pour les pH mesurés (en général ± 0,001 unité pH), ainsi que l'intervalle de temps durant lequel ce critère est imposé.

L'étalonnage du pH-mètre est effectué avant chaque dosage à l'aide d'une solution d'acide nitrique $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le produit ionique de l'eau a été déterminé, pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, à l'aide de courbes de titrages de l'acide acétique à différentes concentrations. Les résultats ont été traités par le logiciel de calcul PROTAF (voir paragraphe suivant). La concentration, la constante d'acidité de l'acide acétique et le produit ionique de l'eau ont été affinés. La valeur de pK_e ainsi déterminée est de 13,97 à la force ionique de 0,1 mol.L⁻¹.

Les solutions titrantes d'acide nitrique ou de potasse sont des produits PROLABO normadose. Elles sont préparées à la concentration de 1 mol.L⁻¹ puis diluées. Les concentrations des ligands sont indiquées Tableau II-1. Ces concentrations, dans le cas de l'isoproturon et du diméthomorphe, sont les concentrations maximales possibles compte tenu de leur faible solubilité.

Pesticide	Isoproturon	Diméthomorphe	Amitrole
Concentration de la	3.10^{-4} mol.L ⁻¹	$1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
solution mère	(60 mg.L^{-1})	(38 mg.L^{-1})	(840 mg.L^{-1})
Solubilité à 20 °C	70 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	250 g.L ⁻¹

Tableau II-1 : Concentrations des pesticides étudiés

Les cations métalliques étudiés sont le chrome(III), le manganèse(II), le fer(III) et le cuivre(II). Les solutions mères de nitrate de manganèse et de fer ont été préparées en milieu acide (HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹) afin d'éviter la formation d'oxydes et d'hydroxydes métalliques. Les concentrations en métal ont été déterminées avec précision par dosages complexométriques⁵⁹, ou dans le cas du chrome par ICP/AES. Les solutions de pesticides et de cations métalliques sont toutes préparées à force ionique 0,1 mol.L⁻¹ (KNO₃).

Les titrages en présence de cation métallique ont été effectués à différents rapports R = [L] / [M], avec [L] et [M] concentrations analytiques respectives en ligand et métal. Pour l'ensemble des solutions étudiées, ce rapport varie entre 1,1 et 4,9 avec une concentration en ligand maintenue constante et égale à 1,92.10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans le cas de l'isoproturon, à 6,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans le cas du diméthomorphe et à 1,2.10⁻² mol.L⁻¹ dans le cas de l'amitrole.

Logiciel de calcul PROTAF

Il existe plusieurs programmes permettant d'étudier la formation des complexes en solution aqueuse. A partir de mesures de pH, ils permettent d'affiner les constantes de stabilité des complexes. Le programme utilisé au laboratoire est le programme PROTAF développé par R. Fournaise⁶⁰. Ce programme permet d'affiner les constantes globales de formation des complexes et les différents paramètres des titrages effectués (concentrations des solutions, produit ionique de l'eau,...). Il est basé sur une méthode de moindres carrés consistant à minimiser la somme pondérée des carrés des résidus sur les variables

expérimentales : volume de réactif titrant ajouté et pH mesuré. L'expression générale d'une constante globale de formation s'écrit :

$$\beta_{pqr} = \frac{(M_{p}H_{q}L_{r})}{(M)^{p}.(H)^{q}.(L)^{r}}$$

Les charges ont été volontairement omises pour simplifier l'écriture. Le programme PROTAF permet de calculer les constantes globales β_{pqr} ainsi que les variances et les écarts types correspondants. Ce programme permet également le traitement simultané de plusieurs titrages en tenant compte à la fois des constantes globales de protonation du ligand et de formation des complexes métalliques.

II.2.1.2. Etude à l'interface solide-solution

Cette étude est effectuée, à 293 K, en milieu hétérogène avec une concentration en solide de 2 g.L⁻¹ et une force ionique égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (KNO₃).

Temps d'hydratation du solide

Le temps d'hydratation du solide correspond au temps nécessaire pour atteindre un équilibre entre le solide et la solution. Cet équilibre est lié principalement au gonflement des particules en milieu aqueux. Ce temps d'hydratation doit être respecté pour chaque titrage protométrique et pour chaque expérience de sorption afin que le système soit en équilibre. Ce temps d'équilibre est déterminé en effectuant des titrages du solide en suspension dans une solution aqueuse de sel de fond par de la potasse 0,1 mol.L⁻¹, après différents temps d'hydratation (30 min, 1 h, 4 h, 12 h, 24 h et 48 h). L'équilibre est atteint lorsque deux titrages consécutifs sont superposables.

Sites acido-basiques de surface

L'objectif est ici de déterminer la concentration en sites acides et/ou basiques de surface, sites impliqués dans les processus de rétention des polluants (groupements carboxyliques et phénoliques, oxydes métalliques, argiles,...). Pour cela, après hydratation du solide, la suspension est dosée par une solution de potasse ou d'acide nitrique 0,1 mol.L⁻¹. Un titrage du sel de fond seul (KNO₃) est également effectué à titre de comparaison. Au préalable, afin de déterminer le temps d'équilibre acido-basique pour les solides, ces titrages sont effectués pour des temps d'ajout de réactif titrant variant de 1 à 5 min. A partir des données des courbes de titrage en présence ou non de solide, nous pouvons alors tracer des courbes de saturation : $[OH^-]_{versés} = f([OH^-]_{restants})$ ou $[H^+]_{versés} = f([H^+]_{restants})$. La différence

entre la courbe de titrage du solide et la courbe de blanc (KNO₃ seul) permet alors de déterminer la concentration en ions OH^- , ou en ions H^+ , consommés lorsque les sites actifs de surface sont saturés. La concentration en sites actifs de surface, acides et/ou basiques, est alors égal à cette différence.

II.2.2. Sorption des cations métalliques et des pesticides

II.2.2.1. Méthode des « batchs »

Le protocole utilisé est la méthode des « batchs », c'est-à-dire « un pot par point » (pH, concentration). Cette méthode consiste à mettre en contact le cation métallique et/ou le pesticide avec le solide en suspension. Pour chaque expérience, un pot témoin est réalisé dans les mêmes conditions sans le solide. Des suspensions de solide sont préparées à la concentration de 2 g.L⁻¹ (50 mg dans 25 mL), en milieu KNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, puis agitées le temps nécessaire à l'hydratation du substrat. Le pH est ensuite ajusté, si nécessaire, par ajout de KOH ou HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, et le cation et/ou le pesticide est (sont) introduit(s). Lors de l'étude de la cinétique de sorption (paragraphe II.2.2.2) ou de la détermination des isothermes de sorption en fonction du pH (paragraphe II.2.2.3), la concentration en cation métallique est égale à 2.10^{-4} mol.L⁻¹ quelque soit le métal, la concentration en pesticide est égale à 1.10^{-4} $mol.L^{-1}$ dans le cas de l'isoproturon et du diméthomorphe et à 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans le cas de l'amitrole. Les suspensions ainsi obtenues sont agitées pendant le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption (temps déterminé lors de la cinétique de sorption) et le pH final est mesuré. Les suspensions sont ensuite filtrées sur filtre micropore Sartorius en polyamide (0,2 µm). La quantité de cation, ou de pesticide, adsorbée est ensuite déterminée par différence entre la concentration introduite et celle restante en solution. La quantité de cation restant en solution est dosée par spectrométrie ICP-AES, celle du pesticide par CLHP, excepté l'amitrole qui est dosé par spectrophotométrie UV après complexation avec un réactif au nitroprussiate de sodium. De plus, afin de pouvoir différencier les processus de précipitation de ceux de complexation de surface, les courbes de précipitation du métal seul sont obtenues dans les mêmes conditions que la courbe d'adsorption.

II.2.2.2. Cinétique de sorption

Afin de déterminer la cinétique de sorption du cation métallique (ou du pesticide), des expériences de sorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations en métal (ou en pesticide) fixes. On fait alors varier le temps de contact (15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 4 h,

8 h, 15 h, 24 h, 48 h et 72 h) entre les cations métalliques ou les pesticides et le substrat solide. Les pH choisis pour cette étude, dans le cas des cations métalliques (Tableau II-2), doivent être inférieurs au pH de précipitation du métal. Ainsi, les phénomènes de précipitation sous forme d'hydroxydes interviennent le moins possible et l'adsorption du cation métallique est maximale.

	Chrome(III)	Manganèse(II)	Fer(III)	Cuivre(II)
RLC	4,80	8,50	3,30	5,75
Sol	5,00	7,70	3,20	6,20

Tableau II-2 : pH fixés pour l'étude cinétique de l'adsorption du chrome, du manganèse, du fer et du cuivre

Pour les pesticides, les expériences sont effectuées au pH « naturel » de la suspension du substrat, en solution dans le sel de fond (4,8 pour le RLC et 7,0 pour l'échantillon de sol). L'équilibre de sorption est atteint lorsque le maximum de sorption possible, au pH fixé, est obtenu.

II.2.2.3. Isotherme de sorption en fonction du pH

Les isothermes de sorption en fonction du pH ont été tracées pour les cations métalliques seuls, les pesticides seuls et les systèmes ternaires solide - métaux - pesticides. Après hydratation du solide, le pH est ajusté entre 2 et 12 et le cation métallique et/ou le pesticide est (sont) ajouté(s). Après agitation le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption, les suspensions sont filtrées puis dosées.

II.2.2.4. Isotherme de sorption en fonction de la concentration

Il s'agit ici d'introduire des quantités croissantes de cation métallique (de 5 à 1500 μ mol/g de solide), ou de pesticide (de 5 à 1500 μ mol/g de solide pour l'isoproturon et de 5 à 500 μ mol/g pour le diméthomorphe), tout en maintenant le pH constant (Tableau II-2). La courbe représentant la quantité de métal (ou de pesticide) adsorbée en fonction de la concentration en métal (ou en pesticide) à l'équilibre permet de déterminer la capacité maximale de sorption du solide si un palier de saturation est obtenu. Ces isothermes de sorption sont affinées à l'aide des modèles de type Langmuir et de type Freundlich, qui permettent de décrire les phénomènes de sorption de solutés sur une surface. Ces modèles

sont empiriques mais sont fréquemment utilisés pour leur simplicité et leur bonne adéquation avec les données expérimentales :

Isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_s^{max}} + \frac{1}{C_s^{max}b} \text{ avec } C_s = K_D.C_e$$

avec K_D : coefficient de distribution, caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant,

 C_S^{max} : capacité maximale de sorption du solide,

Ce : concentration à l'équilibre dans la solution,

Cs : concentration adsorbée par unité de masse du solide,

b : terme de liaison de Langmuir relatif à l'énergie de sorption.

Isotherme de Freundlich :

$$\log C_{\rm s} = \log K_{\rm F} + n \log C_{\rm e}$$

avec K_F : coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

n : constante de non-linéarité, cette pente est en général inférieure à 1.

II.2.2.5. Répétabilité des expériences, erreurs expérimentales et limites de détection

Les expériences de sorption des pesticides et/ou des cations métalliques ont été, pour la plupart, réalisées deux fois.

Les barres d'erreurs correspondant à la distribution des valeurs expérimentales dans le cas des différentes expériences de sorption ne figureront généralement pas sur les graphiques pour des raisons de clarté. Cependant, l'erreur absolue sur les pourcentages de produit sorbé est de 3 % dans le cas du dosage des cations métalliques par ICP-AES, de 4 % dans le cas du dosage de l'isoproturon et du diméthomorphe par CLHP et de 3 % dans le cas du dosage de l'amitrole par spectrophotométrie UV. Ces erreurs absolues sont déterminées à pH voisin de 6, pour une concentration en cation métallique égale à 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, en isoproturon et diméthomorphe égale à 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, et en amitrole égale à 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

La limite de détection est de 1.10^{-6} mol.L⁻¹ pour l'isoproturon, le diméthomorphe et l'amitrole. Elle est de $3,1.10^{-6}$ mol.L⁻¹ dans le cas du cuivre, de $2,6.10^{-7}$ mol.L⁻¹ dans le cas du fer, de $5,5.10^{-8}$ mol.L⁻¹ dans le cas du manganèse et de $7,7.10^{-7}$ mol.L⁻¹ dans le cas du chrome.

II.2.3. Dosage des cations métalliques en solution par spectrométrie ICP/AES

II.2.3.1. Principe

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par couplage en plasma induit (ICP) constitue un des outils privilégiés pour le dosage d'éléments en solution. Les éléments susceptibles d'être dosés par ICP/AES sont très nombreux (éléments métalliques et quelques éléments non métalliques). Le principe de la spectrométrie d'émission par couplage en plasma induit est basé sur la formation d'un plasma dans un flux de gaz rare. Ce plasma est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. L'argon circule dans une série de tubes de quartz concentriques (torche), entourés par une spire (bobine d'induction). Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, ces courants produisent une étincelle. Cette étincelle permet l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont alors accélérés par le champ électromagnétique. Il en résulte une collision entre les atomes d'argon et la production d'un grand nombre d'électrons et d'ions argon, euxmêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'une partie du gaz soit ionisé. On obtient alors un plasma à une température voisine de 10000 K. L'échantillon liquide est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes (décomposition, atomisation et ionisation) qui conduisent à une excitation des atomes et des ions. Après cette excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière avec une longueur d'onde qui leur est caractéristique. Cette lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet le dosage.

II.2.3.2. Appareillage et conditions expérimentales

Un spectromètre d'émission atomique est constitué d'un système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur et chambre de nébulisation), d'une torche à plasma induit et de ses arrivées de gaz associées, d'un générateur de radiofréquences, d'un spectromètre optique, de détecteurs et d'un contrôle informatisé du stockage des données et de leur analyse. Cette technique nous a permis de doser les cations métalliques (chrome, manganèse, fer et cuivre) restés en solution après adsorption par comparaison à des solutions étalons. Ils ont été dosés avec un appareil VARIAN Liberty Série II. Les longueurs d'onde utilisées pour chacun des métaux de transition sont celles qui offrent la meilleure sensibilité étant donnée leur faible concentration : 267,72 nm pour le chrome, 257,61 nm pour le manganèse, 259,94 nm pour le fer et 324,75 nm pour le cuivre.

II.2.4. Dosage des pesticides

II.2.4.1. Cas de l'isoproturon et du diméthomorphe : dosage par CLHP

Principe

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de séparer les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la répartition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). La CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance) présente un champ d'application très vaste en raison d'un choix important de phases stationnaires et de l'évolution des détecteurs. L'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile (solvant ou mélange de solvants). Celui-ci doit être poussé à haute pression afin d'assurer un débit constant dans la colonne et d'éviter toute perte de charges. La CLHP fait intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire, basés sur les coefficients de partage ou d'adsorption selon la nature des phases en présence.

Appareillage et conditions expérimentales

Les pesticides étudiés (isoproturon et diméthomorphe) ont été dosés en CLHP avec un appareil HPLC VARIAN 9012, équipé d'un détecteur UV-Visible Star 9050. L'appareil est constitué d'une pompe isocratique assurant le débit du solvant d'élution vers l'injecteur. En amont de celui-ci se trouve la colonne, où s'effectue la séparation, puis en bout de chaîne le détecteur. Le détecteur utilisé est un détecteur spectrophotométrique, mesurant l'absorbance de l'éluant à une longueur d'onde précise dans le domaine de l'UV-Visible. Pour le dosage des pesticides, nous avons travaillé en phase inverse avec une colonne Kromasil C₁₈ Cil Cluzeau (5 μ m × 250 × 3,0 mm) comme phase stationnaire. La phase mobile est un mélange acétonitrile/eau 2/1 (v/v). Le débit est égal, respectivement, à 0,5 mL/min et 1 mL/min pour le diméthomorphe et l'isoproturon. Le volume injecté est égal à 10 μ L. Les pesticides sont détectés, respectivement, à 219 et 242 nm pour le diméthomorphe et l'isoproturon.

II.2.4.2. Cas de l'amitrole : dosage par spectrophotométrie UV.

Contrairement à l'isoproturon et au diméthomorphe, le dosage de l'amitrole par des techniques classiques d'analyse est très délicat. En effet, il s'agit d'une molécule peu volatile et très polaire⁶¹, ce qui rend l'analyse par chromatographie gazeuse ou liquide difficile. De

plus, la détection directe par spectrophotométrie UV-Visible est également délicate car l'amitrole possède un coefficient d'extinction molaire très faible et ne présente aucun maximum d'absorption⁶². Cependant, diverses méthodes de détection de ce pesticide ont été développées mais elles nécessitent souvent un appareillage spécifique. Il existe par exemple des méthodes de « dérivations » préalables à l'analyse chromatographique qui permettent de diminuer la polarité du composé⁶³ ou d'améliorer la détection UV-Visible⁶⁴. D'autres méthodes de détection ont été mises au point, notamment des méthodes électrochimiques avec des électrodes modifiées^{65,66} ou bien des méthodes par électrophorèse capillaire⁶⁷.

Dans notre cas, nous avons utilisé et adapté la méthode colorimétrique développée par Sund⁶⁸. Il s'agit de faire réagir l'amitrole avec un réactif au nitroprussiate de sodium, ce qui conduit à une solution de couleur verte plus ou moins intense en fonction de la concentration. Le dosage de cette solution est alors effectué par spectrophotométrie UV-Visible. Le réactif au nitroprussiate de sodium est préparé à partir de 4 solutions :

- nitroprussiate de sodium (Na₂Fe(CN)₃NO, 2 H_2O) à 59,6 g.L⁻¹,
- hexacyanoferrate(II) de potassium (K₄Fe(CN)₆, 3 H₂O) à 84,4 g.L⁻¹,
- NaOH 10 %,
- H₂O₂ 3 %.

Ces solutions sont mélangées respéctivement dans les proportions 2/2/1/5 en volume, et agitées pendant 15 min. On fait ensuite réagir pendant 45 min 1 mL de ce réactif avec 9 mL de solution contenant l'amitrole. L'intensité de la couleur étant optimale à pH basique, on ajoute, au préalable, quelques gouttes de KOH 1 mol.L⁻¹ à la solution d'amitrole. Un étalonnage est préalablement effectué avec des solutions de concentrations connues. Les solutions sont ensuite dosées par spectrophotométrie UV-Visible à 634 nm.

II.2.5. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

II.2.5.1. Principe

<u>Généralités</u>

Nous rappellerons ici de façon brève les points essentiels de la théorie de la spectroscopie RPE. De plus amples détails pourront être obtenus dans des ouvrages ou des articles spécialisés⁶⁹⁻⁷¹. La résonance paramagnétique électronique est une technique spectroscopique très utilisée en chimie de coordination. Elle permet en effet d'obtenir des informations sur la géométrie et la structure électronique des composés. Cette technique
consiste en la mesure de l'absorption d'une radiation électromagnétique par un système paramagnétique (radicaux, complexes de métaux ou de terres rares) placé dans un champ magnétique. Elle repose sur l'interaction entre le champ magnétique permanent d'origine électronique \vec{S} et un moment magnétique $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma(\frac{h}{2\pi})\vec{S} = -g\beta_e\vec{S}$$

avec h : constante de Planck,

- γ : rapport gyromagnétique,
- β_e : magnéton de Bohr (9,27.10⁻²⁷ J.T⁻¹),
- g : facteur de Landé (2,0023 pour l'électron libre).

L'électron possède en plus de sa charge électrique un moment angulaire intrinsèque, le spin, de valeur $S = \frac{1}{2}$ auquel est associé un moment magnétique. Dans un champ magnétique, ce moment magnétique est quantifié et permet de déterminer les niveaux d'énergie. Lorsque l'énergie induite par une onde électromagnétique incidente et la différence entre deux niveaux d'énergie sont égales, le système absorbe l'énergie de l'onde électromagnétique, on obtient alors le phénomène de résonance paramagnétique électronique.

L'effet Zeeman

L'effet Zeeman électronique désigne l'effet du champ magnétique \vec{B} sur le système possédant un moment magnétique $\vec{\mu}$ et se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques (Figure II–1).



Figure II-1 : Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin ½ en présence d'un champ magnétique

Si l'électron est soumis à un champ magnétique dont la direction est fixe, il peut exister dans deux états d'énergie possibles, selon l'orientation de son moment magnétique parallèle ou anti-parallèle au champ magnétique externe appliqué :

$$E(m_S) = g\beta_e Bm_S$$
 avec $m_S = \pm \frac{1}{2}$.

Ces deux états énergétiques sont alors séparés d'une valeur $\Delta E = g\beta_e B$. Un champ électromagnétique (dont la fréquence est située dans le domaine des micro-ondes) appliqué perpendiculairement à \vec{B} va donc induire les transitions entre les deux niveaux d'énergie de spin lorsque sa fréquence sera telle que :

$h\nu = g\beta_e B$

L'onde électromagnétique est absorbée par le système, d'où le phénomène de résonance. En pratique, on travaille à fréquence fixe et on fait varier le champ magnétique jusqu'à obtenir la résonance. De plus, l'énergie de transition étant trop faible pour être exploitée directement, c'est la dérivée de la courbe d'absorption qui est utilisée grâce à un fréquencemètre à modulation d'amplitude. On obtient ainsi une meilleure détection et une plus grande sensibilité.

Les spins électronique et nucléaire de chaque métal de transition étudié sont donnés Tableau II-3.

Métal	Configuration	Spin électronique		Spin nucléaire (I)
	électronique externe	m _s haut spin	m _s bas spin	
Cu ²⁺	d ⁹	1/2	-	3/2
Fe ³⁺	d ⁵	5/2	1/2	1/2
Mn ²⁺	d^5	5/2	1/2	5/2
Cr ³⁺	d ³	3/2	-	3/2

 Tableau II-3 : Configuration électronique, spins électronique et nucléaire des métaux de transition cuivre, fer, manganèse et chrome

Il est à noter que, d'une façon générale, les seules transitions possibles observables en RPE se produisent pour $\Delta m_S = \pm 1$ et $\Delta m_I = 0$.

<u>L'Hamiltonien</u> (cas S = 1/2)

Les informations sur l'environnement des ions paramagnétiques sont obtenues par la détermination des paramètres de l'Hamiltonien de spin qui sont, en général, mesurés à partir de l'ajustement du spectre expérimental :

 $H_{Zeeman \ Electronique} = g\beta_e BS$

 $H_{ZE} = \beta_e \left[gB_xS_x + gB_yS_y + gB_zS_z \right]$

x, y et z étant les directions de l'espace. Expérimentalement, le champ magnétique est placé de façon à être colinéaire à l'axe Oz (par convention).

Le tenseur g

L'interprétation des spectres RPE exige la connaissance de paramètres tels que la constante de couplage A, le facteur de Landé g, la largeur et la forme des raies individuelles. Le facteur g est l'un des paramètres les plus importants, car il est lié à la symétrie de l'environnement des espèces paramagnétiques. Il est déterminé expérimentalement grâce à l'équation fondamentale de la RPE :

$h\nu = g\beta_e B_{rés}$.

Ce facteur est donc utilisé pour caractériser la position d'un signal de résonance. C'est une caractéristique de l'entité paramagnétique et il est indépendant de toute interaction hyperfine éventuellement présente. Les électrons possèdent en général un moment cinétique orbitalaire L dû à leur mouvement dans l'espace et un moment cinétique de spin S dû à leur rotation sur eux-mêmes. Le facteur g traduit l'intensité du couplage entre ces deux moments. L'anisotropie du facteur g est généralement représentée par un tenseur [g] dans le système des trois axes principaux (x, y et z), le champ magnétique étant placé de façon colinéaire à l'axe Oz.

Lorsqu'on analyse un spectre RPE ne présentant pas de structure hyperfine, on peut distinguer trois formes de spectre possibles :

- un spectre à trois valeurs de g, caractéristique d'une espèce paramagnétique soumise à un environnement rhombique,
- un spectre à deux valeurs de g, caractéristique d'une espèce paramagnétique située dans un environnement ayant un axe principal de symétrie (symétrie axiale),
- un spectre symétrique, souvent dû à une espèce paramagnétique placée dans un environnement de symétrie élevée (isotropie).

On note $g_{l'}$ (respectivement g_{\perp}), le facteur g caractéristique de la molécule lorsque le champ magnétique est selon la direction z (respectivement le plan xy). Dans le cas d'une symétrie axiale l'Hamiltonien traduisant l'effet du champ magnétique peut s'écrire :

$$H_{ZE} = \beta_e \left[g_{\perp} B_x S_x + g_{\perp} B_y S_y + g_{//} B_z S_z \right] = \beta_e B[g] S$$

avec
$$[g] = 2 g_{\perp} + g_{//} = \begin{bmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{//} \end{bmatrix} = g_x + g_y + g_z$$

Dans le cas d'une symétrie rhombique, on choisit conventionnellement $g_x > g_y > g_z$.

Structure hyperfine

Lorsque la densité de spin électronique est portée par un ou plusieurs noyaux, dont le spin nucléaire est non nul, il en résulte un couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire. On observe alors un couplage hyperfin qui se traduit par l'apparition d'une multiplicité de raies (2I + 1 raies de même intensité). Dans le cas du cuivre, par exemple, le couplage hyperfin entre le spin nucléaire (I = 3/2) et le spin électronique (S = 1/2) lève la dégénérescence des états de spin et conduit à l'éclatement du signal en 4 pics (Figure II–2).



Figure II-2 : Diagramme des niveaux d'énergie du cuivre(II) en champ cristallin et magnétique⁷²

L'amplitude de l'éclatement des raies est mesurée par la constante de couplage hyperfine A (en gauss ou cm⁻¹). Il est important de noter que le nombre de raies détectées ainsi que leurs intensités relatives sont une empreinte de la structure électronique du composé étudié. Si l'un des paramètres change (phénomène de délocalisation, nombre d'ions métalliques, état de spin), le spectre RPE est modifié. L'interaction hyperfine donne donc des informations importantes, non seulement sur la nucléarité du système, mais aussi sur sa structure électronique.

Le « Zero Field Splitting » (ZFS)

Dans le cas de composés de spin électronique S > 1/2, il peut exister des termes de structure fine du second ordre qui proviennent d'une dégénérescence des niveaux d'énergie en champ magnétique nul. En effet, l'interaction dipolaire entre électrons non appariés peut impliquer un dédoublement au champ zéro par levée de la dégénérescence des sous-niveaux d'énergie (Figure II–3).



Figure II-3: Niveaux d'énergie d'un électron célibataire dans un état triplet avec ou sans ZFS dans le cas du Fe³⁺

C'est le cas, par exemple, du fer(III) (ou du manganèse(II)) qui peut se présenter dans les configurations haut spin ou bas spin :



l'Hamiltonien décrivant l'état fondamental du fer(III) haut spin (ou du manganèse(II) haut spin) est alors :

$$H_{ZFS} = D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

où D et E sont respectivement les paramètres en champ nul axial ($z \neq x = y$) et rhombique ($x \neq y \neq z$). Dans le cas de complexes axiaux, le rapport E/D sera environ de 0, dans le cas de complexes rhombiques, il sera de 1/3.

