



HAL
open science

Conception d'un système d'élimination du glyphosate des eaux de drainage agricole

Tarek Arraj, Tareq Arraj

► **To cite this version:**

Tarek Arraj, Tareq Arraj. Conception d'un système d'élimination du glyphosate des eaux de drainage agricole. Ecotoxicologie. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0199 . tel-01435668

HAL Id: tel-01435668

<https://theses.hal.science/tel-01435668>

Submitted on 15 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE, Institut national polytechnique de Lorraine

ECOLE DOCTORALE « Ressources Procédés Produits Environnement »

**Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux
UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine**

THESE

Présentée en vue de l'obtention de grade de

Docteur en Géosciences

De d'Université de Lorraine

Par

Tareq ARR AJ

**Conception d'un système d'élimination du glyphosate
des eaux de drainage agricole**

Soutenue le **14 décembre 2015**

Devant le jury composé de :

Pierre BENOIT	Professeur, Ecologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes, Thiverval-Grignon	Rapporteur
Michel-Pierre FAUCON	Maître de Conférences HDR, Institut Polytechnique LaSalle, Beauvais	Rapporteur
Jean-Luc BERSILLON	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Guillaume ECHEVARRIA	Professeur, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Cyril FEIDT	Professeur, Université de Lorraine	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) à l'**Université de Lorraine**. Au cours de ce travail, j'ai reçu le support financier de mon **Université Tishreen** ainsi que de la **Zone Atelier Moselle** que je remercie.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui m'ont soutenu au cours de ces années, en particulier :

Je remercie mes deux directeurs de thèse : Monsieur **Jean-Luc BERSILLON** et Monsieur **Guillaume ECHEVARRIA**, pour leur disponibilité, leur aide, leurs conseils, leur confiance et surtout leur amitié.

Mes sincères remerciements vont aux messieurs **Pierre BENOIT** et **Michel-Pierre FAUCON** d'avoir accepté de faire partie du jury qui a jugé ma thèse en tant que rapporteurs.

Le remerciement lié aussi à monsieur **Cyril FEIDT** pour sa participation à ce jury.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **Fabien THOMAS** le directeur de LIEC et à l'ensemble des personnels de ce laboratoire et à l'ancien laboratoire (LEM) et aussi aux personnels de (LES) à l'ENSAIA pour leurs aides et leurs sentiments d'amitié que j'ai remarqué dès mon premier jours jusqu'à la fin de ma thèse.

Je rends hommage à monsieur **Mohamed DARBOULI** pour son aide et ses précieux commentaires sur le manuscrit.

Je suis particulièrement reconnaissant à mon pays **la Syrie**. Grâce à l'aide financière que j'ai eu de mon pays via l'**université Tishreen** j'ai pu poursuivre mes études supérieures et obtenir mon diplôme de doctorat.

Je remercie aussi tous mes amis (**Syriens, Français, Libanais, Palestiniens, Marocains et Algériens**) qui m'ont soutenu de près ou de loin.

Toutes mes pensées vont à ma petite famille : **Boushra, Koumayt** et **Lamar**, je vous dis merci de m'avoir soutenu et fait des sacrifices pour moi tout au long de mes études, encouragé tout le temps malgré mon indisponibilité pour vous.

Enfin, je remercie **mon papa, ma maman**, mon frère **Milad** et mes deux sœurs **Batoul** et **Siba** pour leur soutenance et pour tous ce qu'ils ont fait pour moi.

A vous tous merci

Tareq

Table des Matières

1.	Introduction Générale.....	1
1.1.	Présentation du polluant.....	1
1.2.	Applications agricoles.....	3
1.3.	Interactions avec le sol et l'eau.....	3
1.4.	Dégradation du glyphosate.....	4
1.5.	Toxicité du glyphosate.....	5
1.6.	La législation sur l'eau.....	6
1.7.	Objectif de ce travail.....	8
2.	Le choix d'un support.....	13
2.1.	Introduction.....	13
2.2.	Matériel et méthodes.....	13
2.2.1.	Bauxaline® (Rio Tinto – Alcan, Gardanne, France) :.....	13
2.2.2.	GEH®104 (GEH Wasserchemie, Osnabruck, RFA):.....	13
2.2.3.	Méthodes de la caractérisation.....	14
	Analyse élémentaire.....	14
	Diffraction des rayons X (DRX).....	14
	Spectroscopie Infrarouge – FTIR.....	16
	Microscopie électronique.....	17
	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	17
	Microscopie électronique à transmission (MET).....	17
	Surface spécifique (méthode BET).....	18
2.3.	Résultats et discussion.....	19
2.4.	Conclusion.....	26
3.	Les mécanismes d'adsorption.....	31
3.1.	Introduction.....	31
3.2.	Matériel et méthodes.....	33
3.2.1.	Titration potentiométrique.....	33
3.2.1.1.	Principe.....	33
3.2.1.2.	Description des appareils.....	34
3.2.1.3.	Réactifs et solutions.....	35

3.2.1.4.	Protocole suivi.....	35
3.2.2.	Préparation des solutions de phosphate	36
3.2.3.	Préparation des solutions standards de phosphate	36
3.2.4.	Préparation de la solution du glyphosate :.....	37
3.2.5.	Préparation des Standards du glyphosate:	37
3.2.6.	Cinétique d'adsorption.....	37
3.2.6.1.	Phosphate	37
3.2.6.2.	Glyphosate	38
3.2.7.	Isotherme d'adsorption.....	38
3.2.7.1.	Phosphate	38
3.2.7.2.	Glyphosate	39
3.2.7.3.	Traitement des résultats d'adsorption	39
3.2.8.	Spectrophotomètre UV-VIS.....	40
3.2.9.	HPLC – système de dérivation poste-colonne.....	40
3.2.10.	Pré-concentration du glyphosate :.....	41
3.2.10.1.	Pré-concentration par une résine échangeuse d'ions	41
3.2.10.2.	Pré-concentration par évaporation	42
3.2.11.	Désorption de glyphosate et de phosphate :.....	42
3.2.12.	Calcul de pH.....	42
3.2.13.	Calcul d'erreurs.....	43
3.3.	Résultats et discussion.....	44
4.	Le système d'élimination du glyphosate	57
4.1.	Introduction.....	57
4.2.	Matériels et méthodes	58
4.2.1.	Roseau (<i>Phragmites australis</i>)	58
4.2.2.	Salicaire (<i>Lythrum salicaria</i>)	58
4.2.3.	Dispositif expérimental et conduite des cultures	59
4.2.4.	Paramètres suivis	62
4.2.5.	Désorption de phosphate et de glyphosate.....	63
4.3.	Résultats et discussion.....	65
Suivi la composition des eaux de drainage :	67
5.	Conclusion Générale	76

Références..... 80

Chapitre 1

Introduction Générale

1. Introduction Générale

L'agriculture moderne dépend de produits agro-chimiques pour maintenir les rendements de la qualité de la culture et de la récolte. En 1963, environ 45 000 tonnes d'herbicides ont été vendus aux États-Unis seulement. En 1975, ce chiffre était passé à 293 000 tonnes (Brown, 1978). La Weed Science Society of America (WSSA) répertorie 152 herbicides d'usage courant (Beste, 1983). Les fabricants ont essayé de développer des produits chimiques qui soient des herbicides efficaces, qui ne restent pas dans l'environnement et qui aient de faibles toxicités pour les organismes non-ciblés.

1.1.Présentation du polluant

Le glyphosate (N-(phosphonométhyl) glycine) est un herbicide à large spectre extrêmement efficace fabriqué par Monsanto Company. C'est un herbicide inhabituel, il n'y a aucun composé qui ait la même structure que le glyphosate et qui ait une activité herbicide (Franz, 1985). Le glyphosate est une molécule caractérisée par la présence de deux groupes d'acide, carboxylique (un hydroxyle substituant) et phosphonique (deux hydroxyles substituants), et un groupe secondaire d'amine (Figure 1). Nous obtenons, donc, quatre états de dissociation en fonction du pH.

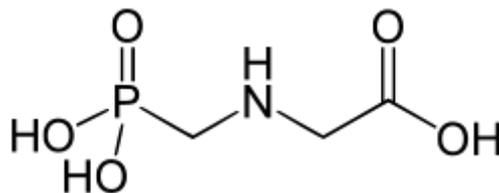


Figure 1 : Structure chimique du glyphosate

Les propriétés herbicides de glyphosate ont été signalées en 1971 (Pelfrène, 2003), là où il a été trouvé lors d'une étude des effets herbicides des acides aminométhylphosphoniques tertiaires provenant de différentes amines primaires et secondaires (Moedritzer and Irani, 1966).

Parmi tous les composés fabriqués (de la même famille que le glyphosate), seulement deux peuvent montrer une activité herbicide mais tous les deux ont eu des activités unitaires très faibles. Il y a beaucoup d'essais pour prouver l'existence de l'efficacité de la méthylcellulose d'acide aminé (Franz, 1985), un de ces essais a montré que la dégradation des deux éléments pouvait donner lieu à un métabolite actif commun (contrairement à la tendance générale qui

est que le métabolisme réduit la toxicité). Le glyphosate a été parmi les métabolites possibles des deux composés, et a été retenu pour avoir une très haute activité herbicide (Franz, 1985).

Le glyphosate pur a une relativement faible solubilité dans l'eau (1,2 % à 25 °C), et insoluble dans d'autres solvants (Beste, 1983). La Figure 2 illustre le cycle du glyphosate dans la nature.

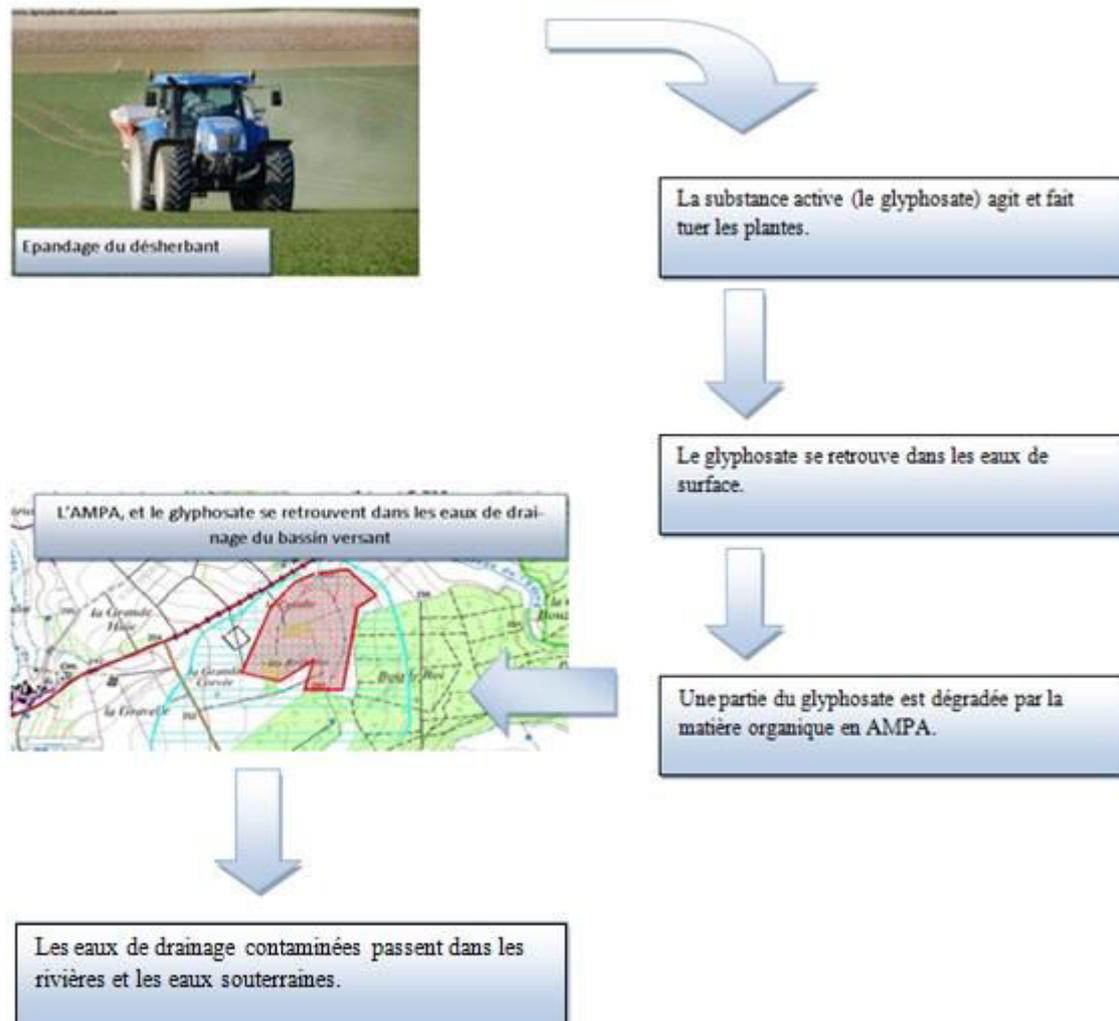


Figure 2 : cycle de glyphosate dans la nature

Le glyphosate pur est fortement polaire, et, dans sa forme cristalline, il existe en tant que zwitterion (Knuuttila and Knuuttila, 1979; Székács and Darvas, 2012). Des liaisons hydrogène intermoléculaires fortes stabilisent le réseau cristallin, d'où une faible solubilité dans l'eau. Divers sels de glyphosate ont des solubilités beaucoup plus élevées, et ne font pas perdre leur propriété herbicide du composé mère (Franz, 1985). Le glyphosate chélate les ions métalliques. La présence d'ions métalliques (Ca, Fe, Al, et, dans une moindre mesure, Zn et Mn) dans le diluant réduit la phytotoxicité du glyphosate. Na et K ont aucun effet (Carlson and Burnside, 1984; Jacques et al., 2010). Certains des effets toxiques de l'herbicide peuvent être dus à sa capacité de chélation, bien que cela ne semble pas être la principale cause de la

toxicité. La formulation commerciale du glyphosate, Roundup® (Monsanto Co.) contient le sel mono-isopropylamine de l'acide N- (phosphonométhyl) glycine (359 g.L^{-1}) et des tensioactifs de composition chimique et de concentration originales (Grossbard and Wingfield, 1978; Matthews et al., 1985). Depuis 2000, le brevet est dans le domaine public et d'autres sociétés produisent le glyphosate.

1.2.Applications agricoles

Le glyphosate permet de lutter efficacement 76 des 78 mauvaises herbes du monde (Franz, 1985). La translocation du glyphosate dans les plantes donne un bon contrôle des mauvaises herbes vivaces telles que le chiendent commun – *agropyron repens* – (Khorchani, 2013; Klevorn and Wyse, 1984). L'activité herbicide à large spectre ne se manifeste que lorsque le glyphosate est appliqué sur le feuillage; il n'y a pas de pénétration des tiges ligneuses ou de l'écorce (Franz, 1985). Ainsi, le contrôle des mauvaises herbes dans les vergers et les forêts est possible (Nandula, 2010; Vasic et al., 2012) En application sélective, la suppression des mauvaises herbes à croissance rapide dans les cultures à croissance plus lente est possible (Mesa-García and García-Torres, 1986). Le contrôle des mauvaises herbes aquatiques (Evans, 1978; Lorin et al., 2015) est possible en raison de la toxicité relativement faible pour la faune aquatique (Folmar et al., 1979), la translocation rapide aux racines immergées, et l'inactivation rapide dans les eaux naturelles (Bronstad and Friestad, 1985; Cronk and Fuller, 2014). Le glyphosate est également utilisé pour contrôler les mauvaises herbes ligneuses dans les terres de gamme et de chaparral (Mathieu, 2005; Mayeux and Crane, 1984).

L'application sélective sur certains végétaux et la nécessité de minimiser la dérive d'une telle phytotoxine efficace a conduit au développement de nombreux nouveaux applicateurs. En plus des pulvérisateurs classiques, le glyphosate est appliqué avec des pulvérisateurs à recirculation, corde mèche, rouleau, et applicateurs de tapis humides, pulvérisateurs tablier à capuchon, atomiseurs, applicateurs de chute contrôlée, injecteurs, et de pulvérisateurs à main et des dispositifs de lissage (McWhorter and Derting, 1985; Monsanto, 1999).

1.3.Interactions avec le sol et l'eau

Le glyphosate perd sa phytotoxicité lorsqu'il rentre en contact avec le sol. Habituellement, les cultures peuvent être plantées immédiatement après l'application (Sprankle et al., 1975). La perte d'activité est due à une forte liaison du glyphosate dans les sols et à la dégradation. Le glyphosate est en concurrence avec le phosphate inorganique pour les sites de liaison du sol la

liaison s'effectuant grâce au groupe phosphonate. La possibilité de liaison dépend de la disponibilité des sites de liaison inoccupés par le phosphate, plutôt que le nombre total de ces sites (Gimsing et al., 2007; Hance, 1976). Comme le phosphate, le glyphosate semble se lier à des cations déjà adsorbés sur le sol, formant un complexe adsorbant-cation-glyphosate. Les ions de fer et d'aluminium améliorent la liaison de glyphosate dans les sols. Le pH du sol a peu d'effet sur la liaison sol (Hance, 1976; Sprankle et al., 1975). L'affinité forte du glyphosate pour ces sites de liaison est la cause de la très faible mobilité de cette molécule dans le sol. En conséquence, très peu de glyphosate est éliminé par lixiviation à partir du site d'application du sol (Sprankle et al., 1975).

Dans les solutions stériles stockées à température ambiante, le glyphosate est très stable. Cependant, dans les eaux naturelles, le glyphosate est rapidement inactivé. La dégradation microbienne et l'adsorption sur les sédiments semblent être les principaux responsables de la perte de phytotoxicité (Bronstad and Friestad, 1985).

1.4. Dégradation du glyphosate

La dégradation du glyphosate semble être principalement microbienne (Bronstad and Friestad, 1985; Sprankle et al., 1975). le glyphosate contient une liaison C-P qui a une forte résistance à la dégradation chimique (Rueppel et al., 1977; Sprankle et al., 1975). La dégradation se produit par un processus biologique impliquant une C-P lyase produite par des micro-organismes présents dans la rhizosphère de certaines plantes (Bronstad and Friestad, 1985; Obojska et al., 1999; Rueppel et al., 1977; Sprankle et al., 1975). La photolyse peut être importante dans les milieux aquatiques (Bronstad and Friestad, 1985). Les composants non herbicides peuvent stimuler la dégradation du glyphosate, éventuellement en augmentant l'activité microbienne du sol. La vitesse de dégradation du glyphosate est corrélée au taux de respiration du sol, une estimation de l'activité microbienne. Habituellement, nous observons un taux de dégradation initiale rapide, suivie par une dégradation plus lente et prolongée. Cela peut refléter un métabolisme rapide et précoce de glyphosate libre, suivi d'une dégradation plus lente du glyphosate liée au sol (Hance, 1976), ou peut indiquer une dégradation co-métabolique (Sprankle et al., 1975). L'ajout de phosphate stimule la dégradation dans certains sols, mais pas tous, et le pH a peu d'effet dans ce cas (Sprankle et al., 1975). L'addition des cations ferrique et aluminium peut freiner la dégradation du glyphosate (Al-Rajab, 2007). Ces effets sont probablement dus à l'évolution de l'adsorption, et donc la disponibilité du glyphosate dans le sol.

La demi-vie du glyphosate dans le sol est variée, allant de moins d'une semaine à une année, et semble dépendre, en partie, des liaisons avec le sol et le niveau de l'activité microbienne. Dans certains cas, une grande partie du glyphosate semble être indisponible pour les plantes et les microorganismes dégradants (Rueppel et al., 1977).

Le glyphosate est complètement dégradé en CO₂ par des microorganismes dans le sol et l'eau (Bronstad and Friestad, 1985; Rueppel et al., 1977). Le métabolite principal, comme dans les plantes, est l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Plusieurs métabolites mineurs, ce qui représente moins de 1% de la quantité totale de glyphosate appliqué, ont également été identifiés (acide N-méthylaminométhylphosphonique, la glycine, l'acide N, N-diméthylaminométhylphosphonique et l'acide hydroxyméthylphosphonique (Rueppel et al., 1977). La dégradation du glyphosate semble être sur deux étapes, sans aucune influence de la quantité de l'herbicide ou de l'énergie gagnée de la dégradation sur la croissance des microorganismes remarquables (Sprankle et al., 1975). Le co-métabolisme est un mécanisme commun de la dégradation de l'herbicide, même si quelques exceptions ont été trouvées où les herbicides sont utilisés pour la croissance des micro-organismes (Rampoldi et al., 2008). Aucun des micro-organismes pouvant utiliser le glyphosate comme source de C ont été isolés, bien que certaines espèces se développent sur un composé analogue, l'acide 2-aminoéthylphosphonique, en tant qu'unique source de C, N et P (Cook et al., 1978). Le glyphosate peut cependant être utilisé comme source de P par *Pseudomonas* spp. (Jacob et al., 1988) et *Ochrobactrum anthropi* et *Achromobacter* sp (Sviridov et al., 2011).

1.5. Toxicité du glyphosate

Le glyphosate est essentiellement non toxique pour les mammifères et les oiseaux (Beste, 1983). Ceci doit être prévu, étant donné que la voie de l'acide shikimique, l'objectif principal de l'herbicide, ne se trouve que dans les micro-organismes et les plantes (Boschetto, 2013). Des études d'impact environnemental indiquent également que le glyphosate a peu d'effet indirect sur les communautés animales (Sullivan and Sullivan, 1982). Cependant, certaines espèces d'oiseaux peuvent montrer une diminution des densités de population en raison de la destruction de l'habitat causée par l'utilisation du glyphosate. Poissons et invertébrés sont plus sensibles à l'herbicide, en particulier à la formulation commerciale. L'augmentation de la toxicité du glyphosate est causée par les tensioactifs de la formulation, qui ont une toxicité similaire pour les organismes non-cibles (Beste, 1983; Folmar et al., 1979). L'augmentation de la température, et l'augmentation du pH de 6,5 à 7,5 (mais pas plus), peuvent augmenter la

toxicité du glyphosate pour la faune aquatique (Folmar et al., 1979). Certains invertébrés du sol sont sensibles au glyphosate. Une diminution de la longévité des isopodes du sol, et des légers, mais significatifs, effets toxiques sur le collembole, *Onychiurus quadriocellatus*, sont observés à des doses d'application recommandées sur le terrain. Un acarien prédateur bénéfique, *Amblyseius fallacis*, a également montré une sensibilité à cet herbicide. Cependant, dans des situations sur le terrain, les effets du glyphosate sur les invertébrés du sol semblent mineurs. L'effet du glyphosate sur des cultures pures de nombreux micro-organismes a été étudié, par exemple les populations d'*Euglena gracilis* ont diminué à partir d'une concentration de glyphosate égale à 1,2 mM, la croissance et la sporulation du champignon *Chaetomium globosum* est inhibée par 50 ppm de glyphosate, d'*Aspergillus Niger* par 20 ppm; et de *Stachybotrys chartarum* par 1 ppm (Grossbard and Wingfield, 1978) ont constaté que 50 ppm a inhibé la croissance de 59 % de bactéries du sol, champignons actinomycètes et isolats de levure choisis au hasard. Parmi les neuf herbicides testés, le glyphosate a été le deuxième plus toxique.

1.6. La législation sur l'eau

L'Union européenne a adopté le 23 octobre 2000 une directive cadre pour améliorer l'efficacité de sa politique dans le domaine de l'eau composée d'une trentaine de directives ou décisions communautaires. Elle impose aux Etats membres d'atteindre un bon état écologique (état biologique, chimique, physico-chimique et hydromorphologique) des eaux souterraines et superficielles (eaux douces et côtières) en 15 ans. Cette période doit permettre de dresser un premier état des lieux et d'élaborer des programmes pluriannuels précisant les objectifs à atteindre et les mesures destinées à réduire progressivement les rejets de substances toxiques (**DIRECTIVE 2000/60/CE**).

Afin de compléter la directive européenne 2000/60, le Parlement européen a adopté un nouveau texte qui arrête des normes de qualité environnementale (NQE) concernant 33 agents polluants (pesticides, métaux lourds et autres) pouvant se trouver dans les rivières, les lacs et les eaux côtières (**DECISION No 2455/2001/CE**). Cette décision permettra de garantir un niveau élevé pour la protection du milieu aquatique, avec notamment l'application du principe pollueur-payeur et celui de la correction, par priorité à la source, des atteintes à l'environnement.

C'est dans ce cadre législatif que s'inscrit bon nombre de travaux de recherche, concernant l'état des lieux mais aussi les traitements des eaux résiduaires et agricoles. Parmi les

substances suivies, le glyphosate et ses sous-produits constituent une cible prioritaire, dans la mesure où ils apparaissent maintenant dans les eaux naturelles. Les sources de ce polluant commencent à être identifiées et parmi elles, les pratiques agricoles de désherbage avant ou après semis.

En 30 décembre 2006, une loi sur l'eau et milieux aquatiques a été adoptée en France afin de transposer en droit français la directive cadre européenne sur l'eau d'octobre 2000. Afin d'arriver aux objectifs qu'elle a posés, notamment le bon état des eaux de 2006 à 2015 et l'amélioration des conditions d'accès à l'eau pour tous (la loi a été publiée dans le journal officiel du 31 décembre 2006), un des principaux enjeux de cette loi est la lutte contre les pollutions diffuses en proposant la mise en place de plans d'action sous forme de mesures contre les pollutions diffuses, bénéficiant d'aide, et pouvant devenir obligatoires dans les secteurs sensibles qui sont : Les zones d'alimentation des captages d'eau potable, les zones humides d'intérêt particulier ZHIP et les zones d'érosion diffuse. Cette lutte donne les moyens d'assurer la traçabilité des ventes des produits phytosanitaires et des biocides et instaure un contrôle des pulvérisateurs utilisés pour l'application de ces produits. La taxe globale d'activité polluante sur les produits phytosanitaires est transformée en une redevance au profit des agences de l'eau prenant en compte l'écotoxicité de ces produits.