Le chrome(III) peut également être dans une configuration haut spin :



et l'Hamiltonien décrivant l'état fondamental du chrome(III) s'écrit alors :

$$H = \beta B[g]S + D[\{S_x^2 - 1/3S(S+1)\} + E/D(S_x^2 - S_y^2)]$$

II.2.5.2. Appareillage et conditions expérimentales

Les spectres RPE ont été enregistrés au laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques (CNRS UMR 8601) à l'Université René Descartes (Paris V) avec un spectromètre Brüker ELEXYS 500 fonctionnant en bande X, c'est-à-dire à 9,5 GHz. La fréquence utilisée est de 100 kHz avec une modulation d'amplitude de 4 G. L'acquisition des données a été effectuée avec le logiciel WinEPR et la modélisation a été réalisée avec le logiciel de calcul WinSYMPHONIA⁷³. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante pour le manganèse, à la température de l'azote liquide (77 K) pour le cuivre et le chrome, et à la température de l'hélium liquide (entre 4 et 15 K) pour le fer. Ils ont été enregistrés pour des solides pour lesquels l'adsorption du cation métallique est maximale et la précipitation nulle. Les conditions d'enregistrement des spectres ont été ajustées et optimisées pour chaque métal étudié (notamment la puissance : 1 mW pour Cu²⁺ et Cr³⁺, 15 mW pour Mn²⁺ et Fe³⁺). Les spectres RPE du RLC et de l'échantillon de sol ont été enregistrés avec ces différents paramètres instrumentaux afin de pouvoir ensuite faire des comparaisons de spectres.

II.2.6. Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (SAX)

II.2.6.1. Introduction

La Spectroscopie d'Absorption des Rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations sur un élément, quelque soit son état physique (solide, liquide ou gaz). Ces informations sont d'ordre électronique (état de spin, degré d'oxydation) et structural (géométrie autour de l'élément, distance entre cet élément et ses voisins, ainsi que le nombre et la nature de ceux-ci). Il s'agit d'une technique non destructive et sélective. De plus, contrairement à la plupart des spectroscopies (RMN, RPE, Mössbauer,...), tous les atomes sont accessibles a priori. Cette technique a connu un développement important depuis l'apparition des sources de rayonnement synchrotron. En effet, elles fournissent un faisceau de photons d'une brillance exceptionnelle comparées aux sources conventionnelles (tubes à rayons X). Le rayonnement synchrotron est un rayonnement dipolaire émis par une particule chargée relativiste, soumise à une accélération perpendiculaire à sa vitesse. En fait, lorsque des électrons ou des positrons, se déplaçant à des vitesses proches de celle de la lumière, sont contraints de suivre une trajectoire courbe (sous l'influence d'un champ magnétique), ils perdent un peu de leur énergie sous forme de lumière. Cette lumière est appelée rayonnement synchrotron. La SAX est utilisée dans de nombreux domaines, que ce soit en physique des matériaux et des surfaces, en biogéochimie, en biologie ou en chimie inorganique.

II.2.6.2. Principe

Nous n'aborderons ici que les notions élémentaires de la théorie de la spectroscopie d'absorption des rayons X. De plus amples détails pourront être obtenus dans des ouvrages spécialisés^{74,75}. La SAX repose sur l'effet photoélectrique lié à l'absorption d'un photon X et à l'excitation d'un électron d'une couche profonde (K, L ou M) de l'atome absorbeur. Trois modes distincts de détection peuvent être utilisés selon la concentration de l'élément absorbeur : la transmission, la fluorescence et la détection d'électrons. Dans notre cas, les spectres ont été enregistrés en mode transmission. Dans ce cas l'absorption de rayons X consiste à mesurer l'intensité I du faisceau qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I₀ et l'intensité transmise I, avant et après traversée de l'échantillon, au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ de l'élément à l'énergie E :

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \, \mathrm{e}^{-\mu(\mathrm{E}) \, \mathrm{x}}$$

Le spectre d'absorption des rayons X (Figure II–4) représente en fait la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E. Pour chaque atome absorbeur étudié, $\mu(E)$ présente une forte discontinuité à une énergie qui lui est spécifique. Cette discontinuité correspond au seuil d'absorption, c'est-à-dire à l'éjection de l'électron vers le continuum.



Figure II-4 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X

Le spectre d'absorption des rayons X comprend 3 domaines : le préseuil, le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Le pré-seuil est situé à environ 10 eV au-dessous de l'énergie du seuil E_0 , l'énergie du photon étant inférieure à E_0 . L'électron éjecté va alors sonder les états liés inoccupés de l'ion métallique. Pour un ion métallique de la première série de transition, ces états liés sont à caractère dominant 3d. Le pré-seuil donne donc des informations électroniques telles que l'état de spin et le degré d'oxydation de l'ion métallique, ainsi que des informations sur la géométrie et le nombre de coordination de cet ion.

Le domaine du XANES se situe entre le seuil d'absorption et environ 50 eV après celui-ci. Dans ce domaine, l'électron sonde les états liés de l'ion métallique. Les transitions observées sont attribuées à des transitions $1s \rightarrow 4p$. L'électron éjecté avec une faible énergie cinétique et un libre parcours moyen important est donc impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Les structures qui correspondent à cette diffusion multiple sont extrêmement dépendantes de l'édifice moléculaire. Par conséquent, la partie XANES permet d'obtenir des informations structurales, notamment concernant la géométrie.

Le domaine de l'EXAFS est situé au-delà des 50 premiers eV. Les oscillations de $\mu(E)$ qui caractérisent cette région sont dues aux interférences entre l'onde émise, associée à l'électron qui a subi la transformation électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide, et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie (100-1000 eV), on ne considère, en première approximation, que les diffusions simples avec les atomes voisins. L'expression décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption, dans l'approximation onde sphérique et diffusion simple, est la suivante :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_{i} \frac{N_i}{R_i^2} |f_i(k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \phi_{ij}(k))$$

avec k : vecteur d'onde associé à l'électron, k = $\sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}$,

 m_e : masse de l'électron et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

 S_0^2 : terme de réduction d'amplitude dû aux effets multiélectroniques,

 N_i : nombre de voisins de type i à la distance R_i ,

R_i : distance moyenne entre l'ion métallique et les voisins de type i,

 $f_i(k)$: amplitude de rétrodiffusion de l'atome de type i,

 σ_i : facteur de Debye-Waller ; dans l'approximation d'une distribution gaussienne, ce facteur comprend un terme de distribution statique (distribution des distances) et dynamique (agitation thermique),

 $\lambda(k)$: libre parcours moyen de l'électron excité ; ce terme tient compte des pertes inélastiques de l'électron,

 $\phi_{ij}(k)$: déphasage entre l'ion métallique j et les voisins de type i.

L'incertitude sur les paramètres structuraux, dans nos conditions, est de 0,02 Å pour R_i et de 20 % pour N_i .

II.2.6.3. Appareillage et conditions expérimentales

Les spectres XANES et EXAFS ont été enregistrés au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à l'Université Paris-Sud, Orsay. Le LURE possède 2 anneaux de stockage du rayonnement synchrotron et celui que nous avons utilisé est le DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo). Il est caractérisé par une énergie de 1,85 GeV et une intensité moyenne de 200 à 300 mA. Le dispositif utilisé (Figure II–5), correspondant à la ligne de lumière D44, est composé d'une source de rayons X (le rayonnement synchrotron de l'anneau de stockage DCI), d'un monochromateur à double réflexion de Bragg (de type « channel-cut ») équipé de cristaux Si(111) pour l'EXAFS et Si(311) pour le XANES, de 2 détecteurs pour mesurer le flux de rayons X avant et après traversée de l'échantillon et d'un système de pilotage et de stockage informatisé.



Figure II-5 : Montage schématisé de la ligne D44

Les échantillons analysés ont été préparés par adsorption des métaux à la concentration de 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, au pH correspondant au maximum de sorption avant précipitation (Tableau II-2, p. 32). Les composés références ont été au préalable dispersés dans un liant non absorbant, la cellulose. Les pastilles sont maintenues sur un support en carton par un ruban adhésif de polyimide ne donnant lieu à aucun signal d'absorption. L'étude des complexes de surface est faite à l'aide des spectres de composés références dont la structure cristalline est connue. Ces composés références ont été choisis pour représenter une variété de géométries et de modes de coordination susceptibles d'être rencontrés dans nos échantillons. La connaissance des paramètres structuraux de ces composés références permet

d'extraire leurs paramètres électroniques (fonctions de phase et d'amplitude), qui seront ensuite réutilisés pour déterminer les paramètres structuraux des échantillons inconnus. Pour chaque métal, les composés références choisis sont indiqués dans le Tableau II-4.

Métal	Composés références	
Chrome	$K_3[Cr(C_2O_4)_3], 3 H_2O$	
	Cr(NO ₃) ₃ , 6 H ₂ O	
	Cr(acac) ₃	
Manganèse	Mn(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	
-	$Mn(CH_3COO)_2, 4 H_2O$	
Fer	Fe(CH ₃ COO) ₃	
	Fe_2O_3	
	Fe(NO ₃) ₃ , 9 H ₂ O	
Cuivre	Cu(CH ₃ COO) ₂ , 2 H ₂ O	
	$CuSO_4$, 5 H_2O	
	Cu(cyclam)	

Tableau II-4 : Composés références utilisés en EXAFS pour le chrome, le manganèse, le fer et le cuivre

Chaque spectre résulte de l'accumulation de 3 enregistrements dans le cas du XANES et de 3 à 5 dans celui de l'EXAFS. Pour chaque métal sont donnés dans le Tableau II-5 les seuils d'absorption, les gammes d'énergie balayées, ainsi que les pas de balayage de ces gammes et les temps d'intégration.

	Seuil K d'absorption	XANES	EXAFS
	(eV)	Gamme d'énergie (eV)	Gamme d'énergie (eV)
		(pas/temps d'intégration)	(pas/temps d'intégration)
Cu	8979	8920-8960 (2 eV/1 s)	8830-9830 (2 eV/2 s)
		8960-9020 (0,3 eV/2 s) 9020-9080 (1 eV/1 s)	
Fe	7112	7050-7090 (2 eV/1 s)	6960-7960 (2 eV/2 s)
		7090-7150 (0,3 eV/2 s) 7150-7210 (1 eV/1 s)	
Mn	6539	6480-6520 (2 eV/1 s)	6390-7390 (2 eV/ 2 s)
		6520-6580 (0,3 eV/2 s)	
	5000	6580-6640 (1 eV/1 s)	5040 7000 (2 XV/2)
Cr	5989	5950-5975 (2 eV/2 s) 5975 6035 (0 2 eV/2 s)	5840-7000 (2 eV/2 s)
		6035-6060 (1 eV/2 s)	

Tableau II-5 : Seuils K d'absorption du cuivre, du fer, du manganèse et du chrome ; gammes d'énergie balayées en XANES et en EXAFS

De plus, l'intensité maximale d'absorption est « détunée » (diminuée) de 15 % dans le cas du fer et du manganèse, et de 30 % dans le cas du chrome afin de supprimer les harmoniques de second ordre. Ceci a pour effet secondaire de diminuer d'autant la résolution du rapport signal/bruit.

II.2.6.4. Extraction et traitement du signal EXAFS

Le signal obtenu est le coefficient d'absorption μ de l'élément étudié. La première étape de l'analyse consiste à extraire la contribution EXAFS $\chi(k)$. Cette contribution est la somme de plusieurs termes dont nous cherchons à déterminer les paramètres N_i et R_i. La plupart des programmes d'analyse de données permettent d'accéder à ces paramètres par une technique de filtrage de Fourier (transformation de Fourier directe puis inverse). Dans notre cas, nous avons utilisé les programmes « EXAFS pour le Mac » et EXAFS98⁷⁶⁻⁷⁸. Le principe de l'analyse EXAFS peut être résumé par l'organigramme reporté en Figure II–6.



Figure II-6: Résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programmes de Michalowicz⁷⁶

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence χ définie sur le domaine EXAFS par :

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/(\mu_0 - \mu_c)$$

avec : μ : coefficient d'absorption expérimental,

 μ_0 : coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est-à-dire l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins,

 μ_c : absorption du fond continu avant le seuil, dû principalement à la diffusion des photons dans l'élément. Ce fond continu est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et est soustrait à l'ensemble du signal.

La relation EXAFS s'exprime comme une fonction de k. Sur le signal expérimental, il est donc nécessaire de transformer les énergies en vecteur d'onde. Cette transformation s'effectue grâce à la relation : $E-E_0 = (\hbar k)^2/2m_e$, ce qui nécessite la détermination de E_0 . L'énergie du seuil E₀ est choisie arbitrairement, mais systématiquement, en général à mihauteur du saut d'absorption. L'absorption atomique μ_0 est généralement modélisée par une fonction polynomiale ou spline cubique (Figure II–7a). La fonction $\chi(k)$ ainsi obtenue est alors multipliée par une puissance 3 de k (k^3) afin de compenser l'amortissement du signal (Figure II-7b). Une transformation de Fourier (TF) du signal EXAFS est ensuite effectuée pour passer de l'espace des k (Å⁻¹) aux distances R (Å) (Figure II–7c). La transformée de Fourier obtenue par calcul est une fonction possédant une partie réelle et une partie imaginaire. Généralement, on représente le module qui est aussi appelé fonction de distribution radiale (FDR). La fonction de distribution radiale est constituée de différents pics ou composantes qui correspondent aux différentes sphères de coordination de l'atome central. Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de Fourier consiste à sélectionner une ou plusieurs de ces composantes (Figure II-7c). Le filtrage est ensuite suivi d'une transformation de Fourier inverse de la partie sélectionnée (TF⁻¹) (Figure II–7d), pour obtenir la contribution EXAFS (dans l'espace des k) de la couche sélectionnée. La dernière étape de cette analyse consiste à simuler ce signal EXAFS filtré à l'aide du logiciel Round Midnight. Cette simulation permet de déterminer et d'affiner les paramètres structuraux R_i , N_i et σ_i pour la sphère de coordination sélectionnée à partir de fonctions de phase et d'amplitude. Les paramètres électroniques, que sont ces fonctions de phase $\phi_i(k)$ et d'amplitude $A_i(k)$, utilisés lors de la simulation des spectres expérimentaux sont obtenus de deux façons : soit expérimentalement à partir des composés références, soit par calcul théorique grâce au

programme FEFF7⁷⁹. Le spectre recalculé ainsi obtenu est comparé au spectre expérimental. Pour être correct, l'affinement doit être inférieur à 2 %.



Figure II-7 : Extraction des informations structurales du spectre d'absorption X de l'acétate de cuivre : (a) spectre d'absorption, calcul du préseuil et traitement de la ligne de base, (b) calcul du signal EXAFS, (c) transformée de Fourier, (d) transformée de Fourier inverse sur un pic filtré

II.3. Techniques complémentaires

II.3.1. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de Photoélectrons X est une des techniques principales utilisées pour l'analyse des surfaces. Cette analyse se fait par quantification des électrons émis lors de l'irradiation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau mono- ou polychromatique de photons X. L'analyse des spectres XPS permet l'identification et le dosage relatif des éléments présents en surface (1 à 5 nm de profondeur) et la détermination de leur degré d'oxydation. Tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium. Les analyses par XPS du résidu lignocellulosique et de l'échantillon de sol ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Nancy I. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre ESCALAB à analyseur hémisphérique fonctionnant à 15 kV et 10 mA. La source monochromatique de rayons X est celle de la raie K_{α} du magnésium (1253,6 eV). Toutes les énergies de liaison ont été recalibrées par rapport à celle du carbone aliphatique C_{1s} de contamination égale à 284,6 eV. En effet, malgré le dégazage des échantillons, leur surface subit en général une contamination provenant de l'adsorption de gaz résiduels.

II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles. La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des poudres.

Les mesures de DRX ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Elles ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D500, en utilisant la radiation K_{α} du cuivre (1,5418 Å). Les données ont été enregistrées avec un angle de diffraction 2 θ variant de 5 à 70° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 10 s. Les données ont ensuite été modélisées par la méthode de Rietveld⁸⁰ afin d'obtenir des données quantitatives.

II.3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant la caractérisation structurale des matériaux. La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers :

- morphologiques : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),

- cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial),...
- chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX),
- électroniques, électriques et magnétiques.

Plusieurs de ces informations peuvent aussi être obtenues par d'autres techniques plus globales, telles que la diffraction X, l'analyse chimique classique (spectroscopies d'émission ou d'absorption atomique), la photoluminescence,... Ces techniques sont souvent plus simples à mettre en œuvre et parfois quantitativement plus précises ou plus sensibles. Toutefois, la MET s'en distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. C'est dans ce but, que nous avons utilisé la technique de MET-EDX sur nos deux substrats solides.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) sur un microscope 200 kV JEOL JEM 2010 équipé d'un spectromètre à émission de rayons X (système PGT Imix PC).

II.3.4. Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonante de rayonnement gamma par le noyau de l'élément chimique étudié. Le noyau interagit avec les champs électrique et magnétique créés par son environnement. Les niveaux nucléaires sont donc perturbés (levée de dégénérescence partielle ou totale) et des transitions entre les sous-niveaux des états fondamental et excité sont induites. Cet effet Mössbauer, découvert en 1958 par Rudolf Mössbauer, a été observé pour une centaine de transitions nucléaires concernant plus de 40 éléments. Il peut être utilisé pour 15 à 20 d'entre eux, et notamment ⁵⁷Fe. Dans la pratique, une source de rayonnement gamma, montée sur un vibreur électromagnétique, émet un rayonnement monochromatique qui permet de faire varier, par effet Doppler, l'énergie des photons émis et d'accéder ainsi aux transitions entre les niveaux nucléaires. La spectroscopie Mössbauer présente d'énormes avantages en raison de son caractère de sonde locale, sa grande sensibilité à l'environnement et aux effets dynamiques. Les spectres obtenus résultent de la superposition des effets induits par les différentes espèces. Elle permet ainsi de distinguer précisément et de quantifier les différents types de fer selon la nature de leur environnement et de leur état de valence.

Les spectres Mössbauer ⁵⁷Fe enregistrés pour l'échantillon de sol ont été réalisés au Département de Physique E15 à l'Université Technique de Munich, à température ambiante (293 K) et à la température de l'hélium liquide (4,2 K), avec une source ⁵⁷Co/Rh.

II.3.5. Electrophorèse capillaire

L'électrophorèse est une méthode analytique basée sur les différences de mobilité des molécules chargées en solution. Elle permet de séparer, dans un capillaire, les espèces porteuses d'une charge électrique globale sous l'effet d'un champ électrique.

Les mesures par électrophorèse capillaire ont été effectuées au laboratoire sur un appareil Beckman Coulter DELSA (Doppler Electrophoretic Light Scattering Analyser) 440SX, équipé d'un détecteur UV à barrette de diodes. L'appareil est également équipé d'un laser helium/néon ($\lambda = 632,8$ nm). Cet appareil couple 2 technologies : l'électrophorèse et la vélocimétrie laser Doppler (mesure de la vitesse des particules colloïdales lorsque celles-ci sont soumises à un champ électrique). Nous avons utilisé cette technique afin de déterminer le point isoélectrique (pH_{iep}) de nos solides, c'est-à-dire le pH pour lequel les charges positives et négatives se compensent exactement.

III. Caractérisation des solides

Afin de mieux comprendre le comportement et le devenir des cations métalliques et des pesticides dans l'environnement, il est important de déterminer l'amplitude et la force de leur rétention par les différentes fractions du sol. En effet, le sol est constitué de fractions organiques et inorganiques qui peuvent contribuer séparément à la sorption, mais qui le plus souvent interagissent entre elles⁴⁰. Aussi, il est difficile de proposer une interprétation du mécanisme de la sorption des cations métalliques et des pesticides au contact du sol et de comprendre le rôle des différentes fractions sans les étudier séparément. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à une fraction organique du sol, un résidu lignocellulosique issu de paille de blé, avant d'étudier un échantillon de sol traité, composé majoritairement de constituants inorganiques. Préalablement aux études de sorption, ces deux échantillons ont donc été caractérisés^{13,81,82} par diverses méthodes physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires.

III.1. Le résidu lignocellulosique

III.1.1. Introduction

La paille de blé est essentiellement constituée d'hemicelluloses, celluloses, protéines et lignine (Tableau III-1) dont les teneurs moyennes (en % de poids sec) ont été déterminées préalablement^{83,84}.

cellulose	hémicelluloses	lignine	protéines
27-33 %	21-26 %	18-21 %	3 %

Tableau III-1 : Composition partielle de la paille de blé

La paille de blé à l'état naturel est trop complexe pour être étudiée directement. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler avec un solide plus simple et parfaitement insoluble dans la gamme de pH étudiée (pH 2 à 12). Nous avons donc effectué différents traitements sur la paille de blé afin d'éliminer un certain nombre de ses constituants. Des études préalables menées au laboratoire⁸⁵ ont été effectuées sur deux substrats : le résidu pariétal issu de la paille par extraction douce (au soxhlet éthanol/eau/toluène) et le résidu lignocellulosique (RLC) issu de la paille par traitements acido-basiques successifs. Ces études ont montré que

les capacités de sorption de ces deux substrats étaient très proches. C'est pourquoi nous avons choisi pour notre étude celui dont la structure est la plus simple, le RLC. Les études de sorption sur ce substrat permettent d'obtenir des informations sur la rétention des cations métalliques et des produits phytosanitaires par une fraction de la matière organique des sols.

Nous ferons ici un bref rappel de la caractérisation du résidu lignocellulosique préalablement effectuée au laboratoire ⁸⁵, que nous compléterons par des études de diffraction de rayons X.

III.1.2. Principales propriétés structurales et physico-chimiques

Le résidu lignocellulosique est composé essentiellement de lignine et de cellulose. La proportion de lignine acido-insoluble (lignine Klason) dans le RLC a été trouvée égale à 25 %. Cette quantité va déterminer les propriétés de sorption du solide vis-à-vis des métaux puisque la capacité de rétention de la cellulose vis-à-vis des cations métalliques est négligeable par rapport à celle de la lignine⁸⁶.

La surface spécifique, qui est un paramètre important à connaître puisqu'il permet d'estimer la capacité de rétention du substrat, a été déterminée par la méthode BET à l'azote $(2,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$, mais aussi à la vapeur d'eau (200 m².g⁻¹). Cette différence s'explique par le phénomène de mouillabilité du solide en suspension dans l'eau. Le volume du solide et, par conséquent, la surface accessible aux molécules d'eau augmentent. La valeur obtenue laisse présager d'une capacité de rétention relativement importante.

Une étude potentiométrique en milieu non aqueux (DMSO) a permis de quantifier les groupements carboxyliques $(2,4.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1})$ et phénoliques $(8.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1})$, groupements potentiellement impliqués dans la rétention des métaux. Des études potentiométriques en milieu aqueux ont permis de déterminer le temps d'hydratation du RLC (24 h), la concentration en sites acides de surface $(2,7.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1} \text{ de RLC})$ ainsi que la densité de sites de surface $(1,0 \text{ site.nm}^{-2})$. La quantité de sites acides déterminée par titrage en milieu aqueux est inférieure à celle déterminée en milieu non aqueux. Ceci s'explique par le fait que les titrages en milieu aqueux ne permettent de doser qu'une petite proportion des groupements phénoliques. En effet, à cause de leur acidité faible, voire très faible (pKa compris entre 8 et 12), une partie de ces groupements ne peut être dosée, la courbe de neutralisation ne

présentant pas de point d'équivalence bien marqué. Enfin, il faut noter que le RLC ne présente pas de sites amphotères, ce qui signifie que la surface du substrat est neutre ou chargée négativement dans la gamme de pH étudiée (2 à 12).

Ces différentes analyses ont ainsi permis la quantification des principaux constituants du RLC (groupements carboxyliques et phénoliques) pouvant intervenir dans les phénomènes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces résultats ont été confirmés par des études spectroscopiques et notamment par RMN ¹³C CP/MAS et XPS.

Pour notre part, nous avons complété ces résultats par une étude de diffraction de rayons X, afin d'obtenir des informations plus précises sur la nature des phases cristallisées du RLC.

III.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur quatre échantillons : un échantillon de lignine, un échantillon de cellulose, le RLC après attaque acide et le RLC initial (Figure III-1). La comparaison de ces différents diffractogrammes permet d'obtenir des informations sur la composition de la phase cristalline du RLC.



Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X, (a) lignine, (b) RLC après attaque acide, (c) cellulose, (d) RLC initial

La lignine pure (Figure III-1a) présente un large halo de diffraction vers $2\theta = 20^{\circ}$, ainsi que des pics plus fins et moins intenses vers $2\theta = 30^{\circ}$. Le RLC, après attaque à l'acide concentré (Figure III-1b), présente une large bande à $2\theta = 22^{\circ}$ qui correspond à de la silice mal cristallisée. L'échantillon de cellulose pure (Figure III-1c) présente 3 pics de diffraction : un large pic asymétrique à $2\theta = 15^{\circ}$ qui correspond à de la cellulose amorphe, un pic fin à 2θ $= 22,6^{\circ}$ et un petit pic à $2\theta = 34^{\circ}$ qui correspondent à de la cellulose cristalline. Enfin le RLC (Figure III-1d) présente 3 pics de diffraction : un pic à $2\theta = 16^{\circ}$ qui correspond donc à une fraction de cellulose amorphe et 2 pics à 22° et 34° qui correspondent à une forte contribution de la cellulose cristalline ou de la silice (pour le pic à 22°).

La comparaison des différents diffractogrammes indique que la lignine a une faible contribution dans le substrat puisque le spectre du RLC (Figure III-1d) ne présente pas le large halo de diffraction vers $2\theta = 20^{\circ}$ attribué à la lignine, ni les pics fins à $2\theta = 30^{\circ}$. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment puisque la lignine ne représente que 25 % du solide global.

III.2. L'échantillon de sol traité

III.2.1. Introduction

Après avoir étudié un substrat « modèle » d'une fraction de la matière organique des sols (la lignine), nous avons étudié les propriétés de rétention d'un échantillon de sol « modèle » vis-à-vis de cations métalliques et de pesticides. La connaissance de la structure et de la composition des différentes phases de cet échantillon de sol traité nous permettra, par la suite, de mieux comprendre les mécanismes de rétention des métaux de transition et/ou des polluants organiques. C'est dans ce but que nous l'avons caractérisé par diverses méthodes physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires⁸² : DRX, MET-EDX, spectroscopies Mössbauer, RPE et XPS, et études potentiométriques.

III.2.2. Composition

L'analyse élémentaire effectuée sur l'échantillon de sol traité (Tableau III-2) a montré que le composé est principalement constitué de particules minérales (95 %) sous forme d'oxydes et d'argiles (silicium 32,6 %, aluminium 5,9 %, fer 3,5 %) ainsi que de faibles

Si	32,6
Al	5,9
Fe	3,5
С	3,2
Н	1,1
Ti	1,0
Na	0,9
Κ	0,4
Ca	0,3
Ν	0,2
Mg	0,1
O (par différence)	50,8

quantités de métaux alcalins et alcalinoterreux. Il est également constitué des éléments organiques de base C, H et N (5 %).

 Tableau III-2 : Composition élémentaire de l'échantillon de sol traité (% massique)

III.2.3. Analyse structurale (MET-EDX et DRX)

Les analyses par MET-EDX effectuées sur les particules de sol ont permis de distinguer et de caractériser 4 types de cristallites minéraux (Figure III-2) :

- des cristallites massives allongées (de quelques dixièmes de μ m) de SiO₂ (pic Si K_{α} à 1,74 keV) (Figure III-2a),
- divers types de plaques d'aluminosilicates désordonnés qui correspondent aux feuillets des argiles (pic Si K_α et pic Al K_α à 1,49 keV), quelques unes d'entre elles contenant des traces de fer et de métaux alcalins et alcalinoterreux (Figure III-2b),
- des agrégats d'oxydes de fer (pic prédominant Fe K_{α} à 6,40 keV et pic K_{β} à 7,06 keV) souvent associés aux plaques d'aluminosilicates (Figure III-2c),
- des cristallites rectangulaires de TiO₂ (pic Ti K_{α} à 4,51 keV et pic K_{β} à 4,93 keV) (Figure III-2d).



Figure III-2 : Images par MET de : (a) particules de SiO₂, (b) plaques d'aluminosilicates, (c) agrégats d'oxydes de fer associés aux plaques d'aluminosilicates, (d) particules de TiO₂

La nature de ces phases a été confirmée par diffraction des rayons X de l'échantillon de sol traité et de l'échantillon traité après calcination à 950 °C (Figure III-3).



Figure III-3 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon de sol traité (a) et de l'échantillon traité après calcination à 950 °C (b), M = illite/smectite ; K = kaolinite ; Q = quartz ; G = goethite ; R = rutile ; A = anatase ; H = hématite

Sur les deux diffractogrammes, les pics prédominants sont ceux de la silice SiO₂ de type α -quartz (2 θ = 20,8 ; 26,7 ; 50,3 et 60,1° c'est-à-dire d = 4,26 ; 3,34 ; 1,81 et 1,54 Å)⁸⁷, ce qui confirme l'analyse élémentaire et la microscopie. Le pic bien résolu à 12,4° (Figure III-3a) est attribué aux plaques d'aluminosilicates ne contenant aucun élément métallique, ce qui correspond à la kaolinite Si₂Al₂O₅(OH)₄ (d = 7,2 Å). D'autres pics correspondant à la kaolinite peuvent être observés à 2 θ = 24,9° (épaulement) et 38,7° (respectivement d = 3,57 et 2,33 Å pour les plans de réflexion (002) et (20 $\overline{2}$, 1 $\overline{3}$ 1)⁸⁸). Le large pic de diffraction à 33,3° (d = 2,69 Å) (Figure III-3a) peut provenir de 2 phases : goethite α -FeOOH (réflexion (130)) ou hématite α -Fe₂O₃ (réflexion (104))⁸⁷. Par ailleurs, deux différences peuvent être notées entre la Figure III-3a et la Figure III-3b : le pic à 20,8° est plus étroit après calcination et le pic à 21,2° a disparu (d = 4,18 Å, réflexion de la goethite (100)). Une nouvelle phase est apparue avec un pic distinct de diffraction à 24,2° (d = 3,67 Å, réflexion de l'hématite (012)). La goethite est donc présente dans les particules initiales de sol et est déshydratée en hématite

après calcination. Enfin, les pics restants sont attribués à l'oxyde de titane. Le pic à 25,3° est caractéristique de l'oxyde de titane sous forme anatase (d = 3,52 Å, réflexion (101)), il est souvent associé aux argiles. Le pic à 27,5° est, quant à lui, caractéristique de la forme rutile (d= 3,52 Å, réflexion (110)) (forme la plus commune du TiO₂ et la plus stable thermodynamiquement⁸⁷).

Cependant, il faut noter qu'il y a dans le solide d'autres composés, non cristallisés, tels que les oxydes de fer et de manganèse amorphes, qui ne sont pas détectés par diffraction des rayons X. C'est pourquoi nous avons utilisé d'autres techniques telles que la RPE et la spectroscopie Mössbauer afin d'identifier ces composés.

III.2.4. Spectroscopie RPE

Les spectres RPE de l'échantillon de sol ont été enregistrés à 10, 80 et 293 K afin de pouvoir les comparer ensuite aux différents spectres des complexes de surface formés entre les cations métalliques et l'échantillon de sol. Le spectre obtenu à 10 K (Figure III-4) nous permet de mettre en évidence les principales espèces paramagnétiques présentes dans l'échantillon. Ce spectre est dominé par les contributions de Fe³⁺ haut spin (d⁵, S = 5/2).



Figure III-4 : Spectre RPE à 10 K d'un échantillon de sol : (a) spectre global de l'échantillon de sol, (b) contribution rhombique du fer, (c) contribution quasi octaédrique du fer, (d) contribution du vanadyl, (e) élargissement dans la région de 350 mT

Le spin hamiltonien du cation Fe^{3+} haut spin inclut l'interaction ZFS, caractérisée par les tenseurs D et E, qui représentent respectivement les paramètres en champ nul axial et rhombique :

$$H = g\beta \vec{B}\vec{S} + S[D]S$$

Dans ce cas, le facteur g est isotrope et les caractéristiques spectrales dépendent du ZFS permettant ainsi la détermination des 2 paramètres D et E d'après :

$$H_{ZFS} = g\beta \vec{B}\vec{S} + D\left[S_{Z}^{2} - \frac{1}{3}[S(S+1)]\right] + E(S_{x}^{2} - S_{y}^{2})$$

Nous pouvons distinguer au moins deux types de signaux pour le fer dans l'échantillon de sol^{89,90} :

- du fer(III) en symétrie rhombique où E/D ≈ 1/3 et D ≈ 3 cm⁻¹ avec un signal isotrope à g égal 4,3 et un pic de très faible intensité à g égal 9 (Figure III-4b), correspondant à de l'illite, de la smectite ou de la kaolinite⁹¹,
- du fer(III) présentant une géométrie octaédrique légèrement déformée, avec une résonance à g = 2,1, E \approx 0 et D \approx 0 cm⁻¹, qui correspond aux espèces oxydes ou hydroxydes (goethite⁹²) (Figure III-4c).

Par ailleurs, après soustraction des différentes contributions du fer, un autre signal apparaît autour de g = 2 (Figure III-4d et Figure III-4e). Ce signal est caractéristique d'un ion vanadyl (8 raies)⁹³ avec $g_x = g_y = 1,96$ et $g_z = 1,95$; $A_x = 48$ G, $A_y = 52$ G et $A_z = 163$ G. Ces paramètres sont également proches de ceux trouvés pour des ions de vanadium(IV) dans une matrice de titane TiO₂⁹⁴. Nous avons pu estimer la quantité d'ions VO²⁺ à environ 10 ppm, ce qui est en accord avec les résultats d'Hodgson *et al*.⁹³ qui ont trouvé une quantité de 39 ppm dans leurs échantillons de sol. Le signal très fin à g = 2, superposé aux 8 raies du vanadium correspond à un radical organique de type semiquinonique¹³.

III.2.5. Spectroscopie Mössbauer

Une étude Mössbauer a été réalisée sur l'échantillon de sol afin de quantifier les espèces de fer présentes dans les particules d'oxydes, d'oxyhydroxydes ou dans les aluminosilicates (par substitution des ions Al³⁺). La Figure III-5 représente les spectres enregistrés à la température de l'hélium liquide (4,2 K) pour l'échantillon de sol avant et après calcination.



Figure III-5 : Spectres Mössbauer du ⁵⁷Fe à la température de l'hélium liquide (4,2 K) de l'échantillon de sol traité (a) et de l'échantillon de sol traité après calcination (b)

Les deux spectres obtenus présentent un système de 6 raies, caractéristique d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer, et des contributions mineures de doublets quadrupolaires caractéristiques d'espèces paramagnétiques divalentes ou trivalentes. Dans le cas du spectre de l'échantillon de sol traité avant calcination, les paramètres hyperfins du sextet magnétique à 4,2 K sont attribués à la goethite très majoritaire (85 %) (Tableau III-3). Après calcination, ces paramètres sont attribués à l'hématite également majoritaire (88 %). Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX. De plus, deux doublets minoritaires quadrupolaires ont des paramètres hyperfins correspondants aux ions Fe(II) et Fe(III) présents dans les silicates (environ 15 % du nombre total d'ions fer). Dans l'échantillon traité calciné, un faible doublet avec des paramètres correspondants aux ions Fe(III) dans les silicates est également présent dans la même proportion que les espèces Fe(II) et Fe(III) dans l'échantillon de sol traité (environ 12 à 14 %).

Echantillon de sol	T (K)	Site	Aire (%)
traité			
Avant calcination	293	Fe^{2+} dans les silicates	3
		Fe ³⁺ total	97
	4,2	Goethite	85
		Fe ²⁺ dans les silicates	2
		Fe ³⁺ dans les silicates	13
Après calcination	293	Hématite	86
(950 °C)		Fe ³⁺ dans les silicates	14
	4,2	Hématite	88
		Fe ³⁺ dans les silicates	12

 Tableau III-3 : Analyse quantitative par Mössbauer des espèces de fer présentes dans les particules d'oxydes, d'oxyhydroxydes ou dans les aluminosilicates de l'échantillon de sol traité

III.2.6. Analyses quantitatives

D'après les résultats de l'analyse élémentaire (paragraphe III.2.2) et des spectroscopies RPE et Mössbauer, une estimation des différentes phases présentes dans les particules de sol peut être proposée. Pour cette estimation, la formule supposée pour l'illite/smectite est dérivée de la muscovite $M(Al_2)[Si_3AlO_{10}(OH)_2].xH_2O$ où $M = Na^+$, K^+ et Ca^{2+} (cations interfoliaires). Les ions Fe³⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺ se substituent aux ions Al³⁺ en position octaédrique, tandis que les ions Al³⁺ se substituent aux ions Si⁴⁺ en position tétraédrique. La quantité d'eau interfoliaire a été estimée à 2 % de la masse totale par analyse thermogravimétrique. Dans cette hypothèse, la fraction minérale contient du quartz, de l'illite/smectite, de la kaolinite, de la goethite et de l'oxyde de titane, soit 95 % en masse de l'échantillon. Les proportions des différents constituants de la fraction minérale sont données Tableau III-4.

Phase minérale	% en masse [analyse élémentaire]	% en masse [Rietveld]
Quartz	60	67
Illite/Smectite	27	7
Kaolinite	6	15
Goethite	5	6
Rutile/Anatase	2	5 (3 / 2)

Tableau III-4 : Analyses quantitatives des composants minéraux, d'après l'analyse élémentaire et l'affinement Rietveld (diffraction de rayons X), de la fraction minérale (Σ % en masse = 100 %)

La fraction organique (5 % en masse) est composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote dans les proportions suivantes : C/H/O/N = 18/40/7/1. La quantité

importante d'hydrogène, vraisemblablement surestimée, est due au manque de précision sur la quantité de molécules d'eau retenues par les particules minérales.

L'affinement Rietveld du spectre de diffraction de rayons X sur l'échantillon de sol initial a été utilisé comme autre mode d'analyse quantitative de la fraction minérale (Figure III-6).



Figure III-6 : Affinement Rietveld du spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon de sol

Une comparaison des résultats obtenus par affinement Rietveld avec la quantification par analyse élémentaire (Tableau III-4) montre que la phase illite/smectite est sous-estimée par l'affinement Rietveld tandis que les phases kaolinite et oxyde de titane sont surestimées. La cristallinité de ces deux phases explique cette surestimation par rapport aux particules d'illite/smectite qui sont relativement désordonnées. Il est également possible que la phase illite/smectite soit surestimée par l'analyse élémentaire à cause de l'incertitude sur sa formule exacte. En résumé, la fraction minérale de l'échantillon de sol contient :

- environ 63 % en masse de SiO₂, principalement sous forme de quartz,
- 28 % en masse d'argiles, illite/smectite et kaolinite, probablement dans un rapport 2/1,
- 5 % en masse de goethite,
- 4 % d'oxyde de titane, sous forme rutile et anatase dans un rapport 3/2.

III.2.7. Caractérisation de la surface

III.2.7.1. Surface spécifique

La surface spécifique de l'échantillon de sol a été mesurée par la méthode B.E.T à l'azote à 77 K. Elle est de 33,5 m².g⁻¹. Cette valeur est relativement importante comparée à celles obtenues pour des complexes argilo-humiques de type kaolinite/acides humiques (13 m².g⁻¹)⁹⁵, pour de la silice (6 m².g⁻¹)^{96,97} ou pour d'autres échantillons de sol (20,8 m².g⁻¹)⁹⁸, mais très faible comparée à celles d'une argile seule (700 à 800 m².g⁻¹)⁴. Ceci est donc en accord avec la composition globale du solide dans lequel la silice est majoritaire.

III.2.7.2. Composition chimique de surface déterminée par XPS

L'échantillon de sol a été analysé par XPS afin de déterminer la composition chimique de sa surface (Figure III-7).



Figure III-7 : Spectre XPS de l'échantillon de sol

Cette étude nous permet d'obtenir des informations sur les divers constituants présents à la surface de l'échantillon de sol, notamment sur les sites susceptibles de complexer les cations métalliques ou d'adsorber les pesticides (groupements carboxyliques, silanols,...).

Le Tableau III-5 présente la composition chimique de surface de l'échantillon obtenue à partir du spectre.

Elément	%
0	61,1
С	16,2
Si	13,3
Al	9,0
Fe	0,2
K	0,06 ^a
Ca	0,04 ^a
Ti	0,02 ^a

^a Limite de détection.

 Tableau III-5 : Composition chimique de surface déterminée par XPS (% en masse)

La concentration en carbone est utilisée comme indicateur du taux de matière organique de la couche de surface analysée. La valeur relativement élevée (16,2 %), comparée à la composition globale (3,2 %) (Tableau III-2, p. 59), peut s'expliquer par la sensibilité de la technique et surtout par une localisation de la matière organique en surface. En effet, la majeure partie de la matière organique recouvre la fraction inorganique (principalement quartz, argile et goethite), comme cela a déjà été montré pour des complexes argilohumiques⁹⁵ ou d'autres sols⁹⁹.

Le silicium et l'aluminium sont les principaux éléments détectés à la surface. Le silicium est l'élément minéral principal, en accord avec la présence attendue de quartz et d'aluminosilicate. Le fait que la quantité d'aluminium soit plus importante à la surface du solide que dans le solide global (le rapport atomique Si/Al est de 1,5 au lieu de 5,5 dans le solide global (Tableau III-2, p. 59)) suggère que la matière organique est liée à la fraction aluminosilicate (illite, smectite, kaolinite) et non à la silice.

Le fer, quant à lui, est détecté en très faible quantité à la surface par rapport à la teneur totale dans le solide (Tableau III-2, p. 59). Ceci est vraisemblablement dû à la présence de la couche de matière organique liée à la fraction aluminosilicate qui masque les atomes de fer pour l'analyse XPS¹⁰⁰.

La comparaison des concentrations relatives en silicium, aluminium et fer à la surface des particules minérales montre que la matière organique a une affinité croissante pour les composés minéraux selon l'ordre suivant : quartz, aluminosilicate et oxyde de fer, ce qui correspond aux propriétés connues des constituants des sols^{99,100}. Ce sont donc principalement les fractions argiles et oxydes de fer qui contribuent à la surface spécifique. Par ailleurs, la contribution de TiO₂ est négligeable à la surface (< 0,02 %), ce qui implique que ce constituant ne contribue pas à la surface spécifique de l'échantillon de sol.

En ce qui concerne la fraction organique, une déconvolution du pic C_{1s} à haute résolution a été effectuée (Figure III-8). La région C-O est intéressante parce que les groupements correspondants sont le plus souvent ceux engagés dans les liaisons avec les ions métalliques¹³.



Figure III-8 : Spectre XPS de l'échantillon de sol après déconvolution du pic C1s

La déconvolution du pic C_{1s} donne trois composantes : la première (284,46 eV) correspond aux atomes de carbone liés à des atomes de carbone ou d'hydrogène (C-C, C-H), la deuxième (286,08 eV) aux atomes de carbone liés simplement aux atomes d'oxygène (C-O) et la dernière (287,68 eV) aux atomes de carbone doublement liés aux atomes d'oxygène (C=O). Les valeurs obtenues (Tableau III-6) sont en accord avec celles trouvées pour la lignine¹³ et les substances humiques¹⁰¹, qui sont les principaux composants de la matière organique des sols.

	Energie de liaison (eV)	Aire (%)	
С-С, С-Н	284,46	70,3	
C-0	286,08	22,0	
C=O	287,68	7,7	

Tableau III-6 : Pourcentages des différents types de carbone obtenus par déconvolution du pic C_{1s} du spectre XPS de l'échantillon de sol

III.2.8. Interface solide-solution

III.2.8.1. Cinétique d'hydratation

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre solide-solution (temps d'hydratation) a été déterminé au préalable par titrage d'une suspension de l'échantillon de sol en solution dans du nitrate de potassium $(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ après différents temps de contact solide-solution (Figure III-9). Le temps d'hydratation est de 4 h, ce qui est relativement rapide comparé au temps d'hydratation du résidu lignocellulosique qui est de 24 h¹⁴.



Figure III-9 : Détermination du temps d'équilibre solide-solution (♦ KNO₃ seul ; sol + KNO₃ : • 30 min, ◊ 1 heures, × 12 heures, + 24 heures, • 48 heures)

III.2.8.2. Sites de surface

Le temps d'équilibre acido-basique a préalablement été déterminé à 1 minute. Les titrages du solide (Figure III-10) par de la potasse $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et par de l'acide nitrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en solution aqueuse ont permis de quantifier le nombre de sites par unité de surface du

solide. On peut remarquer que le solide ne présente pas de sites basiques. En effet, seule la courbe de titrage par KOH diffère de celle du sel de fond KNO₃.



Figure III-10 : Courbes de titrages du sel de fond seul (×) et en présence de l'échantillon de sol (♦)

A partir des courbes de titrage de KNO_3 seul et en présence de l'échantillon de sol, la courbe de saturation par les ions OH^- a pu être tracée (Figure III-11). Elle représente la concentration en ions OH^- versés en solution au cours du titrage en fonction de la concentration en ions OH^- restants en solution.



Figure III-11 : Courbe de saturation de surface de l'échantillon de sol : sol + KNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ (•) et KNO₃ seul (•)

La première partie de la courbe est une droite verticale confondue avec l'axe des abscisses. En effet, les ions OH⁻ introduits en solution sont consommés par la surface du

solide jusqu'à saturation des sites, puis la courbe devient parallèle à celle du titrage de KNO₃ seul. Cette partie correspond à la saturation de la surface par les ions OH⁻; tous les ions OH⁻ introduits restent alors en solution. On peut donc calculer la concentration en ions OH⁻ consommés à saturation par la relation suivante : $[OH^-]_{consommés à saturation} = [OH^-]_{introduits} - [OH^-]_{restants}$, soit 3,65.10⁻⁴ mol.L⁻¹ pour une concentration en solide de 2 g.L⁻¹.

A partir de cette concentration notée [≡SOH], il est possible de calculer la densité de sites de surface :

$$d(sites.nm^{-2}) = \frac{[\equiv SOH].N}{a.S.10^{18}}$$

avec a : concentration de la suspension $(g.L^{-1})$,

S : surface spécifique $(m^2.g^{-1})$ égale à 33,5 m².g⁻¹,

N : nombre d'Avogadro.

Pour l'échantillon de sol, on a une densité de 3,2 sites.nm⁻², c'est-à-dire une densité de sites triple de celle obtenue dans le cas du résidu lignocellulosique.

III.2.8.3. Le point de charge nulle et le point isoélectrique

Le point de charge nulle (p.c.n.) et le point isoélectrique (i.e.p.) sont deux paramètres importants pour caractériser l'interface solide-solution. En effet, la charge superficielle du solide peut s'annuler de deux façons¹⁰² :

- par l'absence de charges positives ou négatives. La surface est alors caractérisée par le p.c.n. A ce pH, la surface est électriquement neutre. A pH < pH_{p.c.n.}, la surface est chargée positivement et à pH > pH_{p.c.n.}, la surface est chargée négativement. Ce paramètre est déterminé par titrage potentiométrique,
- par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives. Le i.e.p. représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement. Ce paramètre est mesuré par des méthodes électrocinétiques.

Le point de charge nulle pour l'échantillon de sol a été estimé à pH 3,9 (Figure III-10). Cette valeur est intermédiaire entre celle du quartz α -SiO₂ (2,0), de la kaolinite (4,7) et des oxydes de fer (6-8)¹⁰³, ce qui est en accord avec les différentes phases minérales constituant notre échantillon (Tableau III-4, p 65). Le point isoélectrique du solide a été déterminé à pH 3,3 (Figure III-12), valeur plus faible que le pH_{p.c.n.} Ceci s'explique par le fait que nous
n'avons estimé le pH_{p.c.n.} qu'à une seule force ionique (0,1 mol.L⁻¹). Des résultats semblables ont été obtenus pour les oxydes de fer et la silice par Subramaniam *et al.*⁹⁷.



Figure III-12 : Détermination du point isoélectrique de l'échantillon de sol traité par électrophorèse

III.3. Conclusion

Les techniques physico-chimiques et spectroscopiques mises en œuvre pour caractériser les deux substrats solides étudiés (le résidu lignocellulosique, représentatif de la fraction ligneuse de la matière organique du sol, et l'échantillon de sol traité) sont complémentaires. Elles ont permis d'identifier et de quantifier les différents constituants de ces solides, ce qui devrait permettre d'évaluer et de comprendre leur rôle dans les phénomènes de sorption.

Le résidu lignocellulosique contient 25 % de lignine. Les groupements fonctionnels impliqués dans la complexation des cations métalliques et la rétention des pesticides sont difficiles à quantifier à cause de la nature polymérique et désordonnée du substrat. Cependant, il s'agit majoritairement de groupements phénoliques $(8.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1})$ et carboxyliques $(2,4.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1})$.

L'échantillon de sol est composé majoritairement (95 %) de matières inorganiques. Il s'agit principalement de silice (63 %), d'argiles (28 %) et d'oxyde de fer (5 %). Ceux-ci sont recouverts de matière organique (5 %), probablement constituée de substances humiques et de

lignine. Ces divers constituants possèdent, a priori, une bonne capacité de rétention vis-à-vis des polluants métalliques et organiques.

Une connaissance précise de la composition chimique et structurale des solides contribue à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des cations métalliques et des pesticides. Cela nous permet ainsi d'avoir des informations sur la capacité des sols naturels à retenir ou à permettre le lessivage vers les aquifères des polluants organiques et inorganiques.

IV. Les systèmes binaires

Après avoir caractérisé les deux solides étudiés, le RLC et l'échantillon de sol traité, nous abordons dans ce chapitre l'étude des trois systèmes binaires. Dans un premier temps, nous avons évalué la capacité des trois pesticides (l'isoproturon, le diméthomorphe et l'amitrole) à complexer les cations métalliques en solution (chrome, manganèse, fer et cuivre). Dans un second temps, nous avons étudié les capacités de sorption du résidu lignocellulosique et de l'échantillon de sol traité vis-à-vis des trois pesticides, puis vis-à-vis des cations métalliques.

IV.1. Etude potentiométrique des systèmes Pesticide – Métal

L'étude potentiométrique des pesticides permet de déterminer leurs constantes d'acidité, si elles existent, étape préliminaire indispensable à l'étude de leurs interactions avec les cations métalliques.

IV.1.1. L'isoproturon et le diméthomorphe

Des solutions de ligand (isoproturon et diméthomorphe) ont été titrées par de l'hydroxyde de potassium 0,1 mol.L⁻¹, à 293 K, en milieu KNO_3 0,1 mol.L⁻¹. De l'acide nitrique est ajouté initialement afin de protoner toutes les fonctions potentiellement acides du ligand. Un exemple de courbe de neutralisation obtenue avec l'isoproturon est donné Figure IV-1.



Figure IV-1: Courbes de titrages de l'isoproturon seul $(1,92.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\$) et du mélange isoproturon/cuivre ([Isoproturon]/[Cu²⁺] = 1,04) (•) par KOH 0,1 mol.L⁻¹, [HNO₃] = 8.10⁻⁴ mol.L⁻¹, V_{total initial}= 25 mL

Un seul saut de pH est observé, il correspond à la neutralisation de l'acide nitrique ajouté. Par conséquent, l'isoproturon ne possède pas de fonctions ionisables. Le même résultat a été obtenu avec le diméthomorphe qui ne possède donc pas non plus de fonctions ionisables.

Nous avons ensuite étudié l'interaction en solution de ces deux pesticides avec le chrome(III), le manganèse(II), le fer(III) et le cuivre(II). Des solutions contenant le ligand et le cation métallique dans différents rapports [pesticide]/[métal], compris entre 1,04 et 4,90, ont été titrées par de l'hydroxyde de potassium 0,1 mol.L⁻¹. De l'acide nitrique est également ajouté initialement. A titre d'exemple sur la Figure IV-1 est également représentée la courbe de neutralisation de l'isoproturon en présence de cuivre pour un rapport [isoproturon]/[cuivre] égal à 1,04.

La complexation entre un ligand acide et un cation métallique implique une libération de protons qui se traduit par une diminution du pH, et parfois par la présence de points d'équivalence supplémentaires, par rapport à la courbe du ligand seul. Or, dans le cas de l'isoproturon et du cuivre, les courbes de titrage du ligand seul et du ligand en présence de cuivre se superposent parfaitement jusqu'à l'apparition du précipité d'hydroxyde de cuivre vers pH 6,5 - 7.

Les résultats obtenus sont identiques avec le fer, le manganèse et le chrome. L'isoproturon ne complexe donc pas ces cations métalliques. L'étude potentiométrique du diméthomorphe en présence des 4 cations a montré qu'il n'y avait pas non plus de complexation.

IV.1.2. L'amitrole

IV.1.2.1. Détermination des constantes d'acidité

Afin de déterminer les constantes d'acidité de ce composé, des titrages par de l'hydroxyde de potassium 0,1 mol.L⁻¹ ont été réalisés, à 293 K, en milieu KNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, pour des solutions d'amitrole de concentration variant de 8.10^{-3} mol.L⁻¹ à 2.10^{-2} mol.L⁻¹. De l'acide nitrique est ajouté initialement afin de protoner les fonctions potentiellement acides du ligand. A titre d'exemple, la courbe de titrage de l'amitrole 2.10^{-2} mol.L⁻¹ est donnée sur la Figure IV-2.



Figure IV-2 : Titrage de l'amitrole (\diamond Points expérimentaux ; — Courbe calculée), [Amitrole] = 2.10⁻² mol.L⁻¹ par KOH 0,1 mol.L⁻¹, [HNO₃] = 6.10⁻² mol.L⁻¹, V_{total initial} = 5 mL

Deux sauts de pH sont observés. Le premier correspond à la neutralisation des protons de l'acide nitrique en excès (non utilisés pour la protonation des fonctions acides du ligand). Le second correspond à la neutralisation du ligand.

La modélisation de ces courbes par le logiciel PROTAF, nous a permis d'obtenir deux constantes d'acidité pour l'amitrole¹⁰⁴ :

 $pK_{a1} = 4,19 \pm 0,02$ et $pK_{a2} = 10,49 \pm 0,01$.

Ces deux constantes correspondent respectivement aux équilibres de dissociation successifs :

$$LH_2^+ + H_2O = LH + H_3O^+$$
$$LH + H_2O = L^- + H_3O^+.$$

Les valeurs des constantes d'acidité que nous avons déterminées sont en accord avec celles de Pichon et Hennion¹⁰⁵ obtenues dans l'eau (4,2 et 10,5) et celles de Boraei et Mohamed¹⁰⁶ obtenues, à 298 K, pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ en milieu KNO₃ (4,20 et 10,72).

Sur le Schéma IV-1, nous avons représenté les différentes formes majoritaires de l'amitrole en fonction du pH.



Schéma IV-1 : Formes majoritaires de l'amitrole en fonction du pH

Le schéma proposé est conforté par la valeur du pKa de l'aniline (4,5) obtenue par Nazarova *et al.*¹⁰⁷ (base de données Stability Constants Database¹⁰⁸). De même, la seconde constante d'acidité est compatible avec la valeur obtenue pour la molécule de 1,2,4-triazole pour laquelle le pKa a été trouvé égal à 9,95, à 25 °C, par Boraei et Mohamed¹⁰⁶.