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), agence de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) basé à Lyon, a classé, le mois de mars 2015, cinq pesticides dont le fameux Roundup via son principe actif le glyphosate, comme cancérogènes « probables » ou « possibles ». Les quatre autres sont le malathion, le diazinon, le tetrachlorvinphos et le parathion. L'étude de cancérogénicité a fait l'objet d'une publication en ligne dans la revue « The Lancet ». Le glyphosate, présent notamment dans le Roundup classé cancérogène « probable chez l'homme », même si les « preuves sont limitées » en ce qui concerne la survenue d'un lymphome non Hodgkinien ou d'un cancer de la prostate, souligne le CIRC. Toutefois, les experts ont considéré que les données des études d'exposition des agriculteurs menées aux États-Unis, au Canada ou en Suède publiées depuis 2001 sont suffisantes pour modifier la classification établie en 1991 où le Roundup a été sorti de la catégorie des cancérogènes pour l'homme (en 1985, une première évaluation l'avait placé dans les « cancérogènes possibles »). La production et la vente de Roundup ont explosé depuis l'introduction de cultures génétiquement modifiées. Outre l'agriculture, où son usage a fortement augmenté, il est également utilisé dans les forêts et par les particuliers dans leurs jardins. Du glyphosate a été retrouvé dans l'air, dans l'eau et dans la nourriture, selon le CIRC

qui précise que la population générale est notamment exposée lorsqu'elle habite à côté de zones traitées même si les niveaux d'exposition observés sont « généralement bas ». Cette nouvelle classification prend aussi en compte des études expérimentales chez l'animal. Le Roundup est le « désherbant le plus utilisé au monde », souligne l'association Générations futures qui se félicite de cette évaluation « qui reconnaît la dangerosité avérée du glyphosate (Blair et al., 2015).

Cette thèse présente une approche de traitement et de dépollution des eaux de drainage agricoles susceptibles de contenir ce désherbant et ses sous-produits.

1.7.Objectif de ce travail

Le but général de cette thèse est de mettre au point une méthode d'élimination d'un herbicide (le glyphosate) contenu dans les eaux de drainage agricole par adsorption et biodégradation dans un ouvrage de traitement extensif permettant la minéralisation et l'assimilation des sous-produits minéraux (formes de l'azote, du phosphore et du carbone).

Les études d'adsorption du glyphosate sont généralement rapportées pour des phases avec des surfaces spécifiques moyennes telles que la goethite (85 et 68,9 m².g⁻¹ par Sheals et Waiman respectivement (Sheals et al., 2003; Waiman et al., 2013) ou la manganite (41 m².g⁻¹) (Ramstedt et al., 2005).

Le but a été de trouver un minéral qui peut adsorber une quantité maximum de glyphosate, qui soit un minéral propre, synthétique et amorphe caractérisé par une surface spécifique relativement élevée, assez économique et respectueuse de l'environnement.

Pour trouver ce minéral, une étude de caractérisation physico-chimique complète a été faite comprenant une analyse élémentaire complète, un analyse de diffraction de rayons X, une analyse de spectroscopie Infrarouge – FTIR, et pour vérifier toutes ces analyses, une analyse en microscopie électronique à balayage et à transmission a été nécessaire. Finalement, et parce que cette donnée est très importante pour réaliser et interpréter les données d'adsorption de façon satisfaisante, une étude de la surface spécifique (méthode BET) a été faite.

Au vu des données bibliographiques sur la biodégradation du glyphosate et au potentiel d'épuration des eaux par les jardins filtrants d'une part et pour satisfaire aux contraintes d'exploitation agricole d'autre part, un travail impliquant 2 plantes communément utilisées dans les systèmes d'épuration extensifs a été entreprise. Cette étude a eu pour objectif

d'évaluer leur résistance au glyphosate dans les eaux de drainage et l'éventuelle épuration (élimination du glyphosate et de ses sous produits organiques) de ces eaux.

Chapitre 2

Le choix d'un support

2. Le choix d'un support

2.1.Introduction

La plupart des études d'adsorption de glyphosate sont basées sur des minéraux naturels et nous n'avons pas trouvé des minéraux synthétiques utilisés dans ce domaine. C'est pourquoi dans notre étude, nous avons abordé des minéraux synthétiques qui contiennent les oxydes de fer et d'aluminium, ce qui est pertinent au vu des données de la littérature.

Les deux supports utilisés sont la bauxaline® (Rio Tinto – Alcan, Gardanne, France) et le GEH®104 (GEH Wasserchemie, Osnabruck, RFA), qui sont caractérisés par les fabricants (Annexe 1) et (Annexe 2) respectivement.

Dans ce chapitre nous allons illustrer nos propres mesures et caractérisations sur les deux supports pour vérifier et compléter ces propriétés physico-chimiques.

Les mesures effectués sont : l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge, la microscopie électronique par ces deux techniques : à balayage (MEB) et à transmission (MET), et la surface spécifique (méthode Brunauer–Emmett–Teller (BET))

2.2.Matériel et méthodes

2.2.1. Bauxaline® (Rio Tinto – Alcan, Gardanne, France) :

Il s'agit du résidu de la fabrication de l'aluminium à partir de bauxite (Rio Tinto Alcan, 2007). C'est un mélange de plusieurs oxydes, y compris l'oxyde de fer et l'oxyde d'aluminium. Il a l'apparence d'une poudre brun-rougeâtre dont la granulométrie correspond à un limon (limon argileux). Selon le fabricant, son utilisation ne génère pas de lixiviat incompatible avec les caractéristiques du milieu récepteur. D'un point de vue géotechnique, c'est un matériau de très faible perméabilité qui peut être utilisé sur des pentes allant jusqu'à 150%.

2.2.2. GEH®104 (GEH Wasserchemie, Osnabruck, RFA):

C'est un adsorbant très performant basé sur la chimie de l'hydroxyde ferrique (Granular Ferric Hydroxide (GFH)). Il est fabriqué selon un procédé spécial breveté. Il peut être traité et adapté pour l'élimination de différents contaminants dans l'eau (GEH ISO, 2011). Il a été développé entre 1990 et 1994, et il est l'un des (hydr)oxydes de fer dont la surface est remarquablement élevée (environ 300 m².gr⁻¹). Ceci est dans la plage de valeurs rapportées pour ferrihydrite,

qui varie en fonction du prétraitement. Elle varie de 200 à 840 mg⁻¹ (Kolbe et al., 2011). Comme beaucoup de Ferrihydrites, GEH@104 est principalement utilisé pour l'élimination de l'arsenic dans les eaux usées (Adra et al., 2013; Sperlich et al., 2005). Étant donné que les hydroxydes ferriques sont connus pour leur affinité élevée pour le phosphate, ce composé a été identifié comme un concurrent majeur pour l'adsorption de l'arsenic et l'utilisation potentielle de GFH pour l'élimination du phosphate a été proposé (Sperlich, 2010).

2.2.3. Méthodes de la caractérisation

Analyse élémentaire

Une analyse élémentaire complète, des composants minéraux (majeurs, mineurs et traces) ainsi que la perte au feu, a été effectuée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) par spectroscopie d'émission optique par un plasma d'argon à couplage inductif ICP – OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) et spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif ICP – MS pour les éléments majeurs et les éléments traces respectivement (Carignan et al., 2001).

Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode d'analyse physique ne fonctionnant que sur la matière suffisamment cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés). Elle est inefficace sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres). Toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO₂ : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al₂O₃ : corindon/alumine α, γ, δ, θ...) (Hanawalt et al., 1938; Hull, 1919)

Cette technique a été utilisée ici principalement pour caractériser les espèces minérales de chacun des échantillons.

La condition d'existence d'interférences constructives est donnée par la loi de Bragg (Figure 3):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Où n : ordre de réflexion, nombre entier ; λ : longueur d'onde du rayonnement utilisée ; d : distance entre deux plans adjacents ou distance réticulaire (\AA) et θ : angle de réflexion.

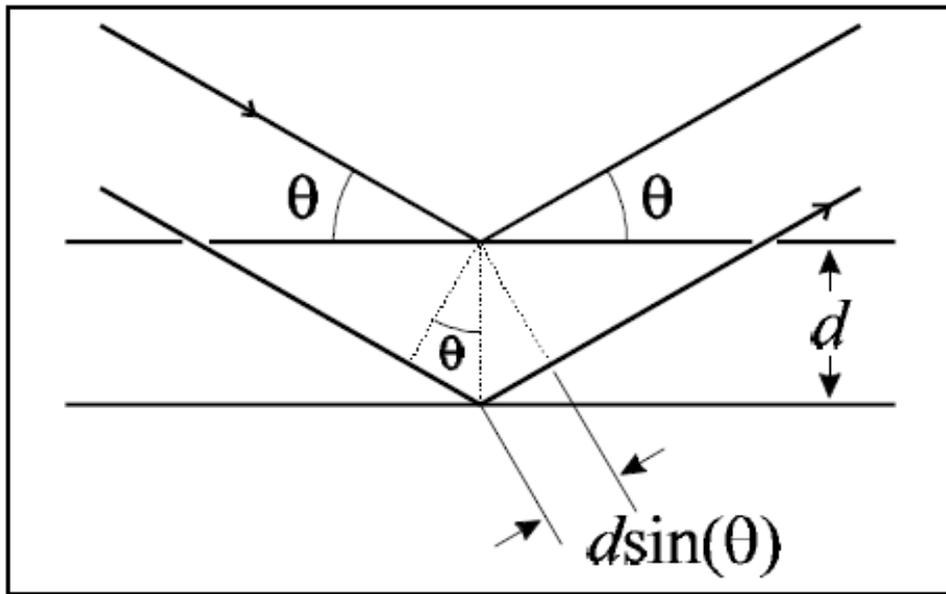


Figure 3: Loi de Bragg

Cette formule permet de déterminer les équidistances caractéristiques de l'objet périodique analysé. En outre, il est possible de connaître la taille du domaine cohérent. C'est le domaine au sein duquel la périodicité est conservée appelé aussi domaine cristallin. Il est donné par la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{k'\lambda}{B_{hkl} \cos\theta} \quad (2)$$

D_{hkl} : longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ; B_{hkl} : largeur à mi-hauteur de la raie de réflexion considérée (en radians) ; k' : constante dépendante de l'appareil (ici 0.9 pour une particule sphérique et 1.0 pour une particule anisotrope).

Les diffractogrammes RX sont réalisés avec monochromateur sur les poudres, qui de par leur nature et par leur mode de préparation des supports sont désorientés. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux à Vandœuvre lés Nancy en utilisant un X-Ray diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux) équipé d'anode de cobalt, et le détecteur (LynxEye).

Spectroscopie Infrarouge - FTIR

La spectroscopie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue donc une méthode d'analyse des environnements locaux. Dans le cadre de cette étude, suivant la configuration utilisée, cette spectroscopie renseigne sur les éventuelles phases superficielles (impuretés de surface : nitrates, sulfates et carbonates, etc...).

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie décrit les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde.

Toutes les analyses en spectroscopie ont été réalisées au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) à Vandœuvre-lès-Nancy et au Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP) à Vandœuvre-lès-Nancy en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur un spectromètre BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur large bande mercure tellurure de cadmium (MCT) refroidi à 77K et associé à un attachement de réflectance diffuse (Harrick Corporation).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux (Griffiths and Haseth, 2007).

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

L'expression « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » signifie le converti des données brutes en résultats spectraux réels par une transformation de Fourier.

La transformation de Fourier F est une opération qui transforme une fonction intégrable sur \mathbb{R} en une autre fonction. Si f est une fonction intégrable sur \mathbb{R} (YGER, 2013), sa transformée de Fourier est la fonction $F(f) = \hat{f}$ est donnée par la formule :

Pour n'importe quel nombre réel ξ ,

$$F(f): \xi \mapsto f^{\wedge}(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-i\xi x} dx \quad (3)$$

Microscopie électronique

Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des effets d'un rayonnement sur un atome.

Les rayonnements exploités en MEB :

- Electrons secondaires (contrastes de topographie).
- Electrons rétro diffusés (contrastes chimiques).
- Rayons X (analyses chimiques).

Le MEB à effet de champ Hitachi S-4800 (qui est utilisé dans nos analyses) est optimisé pour la haute résolution (du micromètre au nanomètre). Il permet l'observation de matériaux fragiles sous le faisceau électronique, tels que les polymères, les semi-conducteurs ou plus généralement les matériaux ou structures associés aux nanotechnologies.

Les Caractéristiques techniques du MEB sont :

- émission froide (brillance du canon très importante)
- résolution garantie sur site de 1 nm à 15 kV
- échantillons jusqu'à 40 mm de diamètre
- gamme de tensions d'accélération vaste : de 0.1 kV à 30 kV

Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations des particules ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyses X de l'Université Henry Poincaré de Nancy I.

Le microscope utilisé (Philips CM20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torr. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Les clichés MET ont été réalisés soit avec des négatifs (plans films),

soit avec une caméra (Quemesa – Olympus). Les préparations ont été faites en dispersant l'échantillon dans l'éthanol. Après ultrasonication, une goutte de suspension est prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié.

Le microscope fonctionne soit en mode image, soit en mode diffraction. L'appareil est de plus, couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse élémentaire semi quantitative des matériaux, pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

Surface spécifique (méthode BET)

La théorie BET (Brunauer-Emmett-Teller) explique la théorie de l'adsorption physique de molécules de gaz sur une surface solide ce qui sert plus tard à mesure la surface spécifique d'un matériau (Brunauer et al., 1938). Cette théorie procède d'une extension de la théorie de Langmuir, qui est une théorie de l'adsorption moléculaire d'une seule couche, à une adsorption multicouche avec les hypothèses suivantes:

- a) Des molécules de gaz adsorbées physiquement sur une couche infiniment solide.
- b) Il n'y a pas d'interaction entre les couches d'adsorption elles-mêmes.
- c) La théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche.

La transformée BET s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} \cdot [1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot P/P_0 \quad (4)$$

Avec V_{ads} : Volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ; V_m : volume de gaz nécessaire pour remplir une seule couche dans les conditions normales de température et de pression, et C : constante énergétique donnée par l'équation :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (5)$$

Où E_1 est la chaleur d'adsorption pour la première couche, E_L est celle à partir de la deuxième couche, égale à la chaleur de la liquéfaction.

L'équation 4 est un isotherme d'adsorption et peut être tracé en ligne droite (Figure 4) avec $\frac{P/P_0}{V_{ads} \cdot [1 - (P/P_0)]}$ sur l'axe des ordonnées et $\phi = \frac{p}{p_0}$ sur l'axe des abscisses, à partir des résultats expérimentaux.

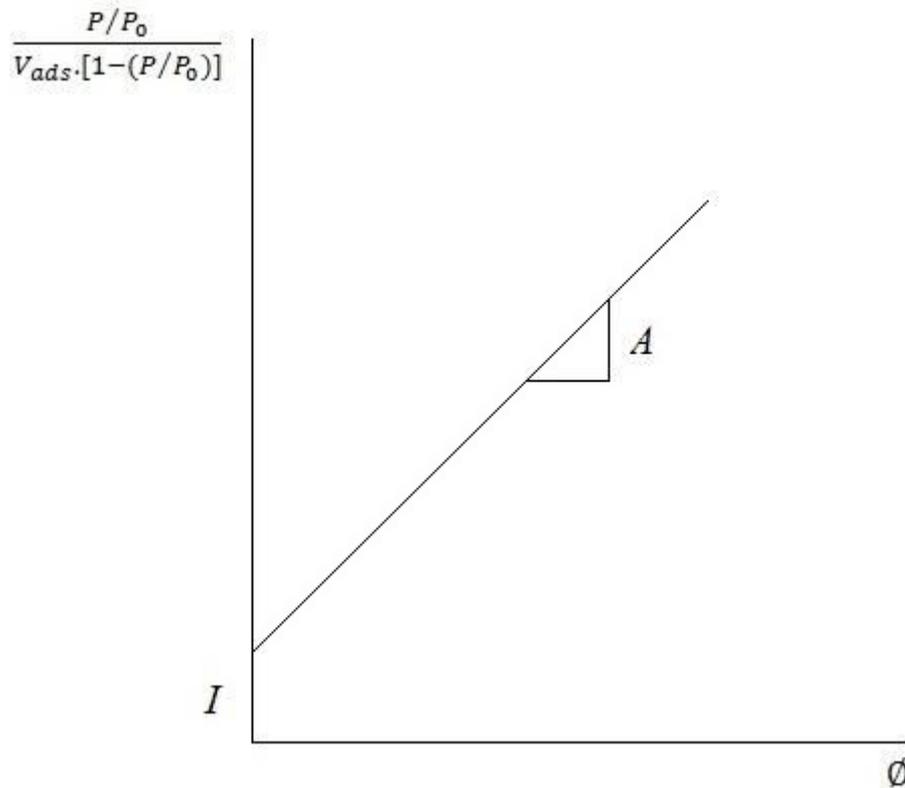


Figure 4: La transformée BET tracée en ligne droite

La pente A et l'ordonnée à l'origine I permettent de calculer C et V_m par les équations suivantes :

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (6)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (7)$$

Nous avons déterminé la surface spécifique par la méthode BET de données d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K). La mesure a été effectuée sur un absorbermètre automatique conçu et construit dans le laboratoire (date de mise en service: 1995), équipé d'une unité de pompe turbo-moléculaire qui fournit un vide final de 10^{-6} mbar. Les mesures de pression sont fournies par deux codeurs absolus (Edwards, LIEC).

2.3. Résultats et discussion

L'analyse élémentaire a été faite pour chacun des deux supports la bauxaline® et le GEH® 104 et les résultats totaux s'affiche dans les deux tableaux suivants :

Tableau 1 : Analyse élémentaire (majeurs et traces) de la bauxaline®.

Éléments majeurs		Éléments en trace							
oxydes	%	élément	ppm	élément	ppm	élément	ppm	élément	ppm
SiO ₂	6.54	As	65.07	Er	12.23	Nb	135.4	Tb	2.81
Al₂O₃	13.99	Ba	78.63	Eu	3.457	Nd	80.14	Th	114.9
Fe₂O₃	48.14	Be	0.764	Ga	86.44	Ni	21.44	Tm	1.97
MnO	0.04	Bi	2.332	Gd	15.21	Pb	93.537	U	17.25
MgO	0.06	Cd	1.104	Ge	1.976	Pr	24.28	V	1286
CaO	4.52	Ce	270.3	Hf	58.29	Rb	1.866	W	8.384
Na ₂ O	3.59	Co	6.685	Ho	4.053	Sb	5.679	Y	118.3
K ₂ O	0.05	Cr	2319	In	1.027	Sm	15.11	Yb	13.74
TiO₂	9.34	Cs	0.263	La	127.7	Sn	22.55	Zn	66.32
P ₂ O ₅	0.55	Cu	38.95	Lu	2.161	Sr	167.7	Zr	2212
PF	11.70	Dy	19	Mo	6.656	Ta	11.56		
Total	98.51								

Tableau 2 : Analyse élémentaire (majeurs et traces) de GEH® 104.

Major elements		Trace elements							
oxides	%	element	ppm	element	ppm	element	ppm	element	ppm
SiO₂	0.53	As	14.64	Er	0.04	Nb	0.095	Tb	0.013
Al ₂ O ₃	0.04	Ba	6.201	Eu	0.021	Nd	0.462	Th	0.202
Fe₂O₃	68.69	Be	< L.D.	Ga	7.115	Ni	31.08	Tm	0.006
MnO	0.13	Bi	0.103	Gd	0.084	Pb	3.2515	U	0.083
MgO	0.12	Cd	< L.D.	Ge	0.926	Pr	0.106	V	116.9
CaO	0.13	Ce	0.981	Hf	0.044	Rb	0.596	W	0.751
Na ₂ O	0.06	Co	42.3	Ho	0.014	Sb	0.219	Y	0.738
K ₂ O	< L.D.	Cr	30.19	In	0.108	Sm	0.093	Yb	0.051
TiO ₂	0.06	Cs	< L.D.	La	0.463	Sn	1.32	Zn	39.12
P ₂ O ₅	0.05	Cu	81.85	Lu	0.01	Sr	4.637	Zr	2.13
PF	31.04	Dy	0.078	Mo	1.67	Ta	< L.D.		
Total	100.84								

Conformément aux attentes, les résultats de la bauxaline® montrent que les éléments dominants sont le fer et l'aluminium. Viennent ensuite le titane et le silicium. L'analyse minéralogique et la microscopie permettent de comprendre l'occurrence de ces éléments, comme il est précisé plus tard. Enfin, on trouve une abondance modérée de calcium et de sodium que l'on retrouve aussi dans l'analyse minéralogique. Par contre cette analyse montre que le principal composant dans le GEH® 104 est le fer (68,69%). Le calcium (0,13%) et le sodium (0,06%) sont présents en petites quantités.

Les éléments en trace en Bauxaline® sont dominés par la présence de chrome, de zirconium et de vanadium, tandis que ceux de GEH® 104 sont principalement le vanadium (116.9ppm) le cuivre (81.85ppm), le cobalt (42.3ppm) et le zinc (39.12ppm).

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a montré que la bauxaline® révèle une minéralogie assez riche, reprise dans le (Figure 5) et le (Tableau 3)

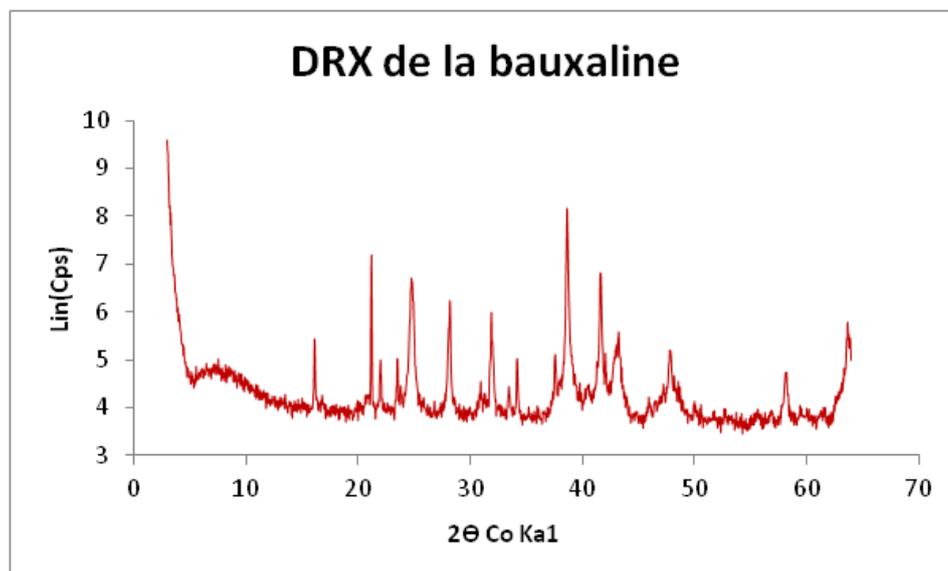


Figure 5 : Diffractogramme de DRX de la bauxaline®

Tableau 3 : la minéralogie de la bauxaline®

Nom	Formule	Nom	Formule
Hématite	Fe_2O_3	Pérovskite (Mg, Si)	$Mg(SiO_3)$
Goethite	$FeO(OH)$	Sodium Aluminium Silicate Hydroxyde Hydrate	$Na_8(AlSiO_4)_6(OH)2.4H_2O$
Gibbsite	$Al(OH)_3$	Sodium Aluminium Carbonate Nitrite Silicate Sodalite	$(NO_2, CO_3)-Na_8[AlSiO_4]_6(NO_2)(C)$
Rutile.	TiO_2	Diaspore	$AlO(OH)/AlOOH$
Calcite	$CaCO_3$	Chlorapatite	$Ca_5(PO_4)3Cl$
Boehmite	$AlO(OH)$	Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

Cette minéralogie est en accord avec la composition élémentaire et rend compte de la présence de l'ensemble des éléments majeurs. Les éléments traces se trouvent très probablement répartis en tant que substituts isomorphiques des éléments majeurs.

La même analyse a été faite pour le GEH® 104 et les résultats nous ont montré que ce produit contient un genre d'oxy-hydroxyde de fer dont la structure suggère l'Akaganeite (Figure 6)

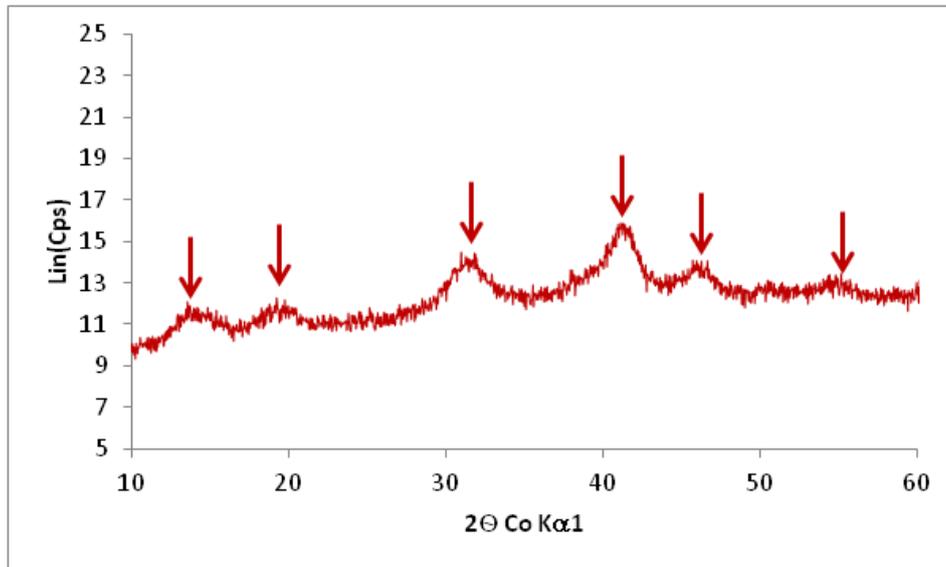


Figure 6 : Diffractogramme de DRX du GEH® 104

L'analyse infrarouge-FTIR de la bauxaline® a montré des longueurs d'ondes qui ont été comparées avec celles des minéraux connus. Les résultats sont donnés dans le (Tableau 4)

On y retrouve les minéraux dominants de l'analyse chimique et minéralogique, compte tenu de la fenêtre d'observation de cette technique (nombre d'ondes compris entre 625 et 4000 cm^{-1}). Les autres minéraux seraient détectables dans l'infrarouge plus lointain ($< 600 \text{ cm}^{-1}$).

Les longueurs d'onde non attribuées n'appartiennent à aucun des minéraux détectés par diffraction des rayons X. Leur importance est du reste très relative.

Le spectrogramme de réflexion infrarouge de l'échantillon du GEH® 104 nous montre qu'il y a les bandes 1484, 1361, 683, 457 cm^{-1} , en revenant à la bibliographie, nous pouvons constater que ces valeurs représentent les bandes δ (OH) 1500 et 1352 cm^{-1} , γ (OH) 698 cm^{-1} et ν (FeO) 465 cm^{-1} .