IV.1.2.2. Détermination des constantes de complexation

L'amitrole est susceptible de former des complexes de coordination avec les cations métalliques^{68,109}. Des titrages potentiométriques de solutions d'amitrole en présence de chrome(III), de manganèse(II), de fer(III) ou de cuivre(II), par de l'hydroxyde de potassium 0,1 mol.L⁻¹, ont été réalisés à 293 K avec différentes concentrations en métal. Les rapports [amitrole]/[métal] varient de 1,08 à 4,90. De l'acide nitrique est ajouté initialement afin de protoner la fonction la plus acide du ligand. Les courbes de titrage obtenues en présence de cuivre sont données Figure IV-3.



Figure IV-3 : Courbes de titrage de l'amitrole $(1,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HNO}_3] = 3,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ en présence de cuivre (\diamond amitrole seul ; \Box [amitrole]/[Cu²⁺] = 1,08 ; O [amitrole]/[Cu²⁺] = 2,03 ; \diamond [amitrole]/[Cu²⁺] = 2,94 ; * [amitrole]/[Cu²⁺] = 4 ; • [amitrole]/[Cu²⁺] = 4,90) par KOH 0,1 mol-L⁻¹, V_{total initial} = 5 mL

Les courbes de neutralisation en présence et en absence de cation métallique se superposent en milieu très acide (pH < 2,5). Une séparation des courbes vers pH 2,5 est ensuite observée. Pour un même volume d'hydroxyde de potassium ajouté, l'écart de pH entre la courbe du ligand seul et celle en présence de cuivre augmente lorsque le rapport [amitrole]/[cuivre] diminue, c'est-à-dire lorsque la quantité de cuivre introduite augmente. L'abaissement du pH en présence de cuivre, en accord avec une libération de protons, indique qu'il y a complexation entre le pesticide et le cation métallique. De plus, les courbes en présence de cuivre présentent un plateau qui correspond à l'apparition d'un précipité vert. Ce précipité a été isolé et analysé par spectroscopie infra-rouge. Il s'agit d'un complexe cuivre-amitrole, mais malheureusement les valeurs de microanalyse (C, H, N, Cu) obtenues pour ce complexe ne sont pas satisfaisantes.

La détermination des constantes de complexation par le logiciel PROTAF n'est possible qu'en milieu homogène. Par conséquent, seules les valeurs expérimentales des couples (V_{KOH}, pH) avant précipitation sont prises en compte. L'affinement des courbes de titrages a ainsi permis de mettre en évidence la formation de deux complexes, Cu(LH)²⁺ et Cu(LH)₂²⁺, dont les constantes de stabilité globales sont respectivement log $\beta_1 = 12,5$ et log $\beta_2 = 26,0^{104}$. Ces constantes de formation correspondent respectivement aux équilibres suivants :

$$Cu^{2+} + H^+ + L^- = Cu(LH)^{2+}$$

 $Cu^{2+} + 2 H^+ + 2 L^- = Cu(LH)_2^{2+}$

Connaissant les constantes globales et en tenant compte des constantes d'acidité de l'amitrole, on peut calculer les constantes de formation successives log $K_1 = 2,0$ et log $K_2 = 3,0$ correspondant respectivement aux équilibres suivants :

$$Cu^{2+} + LH \longrightarrow Cu(LH)^{2+}$$
$$Cu(LH)^{2+} + LH \longrightarrow Cu(LH)_2^{2+}$$

La variation anormale des constantes de formation successives ($K_1 < K_2$) peut être liée soit à un changement de géométrie du complexe, soit à l'effet Jahn-Teller (élongation de l'octaèdre). Les courbes de répartition permettent de suivre l'évolution de la formation des complexes en fonction du pH (Figure IV-4).



Figure IV-4 : Courbes de répartition des espèces formées entre le cuivre(II) et l'amitrole en fonction du pH pour un rapport [amitrole]/[métal] = 4,90

Ces courbes montrent que, dès pH 2, le complexe $Cu(LH)^{2+}$ se forme, puis à partir de pH 2,5 le complexe $Cu(LH)_2^{2+}$ se forme également. La fraction de cuivre sous forme Cu^{2+} reste importante à pH 4,7 (15 %), ce qui indique une complexation relativement faible du cuivre par l'amitrole, en accord avec les valeurs des constantes successives K₁ et K₂ obtenues.

La structure du complexe $Cu(LH)_2^{2+}$ a été déterminée, en solution, par spectroscopie d'absorption de rayons X (paragraphe IV.1.2.3, p.82).

Dans le cas du fer, un précipité marron apparaît en milieu très acide ($pH \approx 3$). Il s'agit probablement d'une espèce complexe dont la stœchiométrie n'a pas pu être déterminée. De même, étant donné le faible domaine de pH où le milieu reste homogène (pH < 3) (Figure IV-5), la nature des complexes formés en solution n'a pu être déterminée ni, évidemment, les valeurs des constantes associées.



Figure IV-5 : Courbes de titrage de l'amitrole $(1,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HNO}_3] = 3,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ en présence de fer (\blacklozenge amitrole seul ; \Box [amitrole]/[Fe³⁺] = 1,1 ; \bullet [amitrole]/[Fe³⁺] = 1,98 ; \bullet [amitrole]/[Fe³⁺] = 2,45, V_{total initial} = 5 mL

Dans le cas du manganèse, il se forme probablement aussi un complexe que nous n'avons pas pu identifier par modélisation des courbes de titrage car la différence de pH entre les courbes du ligand seul et en présence de manganèse est trop faible (Figure IV-6).



Figure IV-6 : Courbes de titrage de l'amitrole $(1,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HNO}_3] = 3,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$ en présence de manganèse (\blacklozenge amitrole seul, × [amitrole]/[Mn²⁺] = 1,1)

Pour ces deux métaux, la présence du ligand dans le précipité a été mise en évidence par spectroscopie infra-rouge. En effet, le spectre du précipité présente les bandes de vibration de l'amitrole. De plus, le déplacement de la bande à 1644 cm⁻¹, correspondant à la fonction NH_2 des aminotriazines¹¹⁰, vers 1636 cm⁻¹ implique une complexation via ce groupement.

Dans le cas du chrome, il ne se forme aucun complexe, seule la précipitation d'hydroxyde métallique est observée par titrage potentiométrique. De plus, nous n'avons pas observé la présence de bande associée au ligand en infra-rouge.

IV.1.2.3. Caractérisation du complexe cuivre-amitrole en solution par EXAFS

Le complexe final $Cu(LH)_2^{2+}$ a été étudié par RPE car la présence de l'atome d'azote de l'amitrole, de spin nucléaire I = 1, aurait pu entraîner la présence d'une structure superhyperfine dans le spectre. Cette structure correspond en effet à la division en plusieurs raies des raies hyperfines et résulte de l'interaction magnétique entre le spin électronique du métal et le spin nucléaire des noyaux environnants, en l'occurrence le spin nucléaire des atomes d'azote. Cette structure superhyperfine n'a malheureusement pas été observée dans notre cas, ce qui n'exclut pas la coordination de l'amitrole au cuivre par l'intermédiaire de l'atome d'azote. C'est pourquoi la structure du complexe en solution a été étudiée par spectroscopie UV-Visible et EXAFS¹⁰⁴.

Le spectre d'absorption UV-Visible présente une large bande non symétrique dans la région visible à 15335 cm⁻¹ (650 nm). Cette bande est en accord avec un environnement octaédrique avec une élongation tétragonale autour du cuivre (II) et un chromophore $CuN_2O_4^{111}$.

Le spectre EXAFS du complexe binaire cuivre-amitrole en solution ainsi que la fonction de distribution radiale correspondante sont représentés Figure IV-7.



Figure IV-7: (a) Spectre expérimental et simulé d'oscillations EXAFS $k\chi(k)$ au seuil K du cuivre correspondant à la première couche filtrée (facteur d'affinement : 1,1 %); (b) fonction de distribution radiale correspondante obtenue par transformée de Fourier du complexe cuivre–amitrole en solution

La première couche du spectre EXAFS présente un bon affinement par simulation avec 4 atomes d'oxygène/azote à une distance de 2,04 Å autour du cuivre(II) ; les fonctions de phase et d'amplitude Cu-O et Cu-N étant très semblables, il n'est pas possible de faire la distinction entre ces deux atomes. Ces 4 atomes sont vraisemblablement dans le plan équatorial d'un octaèdre distordu (effet Jahn-Teller), comme cela a été décrit pour Cu(OH)₂¹¹². Les atomes d'oxygène axiaux de l'octaèdre les plus éloignés forment des liaisons plus faibles avec l'atome de cuivre, ce qui implique un désordre thermique et structural plus important. C'est pourquoi ces atomes n'ont probablement pas de contribution significative dans le signal EXAFS. En effet, des essais d'affinement avec ces atomes d'oxygène axiaux ont été effectués mais n'ont pas apporté d'amélioration à l'affinement. Ces résultats EXAFS, ajoutés à ceux obtenus par spectroscopie UV-Visible, montrent que dans le complexe Cu(LH)₂²⁺, le cuivre est entouré de deux atomes d'azote de l'amitrole et deux atomes d'oxygène de l'eau dans le plan équatorial de l'octaèdre. La position axiale est occupée par deux autres molécules d'eau. La structure proposée pour le complexe cuivre-amitrole en solution est représentée Schéma IV-2.



Schéma IV-2 : Représentation du complexe cuivre-amitrole en solution

IV.2. Système Pesticide – Solide

Contrairement à ce qui était attendu, nous n'avons pas observé de sorption significative de l'amitrole seul sur le résidu lignocellulosique dans la gamme de pH d'étude (2-12).

De même, sur l'échantillon de sol et dans nos conditions, nous n'avons pas obtenu de rétention significative de l'amitrole, même après 48 heures de temps de contact, dans la gamme de pH d'étude (2-12). Ce résultat surprenant a déjà été observé pour des pesticides de structure voisine, notamment les triazines (atrazine et simazine) sur de la ferrihydrite¹¹³.

Clausen *et al.*⁴⁰ ont également observé ce phénomène dans le cas de l'atrazine sur la calcite, le quartz ou l'alumine. Les auteurs supposent que, pour ces trois constituants minéraux, le caractère hydrophobe de l'atrazine n'est pas suffisante pour permettre sa sorption.

Les résultats développés dans ce paragraphe concernent donc uniquement la sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe.

IV.2.1. Le résidu lignocellulosique

Cinétiques de sorption

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur le RLC, et de comparer la vitesse de sorption de chaque pesticide sur cette fraction organique, des études de cinétique ont été réalisées au pH naturel du substrat (4,8). La Figure IV-8 représente l'évolution du pourcentage de sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur le RLC en fonction du temps.



Figure IV-8: Cinétiques de sorption de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) et du diméthomorphe $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹) à pH 4,8

La sorption de l'isoproturon sur le RLC est quasi-instantanée puisqu'après 10 min un plateau est atteint. La sorption du diméthomorphe est plus lente, elle est complète au bout de 2 h. Lors des expériences de sorption en fonction du pH et en fonction de la concentration en pesticide introduite, les temps de contact pesticide-RLC ont été fixés, pour des raisons pratiques, à une nuit.

Isothermes de sorption en fonction du pH

L'influence du pH de la solution sur la rétention des pesticides a souvent été observée. Ainsi, Gaillardon *et al.*¹¹⁴ ont étudié cette influence dans le cas de la sorption de l'isoproturon sur des acides humiques. Ils ont observé que les quantités d'isoproturon adsorbées augmentent quand le pH de la solution diminue. Ils ont justifié ce phénomène par le fait que lorsque le pH diminue, la proportion de groupements carboxyliques dans les acides humiques augmente, ce qui permet la formation de liaisons hydrogène entre ces groupements et le groupement carbonyle de l'isoproturon. Cependant, avec des adsorbants différents (sol et tourbe), Liu *et al.*¹¹⁵ et Hance¹¹⁶ n'observent pas un tel effet.

Dans notre cas, il semble que la capacité de rétention du résidu lignocellulosique vis-àvis de l'isoproturon et du diméthomorphe ne soit pas influencée par le pH¹¹⁷ (Figure IV-9). Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface du solide est négative sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée (voir paragraphe III.1.2, p. 56), ce qui limite la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les pesticides. La diminution de la sorption, observée à partir de pH 10, est due à une redissolution partielle du RLC en milieu basique.



Figure IV-9 : Isothermes de sorption, en fonction du pH, de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) et du diméthomorphe $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹)

La sorption de l'isoproturon correspond à une quantité d'environ 18 % (1 mg.g⁻¹) de la quantité introduite. Quant au diméthomorphe, il a une plus grande affinité pour le substrat que l'isoproturon puisque sa sorption correspond à une quantité d'environ 50 % (8,3 mg.g⁻¹) de la quantité introduite.

Isothermes de sorption en fonction de la concentration

Pour déterminer la capacité maximale de sorption des pesticides sur le RLC, les isothermes de sorption en fonction de la concentration ont été réalisées au pH naturel du RLC (pH = 4,8) (Figure IV-10). A cause de la faible solubilité des deux pesticides (70 mg.L⁻¹ pour l'isoproturon et 50 mg.L⁻¹ pour le diméthomorphe), seuls les six premiers points ont été obtenus pour une concentration en RLC de 2 g.L⁻¹, les six derniers points ont été obtenus pour des concentrations en RLC de 1,6 ; 1,2 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et 0,08 g.L⁻¹.



Figure IV-10 : Isothermes de sorption en fonction de la concentration introduite d'isoproturon (a) et de diméthomorphe (b) sur le résidu lignocellulosique à pH 4,8

Dans le cas du diméthomorphe, un plateau est rapidement atteint dès 100 μ mol/g RLC introduites, la capacité maximale de sorption est proche de 30 μ mol/g de solide (11 mg/g). Dans le cas de l'isoproturon, on observe un infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier. La sorption de ce pesticide est limitée par sa faible solubilité dans l'eau (70 mg.L⁻¹ à 20 °C). Afin de comparer la sorption des deux pesticides, nous avons calculé la quantité adsorbée pour la même quantité en pesticide introduite égale à 50 μ mol.g⁻¹ (soit 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) : 8,3 mg de diméthomorphe et seulement 1,0 mg d'isoproturon sont adsorbés. Le RLC a donc tendance, dans nos conditions, à retenir des quantités relativement plus importantes de diméthomorphe que d'isoproturon, l'isoproturon sera par conséquent plus facilement lessivé et entraîné vers les systèmes aquifères. Ceci peut s'expliquer par le fait que le diméthomorphe grâce à ses noyaux aromatiques est vraisemblablement plus hydrophobe que l'isoproturon.

Modélisation par les isothermes de Langmuir et Freundlich

L'isotherme de sorption du diméthomorphe présente un palier, ce qui nous permet d'utiliser les modèles de Langmuir et de Freundlich. Par contre, l'isotherme de sorption de l'isoproturon ne présente pas de palier. Cependant, nous observons un infléchissement de la courbe. Si la solubilité de l'isoproturon avait été plus élevée, il est possible que nous aurions également observé un palier. C'est pourquoi nous avons également utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich pour modéliser l'isotherme de sorption de l'isoproturon.

Sur la Figure IV-11 sont représentées les isothermes de Langmuir pour l'isoproturon et le diméthomorphe, où C_e et C_s correspondent respectivement à la concentration du pesticide en solution à l'équilibre et à la concentration de pesticide adsorbée par unité de masse du solide.



Figure IV-11 : Isothermes de sorption de Langmuir de l'isoproturon et du diméthomorphe sur le résidu lignocellulosique à pH 4,8

La Figure IV-12 représente les isothermes de Freundlich pour l'isoproturon et le diméthomorphe, soit log C_8 en fonction de log C_e .



Figure IV-12 : Isothermes de sorption de Freundlich de l'isoproturon et du diméthomorphe sur le résidu lignocellulosique à pH 4,8

Le Tableau IV-1 regroupe les valeurs des paramètres de Langmuir (C_8^{max} , b et R) et de Freundlich (K_F , n et R) déterminés pour les deux pesticides.

	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$C_{S}^{max} (\mu mol.g^{-1})$	b (L.µmol ⁻¹)	R	$K_F(g.L^{-1})$	п	R
Isoproturon	105,3	1,10.10 ⁻³	0,967	0,51	0,83	0,990
Diméthomorphe	40,6	1,25.10 ⁻²	0,926	1,31	0,52	0,854

Tableau IV-1 : Paramètres de Langmuir et Freundlich relatifs à la sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur le résidu lignocellulosique à pH 4,8

Ces divers résultats montrent que le modèle de Freundlich conduit à un affinement de l'isotherme de sorption de l'isoproturon avec un bon coefficient de corrélation (0,990), alors que dans le cas du diméthomorphe c'est le modèle de Langmuir qui présente un meilleur coefficient de corrélation (0,926). Les valeurs du coefficient *n* sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique, d'après la classification de Giles¹¹⁸, à une isotherme de type L. Lorsque la concentration initiale en pesticide augmente, le pourcentage de pesticide adsorbé sur le solide diminue car le nombre de sites disponibles diminue. Le taux de sorption est donc relativement plus important pour les faibles concentrations. Le nombre de sites disponibles pour la sorption est un facteur limitant. Les deux valeurs de K_F (0,51 pour l'isoproturon et 1,31 pour le diméthomorphe) sont semblables à celles reportées dans la littérature^{18,119,120} pour des fractions de matière organique ou des échantillons de sol.

IV.2.2. L'échantillon de sol traité

Contrairement au résidu lignocellulosique, l'échantillon de sol est un substrat très majoritairement inorganique.

Cinétiques de sorption

Nous avons étudié la cinétique de sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur l'échantillon de sol (Figure IV-13). La cinétique de sorption de ces deux pesticides est quasiinstantanée : moins de 10 min pour l'isoproturon et 15 min pour le diméthomorphe. Ces valeurs sont en accord avec les données cinétiques de Singh *et al.*¹¹⁹ et de Fouqué-Brouard *et al.*¹²⁰ sur des échantillons de sol d'origine différente. Cependant, lors des expériences de sorption en fonction du pH et en fonction de la concentration en pesticide introduite, les temps de contact pesticide-RLC ont été fixés, pour des raisons pratiques, à 1 h.



Figure IV-13 : Cinétiques de sorption de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) et du diméthomorphe $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹) à pH 7,0

Isothermes de sorption en fonction du pH

L'influence du pH sur la sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur l'échantillon de sol est représentée sur la Figure IV-14.



Figure IV-14 : Isothermes de sorption, en fonction du pH, de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) et du diméthomorphe $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ (\blacklozenge) sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹)

La quantité d'isoproturon adsorbée est indépendante du pH entre 2 et 6, elle est voisine de 12 % de la quantité introduite. Au dessus de pH 6, le pourcentage de sorption augmente jusqu'à 22 % sans pour autant atteindre de palier (dans la gamme de pH étudiée). Ces résultats sont surprenants d'autant plus que l'isoproturon est une molécule qui ne possède pas de fonctions ionisables, le pH de la surface ne devrait donc pas influencer sa sorption.

Dans le cas du diméthomorphe, sa sorption est indépendante du pH et correspond à environ 30 % de la quantité introduite.

Isothermes de sorption en fonction de la concentration

Sur la Figure IV-15 sont représentées les isothermes de sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur l'échantillon de sol en fonction de la concentration en pesticide introduite. A cause de la faible solubilité des deux pesticides (70 mg.L⁻¹ pour l'isoproturon et 50 mg.L⁻¹ pour le diméthomorphe), seuls les six premiers points ont été obtenus à une concentration pour l'échantillon de sol traité de 2 g.L⁻¹, les six derniers points ont été obtenus à des concentrations pour l'échantillon de sol traité de 1,6 ; 1,2 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et 0,08 g.L⁻¹.



Figure IV-15 : Isothermes de sorption, en fonction de la concentration introduite, de l'isoproturon et du diméthomorphe sur l'échantillon de sol à pH 7,0

Les concentrations en isoproturon et en diméthomorphe adsorbées augmentent en fonction de la concentration en pesticide introduite sans atteindre de palier. Dans les deux cas, la sorption est limitée par la faible solubilité des pesticides. Pour une même concentration en isoproturon ou en diméthomorphe introduite, égale à 50 μ mol/g de solide, on adsorbe une quantité de 10 μ mol/g (2,1 mg/g) d'isoproturon et 20 μ mol/g (7,2 mg/g) de diméthomorphe. On adsorbe quantitativement moins d'isoproturon que de diméthomorphe, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les isothermes de sorption en fonction du pH.

IV.2.3. Conclusions

Préalablement aux études de sorption, nous avons étudié les trois pesticides (isoproturon, diméthomorphe et amitrole) en solution. L'isoproturon et le diméthomorphe sont des molécules aprotiques, contrairement à l'amitrole pour lequel deux valeurs de constantes d'acidité ont été déterminées. De plus, nous avons montré que l'amitrole forme deux complexes avec le cuivre(II) et qu'il complexe également le fer(III) et le manganèse(II). Ces cations métalliques sont donc susceptibles d'influencer la sorption de l'amitrole sur les sols.

Le Tableau IV-2 reprend les principaux résultats obtenus pour la sorption des trois pesticides sur les deux solides étudiés (RLC et échantillon de sol).

Pesticide	Solide	Sorption				
i esticiae		Cinétique	pН	Quantité adsorbée (mg/g)		
Isoproturon	RLC	10 min	indépendante	1,0		
	Sol	10 min	dépendante	2,1		
Diméthomorphe	RLC	2 h	indépendante	8,3		
	Sol	15 min	indépendante	7,2		
Amitrole	RLC	Pas de sorntion				
	Sol		i as de sorption			

Tableau IV-2 : Bilan de la sorption de l'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹), du diméthomorphe (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) et de l'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le RLC et l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹)

La sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur des substrats organiques (RLC) ou majoritairement inorganiques (échantillon de sol) est extrêmement rapide. Des résultats similaires ont déjà été observés par Singh *et al.*¹¹⁹, dans le cas de la sorption de l'isoproturon sur des échantillons de sol, ou encore par Fouqué-Brouard *et al.*¹²⁰.

La sorption des pesticides est généralement indépendante du pH, sauf dans le cas de l'isoproturon sur le sol. Ces résultats semblent indiquer des interactions de type électrostatique (hydrophobe) entre les pesticides et la surface, comme cela est fréquemment rencontré avec des pesticides de la même famille^{40,120} (dérivés de l'urée, organochlorés).

L'isoproturon s'adsorbe en quantité plus importante sur le sol alors que pour le diméthomorphe, la sorption est globalement plus importante sur le RLC constitué uniquement de matière organique. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de nombreux auteurs^{18,41,121} qui ont montré que la sorption des pesticides augmente avec la quantité de

matière organique, confirmant ainsi la nature des interactions hydrophobes entre les pesticides et la surface.

Enfin, si l'on compare le comportement des deux produits phytosanitaires, le diméthomorphe s'adsorbe en quantité relativement plus importante que l'isoproturon. Cette sorption plus élevée peut se justifier par la présence des deux cycles aromatiques qui accroissent vraisemblablement l'interaction hydrophobe du pesticide vis-à-vis de la surface. Cette différence de sorption peut également être due à la solubilité de ces deux pesticides dans l'eau gouverne leur rétention dans les sols^{120,122}. Ainsi, l'isoproturon qui est plus soluble dans l'eau aura tendance à moins s'adsorber. Un produit hydrophile aura une plus forte affinité pour la phase aqueuse du sol, il sera donc plus mobile qu'un composé de solubilité inférieure et, par conséquent, il sera moins retenu dans les sols.

Les études de la sorption des deux pesticides sur une fraction organique et un échantillon « modèle » du sol nous ont donc permis de montrer que la contamination des eaux souterraines était moindre lorsque les sols contiennent une grande quantité de matière organique car les pesticides sont alors plus retenus dans ces sols. Il est cependant possible qu'ils soient dégradés en métabolites avant d'atteindre les systèmes aquifères, ce qui ne résout pas le problème de pollution qui est alors déplacé des pesticides vers leurs métabolites. De plus, les produits phytosanitaires sont susceptibles d'interagir avec les métaux présents dans les sols. En effet, la présence de cations métalliques peut augmenter ou au contraire diminuer la sorption des pesticides. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier également les phénomènes de rétention et/ou de transfert de ces cations dans les sols avant d'étudier leur sorption simultanée avec les pesticides.

Des essais ont été effectués afin de caractériser les interactions pesticide-surface par spectroscopie infra-rouge lointain au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à l'Université Paris-Sud, Orsay, mais nous n'avons pas obtenu de résultats probants à cause d'une trop faible concentration en pesticide adsorbé.

IV.3. Système Métal - Solide

IV.3.1. Le résidu lignocellulosique

Les systèmes binaires RLC/métaux avec le manganèse(II), le fer(III) et le cuivre(II) ont été étudiés par Patricia Merdy au cours de sa thèse⁸⁵ préparée au GRECI. Par conséquent, nous ne présenterons ici que les études d'adsorption du chrome(III)⁸¹, métal toxique essentiellement de nature anthropique. Nous comparerons ensuite les résultats obtenus avec ceux des cations Mn^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} .

IV.3.1.1. Isothermes d'adsorption

Cinétique d'adsorption

Des études préliminaires de cinétique ont été réalisées à pH 4,8 afin de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du chrome(III) sur le résidu lignocellulosique (Figure IV-16).



Figure IV-16 : Cinétique d'adsorption du chrome (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹) à pH 4,8

La courbe obtenue révèle une cinétique plutôt lente qui a lieu en deux étapes :

- une première étape rapide durant les trois premières heures qui correspond à un équilibre entre le chrome adsorbé sur le RLC et le chrome en solution, la quantité adsorbée pendant cette première étape est relativement faible (8 % environ)
- une seconde étape, plus lente, qui dure plusieurs jours et qui correspond également à l'adsorption du métal mais probablement aussi à la formation de complexes polynucléaires de chrome, à la diffusion du chrome à l'intérieur du solide et à une coprécipitation de surface.

De nombreux auteurs ont déjà justifié cette cinétique relativement lente par un mécanisme d'adsorption en deux étapes. En effet, des résultats semblables ont déjà été observés lors d'études d'adsorption du chrome(III) sur du bois biodégradé et de la lignine¹²³, sur des acides humiques¹²⁴ ou encore sur de la silice¹²⁵.

La courbe obtenue ne présentant pas de palier, cela ne nous permet pas de déterminer le temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint. Par conséquent, pour limiter les problèmes dus à la formation d'espèces polynucléaires et avoir néanmoins une adsorption relativement importante du métal, les études d'adsorption du chrome sur le RLC ont été effectuées avec un temps d'agitation de 12 h. Des études ultérieures par spectroscopies permettront de vérifier que les espèces polynucléaires sont encore minoritaires après un temps de contact de 12 h.

Isotherme d'adsorption en fonction du pH

L'adsorption d'un cation métallique sur une surface entraîne une baisse de pH due à la libération de protons lors de la complexation sur les sites acides de surface, assimilable à un processus d'échange cationique.

Nous avons étudié l'adsorption du chrome(III) en fonction du pH pour une concentration en ion métallique de 2.10^{-4} mol.L⁻¹ (Figure IV-17). L'adsorption du chrome est fortement dépendante du pH. Elle augmente avec le pH et un maximum d'adsorption est atteint dès pH 6. La courbe présente une « cassure » vers pH 5 qui correspond vraisemblablement à la formation d'espèces polymériques hydroxylées du chrome qui sont présentes dès ces valeurs de pH à cette concentration^{126,127}.



Figure IV-17 : Isotherme d'adsorption du chrome sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹) en fonction du pH : (•) $[Cr^{3+}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; (---) précipitation

Sur la Figure IV-17 est également représentée la courbe de précipitation du chrome(III) en l'absence de RLC. Le décalage de la courbe d'adsorption par rapport à la courbe de précipitation indique qu'il s'agit bien uniquement d'adsorption et non de précipitation d'hydroxyde de chrome(III). Nous ne pouvons toutefois pas exclure la formation d'espèces polynucléaires solubles du chrome(III). Afin de minimiser leur formation, nous avons choisi un pH de 4,8 pour étudier l'adsorption du chrome sur le résidu lignocellulosique en fonction de la concentration en métal introduite.

Isotherme d'adsorption en fonction de la concentration

Afin de déterminer la quantité maximale de chrome(III) susceptible d'être adsorbée sur le RLC, nous avons réalisé l'isotherme d'adsorption à concentration variable à pH 4,8. La courbe d'adsorption (Figure IV-18), est constituée de 3 parties :

- [Cr³⁺] ≤ 200 µmol/g : la quantité de métal adsorbée est proportionnelle à la quantité d'ion métallique libre en solution, ce qui correspond à l'adsorption du chrome(III) sur le RLC,
- 200 μmol/g ≤ [Cr³⁺] ≤ 600 μmol/g : on observe une rupture de pente caractéristique d'un phénomène de précipitation du métal,

- $[Cr^{3+}] \ge 600 \ \mu mol/g$: le taux de métal adsorbé augmente à nouveau proportionnellement à la quantité de chrome introduite, ce qui correspond à une précipitation de surface.



Figure IV-18 : Isotherme d'adsorption sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹), à pH 4,8, en fonction de la concentration en chrome introduite (temps de contact : 12 h)

L'isotherme d'adsorption du chrome(III) sur le RLC ne présente pas de plateau final. Ce phénomène déjà observé par plusieurs auteurs^{123,125}, et notamment par Chakir *et al.*¹²⁸ dans le cas de l'adsorption de chrome(III) sur de la bentonite, s'explique par le fait que l'adsorption est limitée par la précipitation du cation métallique. On peut néanmoins estimer le taux maximal de Cr^{3+} adsorbé sur le résidu lignocellulosique. En effet, au premier point d'inflexion ([Cr^{3+}] = 200 µmol/g), c'est-à-dire avant la co-précipitation du métal, il y a 87 µmol/g de Cr(III) adsorbé soit 4,5 mg/g de solide.

Comparaison de l'adsorption du chrome, du manganèse, du fer et du cuivre

Les études d'adsorption du chrome sur le RLC ont été réalisées dans des conditions expérimentales similaires à celles du manganèse, du fer et du cuivre^{14,16} (concentrations, force ionique et température), permettant ainsi une comparaison entre ces différents métaux.

La Figure IV-19 représente les isothermes d'adsorption des quatre cations métalliques en fonction du pH.



Figure IV-19 : Comparaison des isothermes d'adsorption en fonction du pH de 4 métaux (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹) (Cuivre ; • Fer ; ◊ Manganèse ; □ Chrome)

L'adsorption du chrome(III) et du cuivre(II) a lieu entre pH 4 et 6. Le fer(III) s'adsorbe à pH plus acide (environ 3), ce qui indique qu'il a une plus grande affinité que le cuivre ou le chrome pour le substrat solide. Enfin, le manganèse(II) s'adsorbe à pH beaucoup plus élevé (autour de 8-9). Le pH d'adsorption des cations métalliques donne des informations sur la stabilité des complexes de surface formés. En effet, plus le complexe est stable, plus l'adsorption du métal se fait en milieu acide. Ceci nous permet donc d'établir un ordre de stabilité des complexes formés entre les métaux et la surface du RLC :

$$Fe^{3+} >> Cr^{3+} \approx Cu^{2+} >> Mn^{2+}$$

Kerndorff et Schnitzer¹¹ ont établi le même ordre de stabilité pour des expériences d'adsorption de cations métalliques effectuées sur une gamme de pH variant de 2 à 6 sur des acides humiques.

Les isothermes d'adsorption du fer et du manganèse sur le RLC, en fonction de la concentration introduite, ne présentant pas de palier, la capacité maximale du solide vis-à-vis de ces deux métaux n'a pu être déterminée. Cependant, afin de comparer sa capacité d'adsorption vis-à-vis des différents métaux, nous avons calculé la quantité de métal adsorbée pour une même quantité de métal introduite fixée à 50 µmol par gramme de RLC (soit 2,6 à 3,2 mg de métal/g de RLC) (Tableau IV-3).

métal	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺
Quantité de métal introduite	2,6	2,7	2,8	3,2
(mg/g de RLC)				
Quantité de métal adsorbée	1,6 (61 %)	1,5 (55 %)	1,8 (64 %)	2,8 (87 %)
(mg/g de RLC)				

Tableau IV-3 : Comparaison de la capacité d'adsorption du résidu lignocellulosique (2 g.L⁻¹) vis-à-vis du chrome, du manganèse, du fer et du cuivre pour une même quantité de métal introduite égale à 50 μ mol/g de RLC

La capacité d'adsorption du RLC vis-à-vis des métaux évolue en fonction de leur affinité pour la surface. Le cuivre, qui possède une affinité relativement grande pour le RLC, s'adsorbe en quantité plus importante que le fer et le chrome, tandis que les ions manganèse qui ont moins d'affinité pour les sites de surface de la lignine, s'adsorbent en plus faible quantité. Ceci peut sembler être en contradiction avec l'ordre d'affinité donné précédemment mais l'inversion « cuivre-fer » s'expliquer par les valeurs de pH auxquelles les isothermes en fonction de la concentration ont été réalisées : pH 3,0 pour Fe³⁺ et 5,7 pour Cu²⁺. A ces pH, 25 % du fer(III) et 50 % du cuivre(II) sont adsorbés.

Dans le cas du cuivre, une saturation des sites de surface a été obtenue pour une quantité en cuivre adsorbée égale à 65 μ mol/g (4,12 mg/g). Cette valeur est plus élevée que celle obtenue par Kokorevics *et al.*¹²³ sur une lignine hydrolysée de bois (1,8 à 3,2 mg/g). Elle est également plus importante que celle obtenue par Kerndorff et Schnitzer¹¹ lors de l'étude de l'adsorption du cuivre par des acides humiques (1,2 mg/g). La capacité maximale du chrome a également pu être déterminée avant précipitation du métal (4,5 mg/g). A titre de comparaison, Kokorevics *et al.* ont trouvé une capacité de rétention de 1,5 à 3,2 mg/g. Ces résultats différents des nôtres montrent que la matière organique de différentes origines (acides humiques, lignines) présente des capacités d'adsorption variables vis-à-vis des cations métalliques. Ils indiquent également que les cations métalliques ont une affinité relativement importante pour le RLC. La lignine en milieu naturel adsorbe donc les cations présents au niveau des sols de façon significative.

IV.3.1.2. Caractérisation des complexes de surface

Etant donné la difficulté à identifier clairement les réactions d'adsorption mises en jeu lorsque le métal est en contact avec un milieu poreux tel que la lignine, des études spectroscopiques peuvent apporter des informations sur la nature des liaisons formées. C'est pourquoi les complexes de surface formés entre les cations métalliques et le RLC ont été caractérisés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et Spectroscopie d'Absorption de rayons X (SAX).

a. Spectroscopie RPE

La Figure IV-20 représente le spectre RPE du système Cr-RLC à la température de l'azote liquide (77 K).



Figure IV-20 : Spectre RPE du système Cr-RLC à 77 K

Les valeurs du tenseur g = 4,2 (\approx 1500 G) et environ 2 (\approx 3300 G, pic large), sont caractéristiques d'un ion Cr³⁺ de spin électronique S = 3/2 avec un ZFS modérément important et une faible rhombicité (D > hv et E/D \approx 0)¹²⁹. Ces paramètres sont caractéristiques d'un ion Cr³⁺ dans une géométrie octaédrique^{130,131}. De plus, un signal supplémentaire est observé à g = 2,0025 (\approx 3300 G, pic très fin). Ce signal correspond à un radical organique de type semiquinonique présent naturellement dans le substrat¹³².

Pour ce qui concerne le cuivre¹⁴, les résultats obtenus par simulation du spectre Cu-RLC ont montré qu'il s'agit d'un complexe de surface de sphère interne avec une géométrie carrée légèrement distordue ($g_{//}/A_{//} = 127$ cm). Dans le cas du fer¹⁶, les complexes de surface sont également des complexes de sphère interne mais de géométrie octaédrique avec une symétrie rhombique (g à 4,3 et 9,7). Enfin le spectre du système Mn-RLC présente les six raies caractéristiques du Mn(II) dans une géométrie octaédrique. De plus, le spectre est semblable à celui de l'ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Le manganèse n'est pas lié directement aux sites de surface mais il s'agit d'un complexe de sphère externe. Le métal se lie à la surface avec sa sphère d'hydratation via des liaisons de type électrostatique.

b. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La Figure IV-21 représente les spectres XANES du système Cr-RLC et des composés choisis comme références (oxalate de chrome $Cr(C_2O_4)_3^{3^-}, 3K^+$; nitrate de chrome $Cr(H_2O)_6^{3^+}, 3NO_3^-$ et chromate de potassium K₂Cr^{VI}O₄), ainsi que leurs dérivées premières. L'oxalate de chrome a été choisi pour représenter les fonctions carboxyliques (présentes dans le RLC) et le nitrate de chrome pour représenter les molécules d'eau.



Figure IV-21 : (a) Spectres XANES du système Cr-RLC et des composés choisis comme références, (b) dérivées premières

L'oxalate de chrome et le nitrate de chrome sont des composés de géométrie octaédrique légèrement distordue. Le spectre XANES du complexe Cr-RLC présente de fortes similitudes avec ceux de l'oxalate et du nitrate de chrome (Figure IV-21a). Par conséquent, le chrome dans le complexe Cr-RLC est également dans un environnement octaédrique légèrement distordu.

Dans le spectre XANES du Cr(VI), le préseuil correspondant aux transitions $1s \rightarrow 3d$ à 5993 eV est relativement important. Cette transition est interdite pour les composés octaédriques Cr^{III}O₆ qui ont un centre de symétrie, mais est permise pour les composés Cr^{VI}O₄ qui n'ont pas de centre de symétrie. Ceci est dû au recouvrement des orbitales 3d du chrome et 2p de l'oxygène¹³³. L'orbitale d inoccupée (3d⁰) du Cr^{VI} augmente la probabilité d'une transition $1s \rightarrow 3d$, ce qui accroît alors l'intensité du préseuil. Dans le spectre du système Cr-RLC, le préseuil observé à 5990 eV (transition $1s \rightarrow 3d$) est d'intensité beaucoup plus faible que dans le spectre du composé référence de Cr(VI). Le chrome présent dans le complexe CrRLC est uniquement à l'état d'oxydation +III, il n'y a pas eu de phénomènes d'oxydoréduction en Cr(VI).

Les dérivées premières des spectres XANES des composés Cr-RLC et oxalate de chrome sont similaires (Figure IV-21b) ce qui semble indiquer que l'ion Cr^{3+} est probablement lié à la surface du RLC par les groupements carboxyliques, comme cela a déjà été montré par Fukishima *et al.*¹²⁴ sur les acides humiques. Cependant, nous n'avons pas de composé référence représentant les fonctions phénoliques présentes dans le RLC. Nous ne pouvons donc pas exclure que l'ion Cr^{3+} soit également lié par les groupements phénoliques. De plus, la dérivée du spectre XANES Cr-RLC est la somme pondérée 50/50 des dérivées de l'oxalate de chrome et du nitrate de chrome, ce qui semble indiquer que la sphère de coordination du chrome est complétée par des molécules d'eau.

La partie EXAFS du spectre d'absorption nous permet d'obtenir des informations structurales. La Figure IV-22 représente le spectre EXAFS du solide Cr-RLC préparé à pH 4,8, ainsi que la fonction de distribution radiale correspondante obtenue par transformée de Fourier.



Figure IV-22 : Spectre expérimental d'oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil K du chrome (a) et fonction de distribution radiale correspondante obtenue par transformée de Fourier (b) du système Cr-RLC

La transformée de Fourier, calculée entre 2 et 13 Å⁻¹, donne un pic principal à 1,50 Å (Figure IV-22b) qui correspond à la couche des premiers voisins autour du chrome (atomes d'oxygène). L'absence de pic significatif au-delà de 2 Å nous permet d'exclure la formation d'espèces polynucléaires de chrome, ce qui est en accord avec les isothermes d'adsorption.

Les résultats quantitatifs sur le nombre et la distance des atomes voisins du chrome sont obtenus par affinement de la première couche, filtrée entre 1,20 et 2,09 Å (Figure IV-23a). Pour cela nous avons utilisé les fonctions de phase et d'amplitude d'un composé modèle (l'oxalate de chrome) dans lequel l'ion Cr(III) est coordiné à 6 atomes d'oxygène.



Figure IV-23 : (a) Affinement de la première couche de la fonction EXAFS du système Cr-RLC, (b) Fonction de distribution radiale correspondante

L'affinement permet de donner les résultats suivants : six atomes d'oxygène voisins du chrome à une distance moyenne de 1,90 Å, avec $\Delta E = 0,03$ eV et $\sigma = 0,012$ Å⁻¹. La distance de 1,96 Å dans le complexe $Cr(H_2O)_6^{3+134}$ confirme la coordination du chrome par les groupements carboxyliques et phénoliques à la surface du solide. Le complexe de chrome est alors un complexe de sphère interne, ce qui est en accord avec les études RPE et XANES. Ces résultats concordent également avec des études spectroscopiques précédentes, dans lesquelles des distances et environnements semblables ont été reportés^{15,51,135,136}.

Nous avons également étudié le spectre EXAFS du système Cr-RLC préparé à pH 5,8. Ce spectre est totalement différent de celui obtenu à pH 4,8 et, de plus, sur la fonction de distribution radiale (Figure IV-24), nous observons un deuxième pic à 3 Å environ qui correspond à des liaisons Cr-Cr. Il s'agit probablement d'oligomères de chrome précipités à la surface du RLC. Ces résultats confirment que nous sommes bien en présence d'adsorption et non de précipitation de surface au pH auquel nous avons effectué nos études.



Figure IV-24 : Fonctions de distribution radiale obtenues par transformée de Fourier inverse du système Cr-RLC à pH 4,8 et 5,8

Les résultats obtenus à partir des spectres EXAFS des systèmes Cu-RLC, Fe-RLC, Mn-RLC¹³⁷ et Cr-RLC⁸¹ sont regroupés dans le Tableau IV-4.

	Absorbeur-Rétrodiffuseur	Ν	R (Å)	σ (Å ⁻¹)	ΔE (eV)
Cu-RLC	Cu-O	3,97	1,93	0,002	1,12
	Cu-O	1,84	2,41	0,012	10,21
Fe-RLC	Fe-O	5,73	1,99	0,005	-3,77
Mn-RLC	Mn-O	6,32	2,17	0,006	-0,78
Cr-RLC	Cr-O	6,13	1,90	0,012	0,03

Tableau IV-4 : Résultats EXAFS au seuil K du métal (cuivre(II), fer(III), manganèse(II) ou chrome(III)) pour les systèmes métaux-RLC

Les résultats EXAFS indiquent que chaque métal est entouré de 6 atomes d'oxygène et ils corroborent les géométries octaédriques déterminées par spectroscopie RPE. Dans le cas du cuivre, nous distinguons 4 atomes d'oxygène dans le plan équatorial et 2 atomes d'oxygène en position axiale suivant l'axe Oz à une distance plus élevée. Cette déformation axiale du cuivre est due à l'effet Jahn-Teller. Ces résultats, combinés à ceux obtenus par XANES, ont permis de montrer que le cuivre, le fer et le chrome forment des complexes de sphère interne, tandis que le manganèse forme des complexes de sphère externe, ce qui explique sa plus faible stabilité observée lors de l'étude d'adsorption.

IV.3.2. L'échantillon de sol traité

IV.3.2.1. Isothermes d'adsorption

Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des quatre métaux sur l'échantillon de sol traité sont représentées Figure IV-25.

Le cuivre a une cinétique d'adsorption rapide puisque 10 min suffisent à obtenir l'adsorption maximale du cation : la réaction est donc quasi-instantanée. Par contre, le fer et le manganèse ont une cinétique plus lente, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 h. Enfin, dans le cas du chrome, 24 h sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Il faut noter que le taux d'adsorption correspondant au temps de contact de 48 h est plus faible dans le cas du manganèse. Ce phénomène, accompagné d'une diminution du pH, est probablement dû à la formation d'hydroxyde de manganèse. Ceci semble indiquer que les complexes de surface formés avec le manganèse ne sont pas très stables. Il s'agit probablement de complexes de sphère externe, ce qui sera vérifié par la suite grâce à la spectroscopie d'absorption de rayons X.

Lors des expériences d'adsorption en fonction du pH et en fonction de la concentration en cation métallique introduite, et pour des raisons pratiques, les temps de contact ont donc été fixés à une nuit pour le cuivre, le fer et le manganèse et à 24 h pour le chrome.



Figure IV-25 : Cinétiques d'adsorption des 4 métaux ($[M^{n+}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) (\diamond Cuivre (pH 6,2) ; \diamond Fer (pH 3,2) ; \diamond Manganèse (pH 7,7) ; \Box Chrome (pH 5,0))

Isothermes d'adsorption en fonction du pH

La Figure IV-26 représente les isothermes d'adsorption en fonction du pH du chrome, du manganèse, du fer et du cuivre¹³⁸ sur l'échantillon de sol traité.



Figure IV-26 : Isothermes d'adsorption, en fonction du pH, des 4 métaux ($[M^{n+}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) (\blacklozenge Cuivre ; \bullet Fer ; \diamondsuit Manganèse ; \Box Chrome) et les courbes de précipitation correspondantes (- Cuivre ; - Fer ; - Manganèse ; - Chrome)

L'adsorption des métaux augmente de façon classique avec le pH. Le front de sorption est différent pour chaque métal. En effet, l'adsorption commence dès pH 2 dans le cas du Fe^{3+} , 2,5 dans le cas du Cr^{3+} , 4,0 dans le cas du Cu^{2+} et 6,0 dans le cas du Mn^{2+} . Ceci nous permet d'établir la série suivante pour l'affinité de ces métaux vis-à-vis de la surface :

 $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$

Sur la Figure IV-26 sont également représentées les courbes de précipitation de chaque métal en l'absence de solide. Le décalage des courbes d'adsorption par rapport aux courbes de précipitation indique qu'il s'agit bien dans chaque cas uniquement d'adsorption et non de la précipitation de l'hydroxyde du métal. Nous avons donc choisi un pH de 3,2 pour étudier l'adsorption du fer sur l'échantillon de sol en fonction de la concentration en métal introduite, un pH de 5,0 pour le chrome, de 6,2 pour le cuivre et de 7,7 pour le manganèse.

Isothermes d'adsorption en fonction de la concentration

La Figure IV-27 représente les isothermes d'adsorption en fonction de la concentration introduite en métal.



Figure IV-27 : Isothermes d'adsorption, en fonction de la concentration introduite des 4 métaux, sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) (♦ Cuivre (pH 6,2) ; ● Fer (pH 3,2) ; ◊ Manganèse (pH 7,7) ; □ Chrome (pH 5,0))

Ces courbes nous permettent d'obtenir des informations concernant la capacité de rétention de l'échantillon de sol traité vis-à-vis de ces différents cations métalliques. Ainsi, pour une quantité introduite en cation métallique de 50 μ mol/g de solide (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹), on adsorbe 28,0 μ mol/g (1,5 mg/g) de manganèse, 28,2 μ mol/g (1,8 mg/g) de cuivre, 48,7 μ mol/g (2,5 mg/g) de chrome et 50,6 μ mol/g (2,8 mg/g) de fer. La capacité de rétention de l'échantillon de sol traité évolue, en accord avec l'ordre d'affinité décrit précédemment, dans l'ordre croissant :

$$Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$$

Les isothermes d'adsorption en fonction de la concentration introduite en métal sont composées de 3 zones (Figure IV-27) :

- (1) la première, aux plus faibles concentrations, pour laquelle la totalité du métal introduit est adsorbé.
- (2) la deuxième, qui présente un plateau ou pseudo-plateau (plus ou moins étendu selon le cation), correspond à la saturation de la surface ou à un phénomène de précipitation.

(3) la dernière zone, aux concentrations les plus élevées, pour laquelle la quantité adsorbée croît à nouveau en fonction de la quantité introduite, est due à la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes.

Modélisation par les isothermes de Langmuir

Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour affiner les isothermes d'adsorption du chrome, du manganèse, du fer et du cuivre. Les isothermes de Langmuir donnant, dans tous les cas, de meilleurs résultats, seules ces isothermes seront présentées. A titre d'exemple, la Figure IV-28 représente l'isotherme de Langmuir d'adsorption du cuivre sur l'échantillon de sol traité¹³⁸.



Figure IV-28 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) à pH 6,2

Ces isothermes de Langmuir nous ont permis d'obtenir les capacités maximales d'adsorption de l'échantillon de sol traité (C_S^{max}) (Tableau IV-5). Les valeurs indiquent que l'échantillon de sol traité présente une affinité relativement grande pour ces cations. Elles sont en accord avec les valeurs expérimentales prises au niveau des plateaux des courbes d'adsorption (Figure IV-27, p. 107) (115 µmol/g pour le chrome, 70 µmol/g pour le manganèse, 100 µmol/g pour le fer et 95 µmol/g pour le cuivre). A titre de comparaison Echeverria *et al.*¹³⁹ ont obtenu des capacités maximales d'adsorption de 29, 309 et 325 µmol/g pour le cuivre adsorbé sur trois échantillons de sol différents.
	pН	C _s ^{max}	C _s ^{max} (mg.g ⁻	b (L.µmol ⁻¹)	\mathbf{R}^2
		(µmol.g ⁻¹)	1)		
Chrome	5,0	151,0	7,8	8,4.10-3	0,967
Manganèse	7,7	77,5	4,3	8,8.10 ⁻³	0,993
Fer	3,2	104,2	5,8	1,5.10 ⁻²	0,840
Cuivre	6,2	106,4	6,7	7,1.10 ⁻³	0,997

Tableau IV-5 : Paramètres de Langmuir relatifs à l'adsorption du chrome(III), du manganèse(II), du fer(III) et du cuivre(II) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

Les valeurs de *b* donnent des informations sur l'intensité de l'adsorption. En effet, plus la valeur de *b* est élevée, plus l'énergie d'adsorption du métal à la surface du solide est importante. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs déterminées par différents auteurs^{139,140}.

Les coefficients de régression sont particulièrement bons pour de tels systèmes, étant donné les phénomènes complexes qui se produisent à la surface de l'échantillon de sol traité. En effet, dans la modélisation de Langmuir, on suppose que les sites de surface sont homogènes et que le modèle n'est valable que pour une adsorption monocouche à la surface du solide. De plus, les sites de surface sont supposés être indépendants et chaque site ne réagit qu'avec une seule molécule. Enfin ce modèle implique qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. La plupart de ces hypothèses ne sont pas valables dans notre cas et la modélisation par l'isotherme de Langmuir reste empirique. Cependant, aucun modèle actuel n'est parfaitement adapté à de tels systèmes. Le coefficient de régression est moins bon dans le cas du fer, ce qui est probablement dû à la co-précipitation du métal. Le modèle de type Langmuir n'est alors plus valable.

IV.3.2.2. Caractérisation des complexes de surface

Après l'étude macroscopique des propriétés de rétention de l'échantillon de sol traité vis-à-vis des cations métalliques, nous avons caractérisé à l'échelle moléculaire, par RPE et SAX, les complexes de surface formés.

a. Spectroscopie RPE

Les complexes de cuivre(II) :

La Figure IV-29 représente le spectre anisotrope du système cuivre-échantillon de sol traité à la température de 77 K, sur lequel on distingue les quatre raies hyperfines caractéristiques de l'ion cuivre(II). Ce spectre est obtenu après soustraction du spectre de l'échantillon de sol traité, ce qui explique sa faible résolution.



Figure IV-29 : Spectre RPE du système cuivre-échantillon de sol traité (77 K) obtenu après soustraction du spectre initial de l'échantillon de sol traité

Ce spectre montre que la symétrie de l'ion Cu(II) est axiale $(g_{//} > g_{\perp} > 2,0)$. La simulation du spectre a permis d'obtenir les paramètres de spins Hamiltonien suivants : $g_{//} = 2,345$, $g_{\perp} = 2,093$, $A_{//} = 159.10^{-4}$ cm⁻¹ et $A_{\perp} = 21.10^{-4}$ cm⁻¹. D'après le diagramme de Peisach-Blumberg¹⁴¹, les valeurs de $g_{//}$ et $A_{//}$ indiquent que Cu(II) forme des complexes de sphère interne avec six atomes d'oxygène. Les paramètres sont en accord avec une élongation tétragonale de l'octaèdre due à l'effet Jahn-Teller¹⁴², ce qui est confirmé par la valeur du rapport $g_{//}/A_{//}$ (147 cm)^{143,144}.

De plus, dans le cas du cuivre, il est possible d'établir une corrélation entre le paramètre $g_{//}$ et la constante de stabilité globale des complexes de surface formés avec différents types de complexants¹⁴⁵ (Figure IV-30). La complexation de surface de l'ion Cu(II) se traduit par une diminution de la valeur de $g_{//}$ par rapport à celle de l'ion aqueux libre pour lequel g = 2,44. Cette diminution de $g_{//}$ peut être associée à un gain de stabilité des complexes de surface formés. Ceci se traduit par l'équation :

$$\log \beta = 84 \times (2,44 - g_{//})$$

où 84 (± 8) représente la pente de la droite et 2,44 la valeur de l'ion en solution aqueuse gelée choisie comme point de référence (log $\beta = 0$).



Figure IV-30 : Classification des complexes de Cu(II) en fonction de leurs constantes de stabilité globales déterminées grâce à l'équation $\log \beta = 84 \times (2,44-g_{//})$ (données issues de la littérature¹⁴⁵, *Merdy *et al.*¹⁴)

Ainsi, nous pouvons obtenir une estimation de l'amplitude de l'interaction du cation Cu^{2+} avec l'échantillon de sol. La valeur de $g_{l/}$ dans le cas du système Cu-échantillon de sol traité est égale à 2,345, ce qui correspond à une valeur estimée de la constante de formation du complexe log β de 8,0 ± 0,8¹³⁸. Cette valeur est plus faible que celle déterminée par Benedetti *et al.*¹⁰ avec les substances humiques, mais plus élevée que celles déterminées dans le cas de l'adsorption du cuivre sur la kaolinite⁵² ou sur des complexes argilo-humiques¹⁴⁶. Ce résultat semble indiquer que le cuivre s'adsorbe vraisemblablement sur la matière organique qui recouvre la surface inorganique de l'échantillon de sol.

Les complexes de fer(III) :

La Figure IV-31 représente le spectre RPE du système fer-échantillon de sol traité enregistré à la température de 4 K. Ce spectre est obtenu après soustraction du spectre de l'échantillon de sol traité.



Figure IV-31 : Spectre RPE du système fer-échantillon de sol traité (4 K) obtenu après soustraction du spectre initial de l'échantillon de sol traité

Ce spectre présente un pic intense à g = 4,157 et un faible signal à g = 9,586. Ces deux pics sont caractéristiques d'un ion Fe³⁺ haut spin dans une géométrie octaédrique. De plus, le rapport E/D a été trouvé égal à 1/3, en accord avec une symétrie rhombique. Les complexes de surface du fer sont des complexes de sphère interne et de chromophore FeO₆.