Tableau 4 : comparaison entre l'analyse IR-FTIR de la bauxaline® avec d'autres minéraux

Bauxaline®	Goethite	Gibbsite	Sodalite	Cancrinite	Calcite
3616		3617			
3519		3520			
3422		3428			
3163					
2515					2515
1996					
1795					1795
1631	1631				
1471					
1412					1412
1108					
1026		1026	1020		
999			980	1008	
875					875
810	796	802			
685				690	
643	646				
623				625	

Pour confirmer les composants de chaque support, des analyses MEB et MET ont été faites pour les deux supports, La microscopie électronique à balayage et à transmission permet de visualiser les formes et textures. Les techniques dérivées de microanalyse permettent quant à elles de localiser les éléments dans les grains de matière, donc d'évaluer aussi la présence et la localisation d'éléments d'intérêt.

L'examen de la Bauxaline® en utilisant ces techniques a permis de constater que la Bauxaline® avait une texture assez courante d'agrégats de particules, lesquelles sont assez fines, avec des tailles en conformité avec la granulométrie annoncée dans les notices de présentation du produit.

La (Figure 7) présente un exemple des facies des minéraux dominant le mélange. On y voit d'une part la Goethite (baguettes de l'ordre de 5µm de longueur et de 0,5 à 0,8 µm de largeur) et d'autre part un des minéraux de l'aluminium, très probablement un cristal de Gibbsite (cristal en plaquette hexagonale de l'ordre de 10 µm de diamètre, d'épaisseur inconnue).

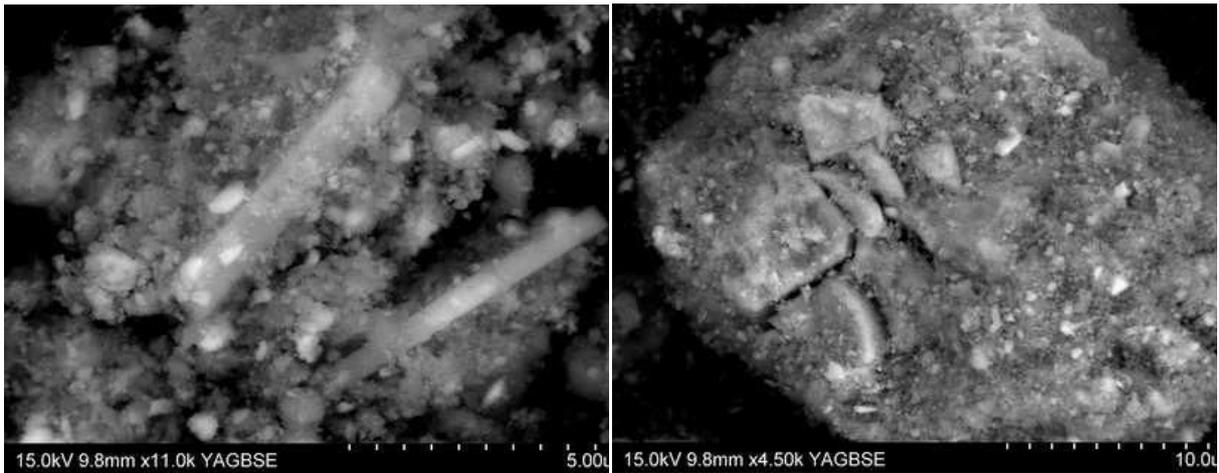


Figure 7 : images d'une goethite (gauche) et d'une gibbsite (droite).

5 analyses par émission de rayons X ont été réalisées sur l'échantillon. Elles révèlent des valeurs en moyenne plutôt éloignées des analyses globales élémentaires effectuées dans le cadre de cette caractérisation, ce qui est en accord avec l'hétérogénéité de la Bauxaline® à l'échelle microscopique.

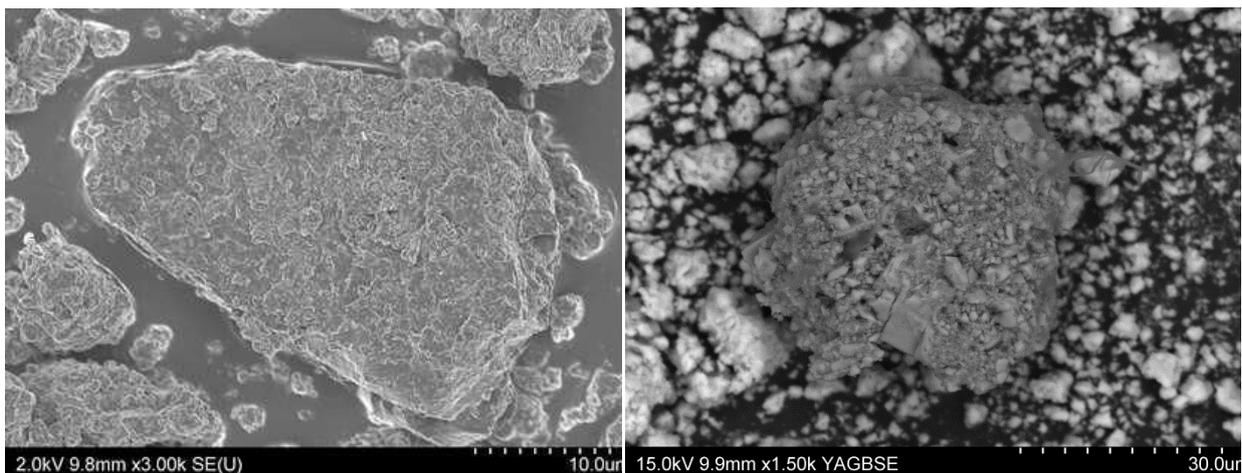


Figure 8 : images MEB de GEH® 104, deux agrégats d'oxyde de fer

Les mêmes analyses ont été faites sur un échantillon de GEH® 104, L'échantillon a été d'abord étudié par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 8). Cet examen révèle des agrégats de 2 à environ 30 microns de longueur et de 10 à 30 microns de largeur. L'analyse MEB nous a indiqué aussi que le GEH® 104 contient environ 3% de l'ion chlorure.

Pour identifier les matériaux qui constituent ces agrégats, l'échantillon a été étudié par le MET (Figure 9) et (Figure 10), La technique MET permet aussi de « cartographier » les éléments d'intérêt et d'effectuer des analyses élémentaires locales sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

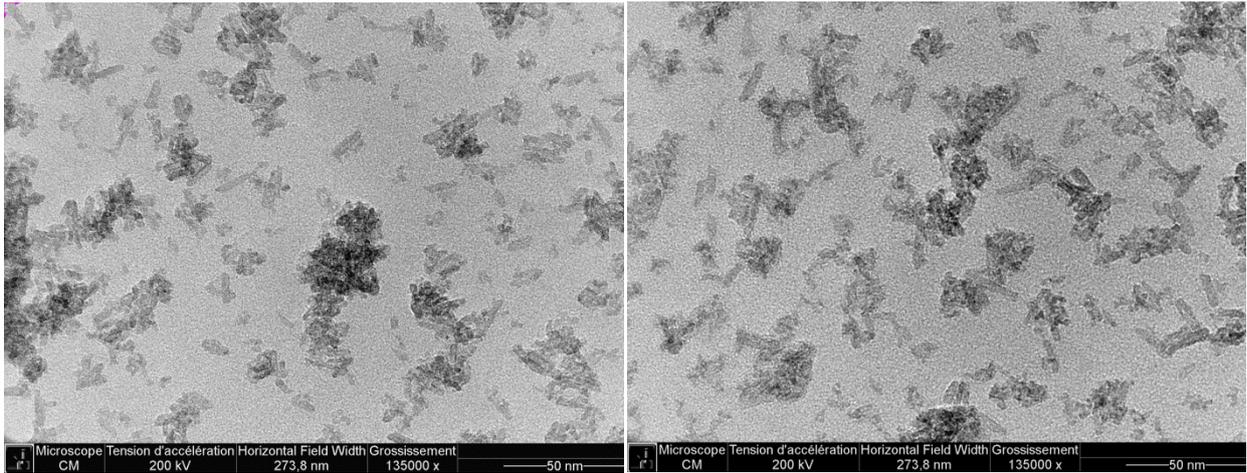


Figure 9 : images MET de la GEH® 104: linéaire de 3 à 20 nm de longueur de 1 à 3 nm de largeur.

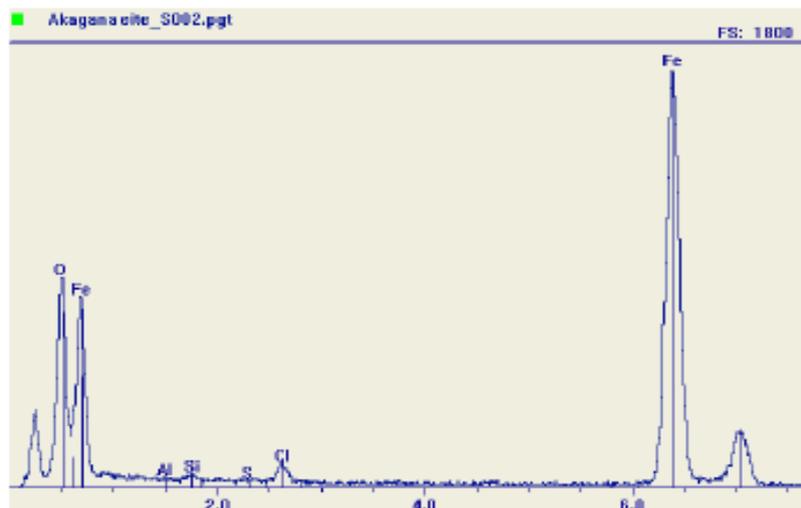


Figure 10 : Analyse de la spectroscopie de la dispersion d'énergie des photons X (EDXS) de GEH® 104

Les (Figure 9) et (Figure 10) nous montrent que le GEH® 104 est un oxyde de fer en forme de baguette de 3 à 20 nm de longueur et de 1 à 3 nm de largeur. Cette analyse montre aussi que le GEH® 104 est de la forme β -FeOOH de sorte qu'il ressemble effectivement à l'akaganeite.

Pour finaliser la caractérisation des deux produits afin de noter toutes les différences entre eux et de pouvoir étayer un choix pertinent, une mesure de la surface spécifique a été fait.

Une adsorption et une désorption de l'azote ont été pratiquées sur la Bauxaline® et sur le GEH®104. La bauxaline® présente une surface spécifique (BET) de $29,1 (\pm 0,8) \text{ m}^2/\text{g}$.

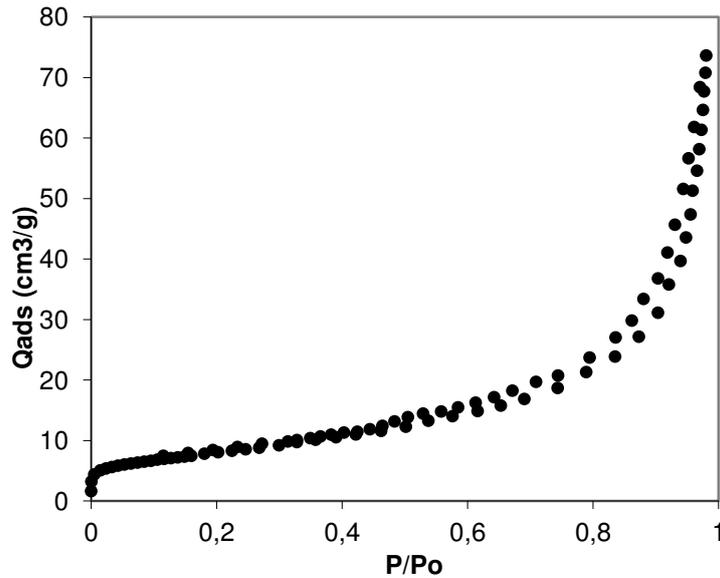


Figure 11 : isotherme d'adsorption de l'azote (BET) sur la bauxaline®, type II.

Alors que le GEH® 104 présente une surface spécifique de $350 (\pm 7,8) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

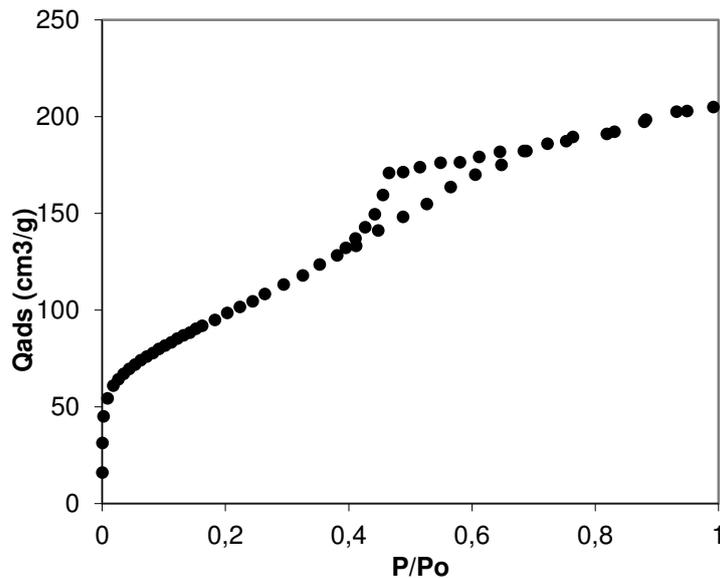


Figure 12 : isotherme d'adsorption de l'azote (BET) sur le GEH® 104, type IV

2.4. Conclusion

Les résultats de la caractérisation nous montrent que la Bauxaline® contient un mélange de plusieurs minéraux bien cristallisés (des pics très pointus) avec une présence claire des oxydes de fer et d'aluminium (48,14% ET 13,99%) avec 11,70% de perte au feu, et que l'isotherme d'adsorption de l'azote sur la Bauxaline® est du type II (Figure 11), ce qui signifie que le milieu est non poreux ou macroporeux.

Par contre le GEH®104 est un oxy-hydroxyde de fer mal cristallisé quasi pur qui ressemble l'akaganeite (68.7%) avec 31.10% de perte au feu. L'isotherme d'adsorption de l'azote est du type IV (Figure 12) qui est un isotherme identique au type II aux basses pressions, et qui correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Par ailleurs la différence entre les surfaces spécifiques de ces 2 milieux est très importante (29,1 contre 350 m².g⁻¹ respectivement).

Nous pouvons expliquer l'occurrence du chlorure dans le GEH® 104 de la manière suivante : le chlorure est adsorbé sur le GEH® 104 et n'en fait pas une partie car il vient du mode de fabrication du GEH® 104. Le GEH® 104 doit être fabriqué probablement en pH alcalin à partir de chlorure ferrique. Cela veut dire que pendant la fabrication il y aura des OH⁻ de la surface qui sont assez labiles et qui vont être substitués par le chlore.

Tous les résultats précédents suggèrent les points suivants :

- L'analyse élémentaire de ces 2 solides montre une richesse d'éléments potentiellement indésirables de la bauxaline® ;
- La minéralogie de la bauxaline® est compliquée, augurant des difficultés avec l'interprétation des résultats d'adsorption ainsi qu'une présomption d'hétérogénéité entre lots ;
- Les mesures de surface spécifique sont largement en faveur du GEH, ainsi que le type d'isotherme d'adsorption d'azote.

C'est la raison pour laquelle les travaux se sont rapidement concentrés sur l'emploi éventuel du GEH comme additif à un sable support de culture dans un jardin filtrant destiné à l'épuration des eaux de drainage agricole.

Chapitre 3

Les mécanismes d'adsorption

3. Les mécanismes d'adsorption

3.1. Introduction

Comme le choix du GEH® 104 a été adopté pour l'adsorption du phosphate et du glyphosate, les caractéristiques des interactions entre ces adsorbats et le solide ont été déterminées. L'enjeu principal de l'acquisition de ces connaissances est de permettre de bien comprendre le mécanisme d'adsorption et d'identifier les sites que chacun des deux produits utilise pour s'adsorber sur le support. Par ailleurs, travaillant en milieu aqueux, il est nécessaire de vérifier les valeurs des constantes d'hydrolyse de la surface du solide et de les comparer avec les mêmes données venant de la littérature.

La forte adsorption et la faible désorption associées à la dégradation rapide de glyphosate font que la mobilité de cette substance sous forme soluble devrait être très faible, 10 % de glyphosate ont été libéré vers la phase aqueuse (Aamand and Jacobsen, 2001). En plus, le transfert associé aux particules de sol est probablement faible (de Jonge and Wollesen de Jonge, 1999).

Avec la baisse du pH due à l'hydrolyse du glyphosate, l'adsorption de ce dernier est favorisée au détriment de l'adsorption du phosphate. La compétition entre ces 2 adsorbats est alors en faveur de l'adsorption du glyphosate. (Zhao et al., 2009).

Malgré les données concernant l'adsorption/désorption en faveur d'une faible mobilité du glyphosate, Le Godec et al. (2000) présentent des résultats, pour un dispositif situé en Bretagne (site de Pacé, Le Mail du champ du Ragel), indiquant des concentrations extrêmement élevées dans les eaux de ruissellement obtenues juste après l'application du glyphosate : 2588,9 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en zone imperméable et 749,16 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en zone perméable. De même, Domange (2005) montre que la concentration en glyphosate des eaux de ruissellement analysées juste après le traitement sur le site expérimental de Rouffach, (Haut Rhin – France) peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Comme pour le site de Pacé, cette concentration suit une décroissance exponentielle à partir de la date de traitement et conduit à des valeurs de 100 et 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ aux temps 80 et 100 jours après le traitement en Alsace tandis que sur le site de Pacé, elles sont, après 3 mois, de 2,7 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en zone imperméable et de 18,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en zone perméable. Considérées en terme de flux, les exportations de Pacé représentent 19,5 % de la dose appliquée sur zone imperméable et 25,7 % sur zone perméable.

Plusieurs études ont été faites sur l'adsorption du glyphosate sur de nombreux types de sols ou des échantillons de sol naturel (Sasanda, goethite, gibbsite, Nkundi, Lubonde, Mlingano, boues d'alun ... etc.) (Barja et Santos Afonso, 2005; Borggaard et al., 2004; Gimsing et al., 2007; Hu et al., 2011; Zhao et al., 2009). Ces travaux ont montré que les minéraux les plus efficaces pour adsorber le glyphosate sont les oxydes de fer et d'aluminium, et que l'adsorption du glyphosate sur ces minéraux est principalement influencé par l'anion phosphate, qui peut entrer en compétition avec le glyphosate pour les sites d'adsorption dans le sol (Zhao et al., 2009). La présence de quatre groupes hydroxyles suggère que l'adsorption du glyphosate est due à une énergie très élevée des liaisons H ou des liaisons de coordination (Miles and Moye, 1988). Ce type de liaisons est fortement dépendant du pH car l'hydrolyse se produit à la fois sur la surface de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat (Al-Rajab, 2007).

Présenté comme engrais, le phosphate est appliqué en continu sur le sol parce que le phosphore (P) est l'un des éléments essentiels pour la croissance des plantes. En 2002, un dépistage de plusieurs adsorbants commerciaux pour l'élimination du phosphore dans les aquariums d'eau douce et de mer a été fait. Ce travail a montré que les adsorbants basés sur le fer ferrique (RowaPhos) et l'aluminium (ElimiPhos) ont les capacités d'adsorption les plus élevées. (Jekel and Genz, 2002)

L'anion phosphate a été choisi comme un analogue minéral du glyphosate, ce composé comportant une fonction phosphonate et que son adsorption sur plusieurs solides est fortement entravée par le phosphate, en raison d'une forte compétition pour les sites d'adsorption. Ceci est documenté dans des travaux antérieurs (Dideriksen and Stipp, 2003; Gimsing et al., 2007). Ce travail montre que si la quantité de phosphate appliquée dépasse la demande des plantes, le phosphate s'accumule dans le sol en occupant les sites de sorption de la matrice du sol en raison de sa forte adsorption. Cela conduit à une réduction de la capacité des sols à retenir le glyphosate lors de son application ce qui conduit à l'hypothèse d'une forte compétition entre ces 2 composés. L'adsorption du glyphosate dans le sol se fait par le groupement acide phosphonique dans sa forme phosphonate (anion), qui est assez similaire à l'adsorption du phosphate dans le sol, même si le groupe carboxylique peut également participer à ce processus (Dideriksen and Stipp, 2003). Les résultats de Gimsing et Borggaard ont en outre confirmé que le phosphate peut désorber la plupart du glyphosate préalablement adsorbé sur la goethite ou la gibbsite. En revanche, le glyphosate peut désorber seulement un très faible pourcentage du phosphate adsorbé, basé sur plusieurs expériences de traitement par lots, de nombreux scientifiques ont tenté d'extrapoler leurs résultats à une plus grande échelle pour

améliorer la capacité de glyphosate de remplacer le phosphate dans les profils de sols et de réduire son transport vers les eaux souterraines et vers les eaux de surface. (Chen et al., 2009; Gimsing et al., 2007).

3.2. Matériel et méthodes

3.2.1. Titration potentiométrique

3.2.1.1. Principe

Le titrage potentiométrique à l'interface solide-liquide est une technique servant à la détermination des acidités ou des constantes de dissociation (pK) des espèces en suspension, ainsi que des points de charge nulle (PCN) et de la densité de charge de surface de solides dispersés (Parker et al., 1979). L'évaluation du pH d'une solution ou d'une suspension (électrolyte + particules solides) est suivie en fonction de la quantité de titrant (acide ou base) ajoutée. La courbe brute tracée est :

$$pH = f(V_t) \quad (8)$$

V_t est le volume du titrant ajouté.

Le titrage potentiométrique correspond à l'adsorption des protons ou des ions hydroxyles sur les sites de surface. Le proton associé au titrage potentiométrique est donc utilisé comme sonde de la charge de surface et de l'hétérogénéité superficielle à l'interface solide/électrolyte.

La technique utilisée est celle du titrage en réacteur et en continu, où des volumes de titrant sont ajoutés progressivement à une seule et même solution. L'ensemble de la courbe est obtenu à partir de la même suspension et il est possible d'obtenir des courbes à forte densité de points (>200 points par titrage) permettant d'exploiter les moindres modulations et fluctuations des courbes expérimentales.

Le dispositif Metrohm est composé des éléments suivants :

- Une station de titrage (TITRANDO 809 swiss made, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC)) (Figure 13) équipée de deux burettes type unité de dosage 807 munies d'un cylindre de distribution de 10 mL, couplées chacune à un système d'entraînement Dosino 800. Les injecteurs de titrant sont équipés de

valves anti-reflux. Le titreur dispose des modes de titrage dynamique, monotone, à point final ou pH stationnaire.

- Une électrode de pH combinée en verre (METROHM 800 Dosino swiss made biotrode Aiguille, (LIEC)) (diamètre 3 mm pour le réacteur petit volume) à remplissage de KCl 3M

Une sonde de température (LAUDA ecoline RE107, (LIEC)) sur la gamme (-50, +180°C).

3.2.1.2. Description des appareils

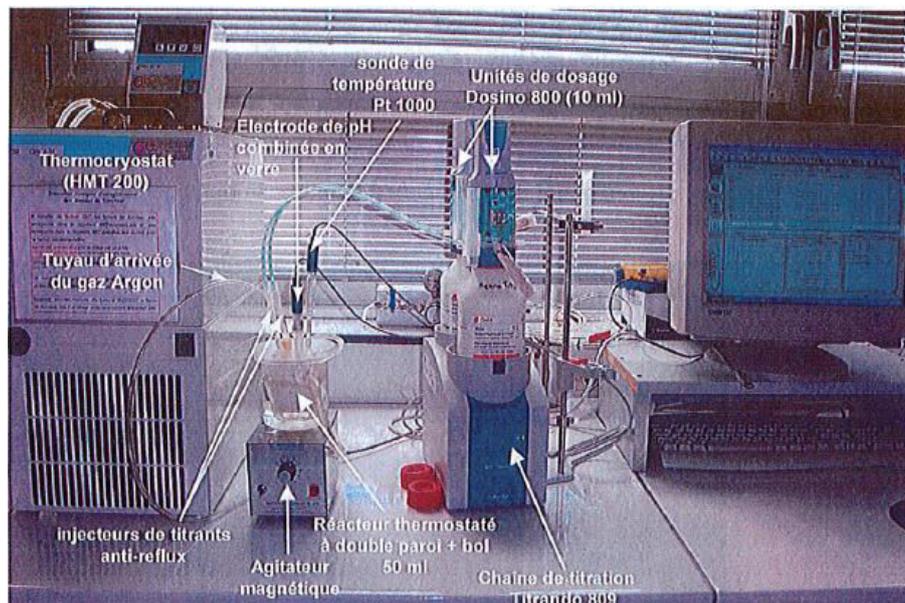


Figure 13: Station de titrage potentiométrique TITRANDO 809 de marque METROHM

- Le logiciel TIAMO (version 1.2.1) contrôle, via une liaison USB avec un ordinateur, le système Titrande ainsi que les Dosino, d'autres stands de titrage ou l'agitateur à pales et gère l'acquisition des données. Il permet la création de méthodes de titrage à façon et la définition des paramètres du titrage (critère de stabilité, volume minimal et maximal d'ajout, vitesse,etc.).
- Un réacteur habituel (prise d'essai de 50 mL) à double paroi en verre muni d'un bol thermostatique en téflon.

Deux types de titrage peuvent être utilisés avec cet appareil :

- le « Dynamic Equivalence point Titration » (DET), qui sert à réduire le volume des ajouts lorsque le pH varie plus vite et vice versa ;

- le « Monotonic Equivalence point Titration » (MET), où le titrant est ajouté par incréments en volume.

La différence entre les deux types est que le deuxième est plus précis car il montre tous les virages des courbes d'étalonnage car il donne un énorme nombre de points de mesure (pour le même pH nous avons une centaine de points par le DET et cela peut arriver à 1000 points avec le MET).

3.2.1.3. Réactifs et solutions

L'acide nitrique et l'hydroxyde de sodium 0.1M (Fluka) ont été utilisés comme titrant.

3.2.1.4. Protocole suivi

Les valeurs pratiques de pK ont été calculées en prenant la dérivée du nombre de moles de titrant ajoutées par litre d'échantillon en fonction du pH (Annexe 3). Et les valeurs théoriques ont été calculées en traçant le diagramme de spéciation ionique des produits en fonction du pH. En fait nous pouvons calculer ces pourcentages en utilisant les équations des constantes d'équilibres représentées par la formule suivante:

$$\frac{X^{n-}}{X} = 10^{n \cdot pH - pK_1 - pK_2 - \dots - pK_n} \quad (9)$$

X : concentration totale d'un composé chimique (comme par exemple le glyphosate ou l'AMPA)

n : nombre de charge.