Un large pic est également observé pour g égal à environ 2. Il correspond à de l'hydroxyde de fer¹⁴⁷ formé par précipitation du métal à la surface de l'échantillon de sol traité. Enfin, on observe un pic étroit à g = 1,998 qui est attribué à un radical organique de type semiquinonique¹³. Cette contribution a déjà observée dans le spectre de l'échantillon de sol traité. Toutefois, sa présence après soustraction du spectre de l'échantillon de sol traité indique donc une augmentation de la quantité de ce radical dans le système fer-échantillon de sol traité. Cette augmentation provient vraisemblablement de phénomènes d'oxydo-réduction au niveau de la surface de l'échantillon de sol traité, notamment l'oxydo-réduction des fonctions phénoliques présentes dans la matière organique¹⁶.

Les complexes de manganèse(II) :

Le spectre du système manganèse-échantillon de sol traité (Figure IV-32) à 298 K, également obtenu après soustraction du spectre initial de l'échantillon de sol traité, présente le système des six raies caractéristiques de l'ion Mn(II) (g = 1,979). Ce spectre est en accord avec un chromophore de type MnO₆ où le manganèse est dans une géométrie octaédrique. La constante de couplage A est de 82 G. Une analyse plus précise du spectre a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs signaux superposés. Ceci indique l'existence de plusieurs sites de complexation du manganèse à la surface de l'échantillon de sol traité.



Figure IV-32 : Spectre RPE du système manganèse-échantillon de sol traité (298 K) obtenu après soustraction du spectre initial de l'échantillon de sol traité

Le spectre RPE du système Mn-échantillon de sol traité est similaire à celui de l'ion Mn^{2+} hydraté $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ce qui implique que le métal n'est pas lié aux sites de surface par l'intermédiaire d'un complexe de sphère interne mais qu'il est plutôt lié de façon électrostatique avec sa sphère d'hydratation (complexe de sphère externe).

Les complexes de chrome(III) :

Les contributions du chrome n'ont pas pu être extraites dans le spectre du système Crsol à cause d'une mauvaise résolution du spectre.

b. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Seuls les spectres XANES et EXAFS du système Cu-échantillon de sol traité ont pu être enregistrés. En effet, dans le cas du chrome et du manganèse, la valeur de l'énergie d'absorption est plus faible (5989 eV pour le chrome et 6539 eV pour le manganèse). L'intensité maximale d'absorption doit être « détunée » (diminuée) de 30 % pour le chrome et de 15 % pour le manganèse afin de supprimer les harmoniques de second ordre. De ce fait, le rapport signal/bruit devient trop faible et les spectres ne peuvent être extraits. Quant à l'échantillon de fer, l'échantillon de sol traité contient déjà du fer avant adsorption du cation, la contribution du fer adsorbé ne peut pas être isolée.

Le spectre XANES au seuil K du système Cu(II)-échantillon de sol traité et sa dérivée première sont reportés Figure IV-33.



Figure IV-33 : Spectre XANES du système cuivre-échantillon de sol traité (a) et sa dérivée première (b)

Le spectre XANES du système Cu-échantillon de sol traité (Figure IV-33a) est caractéristique d'un complexe de Cu(II) avec une très faible transition $1s \rightarrow 3d$ correspondant au préseuil. On peut remarquer que la partie de basse énergie du seuil présente un léger épaulement dû aux transitions $1s \rightarrow 4p$, caractéristique d'un ion Cu(II) dans un environnement octaédrique avec distorsion tétragonale¹⁴⁸. Il est alors intéressant d'étudier la dérivée première (Figure IV-33b) afin d'obtenir des informations plus précises. En effet, on obtient un dédoublement du seuil d'absorption en pics α et β dont la différence d'énergie est de 4,5 eV. Cet écart entre les pics α et β donne une estimation de la (dé)stabilisation de l'orbitale métallique 4 p_z (z étant l'axe d'élongation). Cette valeur est similaire à celle déterminée pour des composés de cuivre dans un environnement octaédrique avec une légère distorsion tétragonale¹⁴⁹, en accord avec la spectroscopie RPE. La distance axiale autour du cuivre peut ainsi être estimée par comparaison avec des composés références¹³⁷. La distance axiale moyenne autour de l'atome de cuivre est égale à 2,63 Å pour Cu(OH)₂ ($\Delta E_{\alpha\beta} = 7 \text{ eV}$), à 2,42 Å pour Cu(CH₃CO₂)₂ ($\Delta E_{\alpha\beta} = 6 \text{ eV}$) et à 2,29 Å pour CuSO₄, 5 H₂O ($\Delta E_{\alpha\beta} = 5 \text{ eV}$). La distance axiale Cu-O dans le complexe Cu-sol peut ainsi être estimée approximativement à 2.1 Å¹³⁸. Cette valeur est relativement faible, ce qui implique un effet Jahn-Teller relativement faible. Cette valeur est également plus faible que les valeurs reportées par Alcacio et al.¹⁴⁹ et Xia et al.¹⁵⁰, ce qui peut s'expliquer par des contraintes stériques entre les particules de sol. L'intensité du pic α est influencée par le degré de distorsion axiale¹⁵¹ mais aussi par la covalence des ligands équatoriaux liés à l'ion Cu(II)¹⁵². La plus faible intensité du pic α par rapport au pic β suggère que les contraintes stériques sont dues à la structure tridimensionnelle des particules de sol. De tels types de liaisons sont rendues possibles grâce à la densité de sites relativement importante (3,2 sites.nm⁻²).

Après avoir exploité la partie XANES du spectre d'absorption de rayons X, nous avons étudié la partie EXAFS afin d'obtenir des informations sur la structure des complexes formés. Le spectre EXAFS du système Cu-échantillon de sol traité, ainsi que la fonction de distribution radiale, obtenue par transformée de Fourier sont représentés Figure IV-34.



Figure IV-34 : Spectre expérimental d'oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil K du cuivre (a) et fonction de distribution radiale correspondante (b) du système Cu-échantillon de sol traité

La fonction de distribution radiale calculée par transformée de Fourier (Figure IV-34b) présente un pic prédominant entre 1,16 et 2,02 Å qui correspond à la première couche des atomes d'oxygène. L'absence de pics significatifs à plus longue distance montre qu'il n'y a pas de liaisons métal-métal, de co-précipitation ou de polymérisation. De plus, ceci indique que l'adsorption a vraisemblablement lieu essentiellement sur la matière organique de l'échantillon de sol traité puisque nous n'observons pas non plus de voisins silicium, fer ou aluminium. L'affinement de la première couche des atomes d'oxygène sur la gamme 1,16-2,02 Å (Figure IV-35) indique que les ions Cu(II) sont entourés de 4 atomes d'oxygène équatoriaux à 1,96 Å ($\sigma = 0,027$ Å⁻¹) et de 2 atomes d'oxygène axiaux à 2,06 Å ($\sigma = 0,074$ Å⁻¹)¹³⁸.



Figure IV-35 : Affinement de la première couche Cu-O de la fonction EXAFS du système Cuéchantillon de sol traité dans la gamme 1,16-2,02 Å. Les fonctions de phase et d'amplitude utilisées proviennent du composé référence Cu(OH)₂

Ces données concordent avec celles obtenues par XANES, à savoir une coordination octaédrique avec une légère distorsion tétragonale autour de l'ion Cu(II) due à l'effet Jahn-Teller. Cependant, la valeur moyenne de la distance Cu-O_{ax} est plus faible que celle obtenue généralement^{149,153} (2,19 et 2,41 Å respectivement). Cette différence est probablement due à la différence des rapports signal/bruit des spectres EXAFS. En effet ces rapports influencent la précision de la détermination des nombres d'atomes voisins et des distances correspondantes¹⁵⁴. Le faible rapport signal/bruit dans notre étude induit donc une imprécision sur la valeur de Cu-O_{ax}. Ce faible rapport est dû à la faible concentration de cuivre adsorbé sur l'échantillon de sol (50 µmol/g) à pH 6,2 (avant précipitation).

L'adsorption du cuivre(II) sur les particules de sol, en accord avec les mécanismes décrits précédemment sur des complexes argilo-humiques¹⁴⁹, a lieu par déplacement de molécules d'eau de la sphère d'hydratation de l'ion Cu^{2+} par des fonctions hydroxylées de l'échantillon de sol traité (silice, goethite et argiles minérales recouvertes de matière organique). Les atomes d'oxygène de la surface se lient en position équatoriale. En effet, la distance Cu-O_{ax} relativement courte suggère que ce sont des ligands à faible champ (espèces de surface de l'échantillon de sol traité) qui remplacent les molécules d'eau équatoriales sur Cu(II)¹³⁸.

IV.3.3. Conclusions

La rétention des cations métalliques (chrome(III), manganèse(II), fer(III) et cuivre(II)) a été étudiée sur les deux solides (RLC et échantillon de sol traité) et les complexes de surface formés ont été analysés par spectroscopies RPE et SAX.

La fixation des métaux étant souvent décrite comme un processus dépendant du temps, la cinétique d'adsorption des cations métalliques a été déterminée sur les deux solides^{14,16,81} (Tableau IV-6).

	RLC	Echantillon de sol traité
Chrome	12 h	24 h
Fer	30 min	10 h
Manganèse	10 min	10 h
Cuivre	10 min	10 min

Tableau IV-6 : Cinétique d'adsorption du chrome, du fer du manganèse et du cuivre sur le RLC et l'échantillon de sol

Les équilibres d'adsorption sont généralement plus rapides sur le RLC que sur le sol. D'ailleurs, plusieurs auteurs^{123,125,155} distinguent deux phases pour l'adsorption des cations métalliques : une phase rapide (de quelques minutes) puis une phase plus lente attribuée à une diffusion des cations dans les solides suivie d'une fixation à l'intérieur des solides. Les métaux forment alors de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation interne.

L'adsorption des cations métalliques sur les deux solides étudiés est fortement dépendante du pH. Le pH d'adsorption des cations métalliques est une bonne indication de la stabilité des complexes formés. En effet, il existe une compétition entre les cations et les protons de la solution pour l'occupation des sites de surface. Ainsi, pour une même surface, plus le complexe est stable, plus le pH d'adsorption du métal est acide. Les pH d'adsorption (Tableau IV-7) nous permettent donc d'établir l'ordre d'affinité des cations étudiés pour les surfaces solides, cet ordre étant le même pour les deux solides :

$$Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$$

Métal	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺
RLC	2,5	4,0	4,3	7,2
Sol	2,1	2,7	4,3	6,2

Il est intéressant de remarquer que les cations trivalents ont une plus grande affinité pour la surface et que dans le cas des cations divalents la série d'Irving-Williams est respectée.

Tableau IV-7 : pH d'adsorption du chrome, du fer, du manganèse et du cuivre sur le RLC et l'échantillon de sol

Les métaux possèdent globalement une meilleure affinité pour le sol que pour le RLC, mis à part le cuivre qui semble s'adsorber de la même façon. Les groupements acides des différents solides (groupements phénoliques et carboxyliques pour le RLC, silanols et aluminols pour l'échantillon de sol) sont responsables de la rétention des métaux. Cependant, il est important de rappeler que l'adsorption des métaux est non seulement liée à la nature et à la quantité des groupements fonctionnels, mais également à la structure des solides.

Les isothermes d'adsorption en fonction de la concentration introduite en cations métalliques sur les deux solides sont représentées Figure IV-36.



Figure IV-36 : Isothermes d'adsorption, en fonction de la concentration introduite, des 4 métaux sur le RLC (•) et l'échantillon de sol (◊)

Pour le chrome(III), le manganèse(II) et le cuivre(II), dans la gamme 0-400 μ mol/g introduites, on constate que l'adsorption du cuivre est équivalente sur les deux solides, tandis qu'avec le chrome et le manganèse, la formation d'un plateau sur l'échantillon de sol semble indiquer que ces cations ne précipitent pas. S'il n'y a pas de précipitation de ces cations métalliques en présence de l'échantillon de sol, la quantité de cation en solution est alors moins importante et la quantité fixée sur le solide est plus élevée. Dans le cas du fer, la gamme de concentration étudiée est plus étroite (0-50 μ mol/g) à cause du phénomène de précipitation qui intervient à pH beaucoup plus faible. La position respective des deux courbes indique néanmoins une adsorption plus élevée dans le cas de l'échantillon de sol.

Aux concentrations habituellement rencontrées dans les sols (< 50 μ mol/g), on peut constater (Figure IV-36) que les propriétés d'adsorption du RLC et de l'échantillon de sol sont voisines, ce qui semble indiquer que la complexation des cations métalliques sur le sol s'effectue alors essentiellement sur les sites de complexation de la matière organique.

La caractérisation spectroscopique par RPE et SAX des divers complexes de surface a donné des résultats similaires pour le RLC et l'échantillon de sol traité. Le cuivre, le fer et le chrome forment des complexes de sphère interne tandis que le manganèse forme des complexes de sphère externe. Les complexes de cuivre sont de géométrie octaédrique légèrement distordue. Les complexes de fer, manganèse et chrome sont de géométrie octaédrique avec une symétrie rhombique dans le cas du fer et une faible rhombicité dans le cas du chrome.

L'étude de l'adsorption des cations métalliques nous a permis de préciser l'influence des différentes conditions physico-chimiques régissant cette adsorption (temps de contact, pH et concentration introduite) et d'identifier les complexes de surface formés par RPE et SAX. Cependant, le phénomène de rétention des cations métalliques est beaucoup plus complexe dans un environnement naturel. En effet, les métaux, dans les sols, interviennent à la fois dans des réactions chimiques (adsorption, désorption, précipitation, oxydo-réduction) mais aussi des réactions biologiques. De plus, les métaux existent sous forme d'ions libres mais également sous forme de divers complexes avec des ligands organiques (pesticides) ou inorganiques. Enfin, les associations des métaux aux différents constituants du sol peuvent être très diverses :

- Inclusion dans les réseaux cristallins des minéraux,
- Adsorption sur les phases hydroxylées du fer et de l'aluminium,
- Complexation ou inclusion dans les macro-molécules organiques,
- Echange ionique avec les surfaces,
- Présence sous forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution du sol.

La présence de ligands organiques (pesticides), en modifiant la nature de la sphère de coordination des cations métalliques, peut en modifier la réactivité. C'est pourquoi, dans le dernier chapitre, nous abordons les études d'adsorption simultanée des cations (chrome, manganèse, fer et cuivre) et des pesticides (isoproturon, diméthomorphe et amitrole) sur les deux solides (RLC et échantillon de sol).

V. Les systèmes ternaires : pesticide - métal - solide

La première partie du chapitre IV était consacrée au comportement en solution des pesticides (isoproturon, diméthomorphe et amitrole) en présence de cations métalliques (chrome(III), manganèse(II), fer(III) et cuivre(II)). Dans la suite du chapitre IV, nous avons présenté l'étude de la sorption des pesticides et des cations métalliques sur deux solides : le résidu lignocellulosique et l'échantillon de sol traité. Dans ce dernier chapitre, nous allons compléter les résultats précédemment obtenus par l'étude de l'influence de la présence des cations métalliques sur la sorption des pesticides, et vice-versa, d'un point de vue macroscopique et moléculaire. Il est à noter que cette étude de systèmes ternaires pesticide – métal – solide est relativement originale. L'approche macroscopique est la plus étudiée mais très peu de travaux sont consacrés aux études moléculaires^{56,57} alors que ces études peuvent permettre de mieux comprendre les phénomènes de rétention des polluants.

V.1. Pesticide - métal - résidu lignocellulosique

V.1.1. L'isoproturon et le diméthomorphe

L'isoproturon et le diméthomorphe ne forment pas de complexes en solution avec le chrome, le manganèse, le fer et le cuivre. Cependant, la sorption des pesticides peut être modifiée par la présence de cations métalliques, et inversement. En effet, il est possible que les pesticides et les cations métalliques s'adsorbent sur les mêmes sites et soient donc en compétition. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence des métaux sur la sorption des pesticides, et l'influence des pesticides sur l'adsorption des métaux dans les mêmes conditions de sorption que celles choisies pour les systèmes binaires.

A titre d'exemple, la Figure V-1 présente les isothermes de sorption en fonction du pH de l'isoproturon seul et en présence de cuivre. La présence de cations métalliques n'influence ni la sorption de l'isoproturon ni celle du diméthomorphe¹¹⁷. De même, l'adsorption des différents cations métalliques étudiés n'est pas modifiée par la présence de l'isoproturon ou du diméthomorphe. Dans les deux cas, les isothermes de sorption des systèmes ternaires se superposent parfaitement à celles des systèmes binaires.



Figure V-1 : Sorption simultanée de l'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) et du cuivre (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le RLC (2 g.L⁻¹)

Ces résultats semblent indiquer que la sorption des métaux et des pesticides sur le solide s'effectue sur des sites différents. Ceci est confirmé par l'étude de la sorption des métaux et des pesticides sur les deux principaux constituants du RLC, la lignine et la cellulose. En effet, Merdy *et al.*¹⁴ ont montré que les métaux s'adsorbent essentiellement sur les sites carboxyliques et phénoliques de la lignine. Nous avons donc étudié la sorption des pesticides sur la lignine et sur la cellulose. Sur la Figure V-2, nous avons représenté, en fonction du pH, la sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur ces deux constituants.



Figure V-2 : Sorption de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ et du diméthomorphe $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, en fonction du pH, sur la lignine (2 g.L^{-1}) (•) et sur la cellulose (2 g.L^{-1}) (•)

Les isothermes de sorption de l'isoproturon et du diméthomorphe sur la lignine et sur la cellulose montrent que les deux pesticides s'adsorbent en quantité plus importante sur la cellulose (15 % environ pour l'isoproturon et 45 % environ pour le diméthomorphe) que sur la lignine (7 % environ pour l'isoproturon et 20 % environ pour le diméthomorphe). Le RLC étant constitué majoritairement de cellulose (75 %), la sorption des pesticides s'effectue préférentiellement sur la cellulose et celle des cations métalliques sur la lignine.

V.1.2. L'amitrole

V.1.2.1. Interaction avec le cuivre

Sorption

L'amitrole seul ne se sorbe pas sur le RLC, mais il forme des complexes en solution avec le cuivre. Nous avons donc étudié l'influence de cette complexation sur la sorption du pesticide et du cation métallique. Alors que l'amitrole seul ne se sorbe pas, nous avons constaté qu'en présence de cuivre il se sorbe de façon significative. La Figure V-3 représente le pourcentage d'amitrole adsorbé sur le RLC, en fonction du pH, pour l'amitrole seul et pour l'amitrole en présence de cuivre.



Figure V-3 : Influence de la présence du cuivre sur la sorption de l'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur le RLC (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en cuivre (• amitrole seul ; \Box [Cu(II)] = 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; • [Cu(II)] = 3,5.10^{-4} mol.L^{-1} ; * [Cu(II)] = 4,8.10^{-4} mol.L^{-1})

En présence de l'ion Cu(II), l'amitrole s'adsorbe à partir de pH 4,5 environ (pH de début d'adsorption du cuivre (Figure V-4, p.126)). La quantité d'amitrole adsorbée augmente avec la quantité de métal introduite. Elle atteint, au maximum, vers pH 8, environ 76 % de la quantité introduite lorsque la concentration en cation est de $4,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹, soit 16 mg/g de

RLC (190 µmol/g). De plus, lorsque l'on a 100 % de métal adsorbé, le rapport entre la quantité d'amitrole adsorbé et la quantité de cuivre adsorbé est de 0,80 quelque soit la concentration en cuivre introduite (Tableau V-1). Vers pH 8 (pH des sols en région Champagne-Ardenne), le cuivre est totalement adsorbé (Figure V-4) et, de plus, les études en solution ont montré qu'il est engagé dans le complexe Cu(amitrole)₂. Si la complexation du cuivre avec le pesticide était totale, le rapport [amitrole]_{adsorbé}/[Cu²⁺]_{adsorbé} devrait être égal à 2. La différence observée implique que la complexation en solution entre le cuivre et l'amitrole n'est pas totale, le cuivre a probablement plus d'affinité pour la surface du RLC que pour l'amitrole. Ceci est confirmé par les constantes de formation. En effet, la constante de formation du complexe Cu(amitrole)₂ en solution est de 5 (Cu²⁺ + 2 LH \leftarrow Cu(LH)₂²⁺), et Ravat *et al.*¹⁵⁶ ont obtenu une constante de formation globale d'un complexe de surface de cuivre avec un résidu lignocellulosique de 11,1 (Cu²⁺ + 2 =SOH \leftarrow Cu(=SO)₂ + 2 H⁺).

[Cu(II)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Cu(II)] _{adsorbé}
2.10-4	1,6.10 ⁻⁴ (32 %)	0,8
3,5.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴ (56 %)	0,8
4,8.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴ (76 %)	0,8

Tableau V-1 : Concentrations de cuivre et d'amitrole adsorbées simultanément sur le RLC (2 g.L⁻¹)

L'adsorption du cuivre est légèrement modifiée par la présence du pesticide (Figure V-4). En effet, en présence d'amitrole, l'adsorption débute au même pH mais est déplacée ensuite vers les pH plus acides. Ce décalage implique que le complexe Cu(amitrole)₂ a vraisemblablement plus d'affinité pour la surface du RLC que le cuivre seul, ou bien qu'il s'adsorbe sur des sites différents. En effet, dans le cas de l'adsorption du cuivre seul sur le RLC, le front de sorption est incliné entre pH 4 et 7 et le cuivre s'adsorbe sur les sites carboxyliques et phénoliques¹⁴. Dans le cas de la sorption du complexe Cu(amitrole)₂, le front de sorption est moins incliné (entre pH 4 et 6), la sorption a donc vraisemblablement lieu en grande partie sur les sites carboxyliques.



Figure V-4 : Influence de la présence d'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'adsorption du cuivre $(2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur le RLC (2 g.L^{-1})

Ces résultats nous permettent de proposer un mécanisme pour la sorption du pesticide en présence de cuivre. En effet, on peut envisager un mécanisme en deux étapes : tout d'abord complexation en solution de l'amitrole avec le cuivre, puis sorption de ce complexe sur la surface du RLC. Afin de vérifier ce mécanisme, nous avons étudié la structure du complexe ternaire de surface cuivre-amitrole-RLC par spectroscopie IR et spectroscopie d'absorption de rayons X^{104} .

Caractérisation du complexe ternaire de surface

Le complexe ternaire cuivre-amitrole-RLC a été analysé par spectroscopie IR. Le spectre de l'amitrole montre plusieurs bandes caractéristiques. On observe en effet une bande à 1640 cm⁻¹ qui correspond à la bande de vibration d'élongation C-N du groupement exocyclique C-NH₂ et une bande à 1536 cm⁻¹ qui correspond à une vibration d'élongation de la fonction C=N conjuguée²⁰. Une autre bande, très faible, est observée à 1690 cm⁻¹, elle est attribuée à la vibration d'élongation C=N du groupement C=NH₂⁺ de la forme imine de l'amitrole⁴³. La formation du complexe ternaire est confirmée par la présence de deux très faibles pics supplémentaires dans le spectre cuivre-amitrole-RLC par rapport aux spectres du RLC seul et du système cuivre-RLC. Ces pics à 1637 et 1536 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'amitrole.

L'analyse du complexe ternaire cuivre-amitrole-RLC par spectroscopie d'absorption de rayons X a été effectuée afin d'obtenir des informations structurales. La Figure V-5 représente le spectre XANES du complexe ternaire formé entre le pesticide, le cuivre et la surface du RLC, ainsi que sa dérivée première.



8920.0 8940.0 8959.9 8979.9 8999.8 9019.8 9039.8 9059.7

Figure V-5 : Spectre XANES au seuil K du cuivre du système cuivre-amitrole-RLC (a), et sa dérivée première (b)

Le spectre XANES du système ternaire (Figure V-5a) est caractéristique d'un complexe de Cu(II) avec un seuil autour de 8996 eV. Le préseuil, de très faible intensité, à 8978 eV, correspond à une transition $1s \rightarrow 3d$ facilitée par un recouvrement des orbitales p et d^{157} . La partie de basse énergie du seuil présente un très léger épaulement qui se distingue sur la dérivée première du spectre (Figure V-5b) par un dédoublement en pics α et β . Ceci est caractéristique d'un ion Cu(II) dans un environnement octaédrique¹⁴⁸. La différence d'énergie entre les pics α et β est égale à 6,2 eV. Cette valeur donne une estimation de la déstabilisation de l'orbitale 4 p_z (z étant l'axe d'élongation). Surville-Barland *et al.*¹⁵⁸ ont en effet suggéré, pour les complexes de Cu(II) dans un environnement octaédrique, que plus la distance axiale est grande, plus l'épaulement est déplacé vers les faibles énergies. La différence d'énergie entre les pics α et β augmente alors. A partir de la différence d'énergie entre ces deux pics et

par comparaison avec des composés références¹³⁷, nous pouvons estimer la distance axiale moyenne autour de l'atome de cuivre entre 2,45 et 2,50 Å.

Après avoir déterminé la géométrie du complexe de surface, nous avons étudié la partie EXAFS du spectre d'absorption de rayons X afin d'obtenir des informations sur la nature et la distance des atomes voisins du cuivre. Ces informations complémentaires nous ont permis de proposer une structure pour le complexe cuivre-amitrole-RLC. Le spectre EXAFS filtré sur la première couche du complexe ternaire (1,16-2,02 Å) ainsi que la fonction de distribution radiale obtenue par la transformée de Fourier correspondante sont représentés Figure V-6.



Figure V-6 : Spectre EXAFS expérimental filtré sur la première couche (1,16-2,02 Å) et simulé au seuil K du cuivre du système ternaire cuivre-amitrole-RLC (a) et fonction de distribution radiale correspondante (b)

L'affinement de la première couche autour de l'ion Cu^{2+} , effectué grâce aux composés références (CuSO₄, 5 H₂O et Cu(cyclam)), indique que ce cation est entouré de 4 atomes d'oxygène/azote à une distance moyenne de 2,01 Å ($\sigma = 0,001$ Å²) et de deux atomes

d'oxygène de l'eau (OH₂) axiaux à une distance de 2,36 Å ($\sigma = 0,008$ Å²). Ces données sont en accord avec les conclusions obtenues à partir du spectre XANES. Cependant, les atomes d'oxygène ou d'azote ne peuvent pas être différenciés car leurs fonctions de phases et d'amplitudes sont très proches. Par ailleurs, la liaison axiale Cu-OH₂ étant relativement faible, le coefficient de Debye-Waller est élevé par rapport aux liaisons Cu-O équatoriales.

Afin de les comparer, les spectres EXAFS et les fonctions de distribution radiale du complexe $Cu(LH)_2^{2+}$ en solution, du système cuivre-RLC et du système cuivre-amitrole-RLC sont représentés Figure V-7.



Figure V-7 : Spectres EXAFS au seuil K du cuivre et fonctions de distribution radiale correspondantes de : (a) cuivre-amitrole-RLC, (b) $Cu(LH)_2^{2+}$ et (c) cuivre-RLC

Même si les spectres EXAFS semblent identiques, une légère différence peut être observée sur le premier battement de la sinusoïde autour de 4 Å⁻¹. De plus, les distances cuivre-oxygène/azote sont différentes. En effet, cette distance est de 1,93 Å dans le système cuivre-RLC¹³⁷, de 2,04 Å dans le complexe Cu(LH)₂²⁺ et de 2,01 Å dans le système ternaire cuivre-amitrole-RLC. Cette valeur intermédiaire semble indiquer que le cuivre est probablement lié à deux atomes d'azote de l'amitrole, à deux atomes d'oxygène du RLC dans le plan équatorial, la sphère de coordination étant complétée par deux molécules d'eau en position axiale.

Conclusion

La sorption simultanée de l'amitrole et du cuivre sur le RLC a montré qu'il existait une interaction entre le pesticide et le cation métallique. Les études spectroscopiques nous ont permis de confirmer cette interaction. En effet, les spectroscopies IR et d'absorption de rayons X montrent que l'amitrole et le cuivre forment des complexes ternaires avec la surface du RLC. Les résultats EXAFS, ainsi que ceux de l'étude en solution (formation de $Cu(LH_2)^{2+}$) indiquent qu'il s'agit de complexes de sphère interne dans lesquels deux molécules d'amitrole sont liées de façon monodentée au cuivre. La sphère de coordination est alors complétée par deux molécules d'eau. Ceci nous permet de proposer une représentation des complexes ternaires formés entre le pesticide, le cuivre et la surface du RLC (Schéma V-1).



Schéma V-1 : Représentation possible du complexe ternaire cuivre-amitrole-RLC

V.1.2.2. Interaction avec le fer

La sorption de l'amitrole sur le RLC, en l'absence ou en présence de fer à différentes concentrations est représentée, en fonction du pH, Figure V-8.



Figure V-8 : Influence de la présence du fer sur la sorption de l'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur le RLC (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en fer (• amitrole seul ; \Box [Fe(III)] = 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; • [Fe(III)] = 3,5.10^{-4} mol.L^{-1} ; × [Fe(III)] = 4,8.10^{-4} mol.L^{-1})

En présence de fer(III), l'amitrole s'adsorbe de façon significative à partir de pH 2, valeur correspondant au pH de début d'adsorption du métal (Figure V-9). La quantité de pesticide adsorbée augmente avec la quantité de fer introduite jusqu'à 50 % pour une concentration en Fe(III) introduite de $4,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹, soit 10,5 mg/g de RLC (125 µmol/g). Comme dans le cas du cuivre, on peut envisager un mécanisme en deux étapes : dans un premier temps, il y a complexation en solution du pesticide avec le cation métallique, puis, dans un deuxième temps, le complexe formé s'adsorbe à la surface du RLC. Par contre, contrairement au cuivre, l'adsorption du fer n'est pas modifiée par la présence du pesticide (Figure V-9). Par conséquent, il semble que le complexe fer-amitrole et le cation fer(III) seul aient la même affinité pour la surface du RLC.



Figure V-9 : Influence de la présence d'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption du fer (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le RLC (2 g.L⁻¹)

[Fe(III)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Fe(III)] _{adsorbé}
2.10-4	0,7.10 ⁻⁴ (14 %)	0,35
3,5.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴ (28 %)	0,40
4,8.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴ (50 %)	0,50

Comme pour le cuivre, nous avons calculé le rapport de la quantité d'amitrole adsorbé par rapport à la quantité de fer adsorbé (Tableau V-2). Ce rapport varie de 0,35 à 0,50.

Tableau V-2 : Concentrations de fer et d'amitrole adsorbées simultanément sur le RLC (2 g.L⁻¹)

Le rapport [amitrole]_{adsorbé}/[Fe(III)]_{adsorbé} est plus faible que dans le cas du cuivre. Ceci indique que le fer se complexe de façon moins importante avec l'amitrole que le cuivre. Le fer forme donc préférentiellement des complexes de surface avec le RLC, une faible quantité va former des complexes en solution avec le pesticide.

Nous n'avons pas pu identifier la nature du complexe ternaire fer-amitrole-RLC par SAX. En effet, dans le cas du fer, l'intensité maximale d'absorption doit être « détunée » (diminuée) de 15 % afin de supprimer les harmoniques de second ordre. Le rapport signal/bruit devient alors trop faible et les spectres ne sont plus exploitables.

V.1.2.3. Interaction avec le manganèse

Les isothermes de sorption, en fonction du pH, de l'amitrole seul ou en présence de manganèse sont représentées Figure V-10.



Figure V-10 : Influence de la présence du manganèse sur la sorption de l'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le RLC (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en manganèse (● amitrole seul ; □ [Mn(II)] = 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; ♦ [Mn(II)] = 3,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; × [Mn(II)] = 4,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹)

L'amitrole s'adsorbe en présence de manganèse à partir de pH environ 7 (pH de début d'adsorption du métal (Figure V-11)) avec une quantité maximale adsorbée d'environ 20 % pour une concentration en manganèse introduite de $4,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹, soit 4,4 mg/g de RLC (52,5 µmol/g). Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue dans le cas de la coadsorption du pesticide avec le cuivre (76 %) ou le fer (50 %) pour une même quantité de métal introduite. Ceci implique que les complexes formés entre l'amitrole et le manganèse sont probablement moins stables que les complexes cuivre-amitrole et fer-amitrole. Ceci est confirmé par le rapport de la quantité d'amitrole adsorbé par rapport à la quantité de fer adsorbé qui varie de 0,2 à 0,4 (Tableau V-3). Ce rapport est relativement faible, ce qui indique qu'une faible quantité du métal forme des complexes de surface avec le RLC. De plus, contrairement aux deux métaux précédents et sans explication logique apparente, ce rapport diminue quand la concentration en Mn(II) augmente.

[Mn(II)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Mn(II)] _{adsorbé}
2.10^{-4}	0,8.10 ⁻⁴ (16 %)	0,40
3,5.10 ⁻⁴	0,9.10 ⁻⁴ (18 %)	0,25
4,8.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴ (20 %)	0,20

Tableau V-3 : Quantités de manganèse et d'amitrole adsorbées simultanément sur le RLC (2 g.L⁻¹)

Comme dans le cas du fer, l'adsorption du manganèse n'est pas affectée par la présence du pesticide (Figure V-11). L'ion métallique et le complexe manganèse-amitrole ont vraisemblablement la même affinité pour la surface.



Figure V-11 : Influence de la présence d'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption du manganèse (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur le RLC (2 g.L⁻¹)

V.1.2.4. Interaction avec le chrome

En présence de chrome, quel que soit le pH de la solution, la sorption de l'amitrole reste inférieure à 5 % et n'est pas significative. La co-adsorption pesticide-chrome n'a pas lieu, ce qui confirme le fait que le chrome ne complexe pas l'amitrole en solution.

V.2. Pesticide - métal - échantillon de sol traité

V.2.1. L'isoproturon

V.2.1.1. Interaction avec le cuivre(II)

Sur la Figure V-12, nous avons représenté le pourcentage d'isoproturon adsorbé sur l'échantillon de sol traité, en fonction du pH, lorsque le pesticide est seul ou en présence de cuivre.



Figure V-12 : Influence de la présence de cuivre (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur la sorption de l'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

La sorption de l'isoproturon qui varie de 12 à 22 % lorsqu'il est seul devient négligeable lorsqu'il est mis en présence de cuivre. Ceci pourrait indiquer que la diminution de la sorption de l'isoproturon en présence de cuivre est due à un phénomène de compétition entre ces deux composés vis-à-vis des mêmes sites de surface. Mais dans cette hypothèse, l'adsorption du cuivre qui débute vers pH 4 (Figure V-13) ne permet pas d'expliquer la sorption quasi-nulle de l'isoproturon en présence de cuivre lorsque le pH est inférieur à 4. Ceci exclut également la formation d'un complexe cuivre-isoproturon, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude en solution.

Contrairement à la dsorption de l'isoproturon modifiée par la présence de Cu(II), l'adsorption du cuivre n'est pas modifiée par la présence de l'isoproturon, et ce, sur toute la gamme de pH (Figure V-13).



Figure V-13 : Influence de la présence d'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption du cuivre (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

V.2.1.2. Interaction avec le fer(III)

La Figure V-14 représente, en fonction du pH, la sorption de l'isoproturon sur l'échantillon de sol en présence ou non de fer(III).



Figure V-14 : Influence de la présence de fer $(2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur la sorption de l'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol traité (2 g.L^{-1})

Comme dans le cas du cuivre(II), nous avons constaté qu'en présence du fer(III) la sorption de l'isoproturon est modifiée. Elle devient pratiquement nulle pour des pH inférieurs

à 6, puis augmente de façon continue pour les pH supérieurs. On pourrait penser à un phénomène de compétition entre le fer et l'isoproturon car le fer s'adsorbe à partir de pH 1,5 (Figure V-15). Mais dans cette hypothèse, l'augmentation de la sorption de l'isoproturon en présence de fer au-delà de pH 6 ne s'explique pas. La capacité de rétention de l'échantillon de sol traité vis-à-vis de l'isoproturon à pH 8 (pH des sols de la région Champagne-Ardenne) en présence de fer(III) est de 2,2 mg/g de solide (10,5 μ mol/g).

Quant à l'adsorption du cation métallique, elle n'est pas modifiée par la présence du pesticide (Figure V-15).



Figure V-15: Influence de la présence d'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'adsorption du fer $(2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol traité (2 g.L^{-1})

V.2.1.3. Interaction avec le manganèse(II)

Les isothermes de sorption, en fonction du pH, de l'isoproturon seul et en présence de manganèse sur l'échantillon de sol sont représentées Figure V-16.



Figure V-16 : Influence de la présence de manganèse (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur la sorption de l'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹)

Dans ce cas, la différence entre les deux courbes de sorption n'est pas significative dans la zone de pH étudiée. Il semble donc que le manganèse soit sans influence sur la sorption de l'isoproturon, le métal et le pesticide s'adsorbant probablement sur des sites différents. La capacité de rétention de l'échantillon de sol traité vis-à-vis de l'isoproturon à pH 8 (pH des sols de la région Champagne-Ardenne) en présence de manganèse(II) est de 1,8 mg/g de solide (9 µmol/g).

L'adsorption de manganèse n'est pas non plus affectée par la présence de l'isoproturon (Figure V-17).



Figure V-17 : Influence de la présence d'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption de manganèse (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

V.2.1.4. Interaction avec le chrome(III)

La Figure V-18 représente, en fonction du pH, la sorption de l'isoproturon sur l'échantillon de sol traité, en présence ou non de chrome.



Figure V-18 : Influence de la présence de chrome (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur la sorption de l'isoproturon (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g. L⁻¹)

En présence de chrome, la sorption de l'isoproturon devient faible (proche de 5 %), c'est-à-dire que la capacité de rétention de l'échantillon de sol est de 0,5 mg/g de solide (2,5 µmol/g) sur toute la gamme de pH. L'adsorption du chrome débute vers pH 2,7 (Figure V-19), la diminution de la sorption de l'isoproturon observée en présence de chrome pourrait donc être due à un phénomène de compétition entre ces deux composés.

L'adsorption du chrome, quant à elle, n'est pas modifiée par la présence du pesticide (Figure V-19).



Figure V-19 : Influence de la présence d'isoproturon $(1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'adsorption de chrome $(2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol (2 g.L^{-1})

Les résultats obtenus pour la sorption de l'isoproturon seul et en présence de cations métalliques sont différents selon le cation étudié. Dans ces conditions, il est très difficile de les interpréter et encore plus de les généraliser.

V.2.2. Le diméthomorphe

La sorption en fonction du pH du diméthomorphe en présence de différents cations métalliques a été étudiée sur l'échantillon de sol traité. A titre d'exemple, sur la Figure V-20 sont représentés les résultats obtenus dans le cas du système ternaire cuivre(II)-diméthomorphe-sol. Des résultats identiques ont été obtenus avec les trois autres métaux.



Figure V-20 : Sorption simultanée du diméthomorphe (1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) et du cuivre(II) (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

La sorption du diméthomorphe n'est pas influencée par l'introduction du cation métallique et vice-versa. Ceci semble indiquer que la sorption du pesticide et celle du cation métallique ont lieu sur des sites différents au niveau de l'échantillon de sol traité.

V.2.3. L'amitrole

V.2.3.1. Interaction avec le cuivre(II)

Sorption

Sur la Figure V-21 est représentée, en fonction du pH, la sorption de l'amitrole seul et en présence de cuivre, sur l'échantillon de sol traité.



Figure V-21 : Influence de la présence du cuivre sur la sorption de l'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en cuivre (• amitrole seul ; \Box [Cu(II)] = 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; • [Cu(II)] = 3,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; × [Cu(II)] = 4,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹)

Comme dans le cas du RLC, on observe une augmentation de la sorption de l'amitrole en présence du cuivre, proportionnelle à la quantité de métal introduite. Nous obtenons ainsi une sorption d'amitrole égale à 66 % de la quantité introduite, pour une concentration en ion métallique introduite de 4,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹ soit 13,8 mg/g de solide (165 μ mol/g). Le rapport entre la quantité d'amitrole adsorbée et la quantité de cuivre adsorbée a été calculé lorsque 100 % du métal est adsorbé (Tableau V-4). Comme cela a déjà été indiqué précédemment (p. 124), si le cuivre était entièrement engagé dans le complexe Cu(amitrole)₂, le rapport [amitrole]_{adsorbé}/[Cu²⁺]_{adsorbé} devrait être de 2. Or, ce rapport est de 0,7 quelque soit la concentration en métal introduite. La complexation en solution entre le cuivre et l'amitrole n'est donc pas totale, le métal a probablement plus d'affinité pour la surface de l'échantillon de sol traité que pour le pesticide.

[Cu(II)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Cu(II)] _{adsorbé}
2.10^{-4}	1,4.10 ⁻⁴ (28 %)	0,7
3,5.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻⁴ (48 %)	0,7
4,8.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁴ (66 %)	0,7

Tableau V-4 : Concentrations de cuivre et d'amitrole adsorbées simultanément sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹)

L'adsorption du cuivre en présence de l'amitrole, comme dans le cas du RLC, est déplacée vers des pH plus acides (Figure V-22), en accord avec une plus grande affinité du complexe cuivre-amitrole pour l'échantillon de sol par rapport au cation Cu(II).



Figure V-22 : Influence de la présence d'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'adsorption du cuivre(II) $(2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol (2 g.L^{-1})

Les résultats observés étant semblables à ceux obtenus avec le RLC, nous envisageons le même mécanisme de sorption en deux étapes : tout d'abord, complexation en solution du pesticide avec le cation métallique, puis adsorption du complexe ainsi formé sur la surface de l'échantillon de sol traité. Afin de confirmer ce mécanisme, nous avons étudié la structure du complexe ternaire de surface par spectroscopies XANES et EXAFS.

Caractérisation des complexes de surface par SAX

Le spectre XANES du système cuivre-amitrole-échantillon de sol traité, ainsi que la dérivée première correspondante sont donnés Figure V-23.

Le spectre XANES du système cuivre-amitrole-échantillon de sol traité (Figure V-23a) est semblable à celui du système cuivre-amitrole-RLC. Il présente un préseuil à 8978 eV correspondant aux transitions $1s \rightarrow 3d$ et un léger épaulement sur la partie de basse énergie du seuil d'absorption, qui se traduit sur la dérivée première du spectre par les pics α et β (Figure V-23b). Ce spectre est caractéristique d'un ion Cu(II) dans un environnement octaédrique avec une distorsion tétragonale. Comme précédemment dans le cas du système cuivre-amitrole-RLC, la différence d'énergie entre les pics α et β de 5,8 eV nous permet d'estimer la distance axiale moyenne autour de l'atome de cuivre à 2,4 Å.



Figure V-23 : Spectre XANES au seuil K du cuivre(II) du complexe cuivre-amitrole-échantillon de sol traité (a) et sa dérivée première (b)

Après avoir interprété la partie XANES du spectre d'absorption de rayons X, nous avons ensuite exploité la partie EXAFS. Le spectre EXAFS filtré sur la première couche (1,16-2,02 Å) du système ternaire cuivre-amitrole-échantillon de sol traité, ainsi que la fonction de distribution radiale obtenue par transformée de Fourier, sont représentés Figure V-24.



Figure V-24 : Spectres EXAFS filtrés sur la première couche (1,16-2,02 Å) expérimental et simulé au seuil K du cuivre du complexe ternaire cuivre-amitrole-échantillon de sol traité (a) et fonctions de distribution radiale correspondantes (b)

L'affinement du spectre EXAFS effectué avec les fonctions de phases et d'amplitudes des composés références (CuSO₄, 5 H₂O et Cu(cyclam)) (Figure V-24a) indique que le cation est entouré de 4 atomes d'oxygène/azote à une distance moyenne de 1,94 Å ($\sigma = 0,01$ Å²) et de 2 atomes d'oxygène de l'eau à une distance moyenne de 2,08 Å ($\sigma = 0,01$ Å²). De façon surprenante, les coefficients de Debye-Waller sont relativement élevés. En fait, lors de l'affinement ils ont été bloqués à 0,1 Å⁻¹. Enfin, comme dans le cas du RLC, l'oxygène et l'azote ne peuvent être différenciés.

Les données extraites du spectre EXAFS sont en accord avec les résultats obtenus par XANES. Nous avons donc, comme dans le cas du système cuivre-amitrole-RLC, un complexe octaédrique avec une légère distorsion tétragonale. Par analogie à ce système, nous pouvons proposer une structure pour le système ternaire cuivre-amitrole-sol. Deux atomes d'azote de

l'amitrole et deux atomes d'oxygène de la surface de l'échantillon de sol forment le plan équatorial de l'octaèdre, la sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau.

V.2.3.2. Interaction avec le fer(III)

Les isothermes de sorption de l'amitrole seul et en présence de fer, en fonction du pH, sur l'échantillon de sol traité sont données Figure V-25.



Figure V-25 : Influence de la présence de fer sur la sorption de l'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en fer (• amitrole seul ; \Box [Fe(III)] = 2.10⁻⁴ mol. L⁻¹ ; • [Fe(III)] = 3,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; × [Fe(III)] = 4,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹)

Nous pouvons constater que l'amitrole, qui ne s'adsorbe pas seul, s'adsorbe par contre de façon significative en présence de fer(III). Par ailleurs, de façon surprenante et contrairement au cuivre, la quantité d'amitrole adsorbée augmente quand la concentration en Fe^{3+} introduite diminue, comme l'indique le rapport [amitrole]_{adsorbé}/[Fe^{3+}]_{adsorbé} (Tableau V-5). Elle est maximale (33 %) pour une concentration en Fe^{3+} introduite de 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, soit 6,9 mg/g de solide (85,5 µmol/g). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les complexes formés en solution entre l'amitrole et le fer n'ont qu'une faible affinité pour la surface du solide. Le métal, ayant une plus grande affinité, s'adsorbera préférentiellement par rapport au complexe. Par conséquent, plus la concentration du cation métallique en solution diminue, plus la quantité de métal adsorbé diminue. Il reste alors plus de sites disponibles pour la sorption du complexe amitrole-fer et il y a donc augmentation du pourcentage d'amitrole adsorbé.
[Fe(III)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Fe(III)] _{adsorbé}
2.10-4	1,6.10 ⁻⁴ (33 %)	0,83
3,5.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴ (29 %)	0,41
4,8.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴ (24 %)	0,25

Tableau V-5 : Concentrations de fer et d'amitrole adsorbées simultanément sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

L'adsorption du fer, quant à elle, n'est pas modifiée par l'ajout de pesticide (Figure V-26), ce qui conforte l'interprétation précédente, l'adsorption du fer se fait préférentiellement à celle du complexe fer-amitrole.



Figure V-26 : Influence de la présence d'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption du fer (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

V.2.3.3. Interaction avec le manganèse(II)

La Figure V-27 présente la sorption en fonction du pH de l'amitrole, seul et en présence de manganèse, sur l'échantillon de sol traité, pour différentes concentrations en manganèse introduites.



Figure V-27 : Influence de la présence de manganèse sur la sorption de l'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) pour différentes concentrations en manganèse (• amitrole seul ; \Box [Mn(II)] = 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; • [Mn(II)] = 3,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; × [Mn(II)] = 4,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹)

Comme dans le cas du fer, la quantité d'amitrole adsorbée augmente lorsque la concentration du métal diminue, ce que montre le rapport $[amitrole]_{adsorbé}/[Mn(II)]_{adsorbé}$ (Tableau V-6). Elle est maximale (11 %) pour une concentration en Mn(II) de 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, soit 2,3 mg/g de solide (27 µmol/g). On peut donc également envisager que les complexes formés en solution entre le manganèse et le pesticide aient une plus faible affinité pour la surface du solide que le métal seul, qui s'adsorbe donc préférentiellement sur la surface de l'échantillon de sol.

[Mn(II)] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} (mol.L ⁻¹)	[Amitrole] _{adsorbé} /[Mn(II)] _{adsorbé}
2.10^{-4}	0,55.10 ⁻⁴ (11 %)	0,28
3,5.10-4	0,50.10 ⁻⁴ (10 %)	0,14
4,8.10 ⁻⁴	0,35.10 ⁻⁴ (7 %)	0,07

Tableau V-6 : Concentrations de manganèse et d'amitrole adsorbées simultanément sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

La sorption de l'amitrole est plus faible que dans le cas du cuivre et du fer, ceci peut s'expliquer par le fait que les complexes manganèse-amitrole en solution sont probablement moins stables que les complexes cuivre-amitrole et fer-amitrole. Enfin, l'adsorption du manganèse est la même en présence ou non d'amitrole (Figure V-28).



Figure V-28 : Influence de la présence d'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'adsorption du manganèse (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

V.2.3.4. Interaction avec le chrome(III)

La sorption de l'amitrole sur l'échantillon de sol traité, même en présence de chrome, reste inférieure à 5 % de la quantité introduite, quelque soit le pH. L'adsorption du métal, quant à elle, n'est pas modifiée par la présence d'amitrole. Ceci est en accord avec le fait que l'amitrole et le chrome ne forment pas de complexes en solution.

V.3. Conclusions

Les produits phytosanitaires sont susceptibles dans les sols d'interagir avec les cations métalliques présents. Nos objectifs étaient donc, d'une part, de mener des études de sorption de pesticides en présence de cations métalliques sur le RLC et sur l'échantillon de sol, et d'autre part, de caractériser les complexes ternaires éventuellement formés à la surface des solides. Nous avons constaté que les résultats sont très différents selon le pesticide étudié ou le solide utilisé, rendant très difficile leur généralisation.

Ainsi, sur le RLC, la présence de métal n'influence pas la sorption de l'isoproturon ou du diméthomorphe alors que sur l'échantillon de sol, seule la sorption du diméthomorphe reste inchangée en présence de cation. Quant à l'amitrole, il ne s'adsorbe qu'en présence de cuivre, de fer ou de manganèse, métaux ubiquistes des sols.

La quantité d'amitrole maximale adsorbée en présence de métal est différente selon le cation métallique ajouté et selon le solide (Tableau V-7). L'amitrole, en présence de

cuivre(II), de fer(III) et de manganèse(II), s'adsorbe en quantité plus importante sur le RLC que sur l'échantillon de sol, ce qui est en accord, dans le cas du cuivre et du manganèse, avec le fait que ces deux cations s'adsorbent en quantité plus importante sur le RLC que sur l'échantillon de sol. En effet, pour 50 μ mol/g de cation métallique introduit, on adsorbe 3,2 mg/g de Cu²⁺ sur le RLC contre 1,8 mg/g sur l'échantillon de sol, et 2,7 mg/g de Mn²⁺ sur le RLC contre 1,5 mg/g sur l'échantillon de sol (paragraphes IV.3.1.1 et IV.3.2.1). Par contre, en présence de chrome, il ne s'adsorbe pas.

Métal	Amitrole adsorbé	Amitrole adsorbé
	sur le RLC(mg/g)	sur l'échantillon de sol (mg/g)
Cuivre(II)	16,0	13,8
Fer(III)	10,5	6,9
Manganèse(II)	4,4	2,3
Chrome(III)	≈ 0	pprox 0

Tableau V-7 : Comparaison de la quantité d'amitrole $(5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$ adsorbé sur le RLC et surl'échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) en présence de cations métalliques (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) (cuivre(II), fer(III),manganèse(II) et chrome(III))

Les cations métalliques (cuivre, fer et manganèse) participent donc à la rétention de l'amitrole qui sera, par conséquent, moins facilement entraîné vers les nappes phréatiques. La caractérisation, par spectroscopie d'absorption des rayons X, des complexes ternaires formés entre le cuivre, l'amitrole et la surface du RLC ou de l'échantillon de sol, nous a permis de mieux comprendre le mécanisme de fixation de l'amitrole à la surface du solide. La rétention de l'amitrole s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en la complexation en solution de l'amitrole avec le cuivre, la deuxième étape est la formation d'un complexe de sphère interne entre le complexe cuivre-amitrole et les atomes d'oxygène de la surface du solide.

Dans le cas des systèmes ternaires avec le fer et le manganèse, malgré l'absence de données d'absorption de rayons X exploitables, l'étude des isothermes d'adsorption semble indiquer que le mécanisme de co-adsorption de l'amitrole et du cation métallique est identique à celui du cuivre(II).

Avec un objectif plus appliqué à l'environnement et sachant que les sols contiennent naturellement du cuivre, nous avons fait un essai de sorption de l'amitrole sur l'échantillon de sol sur lequel nous avions préalablement adsorbé le cation métallique. Nous avons constaté que l'amitrole s'adsorbe également, mais en quantité moins importante que dans le cas où le cuivre et le pesticide sont ajoutés simultanément (10 % adsorbé au lieu de 30 %) (Figure V-29).



Figure V-29 : Sorption simultanée de l'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) avec le cuivre (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur l'échantillon de sol (2 g.L⁻¹) et sorption de l'amitrole sur un échantillon de sol sur lequel le cuivre a été préalablement adsorbé

Ce résultat permet de confirmer le mécanisme proposé pour la co-adsorption du cuivre et de l'amitrole. En effet, dans le cas où le cuivre est déjà présent sur l'échantillon de sol, il n'y a pas de complexation en solution. L'amitrole s'adsorbe alors seulement grâce à sa complexation avec le cuivre déjà présent à la surface de l'échantillon de sol, sa sorption est alors plus faible. De plus, cet essai confirme l'influence des cations métalliques dans la rétention des produits phytosanitaires, qu'ils soient déjà présents dans les sols ou ajoutés simultanément lors des traitements.

Enfin, dans le cas de l'isoproturon et du diméthomorphe, les résultats obtenus sont essentiellement quantitatifs et ne donnent aucune information concernant les diverses interactions mises en jeu entre ces pesticides, les cations métalliques et la surface des solides. Des essais ont été effectués afin de caractériser ces interactions par spectroscopie infra-rouge lointain au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à l'Université Paris-Sud (Orsay) mais nous n'avons pas obtenu de résultats probants à cause d'une trop faible concentration en pesticide adsorbé. Toutefois, il semble que ce soient essentiellement des phénomènes électrostatiques qui régissent la sorption de ces pesticides en présence de cations métalliques. Les résultats que nous avons obtenus pour nos systèmes ternaires sont différents les uns des autres et ne peuvent être extrapolés à d'autres systèmes pesticide-métal-solide. Néanmoins, cette étude a permis de mettre en évidence que les cations métalliques influencent les phénomènes de sorption des pesticides dans les sols. Nous avons également montré que la matière organique des sols peut jouer un rôle différent dans les mécanismes de rétention. La quantité adsorbée lors de la sorption simultanée des pesticides et des cations dépend donc de leur affinité respective pour le sol en général et pour les constituants particuliers du sol (argiles, oxydes métalliques, matière organique). De plus, l'intensité de la rétention des pesticides ou des cations métalliques est fonction des liaisons créées. Ainsi, les liaisons métalsurface sont généralement plus fortes (liaisons de coordination) que les liaisons pesticidesurface (liaisons électrostatiques ou liaisons hydrogène).

Conclusion - Perspectives

La contamination des sols par des polluants organiques (pesticides) et/ou inorganiques (cations métalliques) est une réalité de plus en plus préoccupante. C'est pourquoi, il est important, et même nécessaire, de comprendre les mécanismes impliqués dans le devenir de ces polluants afin d'essayer de prévoir les risques de contamination et d'y remédier. Les travaux effectués lors de cette thèse nous ont donc permis d'appréhender la complexité des interactions entre le sol et les polluants organiques et inorganiques.