Dans la pratique, chaque pic représente un pK, mais dans les calculs théoriques il faut se fonder sur les croisements entre les courbes (Annexe 3)

.En plus, malgré que le GEH® 104 ne soit pas soluble, un titrage de ce produit en suspension a été fait où ces valeurs de pK ont été calculées comme dans le cas du glyphosate. Dans les littératures nous n'avons pas trouvé un titrage de même minéral pour comparer les résultats.

Pour les trois échantillons (GEH® 104, glyphosate et AMPA) le même protocole a été suivi dans trois fonds ioniques (utilisés comme références):

- NaNO₃ 0,1 M

- NaNO_3 0,01 M
- NaNO_3 0,001 M

Nous avons fait le titrage en atmosphère contrôlée d'argon à une température fixe à 25°C. Le titrage a été fait en deux étapes en utilisant la méthode MET. Dans la première étape nous ajoutons le titrant NaOH 0,1 M.L^{-1} en partant du pH naturel de chaque échantillon jusqu'à atteindre le pH 11,5. Dans la deuxième étape nous ajoutons le titrant HNO_3 0,1 M.L^{-1} jusqu'au pH 1,5.

Nos résultats du titrage (correspondant la deuxième étape) ont été traités par d'une méthode d'interpolation à l'aide d'un logiciel (KaleidaGraphe 4.1.1). Cela nous permet de trouver le nombre de moles utilisé pour calculer les valeurs de pK.

3.2.2. Préparation des solutions de phosphate

Une solution mère de monopotassium phosphate (KH_2PO_4) (potassium dihydrogen-phosphate 99.99%, Aldrich, 229806-25G) ($M=136.1 \text{ g.mol}^{-1}$) d'une concentration de 2000 μM a été préparée. 544,4 mg de (KH_2PO_4) ont été placés dans une fiole jugée de 2 L et ils ont été dissous dans un peu d'eau distillée (Millipore®) puis complété à 2 L avec de l'eau distillée afin d'obtenir finalement une solution d'une concentration 2000 μM .

L'eau ultra-pure a été produite avec le système de déminéralisation Elix-5® avec deux filtres, Progars 2 pour atteindre une résistivité supérieure à 15 $\text{M}\Omega.\text{cm}^{-1}$, puis traitée par le système ultra-pure Milli-Q® avec deux filtres Q-Grad 1 et un filtre Millipak 0,22 pour atteindre une plus grande résistivité égale à 18 $\text{M}\Omega.\text{cm}^{-1}$.

3.2.3. Préparation des solutions standards de phosphate

Nous avons réalisé 7 échantillons étalons à partir de la solution mère, de concentration respective en phosphate de 10, 60, 70, 125, 150, 180 et 200 μM dans un volume de 45 mL pour chaque échantillon. Les standards ont été préparés dans des flacons en plastiques de 50 mL. Un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions et sans KH_2PO_4 . L'ajout des réactifs a été effectué en utilisant des micropipettes de 100-1000 μL et de 500-5000 μL d'EPPONDORF RESEARCH PLUS

3.2.4. Préparation de la solution du glyphosate :

Une solution mère de glyphosate pur (Sigma-Aldrich 45521-250MG) ($M=169.1 \text{ g.M}^{-1}$) de concentration de $240 \mu\text{M}$ a été préparée. Dans une fiole jugée de 2 L, Nous avons dissous 81,168 mg de glyphosate pure dans un peu d'eau distillée puis complété à 2 L avec de l'eau distillée.

3.2.5. Préparation des Standards du glyphosate:

De même que pour les standards de phosphate, 7 échantillons étalons ont été réalisés à partir de la solution mère, de concentration respective en glyphosate de (10, 60, 70, 125, 150, 180 et $200 \mu\text{M}$) par dilution de quantités calculées dans des flacons en plastique de 50 mL. Un blanc sans glyphosate a été réalisé dans les mêmes conditions.

3.2.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique, généralement, est l'étude de la vitesse des réactions physiques et chimiques. Dans notre travail cela sert à choisir le temps d'équilibrage dans les expériences d'estimation des isothermes d'adsorption.

3.2.6.1. Phosphate

12 échantillons de 200 mg du GEH® 104 ont été préparés dans des flacons en plastique de 150 mL, dans lesquels nous avons ajouté 150 ml de la solution de $2000 \mu\text{M}$ du phosphate. Les flacons ont été complètement enveloppés dans des feuilles d'aluminium afin de diminuer l'activité des microorganismes, et les solutions ont été agitées par un agitateur magnétique (Variomag HP6 multipoint) à 250 tpm en température fixe 25°C (Figure 14).



Figure 14: agitateur magnétique Variomag HP6 multipoint

La récupération et l'analyse des échantillons étaient comme la suit :

- À 2, 4, 6, 8, 10, 13, 16; 18, 22, 24, 26, 28 et 30 jours, le surnageant a été prélevé et filtré par un système de filtrage sous vide en utilisant une pompe a vide KNF - N 811 KN.18 et un filtre Nitrocellulose GSWP 0.22 μm MILLIPORE™.
- Le filtrat a été analysé par spectrophotométrie, suivant la méthode molybdate en utilisant des cuves de quartz d'un centimètre.

3.2.6.2. *Glyphosate*

De la même manière, 11 échantillons de 200 mg d'GEH® 104 ont été préparés dans des flacons en plastique de 150 mL, dans lesquels nous avons ajouté 150 ml de la solution mère (240 μM) du glyphosate. Les prélèvements et analyses ont été effectués selon le calendrier suivant : 2, 5, 10, 14, 16 ; 18, 20, 22, 25, 27 et 30 jours. Les flacons ont été traités de la même manière que pour la cinétique d'adsorption du phosphate.

3.2.7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit l'équilibre de l'adsorption d'une substance – adsorbat – sur une surface d'un solide – adsorbant – dans une adsorption gaz – ou liquide – solide, à température constante. Elle représente la quantité de matière liée à la surface (la concentration solide) en fonction de la concentration de ce même matériau dans la phase gazeuse ou dans la solution. Nous pouvons calculer la concentration solide en utilisant la loi de conservation de la matière, exprimée par l'égalité suivante :

$$q \mu\text{M} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{V (L) * C_{ads}(\mu\text{M} \cdot \text{L}^{-1})}{m (g)} \quad (10)$$

- q : concentration solide
- V : volume total
- C_{ads} : la concentration adsorbée (calculée par différence entre la concentration restante dans la solution et la concentration initiale)
- m : masse du support

3.2.7.1. *Phosphate*

Nous avons préparé 15 échantillons de concentration initiale différente à partir de la solution mère, de valeurs suivantes :

50, 100, 250, 400, 500, 550, 650, 700, 800, 950, 1100, 1250, 1500, 1750 et 2000 μM .

Les mêmes conditions de la manipulation que celles utilisées lors de l'évaluation de la cinétique d'adsorption ont été suivies et les surnageants ont été prélevés et filtrés après 30 jours d'agitation, puis 45 mL ont été pris de chaque surnageant et filtrés pour analyse par spectrophotométrie.

3.2.7.2. *Glyphosate*

De même, 20 solutions de concentration différente ont été préparées à partir d'une solution mère de 2000 μM , pour obtenir des concentrations initiales suivantes :

74, 125, 150, 170, 175, 190, 200, 210, 230, 500, 750, 1000, 1200, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 et 2000 μM .

Au niveau de la préparation des échantillons, de quantité de GEH® 104, au temps d'agitation et la filtration, le même protocole d'adsorption du phosphate a été suivi et aux mêmes conditions

Remarque : toutes les expériences ont été répétées trois fois pour vérifier les résultats et calculer les erreurs, et pour toutes les séries d'adsorption, trois blancs ont été préparés, le premier avec de l'eau ultra-pure, le deuxième avec du GEH® 104 dans l'eau ultra-pure et le troisième avec une solution du glyphosate sans GEH® 104 (la concentration du glyphosate dans le blanc était de 100 μM).

3.2.7.3. *Traitement des résultats d'adsorption*

Pour bien comprendre l'adsorption du phosphate et du glyphosate sur le GEH®104, et pour approcher les mécanismes de leur adsorption, quatre formulations d'isotherme ont été testées et comparés en utilisant la somme résiduelle réduite des carrés:

- Equation hyperbolique de Langmuir :

$$Q_e = Q_{max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (11)$$

- Equation de la loi de puissance de Freundlich :

$$Q_e = k_F C_e^n \quad (12)$$

- Equation de Langmuir double :

$$Q_e = Q_{max1} \frac{k_{L1} C_e}{1 + k_{L1} C_e} + Q_{max2} \frac{k_{L2} C_e}{1 + k_{L2} C_e} \quad (13)$$

- Equation de Bradley "Langmuir - Freundlich", telle qu'elle a été utilisée par (Bersillon et al., 2003) dans une des formes suggérées par (Rudzinski and Everett, 1992) :

$$Q_e = Q_{max} \frac{(k_L C_e)^n}{1 + (k_L C_e)^n} \quad (14)$$

Q_e : la capacité d'adsorption d'équilibre.

Q_{max} , Q_{max1} , Q_{max2} : les capacités maximums d'adsorption.

K_L , K_F , K_{L1} , K_{L2} : constants dépendent de la nature de l'adsorbats.

C_e : concentration d'équilibre.

n : constant dépende de l'adsorbant

3.2.8. Spectrophotomètre UV-VIS

La méthode du bleu de molybdène (Annexe 4) a été optimisée pour mesurer la quantité du phosphate dans une solution. Cette méthode est utilisée pour mesurer les faibles concentrations de phosphate (Tsang et al., 2007). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Shimadzu – uv – 2501PC, et les analyses ont été faites dans la zone visible de lumière.

3.2.9. HPLC – système de dérivation poste-colonne.

La méthode utilisée pour analyser le glyphosate a été mise au point par PICKERING (voir Annexe 5). Elle consiste d'analyser du glyphosate et de l'AMPA par chromatographie en phase liquide, suivi par une dérivation post-colonne et détection en fluorescence.

Plusieurs manipulations testées ont été faites pour préciser notamment les limites de cette méthode qui est $\geq 10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 15), ainsi que pour quantifier l'isotherme et la cinétique d'adsorption du glyphosate sur le GEH 104®.

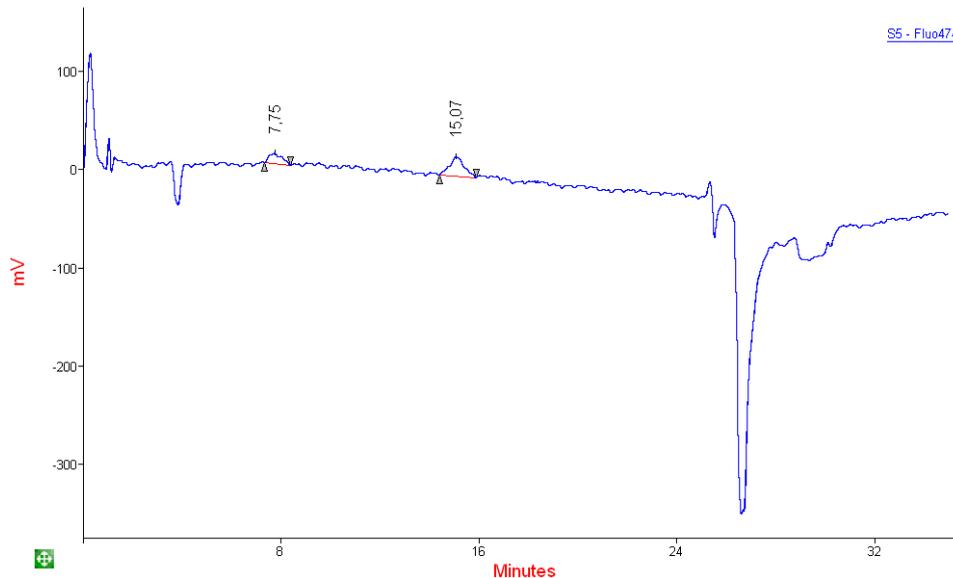


Figure 15 : chromatogramme correspondant de l'analyse de glyphosate et de l'AMPA respectivement : pics 7,75 et 15,07 minutes, par l'HPLC

La plupart de ces résultats ont fait l'objet d'un poster présenté à la conférence internationale « Interface Against Pollution », Nancy, 11 – 14 juin 2012.

3.2.10. Pré-concentration du glyphosate :

L'étape de pré-concentration et de purification des échantillons permet d'améliorer la sensibilité de la détection et d'abaisser la limite de quantification de l'HPLC utilisé. Elle est nécessaire pour des concentrations inférieures à 10 µg/L. La concentration maximum obtenue dans un étang de pisciculture lorrain est de 1,7 µg/L pour le glyphosate et 5,2 µg/L pour l'AMPA (Lazartigues, 2010).

Nous avons testé deux méthodes de la pré-concentration pendant notre travail.

3.2.10.1. Pré-concentration par une résine échangeuse d'ions

Ce protocole vise à évaluer le rendement de pré-concentration du glyphosate et de l'AMPA pour différents facteurs de concentration (20 et 50 fois) (Tableau 5).

La technique de pré-concentration utilisée dans cette thèse est celle préconisée par Corbera et al. (Corbera et al., 2006) (Annexe 6).

Tableau 5: les concentrations initiales et finales de glyphosate et de l'AMPA dans le protocole de pré-concentration par une résine échangeuse d'ion

Echantillon	Dopage		concentration 20x		concentration 50x	
	Glyphosate $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	AMPA $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Glyphosate $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	AMPA $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Glyphosate $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	AMPA $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0,05	0,05	1	1	2,5	2,5
2	0,1	0,1	2	2	5	5
3	1	1	20	20	50	50
4	5	5	100	100	100	100
5	10	10	200	200	500	500

3.2.10.2. Pré-concentration par évaporation

Dans cette méthode, un procédé de concentration a été utilisé, fondé sur de l'évaporation à sec de 100 ml d'une solution de glyphosate en utilisant un évaporateur rotatif (Annexe 6).

3.2.11. Désorption de glyphosate et de phosphate :

Nous avons récupéré les échantillons de GEH® 104 utilisés dans les expériences de l'adsorption de phosphate et de glyphosate. Un rinçage rapide a été appliqué pour éliminer le phosphate et le glyphosate non-adsorbés. Les échantillons ont été séchés à l'air puis ils ont été traités par la méthode de désorption (Olsen) (Watanabe and Olsen, 1965) afin de récupérer le phosphate, le glyphosate et l'AMPA adsorbés (Annexe 7).

3.2.12. Calcul de pH

L'objectif principal dans ce travail est d'éliminer le glyphosate dans les eaux de drainage agricole (i.e. l'eau naturelle) où le pH n'est pas fixé. Pour cette raison nos expériences ont été

faites sans fixer le pH, par contre le pH de chaque échantillon a été bien mesuré au début et à la fin de l'isotherme.

3.2.13. Calcul d'erreurs

Dans notre cas, le calcul d'erreur est basé sur les valeurs standards de glyphosate en utilisant la valeur de la concentration C_S et la valeur de l'Aire de pic A_S . Nous avons calculé le rapport r en divisant la concentration de chaque standard par l'aire correspondante. Ensuite nous avons défini R comme une valeur moyenne calculée sur l'ensemble des rapports r , ainsi que l'erreur R correspond l'écart type des valeurs r .

Pour calculer l'aire théorique $A_{théo}$, nous avons divisé chaque concentration correspondante sur R .

$$A_{théo} = \frac{C_S}{R} \quad (15)$$

Nous avons calculé l'erreur de l'aire (*erreur A*), comme montrer dans l'équation suivante :

$$erreur\ A = moyenne\left[\frac{ABS(A_S - A_{théo})}{A_{théo}}\right] \quad (16)$$

En pratique, pour calculer C_{cal} il faut calculer l'erreur de la concentration expérimentale E_C , par utiliser la définition de rapport R comme la suivante :

$$E_C = R * erreur\ A + A_{exp} * erreur\ R \quad (17)$$

L'équation de la capacité d'adsorption Q est :

$$Q = \frac{V * C}{m} \quad (18)$$

V : le volume

C : concentration expérimentale

m : masse de support

L'erreur de la capacité d'adsorption E_Q sera calculée comme suivante :

$$E_q = \left(\frac{erreur\ V}{m} + \frac{erreur\ m * V}{m^2}\right) * C + \left(\frac{V}{m}\right) * erreur\ C \quad (19)$$

Les résultats, donc, seront comme les suivants :

$$C_{cal} = C_{exp} \mp E_C \quad (20)$$

$$Q_{cal} = Q_{exp} \mp E_q \quad (21)$$

3.3. Résultats et discussion

Par les manipulations du titrage nous avons obtenu les valeurs de pK du glyphosate et d'AMPA. Ces résultats nous ont montré les mêmes résultats que nous avons trouvés dans la littérature et qui sont affichés dans le (Tableau 6)

Tableau 6 : Les valeurs pKa de glyphosate et d'AMPA selon différentes références dont ce travail

Groupe fonctionnel	carboxylate	Phosphonate 1	Phosphonate 2	amine	Référence
glyphosate	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	
	0.8	2.3	5.3	11	(Chen et al., 2009)
	< 2	2.6	5.6	10.6	(Sprankle et al., 1975)
	0.8	3	6	11	(Al-Rajab 2007)
	< 2	2.6	5.6	10.6	(Imfeld et al., 2013)
	0.8	2.2	5.4	10.2	(See et al., 2010)
	< 2	2.7	5.6	10.6	This Work (pratique)
	< 2	2.3	6	11	This work (théorique)
AMPA	X	pK ₁	pK ₂	pK ₃	
		1.8	5.4	10	(Chen et al., 2009)
		1.8	5.4	10	(See et al., 2010)
		2.4	5.9	10.8	
		≤ 2	5.7	≥ 10	This work (pratique)
		< 2	5.4	10	This work (théorique)

En comparant les résultats nous pouvons voir, en ce qui concerne pK₁, que quelques études sont arrivées à quantifier sa valeur qui est égale à 0.8, par contre d'autres études, dont la nôtre, ne sont pas arrivées à vérifier cette valeur à cause de la sensibilité de la méthode et de l'appareil utilisés. Par contre toutes ces études sont en accord avec une valeur de pK₁ sûrement inférieure à 2. Cette valeur correspond au carboxylate, comme il sera expliqué dans la suite.

Tous les travaux sont en accord pour la valeur de pK₂ qui correspond au premier groupement phosphonate, entre 2,2 et 3. Dans le travail présent, nous avons trouvé que la valeur pratique est égale à 2,7 et la valeur théorique est égale à 2,3. Puis pour les valeurs de pK₃ qui correspond au deuxième groupement phosphonate, les valeurs étaient entre 5,3 et 6, notre valeur pratique est égale à 5,6 et notre valeur théorique est égale à 6. Finalement le pK₄ qui représente l'amine ces valeurs étaient entre 10,2 et 11, et nos valeurs pratique et théorique étaient 10,6 et 11 respectivement.

De la même façon nous avons comparé les valeurs des pK de l'AMPA, et nous avons trouvé que les valeurs de pK₁, qui représente le premier groupement phosphonate, sont entre 1,8 et 2,4, pour la valeur pratique nous avons trouvé que c'est moins ou égale à 2 et pour la valeur théorique est moins que 2. Les valeurs de pK₂, qui correspond au deuxième groupement phosphonate, sont données entre 5,4 et 5,9 alors que les valeurs pratique et théorique trouvées par titration dans notre travail sont de 5,4 et 5,7 respectivement. Finalement les valeurs de pK₃ sont situées entre 10 et 10,8, valeurs indiquées par notre titration (qui est supérieure ou égale à 10) et théorique qui est égale à 10.

Les valeurs des références et les valeurs obtenues expérimentalement nous donnent des idées sur l'affiliation des valeurs de pK aux groupes fonctionnels pour le glyphosate et l'AMPA. En fait, l'AMPA ne contient pas de fonction carboxylique. L'attribution de pK₁ à l'une ou l'autre des fonctions acides de l'AMPA demande une confirmation. Cette dissociation peut être attribuée à la fonction carboxyle comme à l'une des fonctions phosphonate. (Tableau 6).

Le titrage du GEH® 104 et les mesures des valeurs de pH ont été faits en utilisant le même protocole que précédemment (titrage de glyphosate et d'AMPA). Ce titrage nous a donné deux pics qui représentent deux valeurs de pK, le pK₁ a pris trois valeurs différentes selon le fond ionique et les trois valeurs sont entre 4 et 6 par contre et pour le pK₂ est unique et de valeur 10,4.

La cinétique d'adsorption du phosphate sur le GEH® 104 est représentée par la (Figure 16) Sachant que la concentration initiale de phosphate dans toutes les solutions égale à 2000 µM, la courbe de la cinétique d'adsorption du phosphate nous montre une chute rapide jusqu'à 905 µM au deuxième jour de l'adsorption. La chute de la concentration de phosphate continue jusqu'au 8^{ème} jour environ pour atteindre 661 µM (cette chute de la concentration (de phosphate qui reste dans la solution) signifie d'une augmentation rapide d'adsorption), enfin, la chute de la concentration se poursuit plus doucement jusqu'à se stabiliser entre le 18^{ème} et le 21^{ème} jour à environ 550 µM, et reste stable jusqu'au 30^{ème} jour.

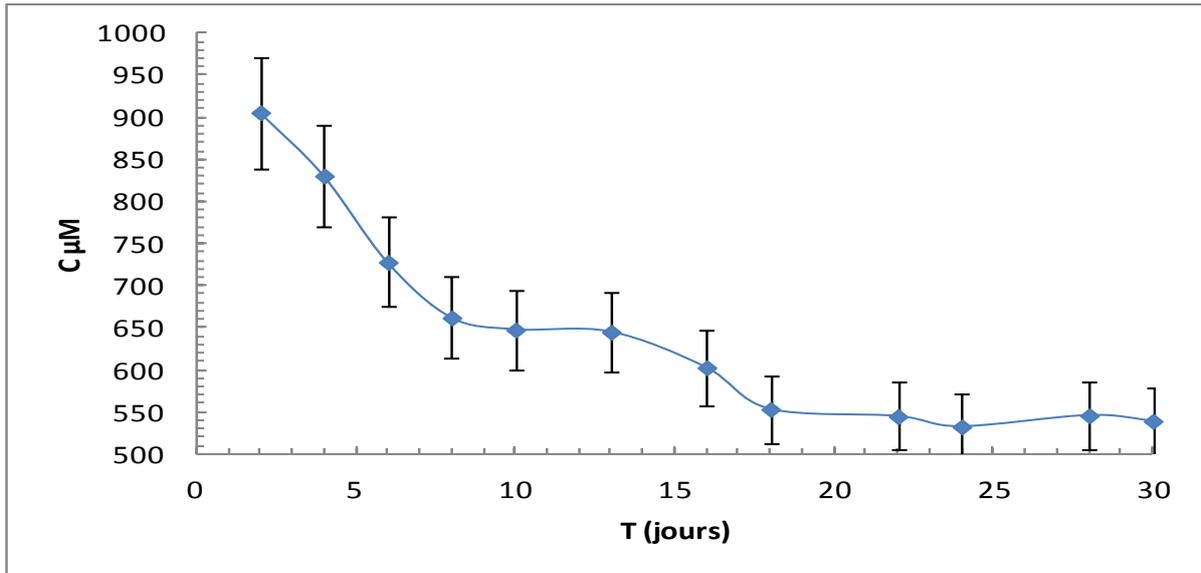


Figure 16 : cinétique d'adsorption de phosphate sur l'akaganeite

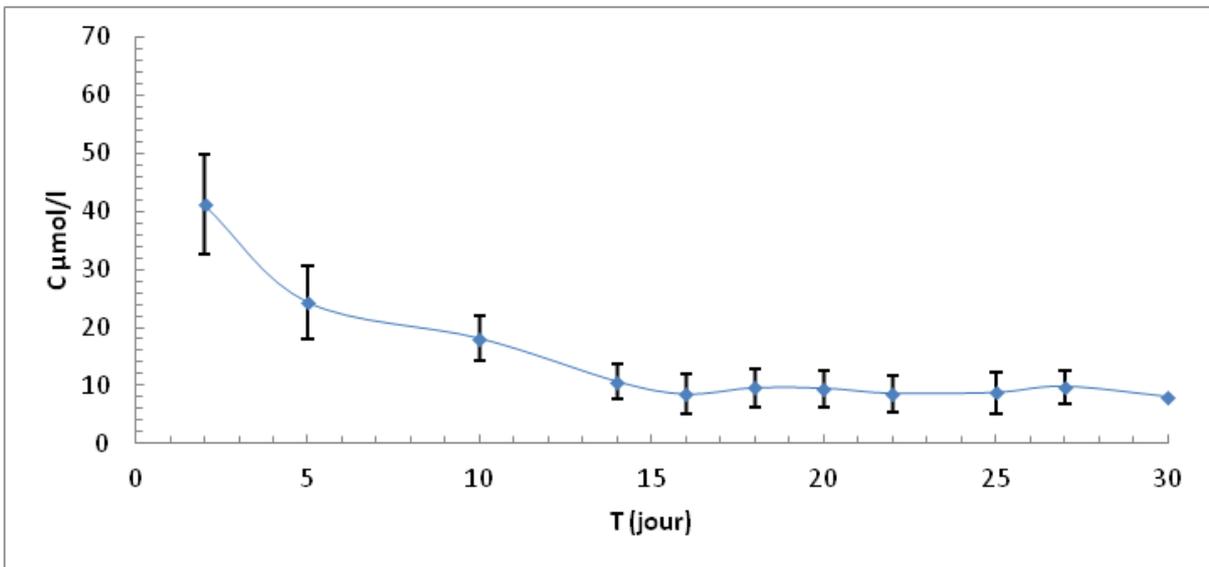


Figure 17 : cinétique d'adsorption de glyphosate sur l'akaganeite

La (Figure 17) illustre la cinétique d'adsorption du glyphosate d'une concentration initiale égale à 240 µM. Elle se comporte comme celle-ci du phosphate : elle est très rapide dans un premier temps. Cependant, la stabilisation intervient au bout de 15 jours puis la courbe reste stable jusqu'au 30^{ème} jour avec environ 8 µM comme concentration résiduelle.

Suite à ces expériences qui ont permis de choisir le temps de contact pour atteindre l'équilibre, les isothermes d'adsorption ont été évaluées pour le phosphate et le glyphosate et le traitement des résultats par les quatre équations d'isotherme a été réalisé.

Le Figure 18 montre l'isotherme d'adsorption de phosphate sur le GEH® 104 :

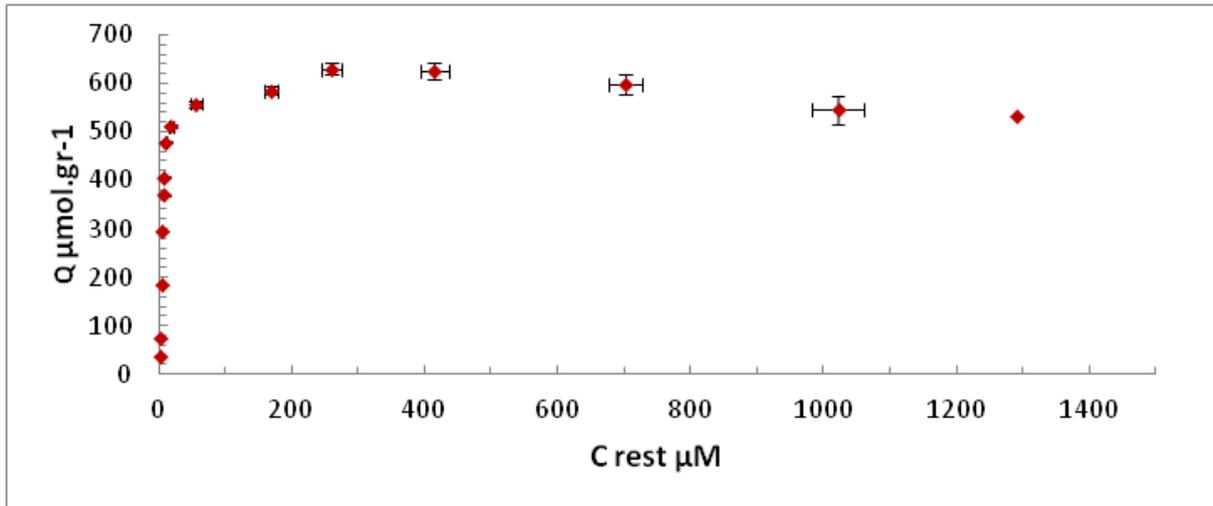


Figure 18 : Isotherme d'adsorption de phosphate sur akaganeite

Cette courbe représente, la concentration solide du phosphate sur le GEH® 104 en fonction de la concentration liquide de ce composé. La concentration solide augmente très rapidement aux relativement basses concentrations puis se stabilise, suggérant une capacité d'adsorption de l'ordre de $600 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Cette courbe a été calibrée suivant 4 équations d'isotherme non linéaire (Langmuir, Dual-Langmuir, Freundlich et Bradley) en utilisant une méthode de régression non linéaire des moindres carrés (Solver dans Excel : Mac vX and Microsoft®), la (Figure 19) nous montre la comparaison entre les quatre courbes ainsi que les résultats expérimentaux.

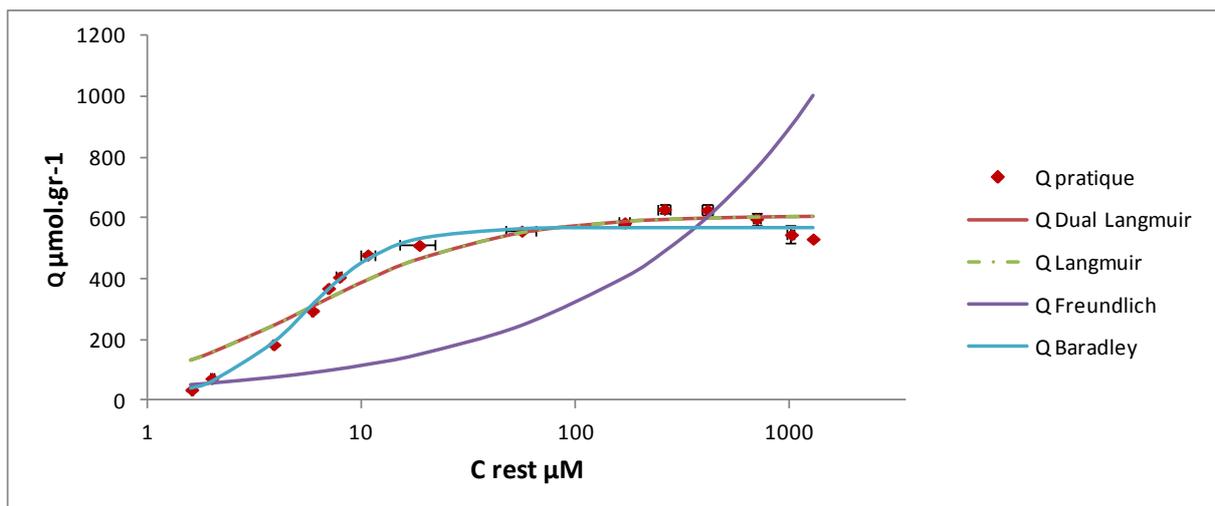


Figure 19 : l'application des quatre isothermes formule sur la courbe expérimentale

Dans cette figure les valeurs de la concentrations ont été transformées en logarithme, les résultats expérimentaux présentés par des points rouges puis les quatre équations testées, nous

pouvons remarquer facilement que l'isotherme de Freundlich ne correspond pas à notre isotherme, Les équations de Langmuir, simple ou double, sont quasi identiques mais ne correspondent pas non plus à nos résultats. Seule l'équation de Bradley présente un accord acceptable avec les données expérimentales. Ceci est représenté par la (Figure 20). Les erreurs ont été calculés aussi et nous avons trouvé que la moyenne du pourcentage d'erreur de la concentration (erreur C %) égale à 5.33%. et de la capacité d'adsorption (erreur q %) égale à 1.37%.

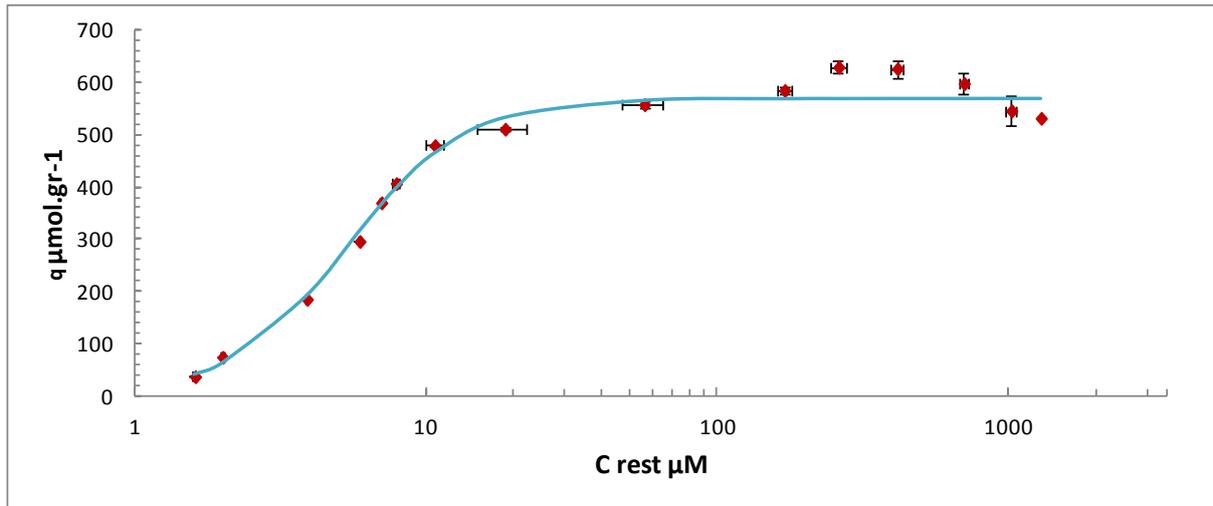


Figure 20 : Identification entre les données expérimentales d'adsorption de phosphate et la formule Bradley

La même chose a été faite avec le glyphosate (Figure 21), ces données d'adsorption ont été, aussi calibrées en utilisant les mêmes équations d'isotherme non linéaires (Figure 22) et toujours les résultats ont été traités en utilisant la méthode (Solver).

Cette courbe représente la capacité d'adsorption de glyphosate sur le GEH® 104 en fonction de la concentration de glyphosate qui reste dans la solution. Puisque les concentrations restées dans la solution sont petites (moins de 1 μM) la capacité d'adsorption augment d'une manière vertical puis la courbe commence à se décaler doucement, mais toujours en montant, vers l'équilibre pour y arriver à la concentration de 100 μM.

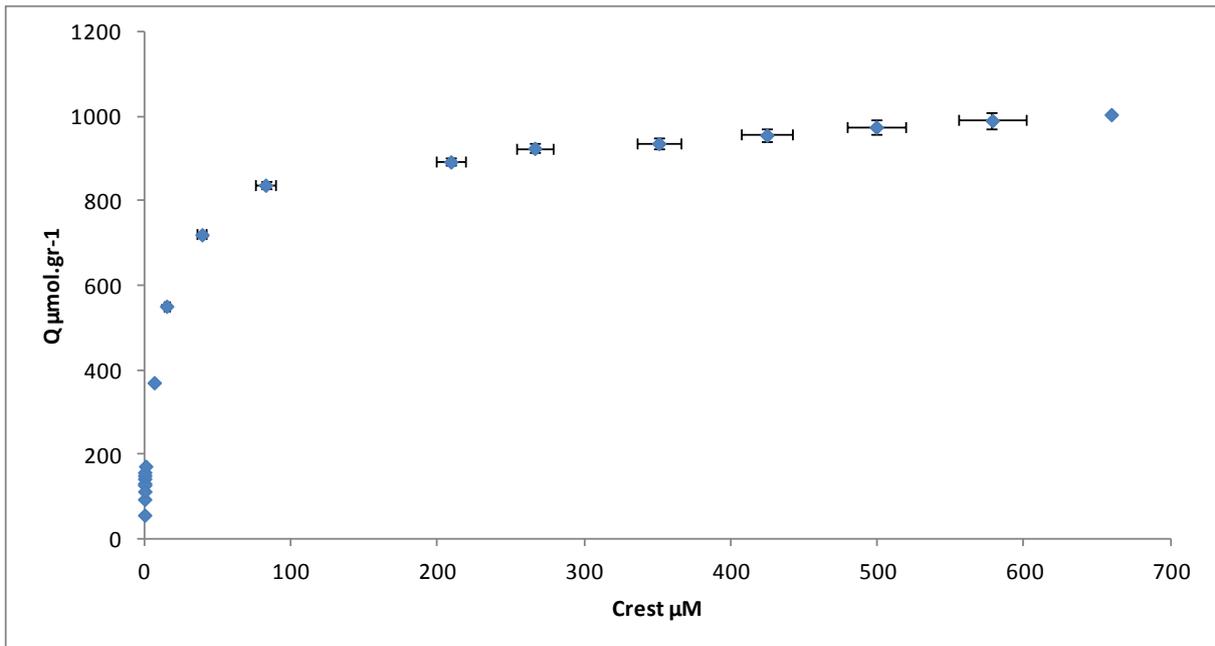


Figure 21 : Isotherme d'adsorption de glyphosate sur l'akaganeite

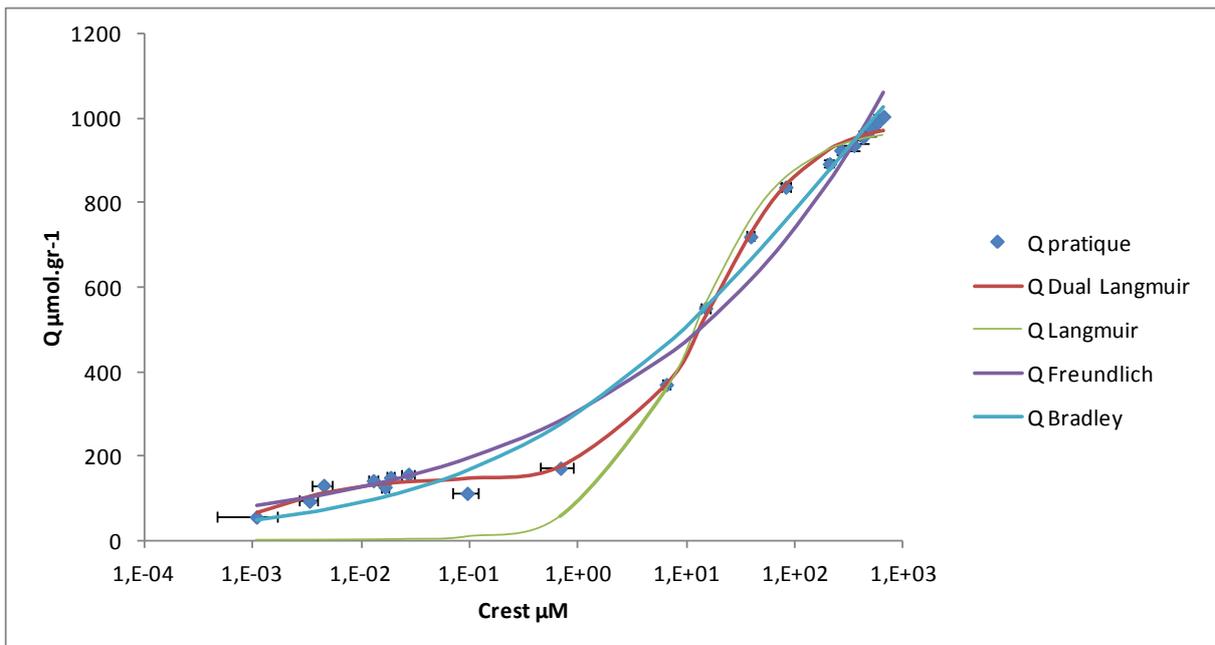


Figure 22 : l'application des quatre isothermes formulés sur la courbe expérimentale

Comme dans le cas du phosphate les valeurs de la concentration ont été prises en valeurs logarithmiques, les quatre équations d'isotherme ont été testées (Figure 22), les courbes correspondent aux équations de Langmuir, Freundlich et Bradley ne s'appliquent pas aux données expérimentales qui obéissent à l'équation de Langmuir double (Figure 23).

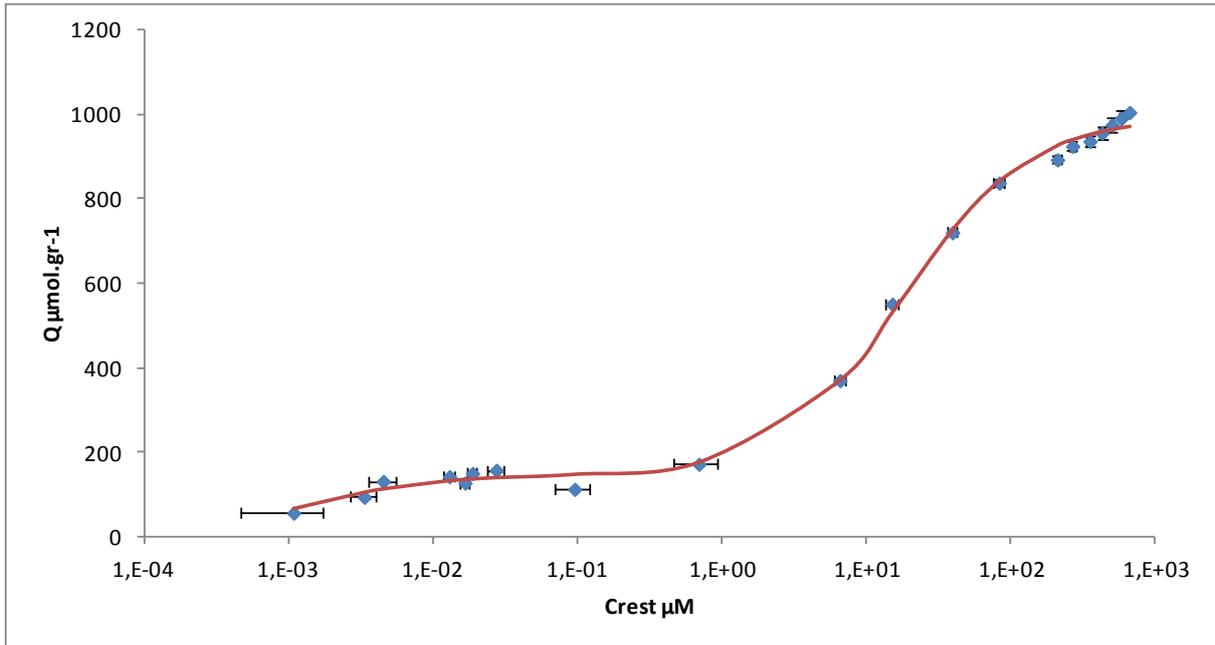


Figure 23 : Identification entre les données expérimentales d'adsorption de glyphosate et la formule Langmuir double

Ces résultats ont été vérifiés en utilisant la méthode statistique basée sur le test du Chi carré (Chi-squared test). Ceci est représenté dans le (Tableau 7) pour une probabilité de 0,05.

Tableau 7 : résultats de test Chi carré pour l'adsorption de phosphate et de glyphosate obtenus pour les quatre équations d'isotherme

	Valeur critique	Langmuir	Langmuir double	Freundlich	Bradley
Phosphate	23,685	183,154	183,159	5300,783	23,574
Glyphosate	30,144	162441,02	23,184	156,535	209,262

Les résultats de statistique confirment ceux que nous avons eus précédemment. Nous pouvons trouver que la valeur de Bradley est inférieure que la valeur critique pour le phosphate. Pour le glyphosate, nous trouvons que la valeur de Langmuir double est inférieure à la valeur critique.

La limite de la détection de la méthode utilisée pour analyser le phosphate (UV-VIS) est $\approx 1360 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\approx 10 \mu\text{M}$) et la limite de la détection de l'HPLC est $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,06 \mu\text{M}$). Pour abaisser cette limite nous avons utilisé la méthode de pré-concentration par évaporation, ce qui nous a permis de détecter des concentrations de glyphosate de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\approx 59,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}$). Nous sommes arrivés à détecter la concentration $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ plusieurs fois mais les

valeurs n'étaient pas fiables. De plus, cette méthode de pré concentration a permis de détecter une concentration de phosphate égale à $13,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\approx 0,1 \mu\text{M}$).

A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que l'adsorption de phosphate ou de glyphosate sur le GEH® 104 a pris plus que 15 jours pour arriver à l'équilibre. Il est possible que ce que nous avons trouvé dans la littérature, à savoir d'appliquer des temps de mise à l'équilibre de 7 jours peut être valide dans les cas des minéraux utilisés dans ces études. Cependant, de par notre expérience et dans le cas de l'adsorption du phosphate, un équilibre semble s'établir au bout de 8 jours sur le GEH® 104 mais la concentration résiduelle continue sa décroissance pour atteindre un pallier après 15 jours. En fait, nous pouvons expliquer ce phénomène par un réarrangement du composé sur la surface de support, puisque nous avons une adsorption rapide au début, les molécules se positionnent au hasard, puis, comme le minéral est de type mésoporeux, les molécules prennent un peu de temps (4 à 5 jours) pour diffuser et se réarranger à la surface de l'adsorbant.

Les résultats de l'adsorption montrent que l'isotherme de phosphate obéit à l'expression de Bradley. Dans ce cas, la capacité totale d'adsorption s'élève à $570 \mu\text{M.g}^{-1}$ (avec une affinité de $0,186 \text{ L.}\mu\text{M}^{-1}$). Le glyphosate est adsorbé selon l'isotherme de Langmuir double en deux étapes, la première est un mode quasi irréversible jusqu'à $145 \mu\text{mol.g}^{-1}$, et la deuxième est une adsorption hyperbolique avec une capacité d'adsorption de $855 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (avec une affinité de 781 et $0,05 \text{ L.}\mu\text{M}^{-1}$, respectivement), ce qui fait une capacité totale d'adsorption de $1000 \mu\text{mol.g}^{-1}$ environ. Cependant, l'exposant suggère une hétérogénéité très importante des sites d'adsorption. La capacité d'adsorption totale de glyphosate sur l'akaganeite est environ le double de celle de phosphate, ce qui suggère que l'adsorption du glyphosate peut être du type mono-dentate et celle de phosphate pourrait être du type bi-dentate.

Le pourcentage trouvé de chlorure dans le GEH® 104 est 3 % ce qui égale 30 mg.g^{-1} ce qui est proche de $1000 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ce chiffre est à rapprocher de celui de l'adsorption maximale que nous avons obtenu.

La forme générale de l'isotherme est similaire aux résultats précédents obtenus par adsorption de glyphosate sur la goethite. **Cependant, la concentration saturée en matières solides est beaucoup plus élevée que sur la goethite.** Cela est dû à la surface spécifique d'akaganeite qui est beaucoup plus élevée que celle de la goethite, comme le montre le (Tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres de l'isotherme hyperbolique de glyphosate (Langmuir ou Bradley) sur la goethite et le GEH® 104. SSA : surface spécifique (BET-N₂) ; Q_{max} : la saturation de la concentration de glyphosate solide ; K_L : Langmuir affinité. (1) l'équipée de l'équation de Bradley, (2) : l'équipée de l'équation de Langmuir double

Mineral	SSA m ² .gr ⁻¹	Q _{max}		kL L.μmol ⁻¹	Reference
		μmol.gr ⁻¹	μmol.m ⁻²		
Goethite	n/a	182 to 84	-	0.3 to 0.01	(Barja et al., 1999)
	68.9	-	2.4 to 0.6	0.3 to 0.01	(Barja et al., 2005)
	85	-	2.2 and 0.9	n/a	(Sheals et al., 2003)
		125	1.45	n/a	Sheals et al., 2002 in (Borggaard and Gimsing 2008)
Akaganeite	350	570	1,6	0.186	This work (1). n=0.26
		145	2,86	781	This work (2)
		855		0,05	

Dans le cas du phosphate, des études antérieures ont montré que la capacité d'adsorption d'akaganeite utilisé était presque 147 μmol.g⁻¹ (Chitrakar et al., 2006), tandis que la présente étude montre que la capacité d'adsorption d'akaganeite est 570 μmol.g⁻¹.

En examinant les données, il apparaît qu'à faible concentration initiale d'adsorbat, la plupart est adsorbé et la concentration résiduelle se retrouve au-dessous du seuil de quantification de la méthode d'analyse si elle est appliquée sans pré-concentration. Cela a impliqué une expérience spécifique d'isotherme effectuée dans des conditions telles que de très faibles concentrations d'équilibre pourraient être atteintes et mesurées.

En supposant que le glyphosate adsorbé sur l'akaganeite forme une couche moléculaire unique, on peut réduire l'affinité k_L en multipliant sa valeur par la solubilité de l'adsorbat, ce qui donne une affinité sans dimension k' . Cela permet de comparer le comportement d'adsorption de différents adsorbats. Cela a été fait pendant de nombreuses années pour comparer le comportement de tensioactifs sur les surfaces minérales (Cases and Mutaftschiev, 1968) ou pour réduire l'hétérogénéité apparente du comportement d'échange d'ions dans la kaolinite (Bersillon et al., 2003). Dans ce travail, deux types de sites sont concernés par l'échange d'ions, le premier est avec une haute affinité, selon la quantification par l'énergie d'interaction normale (11,9 RT JM⁻¹) et, dans des conditions légèrement alcalines, un deuxième type de site, tout à fait hétérogène, caractérisé par une plus faible énergie d'interaction (RT 6,35 JM⁻¹). Ces énergies sont exprimées en ΔG, où R est la constante des gaz parfaits, T est la température en ° K.

En appliquant cette méthode pour présenter les données et les travaux antérieurs mentionnés dans le tableau, les valeurs obtenues varient de 6,6 à 10,0 RT Barja et Dos Santos et Barja & al (Barja and dos Santos Afonso, 1998; Barja et al., 1999). Pour l'ensemble des données présentes, cette quantité d'énergie d'interaction normale équivaut à 7,6 RT JM⁻¹ pour l'isotherme ajustée de Bradley et 14,2 RT JM⁻¹ pour les sites de l'énergie élevés et de 6,2 RT JM⁻¹ pour les sites d'énergie les plus faibles de l'isotherme ajustée de Langmuir double. Toutes ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur. Lorsque nous supposons l'isotherme de Langmuir double, les valeurs ΔG pour chaque type de site sont proches des valeurs trouvées pour les sites d'échange d'ions d'une kaolinite (Bersillon et al., 2003).

Les erreurs ont été calculées et nous avons trouvé que la moyenne de pourcentage d'erreur de la concentration (erreur C %) égale à 5.54%. et de la capacité d'adsorption (erreur q %) égale à 0.62%.

Les valeurs de pH dans l'expérience de l'isotherme ont commencé avec une valeur stable qui est égale à 4,2 - 4,3 (première phase) lorsque les concentrations de glyphosate étaient relativement faibles (Figure 24). Toutefois, les valeurs de pH diminuent significativement avec l'augmentation des concentrations de glyphosate (deuxième phase). D'autre part, les valeurs du pH calculées de solution de glyphosate ont montré un pH neutre qui diminue avec l'augmentation des concentrations de glyphosate. La valeur du pH à partir de l'expérience de l'isotherme est équivalente à la valeur de pH de la suspension GEH® 104 (pH = 4,6). Cela signifie que le pH du système d'adsorption est dominé par le GEH® 104 dans la première phase. Dans le procédé d'adsorption, le GEH® 104 libère des anions, en laissant des sites de liaison positifs. Ces anions sont des chlorures, car la valeur de pH n'a pas augmenté. Si les anions qui sont libérés sont des hydroxydes, la valeur du pH de la suspension aurait augmenté. À des concentrations plus élevées, le glyphosate, par son groupe phosphonate, commence à rivaliser avec le chlore sur les sites actifs du GEH® 104, et comme le glyphosate a une plus grande affinité pour le GEH® 104 que le chlore, il peut le remplacer facilement.