Des études (cinétiques et isothermes de sorption) ont été réalisées sur un résidu lignocellulosique, modèle d'une fraction organique du sol, et un échantillon de sol obtenu après traitements acido-basiques. Ces deux substrats ont été préalablement caractérisés au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin d'obtenir des informations concernant leur composition, leur morphologie et leur structure. Ces techniques ont notamment permis de mettre en évidence leurs principaux constituants. Ainsi, le RLC est principalement constitué de lignine (25 %) et de cellulose (75 %), tandis que l'échantillon de sol traité est majoritairement composé de matières inorganiques (95 %) (silice, argiles et oxyhydroxydes de fer). Les résultats obtenus ont montré que ces deux solides possèdent une relativement bonne capacité de rétention vis-à-vis des polluants métalliques et organiques.

Nos travaux nous ont permis, tout d'abord, de montrer que la rétention des polluants organiques et inorganiques est généralement rapide (< 24 h). Nous avons également observé, comme cela était prévisible, que l'adsorption des cations métalliques est fortement dépendante du pH. De plus, il est également intéressant de remarquer qu'au pH naturel des sols de la région Champagne-Ardenne (pH 8 environ), la majorité des cations métalliques est retenue sous forme M^{n+} mais également sous diverses formes hydroxylées. Les résultats obtenus nous permettent de donner un ordre d'affinité des cations métalliques pour la surface des solides :

$$Mn^{2+} < Cu^{2+} \le Cr^{3+} < Fe^{3+}$$

Par contre, la sorption des pesticides est généralement indépendante du pH.

Dans un second temps, nos travaux nous ont permis de déterminer la capacité de rétention des deux substrats étudiés vis-à-vis des polluants. Ainsi, la quantité de cations

métalliques retenue est généralement de l'ordre de 2 à 8 mg par gramme de solide. Quant aux pesticides, la quantité retenue est d'environ 2 à 10 mg par gramme de solide. Ces résultats ont également permis de montrer que la sorption des cations métalliques et des pesticides est liée à la présence et à la quantité de matière organique dans les sols. En effet, plus les sols contiennent de matière organique plus ces polluants seront retenus à la surface, ils seront alors retrouvés en quantités moindres dans les systèmes aquifères^{18,41}.

Enfin, dans le but d'obtenir des informations plus précises à l'échelle moléculaire, les complexes formés entre les cations métalliques et les surfaces des deux solides ont été étudiés par spectroscopies RPE et d'absorption de rayons X. Les résultats ont montré que le chrome, le fer et le cuivre forment des complexes de sphère interne, alors que le manganèse forme des complexes de sphère externe et donc de plus faible stabilité. La géométrie et la structure des complexes de surface ont également pu être déterminées.

Par ailleurs, nous avons montré que la présence des cations métalliques est susceptible d'influencer, parfois de façon significative, la fixation des pesticides dans les sols. En effet, la présence des cations peut augmenter ou réduire la rétention des polluants organiques. La présence de cations métalliques permet même, dans certains cas, la sorption de pesticides (amitrole) qui, seuls, ne s'adsorbent pas. Des études spectroscopiques, dans le cas de la coadsorption du cuivre et de l'amitrole, ont permis de compléter ces résultats et d'établir la structure des complexes de surface alors formés et de proposer un mécanisme. Il s'agit d'un mécanisme en deux étapes. La première étape est la complexation en solution du pesticide avec le métal et la seconde étape est l'adsorption du complexe ainsi formé à la surface du solide. Cependant, les systèmes ternaires pesticide-cation métallique-solide ont donné des résultats divers, ce qui rend difficile une généralisation. Néanmoins, une telle étude peut contribuer à l'établissement d'une base de données qui pourrait alors permettre de créer des systèmes prédictifs.

De plus, les traitements subis par le RLC et par l'échantillon de sol impliquent que les propriétés de rétention observées avec ces solides ne reflètent pas exactement ce qui a lieu réellement dans le milieu naturel. Néanmoins, il s'agit de composés modèles qui permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes de fixation des polluants, et ainsi, de mieux comprendre les phénomènes de rétention de ces polluants dans les sols. Cependant, ces informations doivent être complétées par des études sur des échantillons de sol naturels. C'est dans cet objectif que nous avons effectué des études préliminaires d'adsorption du cuivre et de co-adsorption du cuivre et de l'amitrole sur le même échantillon de sol mais non traité.

L'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption du cuivre est plus lent sur l'échantillon de sol naturel (24 h) que sur l'échantillon de sol traité (10 min). Cependant, ce temps reste relativement court et le cuivre, dans un environnement naturel, sera vraisemblablement retenu à la surface du sol. Le cuivre a une affinité semblable pour les deux échantillons, le traitement n'a donc pas d'influence sur le pH d'adsorption du cation métallique. Par contre, il est intéressant de constater que le cuivre s'adsorbe en quantité nettement supérieure sur le sol naturel que sur l'échantillon traité (Figure 1). En effet, la capacité maximale d'adsorption est de 230 μ mol/g (14,6 mg/g) sur l'échantillon de sol naturel contre 106 μ mol/g (6,7 mg/g) sur l'échantillon de sol traité.



Figure 1 : Isothermes d'adsorption du cuivre en fonction de la concentration introduite sur un échantillon de sol naturel (2 g.L⁻¹) (\bullet) et un échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹) (\bullet)

Etant donné que le traitement subi par l'échantillon de sol élimine une grande partie de la matière organique présente, ces premiers résultats sur un échantillon de sol naturel confirme que l'adsorption du cuivre est fortement liée à la quantité de matière organique (lignine et substances humiques) présente dans les sols. Par conséquent, il semble que plus le sol naturel contient de matière organique, plus le cuivre est retenu à sa surface.

Dans le cas de la co-adsorption du cuivre et de l'amitrole, il n'y a pas de différence entre les deux échantillons. Le complexe cuivre-amitrole a vraisemblablement la même affinité pour les deux substrats (Figure 2). Ces premiers résultats impliquent que le mécanisme proposé pour la rétention de l'amitrole sur l'échantillon de sol traité est probablement le même dans un environnement naturel. L'amitrole seul ne sera donc retenu que par des sols contenant des cations métalliques. Il est néanmoins indispensable de poursuivre ces travaux pour confirmer et compléter ces premiers résultats.



Figure 2 : Co-adsorption du cuivre (2.10⁻⁴ mol.L⁻¹) et de l'amitrole (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) sur un échantillon de sol naturel (2 g.L⁻¹) et un échantillon de sol traité (2 g.L⁻¹)

Nos travaux ont donc montré que de nombreux paramètres physico-chimiques interviennent dans le transfert des polluants organiques et inorganiques vers les eaux de surface et les eaux souterraines (pH, concentration,...). Les constituants du sol, et notamment la matière organique, jouent également un rôle essentiel dans les processus de rétention. La proportion de matière organique est ainsi susceptible d'affecter le transfert des polluants. Afin d'établir des systèmes prédictifs, il serait intéressant de poursuivre ces travaux par des études de rétention des pesticides et/ou des cations métalliques sur chacun des constituants majoritaires de l'échantillon de sol traité (silice, goethite,...). Ceci permettrait d'identifier la (les) phase(s) principalement responsable(s) de la sorption des composés, comme nous

l'avons fait pour le RLC grâce à la sorption des pesticides et des cations métalliques sur la lignine et sur la cellulose.

Il serait également intéressant de compléter les études réalisées sur la rétention des produits phytosanitaires par des études de sorption concernant leurs produits de dégradation quand ils sont connus. Il est en effet indispensable de prendre en compte la formation des métabolites et leur transfert à travers les sols afin d'évaluer au mieux les risques que présentent les produits phytosanitaires. De plus, il faudrait aussi étudier la désorption des polluants métalliques et organiques afin de connaître tous les facteurs influençant leur rétention et leur évacuation vers les systèmes aquifères.

En outre, la compréhension des mécanismes impliqués dans le devenir des polluants n'est pas suffisante pour enrayer les problèmes de pollution. Il faut également envisager des stratégies pour modifier les pratiques d'utilisation des pesticides tout en conservant une efficacité optimale.

Références bibliographiques

- (1) Sparks, D. L. Geoderma 2001, 100, 303-319.
- (2) Worrall, F.; Parker, A.; Rae, J. E.; Johnson, A. C. Chemosphere 1997, 34, 71-86.
- (3) Benoit, P.; Barriuso, E.; Bergheaud, V.; Etiévant, V. Agron. 2000, 20, 505-512.
- (4) Calvet, R. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, **2003**.
- (5) Bossana, D.; Worthamb, H.; Masclet, P. Chemosphere 1995, 30, 21-29.
- (6) IFEN Les pesticides dans les eaux. Bilan 1998-1999, IFEN (Institut Français de

l'Environnement), Etudes et travaux n° 34, 2000.

- (7) Calvet, R.; Tercé, M.; Arvieu, J. C. Ann. Agron. 1980, 31, 33-62.
- (8) Decock, P.; Dubois, B.; Lerivrey, J. Inorg. Chim. Acta 1985, 107, 63-66.
- (9) Sheals, J.; Persson, P.; Hedman, B. Inorg. Chem. 2001, 40, 4302-4309.

(10) Benedetti, M. F.; Milne, C.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 446-457.

- (11) Kerndorff, H.; Schnitzer, M. Geochim. Cosmochim. Acta 1980, 44, 1701-1708.
- (12) Khan, S. U.; Mazurkewich, R. Soil Sci. 1974, 118, 339-343.
- (13) Merdy, P.; Guillon, E.; Dumonceau, J.; Aplincourt, M. Anal. Chim. Acta 2002, 459, 133-142.
- (14) Merdy, P.; Guillon, E.; Aplincourt, M.; Dumonceau, J.; Vezin, H. J. Colloid Interface Sci. 2002, 245, 24-31.
- (15) Merdy, P.; Guillon, E.; Dumonceau, J.; Aplincourt, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1728-1733.
- (16) Merdy, P.; Guillon, E.; Aplincourt, M. New J. Chem. 2002, 26, 1638-1645.
- (17) Tomlin, C. D. S. *The pesticide manual : a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition, **1997**.
- (18) Benoit, P.; Barriuso, E.; Vidon, P.; Réal, B. J. Environ. Qual. 1999, 28, 121-129.
- (19) Clausen, L.; Fabricius, I. J. Environ. Qual. 2001, 30, 858-869.
- (20) Morillo, E.; Pérez-Rodriguez, J. L.; Maqueda, C. Clay Miner. 1991, 26, 269-279.
- (21) Sposito, G. The surface chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 1984.
- (22) Morel, R. Les sols cultivés, Lavoisier, Tec. & Doc., Paris, 1989.
- (23) Sposito, G. The chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 1989.

(24) Robert, M. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris, **1996**.

(25) Bubb, J. M.; Lester, J. N. Sci. Total. Environ. 1991, 100, 207-233.

(26) Stevenson, F. J. *Reactive functional groups of humic substances. In humus chemistry: genesis, composition, reactions, Wiley, New York,* **1982**.

- (27) Cullington, J. E.; Walker, A. Soil Biol. Biochem. 1999, 31, 677-686.
- (28) Fogg, P.; Boxall, A. B. A. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 5344 -5349.
- (29) Bourdin, J. Phytoma Défense des cultures, 1983, 6-11.
- (30) Severin, F.; Tissut, M. *Les herbicides : mode d'action et principes d'utilisation*, Institut National de la Recherche Agronomique, Lavoisier, Paris, **1991**.
- (31) "Agritox : base de données toxicologiques sur les matières actives phytosanitaires"2002.
- (32) Laffranque, J. P.; Pollet, N.; Garforth, B. Phytoma 1993, 449, 49-51.
- (33) Site du Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pèche et des affaires rurales: http://www.agriculture.gouv.fr/spip/IMG/pdf/fichepdt.pdf
- (34) Martin, M.; Hagege, A.; Brunette, J. P.; Leroy, M. Anal. Chim. Acta **1998**, 373, 161-165.
- (35) Naylor, A. W. J. Agric. Food Chem. 1964, 12, 21-25.
- (36) Calvet, R.; Tercé, M.; Arvieu, J. C. Ann. Agron. 1980, 31, 239-257.
- (37) Calvet, R.; Tercé, M.; Arvieu, J. C. Ann. Agron. 1980, 31, 125-162.
- (38) Bailey, G. W.; White, J. L. J. Agric. Food Chem. 1964, 12, 324-332.
- (39) Ercegovich, C. D.; Frear, D. E. H. J. Agric. Food Chem. 1964, 12, 26-29.
- (40) Clausen, L.; Fabricius, I.; Madsen, L. J. Environ. Qual. 2001, 30, 846-857.
- (41) Piccolo, A.; Celano, G.; Conte, P. Pesticide/Soil Interactions 2000, 103-116.
- (42) Khan, S. U. Can. J. Soil Sci. 1974, 54, 235-237.
- (43) Russel, J. D.; Cruz, M. I.; White, J. L. J. Agric. Food Chem. 1968, 16, 21-24.
- (44) Van Bladel, R.; Moreale, A. *Soil Science Society of America Proceedings* **1974**, *38*, 244-249.
- (45) Alloway, B. J. *Soil Processes and the Behaviour of Metals*, In Heavy Metals in soils, Alloway, London, p. 7-28, **1990**.
- (46) Sparks, D. L. J. Plant. Nutr. Soil. Sci. 2000, 163, 563-570.
- (47) Elzinga, E. J.; Peak, D.; Sparks, D. L. Geochim. Cosmochim. Acta 2001, 65, 2219-2230.
- (48) Schlegel, M. L.; Charlet, L.; Manceau, A. J. Colloid Interface Sci. 1999, 220, 392-405.

- (49) Schlegel, M. L.; Manceau, A.; Charlet, L.; Hazemann, J. L. *Am. J. Sci.* 2001, *301*, 798-830.
- (50) Spadini, L.; Manceau, A.; Schindler, P. W.; Charlet, L. J. Colloid Interface Sci. 1994, 168, 73-86.
- (51) Charlet, L.; Manceau, A. J. Colloid Interface Sci. 1992, 148, 443-458.
- (52) Ikhsan, J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D. J. Colloid Interface Sci. 1999, 217, 403-410.
- (53) Morillo, E.; Undabeytia, T.; Maqueda, C. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 3588 -3592.
- (54) Maqueda, C.; Undabeytia, T.; Morillo, E. J. Agric. Food Chem. 1998, 46, 1200-1204.
- (55) Undabeytia, T.; Morillo, E.; Maqueda, C. Clay Miner. 1996, 31, 485-490.
- (56) Sheals, J.; Sjöberg, S.; Persson, P. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 3090-3095.
- (57) Sheals, J.; Granström, M.; Sjöberg, S.; Persson, P. J. Colloid Interface Sci. 2003, 262, 38-47.
- (58) Grasset, L., Thèse de l'Université de Poitiers, 1997.
- (59) Charlot, G. *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale,* Masson, Paris, **1961**.
- (60) Fournaise, R.; Petitfaux, C. Talanta 1987, 34, 385-395.
- (61) Dugay, J.; Hennion, M. C. Trends Anal. Chem. 1995, 14, 407-414.
- (62) Pachinger, A.; Eisner, E.; Begutter, H.; Klus, H. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 413-415.
- (63) Bobeldijk, I.; Broess, K.; Speksnijder, P.; Van Leerdam, T. J. Chromatogr. A 2001, 938, 15-22.
- (64) Soulier, J.; Farines, M.; Vicens, G. Pergamon Ser. Environ. Sci. 1980, 3, 203-209.
- (65) Zen, J. M.; Kumar, A. S.; Chang, M. R. Electrochim. Acta 2000, 45, 1691-1699.
- (66) Zen, J. M.; Chen, H. P.; Kumar, A. S. Anal. Chim. Acta 2001, 449, 95-102.
- (67) Chicharro, M.; Zapardiel, A.; Bermejo, E.; Moreno, M. Talanta 2003, 59, 37-45.
- (68) Sund, K. A. Agric. Food Chem. 1956, 4, 57-60.
- (69) Hon, D. N. S. Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy, ed. Lin and Dence, 1992.
- (70) Blondin, G.; Frapart, Y. M. L'Act. Chim. 1996, 7, 112-124.

(71) Che, M.; Védrine, J.; Naccache, C. *Le Facteur g de l'électron : représentation physique et mesure par résonance paramagnétique électronique. Méthodes d'analyse d'un spectre de poudre*, ed. Institut de Recherches sur la Catalyse, **1968**.

(72) Alger, R. S. *Electron Paramagnetic Resonance Technics and Applications*, Intersciences, New York, **1968**.

(73) SimFonia, EPR Data Analysis and Simulation, ed. Brüker.

- (74) Teo, B. K. EXAFS : Basic principles and data analyses, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- (75) Nenner, I.; Doucet, J.; H., D. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, **1996**, *P2700*, 1-25.
- (76) Michalowicz, A., Thèse de l'Université de Paris VI, 1984.
- (77) Michalowicz, A. Logiciels pour la Chimie, Société Française de Chimie, Paris, 1991.
- (78) Michalowicz, A. J. Chem. Phys. 1997, 7, 235-236.
- (79) Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankoudinov, A. L.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B.*1995, *52*, 2995-3009.
- (80) Lutterotti, L.; Ceccato, R.; Dal Maschio, R.; Pagani, R. *Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method*, ed. Materials Science Forum, p. 278-281, 1998.
- (81) Flogeac, K.; Guillon, E.; Marceau, E.; Aplincourt, M. New J. Chem. 2003, 27, 714-720.
- (82) Flogeac, K.; Guillon, E.; Aplincourt, M.; Marceau, E.; Stievano, L.; Beaunier, P.; Frapart, Y. M. **2004**, soumise.
- (83) Waksman, S. A. *Humus, Origin, Chemical Composition and Importance in Nature,* ed.Wiliams and Wilkins, Baltimore, **1938**.
- (84) Konova, M. Soil Organic Matter, Pergamon Press, 2ème édition, London, 1966.
- (85) Merdy, P., Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 2001.
- (86) Lalvani, S. B.; Wiltowski, T. S.; Murphy, D.; Lalvani, S. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *18*, 1163-1168.
- (87) Brown, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, ed.
- Brindley and Brown. Mineralogical Society, London, 2ème édition, p. 361-410, 1984.
- (88) Bailey, S. W. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, ed.
- Brindley and Brown. Mineralogical Society, London, 2ème édition, p. 1-124, 1984.
- (89) Goldfarb, D.; Bernardo, M.; Strohmaier, K. G.; Vaughan, D. E. W.; Thomann, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6344-6353.
- (90) Manhaes, R. S. T.; Auler, L. T.; Sthel, M. S.; Alexandre, J.; Massunaga, M. S. O.; Carrio, J. G.; Dos Santos, D. R.; Da Silva, E. C.; Garcia-Quiroz, A.; Vargas, H. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *21*, 303-311.
- (91) Gehring, A. U.; Karthein, R. Clay Miner. 1990, 25, 303-311.
- (92) Gehring, A. U.; Hofmeister, A. M. Clay Miner. 1994, 42, 409-415.
- (93) Hodgson, G. W.; Hitchon, B.; Taguchi, K.; Baker, B. L.; Peake, E. Geochim. Cosmochim. Acta 1968, 32, 737-772.
- (94) Davidson, A.; Che, M. J. Chem. Phys., B 1992, 96, 9909-9915.

- (95) Nachtegaal, M.; Sparks, D. L. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 529-534.
- (96) Zaman, A. A.; Tsuchiya, R.; Moudgil, B. M. J. Colloid Interface Sci. 2002, 256, 73-78.
- (97) Subramaniam, K.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. Colloids Surf. A 2001, 177, 133-146.
- (98) Riaz, Q.; Rizwan, H.; Sabir, C. M.; Saleem, M. J. Chem. Soc. Pakistan 1996, 18, 60-63.
- (99) Gerin, P. A.; Dufrêne, Y. F. Colloids Surf. B 2003, 28, 295-305.
- (100) Oades, J. M. *Minerals in soil environments*, ed. Soil Science Society of America Inc.1989.
- (101) Monteil-Rivera, F.; Brouwer, E. B.; Masset, S.; Deslandes, Y.; Dumonceau, J. Anal. Chim. Acta 2000, 424, 243-255.

(102) Jolivet, J. P. *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*, InterEditions, CNRS, p. 281-283, Paris, **1994**.

(103) Sposito, G. *The electrified interface in soils*, In The surface chemistry of soils, Oxford

University Press, New York, p. 78-112, 1984.

- (104) Flogeac, K.; Guillon, E.; Aplincourt, A. 2004, soumise.
- (105) Pichon, V.; Hennion, M. C. Anal. Chim. Acta 1993, 284, 317-326.
- (106) Boraei, A.; Mohamed, N. J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 987-991.
- (107) Nazarova, L.; Ablov, A.; Dagaev, V. Zh. Neorg. Khim. 1964, 9, 2129-2132.
- (108) Pettit, L. D.; Powell, K. J. *Stability constants database*, Université de Canterbury, Nouvelle Zélande, **2001**.
- (109) Lukasiewicz, A.; Walis, L.; Rowinska, L.; Panasiewicz, J. *Mater. Lett.* 1999, *38*, 108-111.

(110) Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley-Interscience publication, p. 95, **1980**.

- (111) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 2ème édition, Amsterdam, **1984**.
- (112) Magini, M. J. Chem. Phys. 1981, 74, 2523-2529.
- (113) Celis, R.; Cornejo, J.; Hermosin, M. C.; Koskinen, W. C. Soil Sci. Soc. Am. J. 1997, 61, 436-443.
- (114) Gaillardon, P.; Calvet, R.; Gaudry, J. C. Weed Res. 1980, 20, 201-204.
- (115) Liu, L. C.; Cibes-Viade, H.; Koo, F. K. S. Weeds 1970, 18, 470-474.
- (116) Hance, R. J. Weed Res. 1971, 11, 106-110.
- (117) Antoine, M.; Flogeac, K.; Guillon, E.; Dumonceau, J.; Aplincourt, M. *Environ. Chem. Lett.* **2003**, *1*, 175-178.

- (118) Giles, H.; Mac Evan, T. H.; Nakhawa, S. N.; Smith, D. J. Chem. Soc. **1960**, *3*, 3973-3993.
- (119) Singh, N.; Kloeppel, H.; Klein, W. J. Environ. Sci. Health 2001, B36, 397-407.
- (120) Fouqué-Brouard, C. M.; Fournier, J. M. Talanta 1996, 43, 1793-1802.
- (121) Ding, G.; Novak, J. M.; Herbert, S.; Xing, B. Chemosphere 2002, 48, 897-904.
- (122) Chiou, C. T.; Porter, P. E.; Schmedding, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 227-231.
- (123) Kokorevics, A.; Gravitis, J.; Chirkova, E.; Bikovens, O.; Druz, N. *Cellul. Chem. Technol.* **1999**, *33*, 251-266.
- (124) Fukushima, M.; Nakayasu, K.; Tanaka, S.; Nakamura, H. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *317*, 195-206.
- (125) Csoban, K.; Parkanyi-Berka, M.; Joo, P.; Behra, P. *Colloids Surf. A* 1998, *141*, 347-364.
- (126) Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A. Inorg. Chem. 1987, 26, 345-349.
- (127) Spiccia, L.; Stoeckli-Evans, H.; Marty, W.; Giovanoli, R. *Inorg. Chem.* 1987, *26*, 474-482.
- (128) Chakir, A.; Bessiere, J.; El Kacemi, K.; Marouf, B. J. Hazard. Mater. 2002, B95, 29-46.
- (129) Mabbs, F. E.; Collison, D. *Electron paramagnetic resonance of transition metal compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- (130) Pattison, D. I.; Levina, A.; Davies, M. J.; Lay, P. A. Inorg. Chem. 2001, 40, 214-217.
- (131) Bryliakov, K. P.; Lobanova, M. V.; Talsi, E. P. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 11, 2263-2265.
- (132) Guillon, E.; Merdy, P.; Aplincourt, M.; Dumonceau, J.; Vezin, H. J. Colloid Interface Sci. 2001, 239, 39-48.
- (133) Peterson, M. L.; Brown, G. E., Jr.; Parks, G. A.; Stein, C. L. Geochim. Cosmochim. Acta 1997, 61, 3399-3412.
- (134) Aakesson, R.; Pettersson, L. G. M.; Sandstroem, M.; Wahlgren, U. J. Am. Chem. Soc.1994, 116, 8691-8704.
- (135) Dupont, L.; Guillon, E.; Bouanda, J.; Dumonceau, J.; Aplincourt, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5062-5066.
- (136) Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Musso, M.; Sole, V. A.; Gauthier, C.; Petit, P. E.; Trolard, F. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 3643-3661.
- (137) Guillon, E.; Merdy, P.; Aplincourt, M. Chem. Eur. J. 2003, 9, 4479-4484.

- (138) Flogeac, K.; Guillon, E.; Aplincourt, M. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 3098-3103.
- (139) Echeverría, J. C.; Morera, M. T.; Mazkiarán, C.; Garrido, J. J. *Environ. Pollut.* **1998**, *101*, 275-284.
- (140) Lin, T. F.; Wu, J. K. Wat. Res. 2001, 35, 2049-2057.
- (141) Peisach, J.; Blumberg, E. Arch. Biochem. Biophys. 1974, 165, 691-708.
- (142) Bertini, I.; Gatteschi, D.; Scozzafava, A. Inorg. Chem. 1977, 16, 1973-1976.
- (143) Sakaguchi, U.; Addison, W. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 4, 600-608.
- (144) Benites, P. J.; Rawat, D. S.; Zaleski, J. M. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7208-7217.
- (145) Motschi, H. Colloids Surf. 1984, 9, 333-347.
- (146) Huang, C.; Yang, Y.-L. Wat. Res. 1995, 29, 2455-2460.
- (147) Senesi, N.; Sposito, G.; Martin, J. P. Sci. Total Environ. 1987, 62, 241-252.
- (148) Kosugi, N.; Yokoyama, T.; Asakura, K.; Kuroda, H. Chem. Phys. 1984, 91, 249-256.
- (149) Alcacio, T. E.; Hesterberg, D.; Chou, J. W.; Martin, J. D.; Beauchemin, S.; Sayers, D.
- E. Geochim. Cosmochim. Acta 2001, 65, 1355-1366.
- (150) Xia, K.; Mehadi, A.; Taylor, R. W.; Bleam, W. F. J. Colloid Interface Sci. 1997, 185, 252-257.
- (151) Garcia, J.; Benfatto, M.; Natoli, C. R.; Bianconi, A.; Fontaine, A.; Tolentino, H. *Chem. Phys.* **1989**, *132*, 295-307.
- (152) Kau, L. S.; Spira-Solomon, D. J.; Penner-Hahn, J. E.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433-6442.
- (153) Parkman, R. H.; Charnock, J. M.; Bryon, N. D.; Livens, F. R.; Vaughn, D. J. *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 407-419.
- (154) Heald, S. Design of an EXAFS Experiment. In X-ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, ed. Koningsberger, D. C. and Prins, R., Wiley, p. 87-118, **1988**.
- (155) Coughlin, B. R.; Stone, A. T. Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 2445-2455.
- (156) Ravat, C.; Dumonceau, J.; Monteil-Rivera, F. Wat. Res. 2000, 34, 1327-1339.
- (157) Hahn, J. E.; Scott, R. A.; Hodgson, K. O.; Doniach, S.; Desjardins, S.; Solomon, E. I. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 595-598.
- (158) Surville-Barland, C.; Ruiz, R.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Castro, I.; Cervera, B.;Julve, M.; Llord, F.; Sapina, F. *Inorg. Chim. Acta* 1998, 278, 159-169.