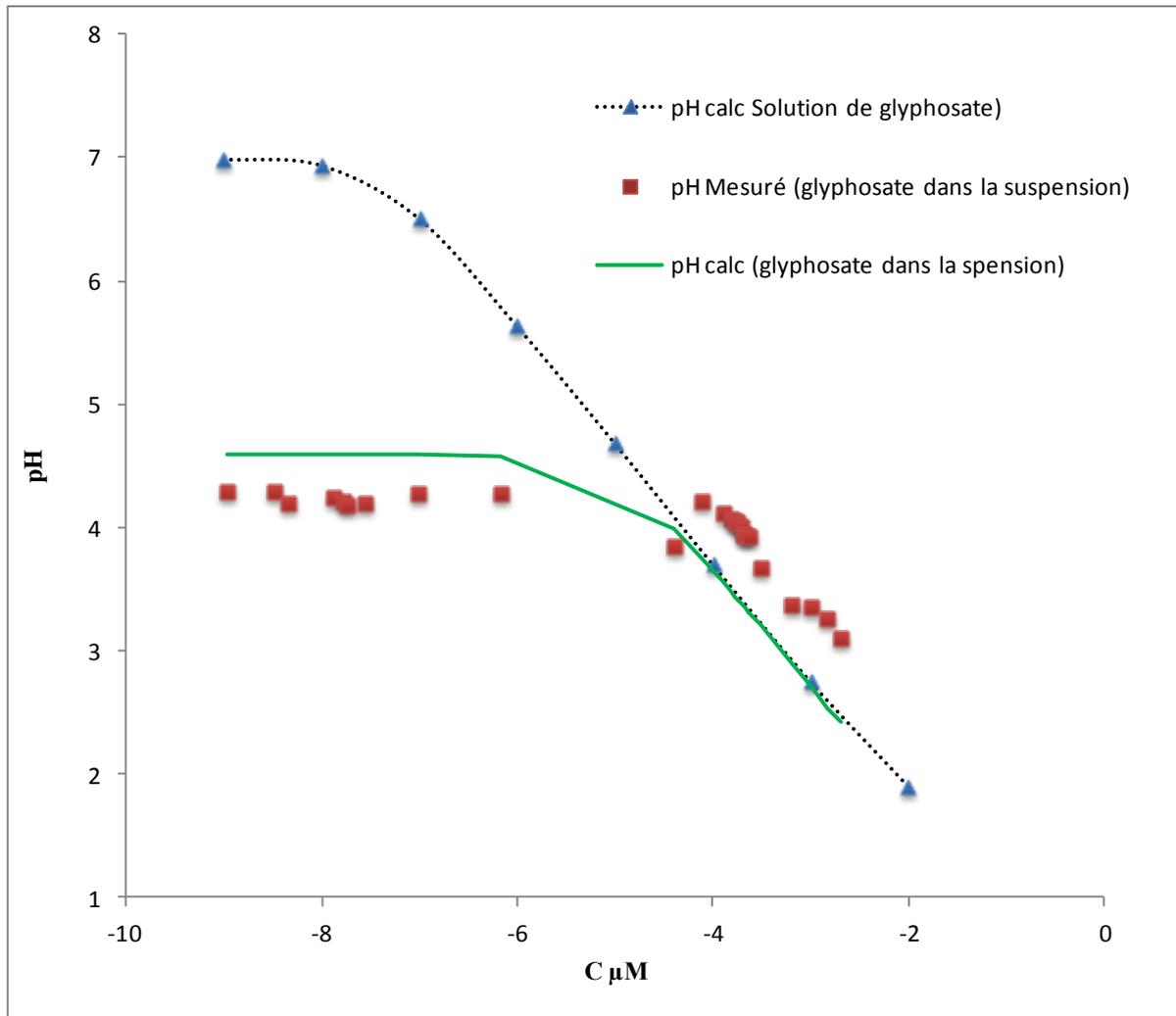


Figure 24 : pH calculé et pH mesuré dans la solution de glyphosate pure et dans la solution de glyphosate avec l'akaganeite

Chapitre 4

Le système d'élimination du glyphosate

4. Le système d'élimination du glyphosate

4.1. Introduction

Après avoir compris les mécanismes d'adsorption de glyphosate et du phosphate sur le support choisi (GEH® 104), nous avons voulu savoir si l'association entre un lit adsorbant et une végétation appropriée pourrait permettre de concevoir un dispositif de traitement des eaux de drainage contaminées en glyphosate. Pour cela nous avons appliqué les résultats acquis dans le chapitre précédent à un pilote en colonne alimentée par gravité qui simulerait le dispositif final, i.e. une zone humide ouvragée avec un lit filtrant composé d'un support physique (le sable) et d'une phase adsorbante (GEH® 104). Le pilote devrait permettre de savoir si le dispositif cette fois à l'échelle pilote grandeur nature. Pour cela, il fallait identifier des espèces végétales candidates, la composition du lit filtrant et la composition des solutions et des traitements à tester.

Le choix des plantes s'est porté des espèces très utilisées dans les zones humides ouvragées pour traiter des eaux usées urbaines, voire des eaux contaminées en essayant de jouer sur la complémentarité de traits (rhizomes traçants, système racinaire fasciculé, phénologie,...). Parmi les plantes, nous avons retenu pour cette étude le roseau (*Phragmites australis*) et la salicaire (*Lythrum salicaria*). L'utilisation de ces deux plantes originaires des milieux aquatiques repose sur l'idée que les microorganismes associés à leur système racinaire, ont la capacité de dégrader les polluants.

La salicaire (*Lythrum salicaria* L.) possédant un système racinaire fasciculé, a été utilisée pour éliminer le phosphore des eaux légèrement polluées dans les zones urbaines où les résultats montrent que le taux de croissance de *Lythrum salicaria* dans ces eaux est égal à 33% de son taux de croissance sans l'existence de ces eaux et que le taux d'enlèvement du phosphore total par cette plante est 63,9% (Chen et al., 2013). Dans les eaux usées, la performance de *Lythrum salicaria* à réduire la concentration en phosphore à un haut niveau est relativement élevée (Fu et al., 2012). Le roseau (*Phragmites australis*) est encore plus utilisé que la salicaire pour traiter les eaux usées urbaines en raison de sa capacité à croître avec son système racinaire immergé mais aussi par son dense réseau de rhizomes. Mais il est également utilisé pour traiter des eaux de Cu et en Zn (Nikolic et al., 2015). Ces raisons nous ont porté à choisir ces deux plantes pour faire notre système de filtration de glyphosate.

Notre système construit dépend de deux paramètres :

- La nature et les caractéristiques de la couverture végétale utilisée (mono ou pluri-spécifique).
- La composition de la solution d'arrosage.

Pendant la période d'expérimentation de notre système de filtration, nous avons échantillonné régulièrement l'eau de drainage pour vérifier l'existence des composés apportés par arrosage (phosphate, glyphosate et AMPA) de manière à vérifier l'effet de la contamination sur la croissance du couvert végétal ainsi que sur l'abattement de la contamination des eaux

4.2. Matériels et méthodes

4.2.1. Roseau (*Phragmites australis*)

Le roseau est une plante vivace aquatique émergente avec une canne annuelle ; les tiges développent à partir d'un système de rhizome. Il pousse dans les zones basses humides telles que les marais d'eau douce et d'eau salée, les fossés de drainage, les bords des lacs peu profonds, les bancs de sable, au bord des routes, ...

Les tiges peuvent atteindre jusqu'à 6,0 m de hauteur, leur diamètre varie de 4 à 10 mm et avoir de 10 à 25 cm de long-nœuds creux. Les clones sont prolongés par des rhizomes vivaces avec un vaste tissu aërenchymateux qui fournit de l'oxygène. Les racines se développent à partir des rhizomes et des autres parties immergées des pousses. Les feuilles sont lisses, alternent, et ont la forme de lames étroites lancéolées et effilées à longues pointes fines, de 20 à 70 cm de long et de 1 à 5 cm de large.

Les rhizomes verticaux sont morphologiquement comme les horizontaux, sauf que, près de la surface, les racines sont très ramifiées et fibreuses. Ils se transforment en pousses aériennes quand ils atteignent la surface, leurs longueurs sont déterminées par l'environnement. La plupart des branches latérales poussent vers le haut et se terminent par des pousses aériennes également (Haslam, 1969).

4.2.2. Salicaire (*Lythrum salicaria*)

La salicaire est une plante herbacée, vivace, des zones humides qui se trouvent couramment le long des cours d'eau. Les plantes matures ont jusqu'à 30 tiges portant des fleurs, qui peuvent atteindre une hauteur de 1,5 à 3 m. Ses feuilles longues de sont 5-12 cm et étroites avec une

base arrondie ou en forme de cœur, et des bords lisses. L'inflorescence de *Lythrum salicaria* est composée de nombreuses fleurs, rouge pourpre ou magenta voyantes fixés en grappes, chaque fleur mesure environ 15-20 mm de diamètre (Thompson et al., 1987), elle a un vaste tissu aërenchymateux qui fournit de l'oxygène.



Figure 25: *Lythrum Salicaria L.*

Lythrum salicaria est une plante amphibie, elle peut vivre dans les zones humides ainsi que des zones qui pourraient être classés comme saines (Stevens and Peterson, 1996), La longueur de la plante est directement proportionnelle à la disponibilité de l'eau (Stevens et al., 1997). La plante peut supporter l'immersion partielle. *Lythrum salicaria* réduit la biomasse d'autres espèces concurrentes et augmente sa production de biomasse à un rythme plus rapide (Mahaney et al., 2006).

4.2.3. Dispositif expérimental et conduite des cultures

Des colonnes en forme de cylindre de diamètre (7,5 cm) et de hauteur (40 cm) ont été réalisées de manière à simuler le fonctionnement à l'état stationnaire de la zone humide ouvragée. Les colonnes ont été préparées à partir de tuyaux en PVC utilisés pour les systèmes

de drainage et réseaux d'eaux. A trois centimètres du fond, un drain équipé d'un robinet a été installé de manière à pouvoir collecter les eaux percolant à travers la colonne.

Chaque colonne a été remplie avec un mélange homogène de (5 / 95) % de GEH® 104 et de sable quartzueux respectivement, le sable utilisé est du sable de la Meurthe (HN 0.4/0.8 (densité 1.2 kg.L⁻¹)). La quantité totale de mélange qui a été mise dans chaque colonne était de 8 kg, ce qui fait 400 g de GEH® et 7600 g de sable. Avant plantation les colonnes ainsi constituées ont été placées en serre et sont restées humides pendant 5 jours avant la plantation (Figure 27). Les expériences ont été suivies pendant 16 semaines.

Les traitements testés ont porté sur la composition du couvert végétal (les deux espèces en culture simple ou en association) ainsi que sur la composition des eaux apportées prenant en compte les éventuelles interactions entre les ions phosphate présents dans les eaux de drainage agricole, le glyphosate et l'AMPA. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque traitement et pour chaque type de solution (Figure 26), il y avait :

- 3 pots plantés avec 2 pieds de *Lythrum salicaria*, (SS).
- 3 pots plantés de 2 pieds de *Phragmites australis*, (RR).
- 3 pots plantés d'un pied de *Lythrum salicaria* et d'un pied de *Phragmites australis*, (SR)

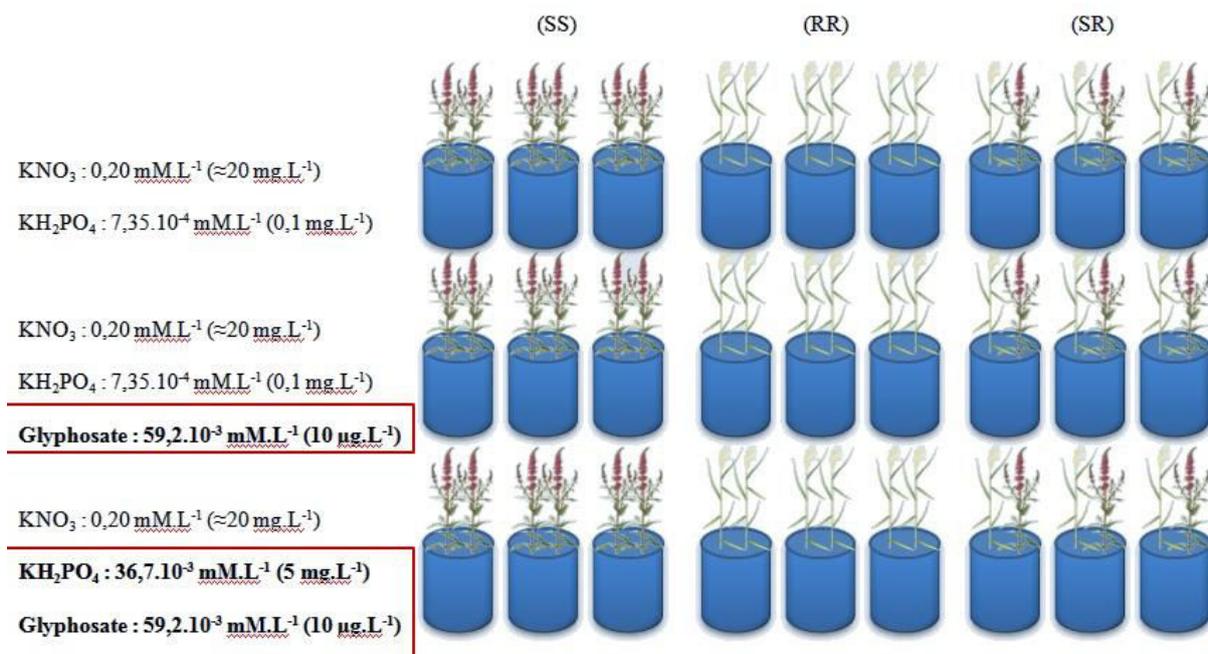


Figure 26: Le protocole suivi pour étudier le rôle de l'association végétale et celui de la composition de la solution sur l'abatement du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux.

Les individus de salicaire utilisés mesuraient 20 cm au moment du repiquage dans les colonnes. En revanche, le roseau était repiqué sous forme de rhizomes. Tous les pots ont été arrosés par irrigation en faisant attention de ne pas toucher (autant que possible) les feuilles des plantes cultivées. Un arrosage par semaine destiné à couvrir les besoins des plantes et de l'évaporation a été appliqué pendant 16 semaines, cinq prélèvements d'eau de percolation ont été effectués pendant cette période, pour mesurer la quantité de glyphosate, d'AMPA et de phosphate qui sortaient du dispositif par les eaux de drainage, ces prélèvements ont eu lieu les semaines suivantes : 2^{ème}, 4^{ème}, 8^{ème}, 12^{ème} et 16^{ème} semaine, et chaque prélèvement est réalisé jusqu'à la fin de l'écoulement de l'eau de la colonne pour éviter un effet de dilution. Toutes les colonnes ont été pesées avant et après chaque prélèvement d'eau pour contrôler la perte d'eau évaporée.

Nous avons préparé un témoin (**tém**) pour les trois traitements plantes SS, SR et RR (9 pots) pour lequel nous avons apporté une solution d'arrosage de 0,20 mM ($\approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$) de nitrate de potassium et de $7,35 \cdot 10^{-4}$ mM ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) de KH_2PO_4 . Le 2^{ème} groupe composé des mêmes traitements plantes (9 pots) a reçu une solution d'arrosage de 0,20 mM de nitrate de potassium, de $7,35 \cdot 10^{-4}$ mM KH_2PO_4 et de $59,2 \cdot 10^{-3}$ μM ($10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) de glyphosate, et est nommé traitement (**gly**). Le 3^{ème} groupe a reçu la même solution que le précédent sauf pour la concentration en ions phosphate qui était 50 fois plus élevée, de manière à tester l'effet de la présence d'ions phosphate sur l'efficacité du dispositif d'abattement du glyphosate compte-tenu de la forte compétition observée à l'adsorption sur le GEH® 104 entre phosphate et glyphosate (chapitre précédent). La concentration en KH_2PO_4 y était donc de $36,7 \cdot 10^{-3}$ mM (5 mg.L^{-1}). Ce traitement a été nommé (**gly,ph**).

Chaque semaine, les pots ont été déplacés dans le sens horaire, de sorte que chaque pot soit exposé d'une manière équilibrée à la lumière et à la chaleur.

Cette culture a duré 16 semaines de manière à assurer une croissance suffisante des plantes et à analyser les variations de concentration en glyphosate et en AMPA ainsi qu'en phosphate dans les solutions drainées au cours du développement de la plante afin d'évaluer la fraction perdue en sortie de colonne pour chaque produit et après chaque prélèvement et d'évaluer également la résistance des plantes choisies aux concentrations en glyphosate appliquées.

Les échantillons d'eau ont été filtrés en utilisant un système de filtrage sous vide avec des filtres GSWP $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ puis ils ont été mis dans des flacons en plastique hermétiquement

fermés et enveloppés dans des feuilles d'aluminium pour éviter toute photodégradation, ensuite ils ont été mis au congélateur à -18 °C afin d'éliminer au maximum possible tous les facteurs qui peuvent dégrader le glyphosate en attendant la pré-concentration et l'analyse à la fin de la durée totale de l'expérience.

Après avoir terminé tous les prélèvements les échantillons ont été décongelés et concentrés 100 fois puis analysés par spectrophotomètre pour doser le phosphate et par HPLC suivi par une dérivation post-colonne pour doser le glyphosate et l'AMPA (voir le chapitre précédent).

L'analyse de phosphate nous a montré que sa concentration était inférieure à la limite de détection ($< 0,1 \mu\text{M}$) dans tous les échantillons pendant toute la durée de l'expérience. Sachant que la quantité totale de phosphate cumulée utilisée au cours de l'expérience (dans les colonnes arrosés par la solution (gly, ph)) était égale à environ 50 mg/colonne.

4.2.4. Paramètres suivis

La croissance des végétaux a été suivie pendant toute la période de l'expérience. La longueur de chaque pied (cinq fois pendant l'expérience) a été suivie. Les résultats ont été traités par analyse de la variance (ANOVA). Cette analyse peut être appliquée lorsque l'on mesure une ou plusieurs variables explicatives catégorielles (appelées alors facteur de variabilité) qui ont de l'influence sur la distribution d'une variable continue à expliquer, (dans notre cas, nous avons deux facteurs : la composition de la solution d'arrosage et le couvert végétal). Le pH et la température ont été également mesurés. Nous avons mesuré la température moyenne au moment de l'arrosage (Tact) ainsi que la température maximum et minimum (Tmax, Tmin) au cours de la semaine avant l'arrosage en utilisant un thermomètre capable d'enregistrer les deux valeurs (max et min) de la température (Tableau 9).



Figure 27: Les colonnes végétalisées au cours de l'expérience

Tableau 9 : Les valeurs (maximum, minimum et actuel) de la température pendant la durée de l'expérience

Date	T max	T min	T act
24/06/2013	21,68	16,36	19,38
01/07/2013	33,40	20,73	35,92
08/07/2013	35,20	19,77	32,00
15/07/2013	35,10	18,82	34,00
22/07/2013	42,60	17,87	40,60
29/07/2013	41,20	16,91	39,80
05/08/2013	48,20	18,40	39,10
12/08/2013	47,90	15,10	30,40
19/08/2013	40,10	12,00	32,20
26/08/2013	39,70	13,10	18,40
02/09/2013	42,50	11,30	26,80
09/09/2013	40,30	10,00	29,30
16/09/2013	36,30	10,30	13,30
23/09/2013	37,90	7,80	33,00
30/09/2013	40,20	10,20	14,80
07/10/2013	35,20	10,00	15,30
14/10/2013	25,30	4,90	18,20

4.2.5. Désorption de phosphate et de glyphosate

Nous avons récupéré les substrats et jusqu'au niveau du drain (la fraction de solides en dessous du drain n'est pas utilisée car l'eau dans cette partie du pot est stagnante) (Figure 28).

Les solides ont été bien nettoyés des racines et ils sont rincés rapidement avec de l'eau ultra-pure pour ne pas prendre en compte le glyphosate, l'AMPA et le phosphate non-adsorbés.



Figure 28 : sol extrait d'une colonne pour réaliser l'expérience de désorption

Puis, les solides ont été bien séchés à l'air et puis nous avons tamisé ces sols en utilisant un tamis (SAULAS & C°, 150 μm) pour séparer le GEH®104 du sable (Figure 29). Pour récupérer le phosphate le glyphosate et l'AMPA adsorbés sur le support nous avons utilisé la méthode de désorption (Olsen) (Watanabe and Olsen, 1965) et nous l'avons appliqué sur le GEH® 104. (Annexe 7).

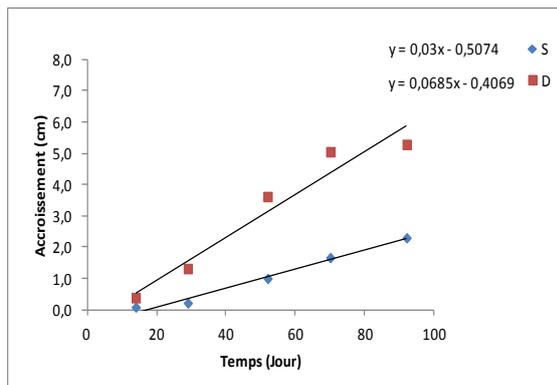


Figure 29 : Séparation du GEH® 104 du sable

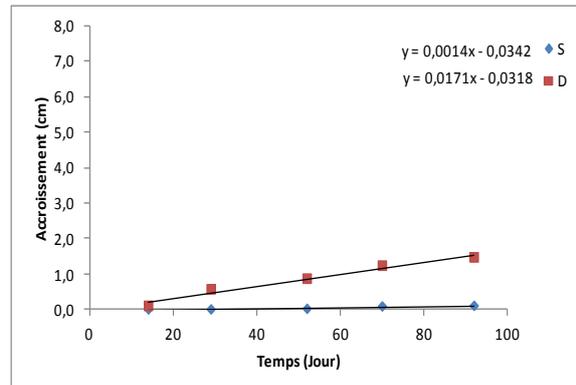
4.3. Résultats et discussion

Nous avons étudié la similarité (**S**) et la différence (**D**) de type de plante pour chaque type de solution d'arrosage (Figure 30) (Figure 31)

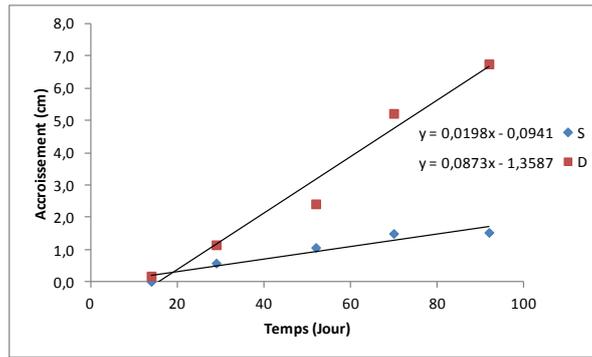
Dans (la figure 30) nous comparons l'accroissement de la longueur de *Lythrum salicaria* quand les deux espèces sont en culture simple et en association pour les trois solutions d'arrosage. La figure (30-A, B, et C) nous montre que, pour les trois types de solutions d'arrosage (tém), (gly) et (gly,ph) respectivement, l'accroissement de la salicaire cultivée en association avec le roseau est beaucoup plus important qu'en culture simple. Pour la croissance des plantes après repiquage et début de l'irrigation sans apport de glyphosate (figure 30-A), l'accroissement de la plante cultivée en association (D) augmente de 0,4 cm à la 1^{ère} mesure jusqu'à 5,2 cm à la 5^{ème} mesure (92 jours), et en culture simple (S) il augmente de 0,07 cm à la 1^{ère} mesure jusqu'à 2,3 cm à la 5^{ème} mesure. Lors d'apport de glyphosate seul (figure 30-B), l'accroissement de la plante en situation de co-culture avec le roseau (D) augmente de 0,1 cm à 1,5 cm et pour la monoculture (S) de 0,0 cm au 0,1 cm. Enfin, pour l'apport mixte de glyphosate et de phosphate à forte concentration (figure 30-C), dans le cas de co-culture (D), l'accroissement augmente de 0,2 cm à 6,7 cm et dans le cas de la monoculture (S), il augmente de 0,0 cm jusqu'à 6,7 cm.



(A)



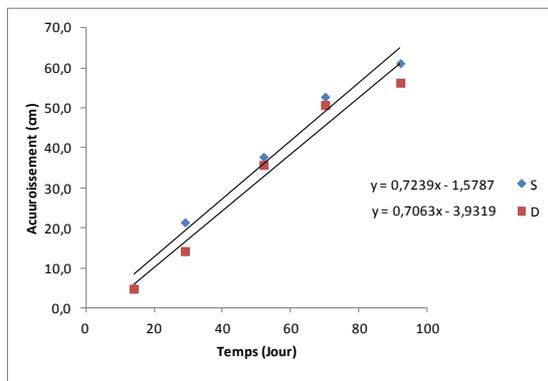
(B)



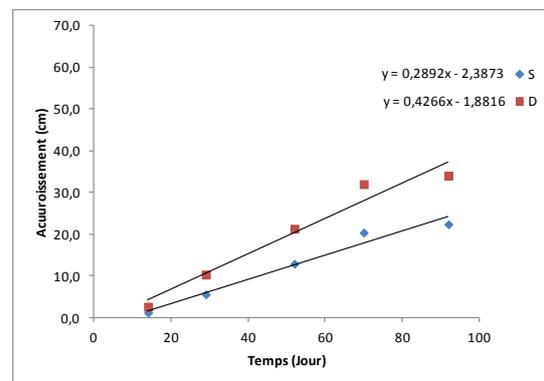
(C)

Figure 30 : Accroissement de la salicaire (*Lythrum salicaria*) (S et D) dans les pots arrosés par les solutions témoin (A), gly (B) et gly,ph (C)

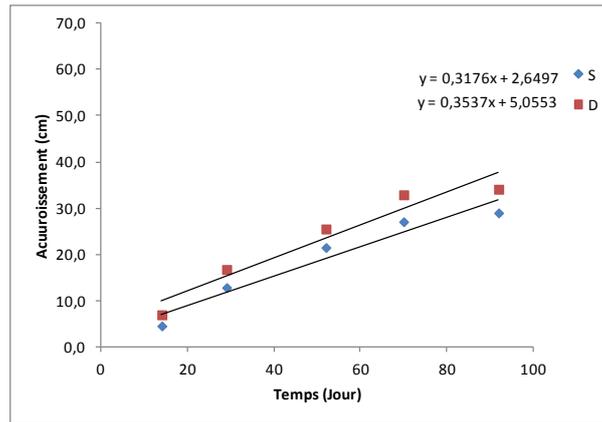
De même que pour la salicaire *L.* dans (Figure 31), nous comparons l'accroissement du roseau en co-culture avec la salicaire (D) et en monoculture (S) pour les trois types de solution d'arrosage (tém), (gly) et (gly,ph) respectivement. De la figure (31-A, B et C) nous remarquons qu'avec les trois types de solutions d'arrosage, l'accroissement du roseau dans les situations de co-culture (D) est plus élevé qu'en monoculture (S). Pour le traitement témoin (figure 31-A), l'accroissement dans le cas de co-culture (D) augmente de 4,8 cm à la 1^{ère} mesure à 56,3 cm à la 5^{ème} mesure (dans 92 jours), et dans le cas monoculture (S) la plante augmente de 5,1 cm à la 1^{ère} mesure jusqu'à 61,2 cm à la 5^{ème} mesure. En cas d'arrosage avec la solution gly (figure 31-B), le roseau en co-culture (D) augmente de 2,6 cm jusqu'à 34,1 cm et en monoculture (S) de 1,2 cm à 22,4 cm à la 5^{ème} mesure. En (figure 31-C) l'accroissement prend les valeurs suivantes : en co-culture (D), il augmente de 6,9 cm à 34,1 cm, et en monoculture (S) de 4,5 cm à 29 cm. La co-culture favorisant dans tous les traitements la croissance du roseau par rapport à la monoculture.



(A)



(B)

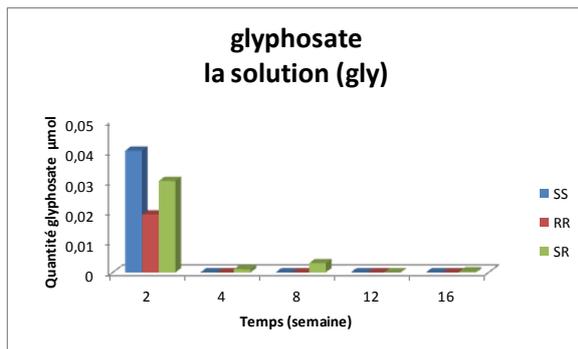


(C)

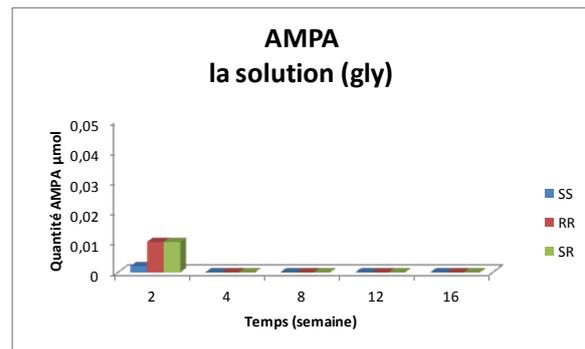
Figure 31 : Accroissement du roseau (S et D) dans les pots arrosés par les solutions tém (A), gly (B) et gly,ph (C)

Suivi la composition des eaux de drainage :

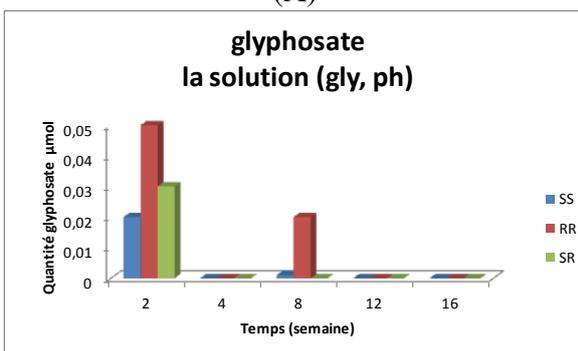
La figure montre la comparaison des quantités de glyphosate et d'AMPA qui sortent des colonnes par drainage en fonction des traitements de culture et de solution apportée (apport de P ou non).



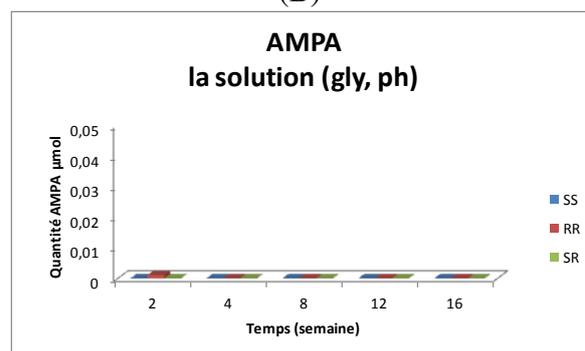
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 32 : moyenne des quantités totales de glyphosate et d'AMPA (en cumulé) qui sortent des système plantés en (SS), (RR), et (SR) dans les deux solutions d'arrosage (gly) fig.(A)(B) et (gly,ph) fig.(C)(D)

Pour mieux comprendre le déroulé des expériences, nous avons développé les valeurs dans les tableaux (Tableau 10) (Tableau 11) (Tableau 12) :

Chaque tableau représente un type de culture (mono- ou co-culture) pour chaque type de plante, et les valeurs de quantité ajoutée cumulée de glyphosate, ainsi que les quantités sortantes de glyphosate et d'AMPA à chaque prélèvement.

Quel que soit le traitement, nous avons trouvé qu'il y avait des quantités détectables voire élevées de glyphosate et d'AMPA qui sortaient au 1^{er} prélèvement, où le plus grand pourcentage de glyphosate sortant par rapport à la quantité ajoutée cumulée était égal à 21,6 % (traitement RR arrosé par (gly, ph)). En revanche, le pourcentage maximum trouvé d'AMPA était égal à 4,2 % pour les traitements RR et SR arrosés par la solution (gly).

Quelques pourcents de glyphosate sortant ont été détectés sur certains prélèvements, surtout au 3^{ème} prélèvement, dont la valeur la plus élevée représentait 4% des apports totaux cumulés dans le cas RR arrosé par (gly,ph).

Mais, dans la plupart des prélèvements effectués, les concentrations de glyphosate et d'AMPA dans les eaux étaient inférieures aux limites de la détection ($59,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}$, $90,1 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}$) respectivement.

Tableau 10 : Valeurs moyennes des quantités ajoutées cumulées et sorties du glyphosate et d'AMPA dans les colonnes plantées SS et arrosées par (gly) et (gly, ph)

Temps (semaine)	Solution (gly)			Solution (gly,ph)		
	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol
2	0,241	0,030	0,002	0,231	0,02	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
4	0,301	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,296	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
8	0,474	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,484	0,001	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
12	0,572	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,587	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
16	0,637	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,652	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 11 : les moyennes des quantités ajoutées cumulées et sorties du glyphosate et d'AMPA dans les colonnes plantés RR et arrosés par (gly) et (gly, ph)

Temps (semaine)	Solution (gly)			Solution (gly,ph)		
	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol
2	0,240	0,019	0,010	0,237	0,050	0,001
4	0,281	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,278	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
8	0,430	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,428	0,02	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
12	0,512	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,507	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
16	0,569	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,563	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 12 : Valeurs moyennes des quantités ajoutées cumulées et sorties du glyphosate et d'AMPA dans les colonnes plantées SR et arrosées par (gly) et (gly, ph)

Temps (semaine)	Solution (gly)			Solution (gly,ph)		
	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol	Quantité ajoutée cumulée μmol	Quantité sortie glyphosate μmol	Quantité sortie AMPA μmol
2	0,231	0,030	0,010	0,236	0,030	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
4	0,285	0,001	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,307	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
8	0,466	0,003	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,483	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
12	0,566	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,592	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$
16	0,637	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$	0,663	$< 59,2 \cdot 10^{-5}$	$< 90,1 \cdot 10^{-5}$

La variation du pH des percolats

La valeur de pH de chaque échantillon a été mesurée directement après chaque prélèvement (Figure 33). Nous remarquons que les valeurs de pH diminuent au cours du temps d'expérience linéairement pour tous les cas étudiés et avec une tendance similaire.

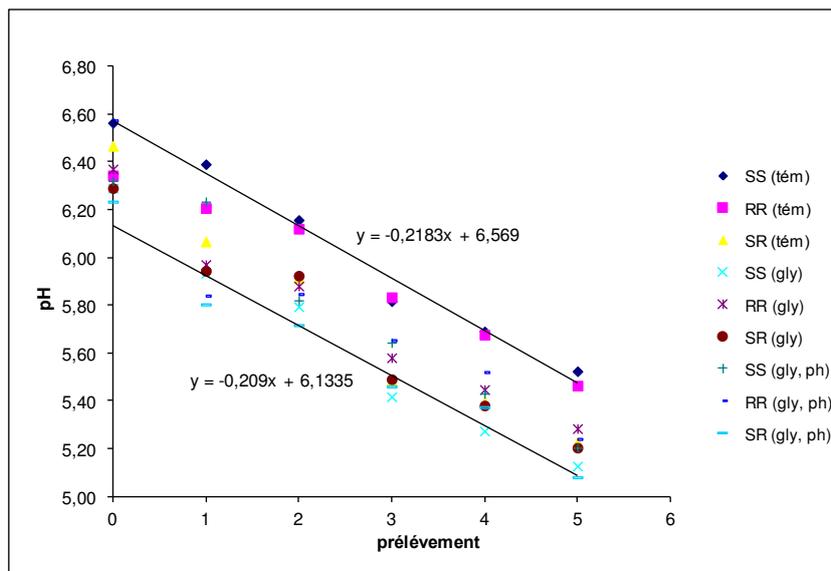


Figure 33 : valeurs de pH des échantillons dans tous les cas étudiés

Discussion :

Nos résultats montrent en ce qui concerne la croissance des plantes (mono- et co-culture), la salicaire (*L. salicaria*) pousse mieux en présence du roseau (*Ph. Australis*). En revanche, il n'y a pas de différence significative entre la monoculture et la co-culture pour le roseau bien que la tendance soit la même en présence de glyphosate (avec ou sans phosphate).

De plus, les solutions d'arrosage ont eu un effet clair et nous avons mis en évidence une diminution de la croissance de la salicaire lorsqu'elle était arrosée par la solution (gly) tandis que sa croissance était normale avec les deux autres solutions (tém et gly-ph). La présence de phosphate est connue pour stimuler l'absorption de glyphosate par les racines de certaines plantes (cas du Saule) mais aussi pour assurer un effet protecteur du phosphate sur les effets toxiques du glyphosate à l'intérieur de la plante (Gomes et al., 2015) en cas d'arrosage par la solution (gly, ph). Ceci pourrait expliquer pourquoi la salicaire connaît une croissance normale dans ce cas. Cet effet, donc, semble plus important quantitativement que l'éventuelle compétition à l'adsorption sur le GEH® 104 entre le phosphate et le glyphosate qui aurait pour conséquence plutôt de maintenir en solution une concentration plus élevée de glyphosate que sur le traitement (gly). Le roseau s'est comporté différemment. Il a été beaucoup plus sensible aux deux solutions (gly) et (gly, ph) où nous avons observé une baisse similaire dans sa croissance, environ égale à la moitié (50%) de celle avec la solution (tém). Dans ce cas, il ne semble pas y avoir d'absorption du P et en tout cas aucun effet protecteur du phosphate absorbé sur la toxicité du glyphosate absorbé par les racines du roseau. De plus, l'effet des ions phosphate apportés en excès conduit bien à une augmentation de la teneur de glyphosate

en solution par rapport au traitement sans phosphate comme le montrent les concentrations mesurées dans les percolats (notamment à la 8^{ème} semaine). Ainsi on passe de 8% de glyphosate en solution à 21% en présence d'excès de phosphate. Les résultats de la croissance du roseau confirment que la compétition phosphate - glyphosate pour l'adsorption sur le substrat minéral induite par l'excès de phosphate est bien le processus dominant plutôt que l'absorption par la plante ou la dégradation microbienne.

L'analyse de la variance (ANOVA) concernant l'accroissement de la longueur de la salicaire montre que les effets de type de plante (S, D), de type de la solution d'arrosage et le temps n'ont pas beaucoup d'influence car les valeurs sont très inférieures au risque ($p=0,05$), malgré le fait que les résultats montrent que l'influence du type de solution d'arrosage et la plus élevée (Tableau 13).

Tableau 13 : Résultats de l'analyse de variance de l'accroissement de *Lythrum salicaria L.*

Semaine	2	4	8	12	16
solution d'arrosage	3,00	3,86	4,33	4,93	3,61
type de plante	10,32	17,54	9,33	11,65	8,16

L'analyse (ANOVA) pour les traitements « roseau » montre que l'influence du type de couvert végétal (S et D) est plus importante que celle de type de solution d'arrosage (Tableau 14)

Tableau 14 : Résultats de l'analyse de variance de l'accroissement de *Phragmites australis*

Semaine	2	4	8	12	16
solution d'arrosage	9,509905	2,312707	14,73277	16,20987	16,20876
type de plante	2,58188	0,01577	1,326949	1,6877	0,682209

Pour vérifier cette influence du type de plante, une analyse ANOVA a été appliquée sur chacun des types (S et D) pour l'ensemble des solutions d'arrosage et les valeurs sont 12,03 pour S et 5,8 pour D.

Au niveau de la quantité de glyphosate et d'AMPA qui sortent, la plus grande quantité était au deuxième prélèvement (après 2 semaines de culture), nous pouvons expliquer cela grâce à deux raisons possibles, la première c'est que la cinétique de l'adsorption de glyphosate est lente (21 jours, voir le chapitre précédent) et la deuxième parce que les plantes et leur microflore rhizosphérique n'étaient pas encore actives au bout de deux semaines (comme le montrent les faibles accroissements), ce qui explique que la plus grande quantité sortie à partir de 4 semaines ne soit plus que 4% maximum de la quantité ajoutée cumulée. Pour ces raisons,

nous pouvons attribuer l'essentiel de la disparition du glyphosate de la solution à l'action de la plante (directe : ad- et absorption ou indirecte : activité microbienne rhizosphérique).

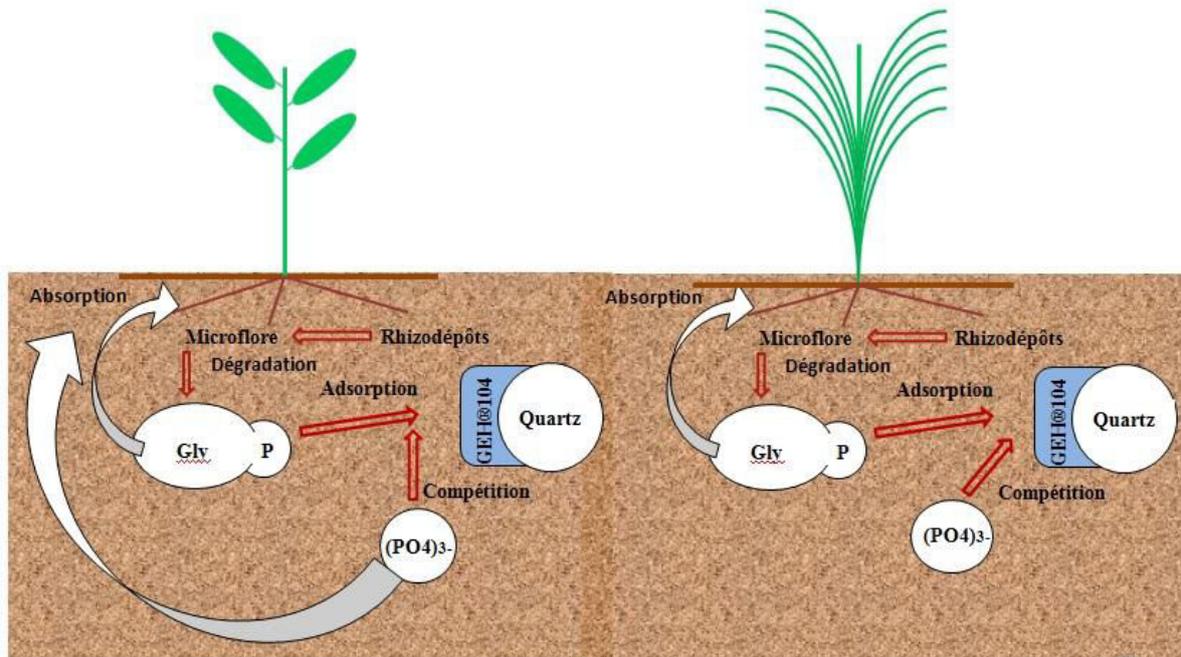


Figure 34 : Schéma du glyphosate et du phosphate dans le système d'élimination de glyphosate

Le Figure 34 illustre un schéma qui décrit les phénomènes à l'œuvre dans notre système avec la salicaire à gauche et le roseau à droite. Dans ces systèmes le glyphosate peut réagir selon trois possibilités :

1. Il peut s'adsorber sur le GEH® 104 comme nous l'avons montré précédemment.
2. Les racines des plantes peuvent absorber le glyphosate notamment en réponse à une stimulation positive du phosphate qui peut jouer également, après absorption par la plante, un rôle protecteur sur les effets toxiques (stress oxydatif) du glyphosate.
3. Les rhizodépôts produits par les racines des plantes, qui sont des sources de carbone primaire, stimulent vraisemblablement la microflore rhizosphérique qui peut ainsi dégrader ou co-dégrader le glyphosate.

En conclusion, nous pouvons dire que la salicaire est responsable de la disparition de glyphosate en présence du phosphate car elle l'absorbe simultanément mais est protégée des stress oxydatifs par ce dernier (ce qui n'est pas le cas du roseau). De plus, la présence de du roseau semble favorable car il améliore la croissance de la salicaire d'une manière très

remarquable qui probablement augmente l'absorption de glyphosate et de phosphate par les plantes, donc notre système épurateur est efficace pour éliminer le glyphosate des eaux.

L'ensemble de ces résultats montre que tous les traitements (en monoculture ou en co-culture *Phragmites australis-Lythrum salicaria*) assurent un abattement suffisant de la pollution. La phase choisie (GEH® 104 à quelques pourcents ajouté à un sable quartzueux) joue pleinement son rôle et son interaction avec les végétaux permet de limiter la concentration de glyphosate largement en deçà de la teneur réglementaire de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$, même en présence d'excès d'ions phosphate (simulant un effet sur la composition des eaux de drainage après fertilisation phosphatée).

Chapitre 5

Conclusion Générale

5. Conclusion Générale

L'utilisation du glyphosate par l'agriculture en grande quantité et sa dispersion dans l'environnement exigent un moyen efficace pour l'éliminer ainsi que ses métabolites toxiques des eaux, en particulier des eaux de drainage agricole. Dans ce travail, nous avons étudié les premières étapes de la réalisation d'une zone humide ouvragée (ZHO) destinée à remplir cet objectif. La ZHO repose sur un système épuratoire composé de deux éléments complémentaires : un support choisi pour garnir les éléments des lits destinés à fixer le glyphosate, et une plante choisie pour croître dans la zone humide ouvragée de manière à assurer une biodégradation microbienne du glyphosate. La ZHO doit permettre d'assurer une épuration suffisante et garantir des eaux de sorties contenant des concentrations compatibles avec les réglementations.

Afin de choisir le bon support pour notre système, nous avons réalisé une caractérisation physico-chimique complète de deux composés à base d'oxy-hydroxydes de fer très peu utilisés jusqu'à présent pour la rétention du glyphosate, qui sont : la bauxaline (sous-produit industriel) et le GEH® 104 (produit de synthèse). Jusqu'à présent, l'adsorption du glyphosate sur les oxy-hydroxydes de fer a essentiellement porté sur des produits naturels comme la goethite. Cette caractérisation nous a amené à retenir le GEH® 104 grâce à ces propriétés minéralogiques et physiques. Il est composé d'akaganeite pur (68% avec 31% perte au feu) et possède une très grande surface spécifique ($350 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$). La bauxaline est un mélange de plusieurs oxydes métalliques et possède une surface spécifique beaucoup plus faible ($29 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$).

Nous avons étudié les mécanismes d'adsorption du glyphosate et du phosphate sur le GEH® 104. Nos résultats suggèrent que l'adsorption du phosphate peut être du type bi-dentate et que celle du glyphosate pourrait être du type mono-dentate. Ces conclusions ont été tirées après la réalisation d'isothermes d'adsorption de chacun des produits sur le GEH®104. Nous avons mis en évidence que l'adsorption de phosphate suivait une isotherme de Bradley et que la capacité totale d'adsorption était égale à environ $570 \mu\text{M} \cdot \text{g}^{-1}$ avec une affinité de $0,186 \text{ L} \cdot \mu\text{M}^{-1}$. En revanche, l'adsorption de glyphosate a suivi un modèle d'isotherme de Langmuir double en deux étapes : la première est un mode quasi irréversible jusqu'à $145 \mu\text{M} \cdot \text{g}^{-1}$ avec une affinité de 781, et la deuxième est une adsorption hyperbolique avec une capacité d'adsorption de $855 \mu\text{M} \cdot \text{g}^{-1}$ et avec une affinité de $0,05 \text{ L} \cdot \mu\text{M}^{-1}$. Le temps d'équilibre a été déterminé par

des expériences cinétiques pendant 30 jours où le temps d'équilibre de phosphate est de 16 jours et celui du glyphosate est de 21 jours, tandis que la plupart des travaux mentionnés dans la littérature rapportent des temps d'équilibre de 7 jours.

Deux plantes, par ailleurs utilisées dans le traitement des eaux usées par des zones humides ouvragées (ZHO), ont été choisies pour construire un mini-pilote de ZHO dont l'objectif est d'abattre les concentrations en glyphosate des eaux : la salicaire (*Lythrum salicaria*) et le roseau (*Phragmites australis*). Des colonnes (40 x 8 cm) composées de sable quartzueux garni de quelques pourcents de GEH®104 ont été constituées et garnies de deux plantes selon les modalités suivantes : 2 pieds de *Phragmites australis*, 2 pieds de *Lythrum Salicaria L.* et un pied de chacune des deux espèces. Les colonnes ont reçu pendant 16 semaines des solutions synthétiques mimant les eaux de drainage agricole (concentrations en N, P, K) avec soit une concentration en glyphosate de $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ soit la même concentration en glyphosate + 50 fois la concentration en phosphate de la solution de base (dite témoin).

Les résultats montrent que le *Phragmites australis* et la *Lythrum Salicaria L.* peuvent supporter de fortes concentrations de glyphosate par irrigation et qu'ils bénéficient tous deux de leur association mutuelle car la co-culture des deux plantes permet d'obtenir une meilleure croissance de la *Lythrum Salicaria L.* et parfois du *Phragmites australis*, et ce quelle que soit la solution apportée aux colonnes. Le glyphosate et l'AMPA sont présents dans pratiquement toutes les eaux de drainage des colonnes à la deuxième semaine à des niveaux importants. Il semblerait néanmoins que les plantes et leurs micro-organismes associés assurent l'essentiel de la disparition du glyphosate en solution car une fois bien installées (au delà de la 4^{ème} semaine), le glyphosate et ses métabolites ne sont pratiquement plus détectables en solution. Les concentrations de glyphosate en solution sont plus pour le *Phragmites australis* que pour la *Lythrum Salicaria L.* De même, la présence de phosphate en excès semble diminuer son adsorption sur la phase solide en présence de *Phragmites australis* seuls. En présence de *Lythrum Salicaria L.*, le phosphate en excès semble favoriser l'absorption par la plante et jouer un rôle protecteur dans les effets toxiques du glyphosate (stress oxydatif) dans les organes de la *Lythrum Salicaria L.*

Les résultats de notre système de filtration montrent que la phase choisie joue pleinement son rôle et que le lit de sable avec quelques pourcents d'akaganeite planté par l'une, l'autre ou les deux espèces est un dispositif performant pour abattre de 99 à 100 % de la charge en glyphosate des eaux apportées.

Références

Références

- Aamand, J., and Jacobsen, O.S. (2001). Sorption and degradation of glyphosate and dichlobenil in fractured clay. In *Pesticide Behaviour in Soils and Water.*, (UK: BCPC Symposium Proceedings N° 78), pp. 205–210.
- Adra, A., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Maillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Lebrun, S., Juillot, F., and Brest, J. (2013). Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol.* *47*, 12784–12792.
- Al-Rajab, A.J. (2007). Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate Approche modélisée en conditions contrôlées et naturelles. Thèse de doctorat. l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Barja, B.C., and dos Santos Afonso, M. (1998). An ATR-FTIR Study of Glyphosate and Its Fe(III) Complex in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.* *32*, 3331–3335.
- Barja, B.C., and dos Santos Afonso, M. (2005). Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. *Environ. Sci. Technol.* *39*, 585–592.
- Barja, B.C., Tejedor-Tejedor, M.I., and Anderson, M.A. (1999). Complexation of methylphosphonic acid with the surface of goethite particles in aqueous solution. *Langmuir* *15*, 2316–2321.
- Bersillon, J.L., Vallières, F., Michot, L., and Cases, J.M. (2003). A new way of assessing clay cation adsorption using normalized salt concentration. *Clay Miner.* *38*, 233–242.
- Beste, C.E. (Chairman) (1983). *Herbicide handbook of the Weed Science Society of America.* 515pp.
- Blair, A., Fritschi, L., McLaughlin, J., Sergi, C.M., Calaf, G.M., Baldi, I., Forastiere, F., Kromhout, H., Mannelje, A.T., Rodriguez, T., et al. (2015). Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol.* *16*, 490–491.
- Borggaard, O.K., Szilas, C., Gimsing, A.L., and Rasmussen, L.H. (2004). Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma* *118*, 55–61.
- Boschetto, G. (2013). Évaluation de la pertinence de l'utilisation des herbicides en lien avec le développement durable. Essai. Université de Sherbrooke.
- Bronstad, J.O., and Friestad, H.O. (1985). Behaviour of glyphosate in the aquatic environment. *Herbic. Glyphosate Ed. E Grossbard Atkinson.*
- Brown, A.W.A. (1978). *Ecology of pesticides.* vii + 525 pp.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* *60*, 309–319.

- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., and Yeghicheyan, D. (2001). Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Newsl.* 25, 187–198.
- Carlson, K.L., and Burnside, O.C. (1984). Comparative Phytotoxicity of Glyphosate, SC-0224, SC-0545, and HOE-00661. *Weed Sci.* 32, 841–844.
- Cases, J.M., and Mutaftschiev, B. (1968). Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide. *Surf. Sci.* 9, 57–72.
- Chen, D., Liu, X., Chen, Y., Ti, M., and He, H. (2013). Removal of Nitrogen and Phosphorus in lightly Polluted Urban Landscape River by Aquatic Ornamental Plant. In *Progress in Environmental Science and Engineering, Pts 1-4*, Q.J. Xu, Y.H. Ju, and H.H. Ge, eds. (Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd), pp. 1943–1949.
- Chen, Z., He, W., Beer, M., Megharaj, M., and Naidu, R. (2009). Speciation of glyphosate, phosphate and aminomethylphosphonic acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. *Talanta* 78, 852–856.
- Cook, A.M., Daughton, C.G., and Alexander, M. (1978). Phosphonate utilization by bacteria. *J. Bacteriol.* 133, 85–90.
- Corbera, M., Hidalgo, M., and Salvadó, V. (2006). Extraction and Preconcentration of the Herbicide Glyphosate and its Metabolite AMPA Using Anion-Exchange Solid Phases. *Microchim. Acta* 153, 203–209.
- Cronk, Q.C.B., and Fuller, J.L. (2014). *Plant Invaders: The Threat to Natural Ecosystems* (Routledge).
- Dideriksen, K., and Stipp, S.L.S. (2003). The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: a molecular-scale atomic force microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3313–3327.
- Evans, D.M. (1978). Aquatic weed control with the isopropylamine salt of N-phosphonomethyl glycine. In *Proceedings 5th EWRS International Symposium on Aquatic Weeds*, (Amsterdam), pp. 171–178.
- Folmar, L.C., Sanders, H.O., and Julin, A.M. (1979). Toxicity of the herbicide glyphosate and several of its formulations to fish and aquatic invertebrates. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 269–278.
- Franz, J.E. (1985). *The herbicide glyphosate*. Butterworth Co Ltd Tor. 3–17.
- Fu, X., He, X., Chen, W., and Liu, Z. (2012). A test of three macrophyte species to reduce total nitrogen and total phosphorus from wastewater. In *Advances in Environmental Science and Engineering, Pts 1-6*, R. Iranpour, J. Zhao, A. Wang, F.L. Yang, and X. Li, eds. (Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd), pp. 2288–2292.

- GEH ISO (2011). GEH 104, Granular Ferric Hydroxide for Phosphate Removal.
- Gimsing, A.L., Szilas, C., and Borggaard, O.K. (2007). Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. *Geoderma* 138, 127–132.
- Gomes, M.P., Maccario, S., Lucotte, M., Labrecque, M., and Juneau, P. (2015). Consequences of phosphate application on glyphosate uptake by roots: Impacts for environmental management practices. *Sci. Total Environ.* 537, 115–119.
- Griffiths, P., and Haseeth, J.A.D. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley & Sons).
- Grossbard, E., and Wingfield, G.I. (1978). Effects of paraquat, aminotriazole and glyphosate on cellulose decomposition. *Weed Res.* 18, 347–353.
- Hanawalt, J.D., Rinn, H.W., and Frevel, L.K. (1938). Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 457–512.
- Hance, R.J. (1976). Adsorption of glyphosate by soils. *Pestic. Sci.* 7, 363–366.
- Haslam, S.M. (1969). Stem types of *Phragmites communis* Trin. *Ann. Bot.* 33, 127–131.
- Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., and Sorohan, B. (2011). Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination* 271, 150–156.
- Hull, A.W. (1919). A NEW METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS. *J. Am. Chem. Soc.* 41, 1168–1175.
- Jacob, G.S., Garbow, J.R., Hallas, L.E., Kimack, N.M., Kishore, G.M., and Schaefer, J. (1988). Metabolism of glyphosate in *Pseudomonas* sp. strain LBr. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2953–2958.
- Jacques, H., Dr, H.M.-W., and Brett, C. (2010). Les cultures de plantes tolérantes au glyphosate apportent des maladies et la mort &parquo; par le Dr. Mae-Wan Ho et Brett Cherry.
- Jekel, M., and Genz, A. (2002). Studies on phosphorus removal from fresh water and sea water By commercial sorbents (Berlin: Institute of Environmental Technology).
- de Jonge, H., and Wollesen de Jonge, L. (1999). Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39, 753–763.
- Khorchani, R. (2013). *Désherbage mécanique du chiendent dans une prairie*. Université Laval.
- Klevorn, T.B., and Wyse, D.L. (1984). Effect of Soil Temperature and Moisture on Glyphosate and Photoassimilate Distribution in Quackgrass (*Agropyron repens*). *Weed Sci.* 32, 402–407.
- Knuuttila, P., and Knuuttila, H. (1979). The Crystal and Molecular Structure of N-(Phosphonomethyl)-glycine (Glyphosate). *Acta Chem. Scand. B* 3, 623–626.

- Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., and Daus, B. (2011). Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* *357*, 460–465.
- Lazartigues, A. (2010). Pesticides et polyculture d'étang : de l'épandage sur le bassin versant aux résidus dans la chair de poisson. Thèse de doctorat. Nancy université - INRA.
- Lorin, M., Jeuffroy, M.-H., Butier, A., and Valantin-Morison, M. (2015). Undersowing winter oilseed rape with frost-sensitive legume living mulches to improve weed control. *Eur. J. Agron.* *71*, 96–105.
- Mahaney, W.M., Smemo, K.A., and Yavitt, J.B. (2006). Impacts of *Lythrum salicaria* invasion on plant community and soil properties in two wetlands in central New York, USA. *Can. J. Bot.* *84*, 477–484.
- Mathieu, B. (2005). Une démarche agronomique pour accompagner le changement technique. Cas de l'emploi du traitement herbicide dans les systèmes de culture à sorgho repiqué au Nord-Cameroun. phdthesis. INAPG (AgroParisTech).
- Matthews, D.R., Hosker, J.P., Rudenski, A.S., Naylor, B.A., Treacher, D.F., and Turner, R.C. (1985). Homeostasis model assessment: insulin resistance and β -cell function from fasting plasma glucose and insulin concentrations in man. *Diabetologia* *28*, 412–419.
- Mayeux, H.S., Jr., and Crane, R.A. (1984). Application of Herbicides on Rangelands with a Carpeted Roller: Control of Goldenweeds (*Isocoma* spp.) and False Broomweed (*Ericameria austrotexama*). *Weed Sci.* *32*, 845–849.
- McWhorter, C.G., and Derting, C.W. (1985). Methods of application of glyphosate. *Herbic. Glyphosate* Ed. E Grossbard Atkinson.
- Mesa-García, J., and García-Torres, L. (1986). Effect of Planting Date on Parasitism of Broadbean (*Vicia faba*) by Crenate Broomrape (*Orobanche crenata*). *Weed Sci.* *34*, 544–550.
- Miles, C.J., and Moye, H.A. (1988). Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. *J. Agric. Food Chem.* *36*, 486–491.
- Moedritzer, K., and Irani, R.R. (1966). The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *J. Org. Chem.* *31*, 1603–1607.
- Monsanto (1999). The History of Glyphosate.
- Nandula, V.K. (2010). Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management (John Wiley & Sons).
- Nikolic, L., Maksimovic, I., Dzigurski, D., and Putnik-Delic, M. (2015). The content of microelements (Cu and Zn) in reeds (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) of a constructed wetland system. *Contemp. Probl. Ecol.* *8*, 480–485.
- Obojska, A., Lejczak, B., and Kubrak, M. (1999). Degradation of phosphonates by streptomycete isolates. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *51*, 872–876.

- Parker, J.C., Zelazny, L.W., Sampath, S., and Harris, W.G. (1979). A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (ZPC) Theory to Soil Systems¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 668.
- Pelfrène, A. (2003). Glyphosate: Toxicology and Human Risk Assessment. *Environ. Risques Santé* 2, 323–334.
- Rampoldi, A., Hang, S., and Barriuso, E. (2008). Glyphosate mineralization: Effect of temperature and soybean and corn crop residues. *Chil. J. Agric. Res.* 68, 13–20.
- Ramstedt, M., Norgren, C., Shchukarev, A., Sjöberg, S., and Persson, P. (2005). Co-adsorption of cadmium(II) and glyphosate at the water–manganite (γ -MnOOH) interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 493–501.
- Rio Tinto Alcan (2007). Rio Tinto Alcan - Media releases - Rio Tinto Alcan inaugurates specialty aluminas facilities in Gardanne, France.
- Rudzinski, W., and Everett, D.H. (1992). The Empirical Adsorption Isotherms. In *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, W.R.H. EVERETT, ed. (London: Academic Press), pp. 35–58.
- Rueppel, M.L., Brightwell, B.B., Schaefer, J., and Marvel, J.T. (1977). Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *J. Agric. Food Chem.* 25, 517–528.
- Sheals, J., Granström, M., Sjöberg, S., and Persson, P. (2003). Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water–goethite (α -FeOOH) interface: molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 262, 38–47.
- Sperlich, A. (2010). *Phosphate Adsorption Onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) For Wastewater Reuse*. Berlin.
- Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E., and Jekel, M. (2005). Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Res.* 39, 1190–1198.
- Sprankle, P., Meggitt, W.F., and Penner, D. (1975). Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. *Weed Sci.* 23, 229–234.
- Stevens, K.J., and Peterson, R.L. (1996). The effect of a water gradient on the vesicular-arbuscular mycorrhizal status of *Lythrum salicaria* L.(purple loosestrife). *Mycorrhiza* 6, 99–104.
- Stevens, K.J., Peterson, R.L., and Stephenson, G.R. (1997). Morphological and Anatomical Responses of *Lythrum salicaria* L. (Purple Loosestrife) to an Imposed Water Gradient. *Int. J. Plant Sci.* 158, 172–183.
- Sullivan, T.P., and Sullivan, D.S. (1982). Responses of Small-Mammal Populations to a Forest Herbicide Application in a 20-Year-Old Conifer Plantation. *J. Appl. Ecol.* 19, 95–106.
- Sviridov, A.V., Shushkova, T.V., Zelenkova, N.F., Vinokurova, N.G., Morgunov, I.G., Ermakova, I.T., and Leontievsky, A.A. (2011). Distribution of glyphosate and methylphosphonate

catabolism systems in soil bacteria *Ochrobactrum anthropi* and *Achromobacter* sp. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *93*, 787–796.

Székács, A., and Darvas, B. (2012). Forty Years with Glyphosate - Properties, Synthesis and Control of Weeds. *InTech* 247–248.

Thompson, D.Q., Stuckey, R.L., Thompson, E.B., and Service, U.S.F. and W. (1987). Spread, impact, and control of purple loosestrife (*Lythrum salicaria*) in North American wetlands (U.S. Dept. of the Interior, Fish and Wildlife Service).

Tsang, S., Phu, F., Baum, M.M., and Poskrebyshev, G.A. (2007). Determination of phosphate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by S2O4²⁻. *Talanta* *71*, 1560–1568.

Vasic, V., Konstantinovic, B., and Orlovic, S. (2012). Weeds in Forestry and Possibilities of Their Control, Weed Control. *InTech* 276.

Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., and Zanini, G.P. (2013). A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *J. Colloid Interface Sci.* *394*, 485–489.

Watanabe, F.S., and Olsen, S.R. (1965). Test of an Ascorbic Acid Method for Determining Phosphorus in Water and NaHCO₃ Extracts from Soil¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.* *29*, 677.

YGER, A. (2013). *Espaces de Hilbert et Analyse de Fourier*. Licence de Mathématiques (Parcours Math. Fond).

Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., and Zhang, C. (2009). Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma* *149*, 290–297.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques générales de la bauxaline®

Rio Tinto Alcan

Rio Tinto Alcan
Alumines de Spécialité
produit la Bauxaline®
en parallèle d'une large
gamme d'alumines
techniques par le
procédé Bayer sur
le site de Gardanne.



La Bauxaline® #1

Caractéristiques générales

Analyses typiques sur produit sec.

Analyses physiques

Surface BET	Granulo métrie	Humidité à 110°C	Perte au feu 20 à 1.000 °C	Densité absolue
24 m2/g	D max : 1 mm Tamisat à 80 µm : 90 %	30 %	10 %	3,3 g/cm3

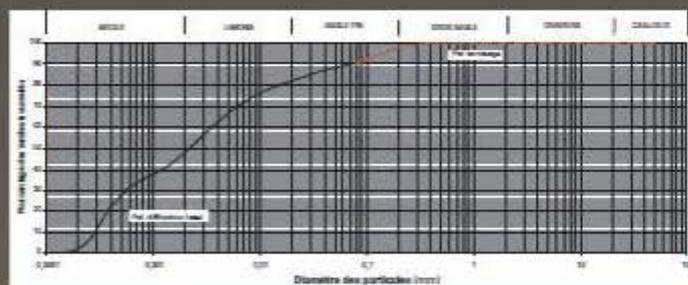
Analyses chimiques

Al2O3	TiO2	Fe2O3	SiO2	CaO	Na2O	C total
15 %	10 %	46 %	7 %	6 %	4 %	1 %

Phases cristallographiques

Hématite	Goethite	Rutile	Pérovskite	Quartz
Fe2O3	FeOOH	TiO2	CaTiO3	SiO2
Gibbsite	Boehmite	Portlandite	Calcite	Cancrinite
Al(OH)3	AlOOH	Ca(OH)2	CaCO3	NaAlSi3O4, H2O

Ce produit, matériau alcalin, présente une faible perméabilité, une bonne tenue et peut être utilisé sur des pentes jusqu'à 3 de base pour 2 de hauteur.



La Bauxaline® est le co-produit de fabrication de l'alumine. Il est obtenu par le procédé Bayer de l'usine Rio Tinto Alcan de Gardanne (dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite par de la soude caustique liquide puis recristallisation de l'alumine).

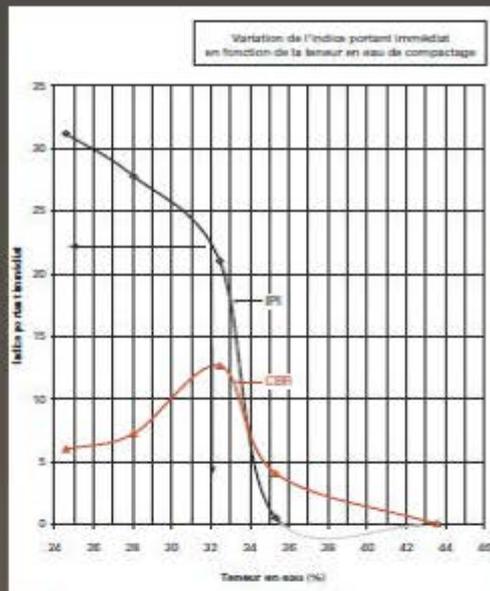
A la fin de la dissolution deux phases sont présentes :
 > le liquide, matière première de l'étape suivante de la fabrication d'oxyde d'aluminium,
 > le solide, résidu inerte, devient la Bauxaline® une fois lavé.
 Le Filtre-presse en sortie de procédé rend la Bauxaline® pelletable avec une teneur en eau de l'ordre de 30%.



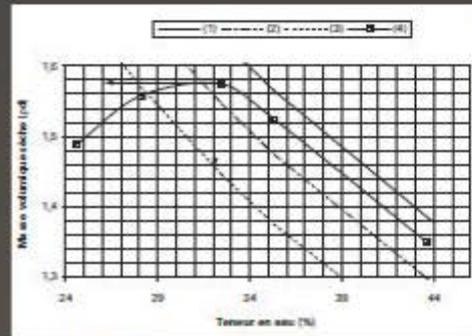
Caractéristiques géotechniques

La Bauxaline® est un matériau classé A2 suivant la classification du CTR « Guide Technique pour la réalisation des remblais et des couches de forme », édité par le SETRA et le LCPC en septembre 1992 (NF P11-300).

- [1] Limites d'Atterberg
 Wi 40
 Indice de plasticité ou IP 14
- [2] Valeur au bleu au sol VBS
 0.19 g/100g de Bauxaline®
- [3] Indice portant immédiat IPI
 IPI OPN 22
- [4] Maximum Proctor
 W % OPN 32 %
Source CETE juillet 2006
- [5] Perméabilité mesurée à l'œdomètre
 Perméabilité > 10⁻⁸



[3] IPI



[4] Maximum Proctor

Palier	a (kPa)	K (m/s)
2	30	1.1 10 ⁻⁸ 1.1 10 ⁻⁸
3	69	1.19 10 ⁻⁸ 1.19 10 ⁻⁸
4	196	1.04 10 ⁻⁸ 1.04 10 ⁻⁸
5	516	9.31 10 ⁻⁹ 9.31 10 ⁻⁹
6	1 153	7.39 10 ⁻⁹ 7.39 10 ⁻⁹
7	515	8.17 10 ⁻⁹ 9.48 10 ⁻⁹
8	196	1.21 10 ⁻⁸
9	69	1.30 10 ⁻⁸
10	30	1.32 10 ⁻⁸

[5] Perméabilité

Rio Tinto Alcan

Rio Tinto Alcan Alumines de Spécialité
 Site de Gardanne - BP43 - 13541 Gardanne Cedex - France

Tél. : +33 (0)4 42 65 22 83
 Fax : +33 (0)4 42 51 41 79
 rta.bauxaline@riotinto.com
 www.specialty-alumines.riotintoalcan.com

Annexe 2 : Caractéristiques générales du GEH® 104

GEH® 104

Granular Ferric Hydroxide for Trace Metal Removal, in Accordance with DIN EN 15029



A) Applications for GEH® 104

GEH® 104 is a high performance adsorbent based on the chemistry of ferric hydroxide. It is manufactured in a special, patented process. GEH® can be treated and customised for the removal of different contaminants from water.

GEH® 104 is specially customised for the removal of phosphate in various applications: groundwater restoration, restoration of ponds and lakes in order to lead them back to a mesotrophic stage, treatment for natural outdoor pools and as a final P removal in sewage treatment.

GEH® 104 can be used in packed bed adsorber systems or in constructed wetlands. The adsorption capacity depends on the pH and raw water quality.

B) Specification

Chemical composition:

Active substance: Fe(OH) ₃ and β-FeOOH:	55 – 60	%
Water content:	40 – 45	%

Physical data:

Grain size:	0.30 – 2.0	mm
Percentage < 0,30 mm:	< 10	%
Percentage > 2 mm:	< 10	%
Density of grains:	1.5 – 1.7	kg/dm ³
Bulk density:	1.05 – 1.2	kg/dm ³
Specific surface:	> 220	m ² /g (dry substance)

(The densities are given for GEH® 104 with a water content of 45 %)

C) Application

Operating data for the application of GEH® 104 as packed bed in pressure filter vessels with filter nozzles, a support gravel layer, and a connector for the removal of spent adsorbent.

Filtering rate:	5 – 10	m/h
Recommended backwashing rate at 12° C:	26 - 28	m/h (only water backwashing)
Recommended freeboard	30 -50	% of bed depth
Empty bed contact time (EBCT):	≥ 4	minutes
Bed depth:	1.1	m
Max. tolerable head loss:	0.5	bar
Max. operating temperature:	+ 60	°C

Constructed wetlands

Use GEH® 104 as part of the solid substrate or as a separate layer in a constructed wetland. Design criteria are permeability, efficiency, and long term reliable operation under year round weather conditions. We recommend to contact an experienced consultant for optimised system designs.

D) Transport and storing conditions

Storage temperature (average):	-10°- + 30°C
Storage period:	12 months at minimum

Packaging Plastic drums or big bags

Our products are sold in accordance with our General Terms of Business.

GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Heinrich-Hasemeier-Straße 33, D-49076 Osnabrück
Tel.: +49(0)541 12 20 09, Fax: +49(0)541 18 11 990
E-Mail: info@geh-wasserchemie.de, Web: www.geh-wasserchemie.de

TI1_GEH104_EN

Annexe 3 : Valeurs de pK de glyphosate et d'AMPA

Valeurs pratiques :

Nous avons utilisé NaNO_3 comme fond ionique à trois concentrations (0,1 M, 0,01 M et 0,001 M)

Nous avons calculé la différence entre les nombres de mole de la solution (fond ionique, glyphosate) et les nombres de mole de fond ionique référence (diff N° de Mole). Nous avons calculé les valeurs de pK selon l'équation suivante :

$$\frac{d(\text{diff N}^\circ \text{ de Mole})}{d(\text{pH})} = f(\text{pH}) \quad (22)$$

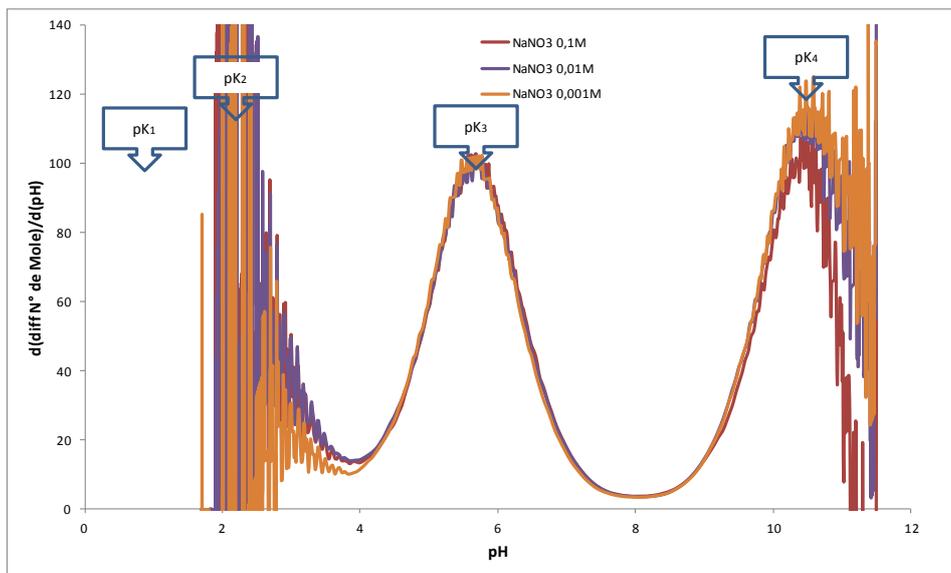


Figure 1 : Valeurs pratiques de pK de glyphosate

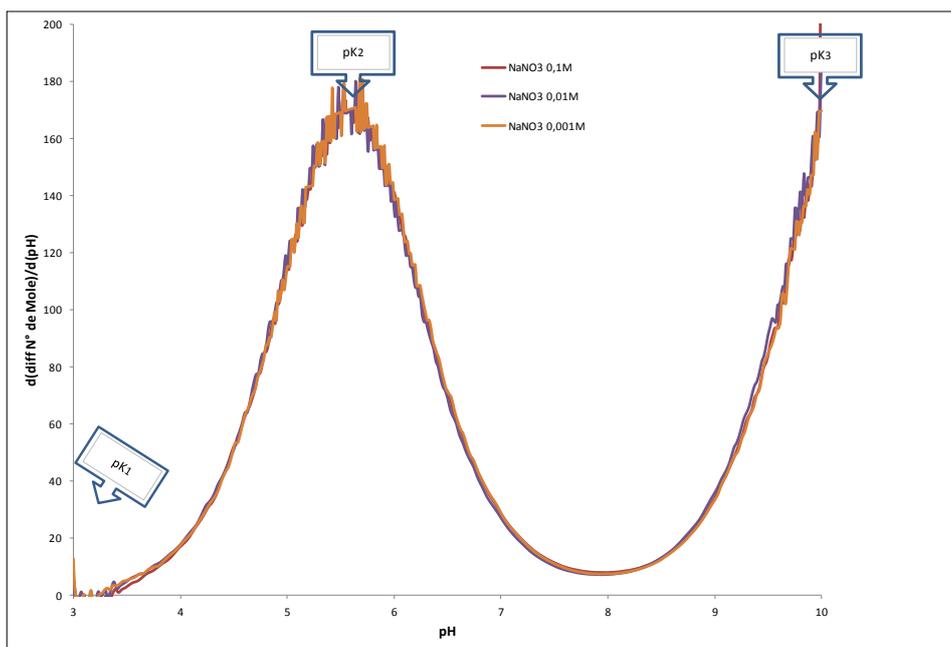


Figure 2 : Valeurs pratiques de pK d'AMPA

Valeurs théoriques :

Ces valeurs théoriques ont été calculées par tracer le diagramme de spéciation ionique des produits en fonction du pH.

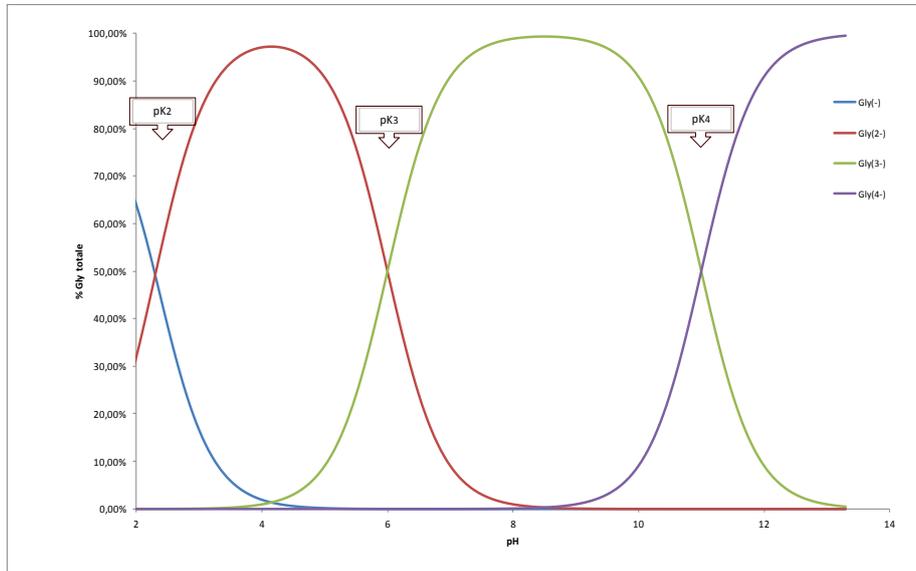


Figure 3 : Valeurs théoriques de pK de glyphosate

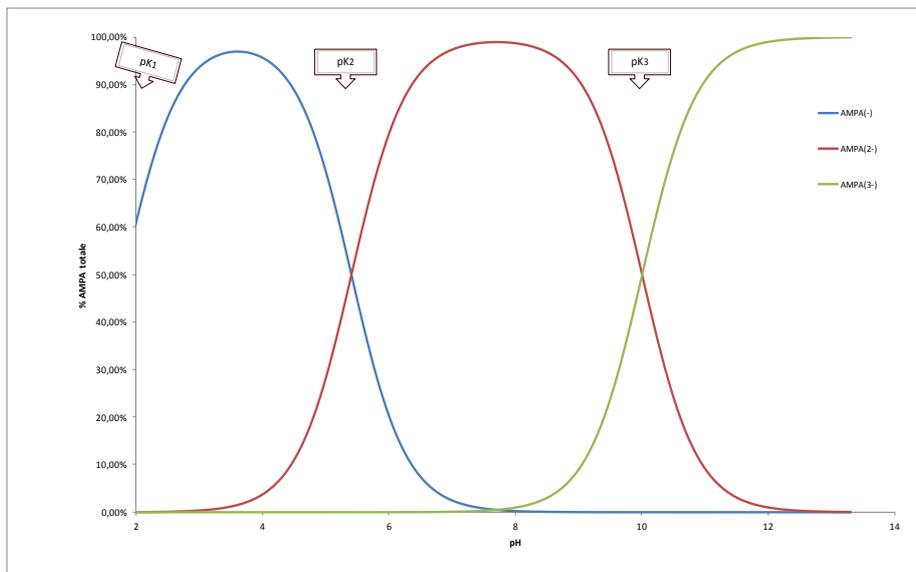


Figure 4 : Valeurs théoriques de pK d'AMPA

Annexe 4 : La méthode du bleu molybdène

Spectrophotomètre UV-VIS

Nous avons pris 45 ml de chaque filtrat, puis nous avons ajouté : 0.5 mL d'acide sulfurique concentré à 98%, 2 mL du réactif A, et 1mL du réactif B, ensuite le volume est complété à 50 mL de l'eau distillée. Suite à une attente de 4 heures et une agitation manuelle de temps en temps la coloration bleue, qui est dépendante de la concentration en phosphate, est clairement observable (Figure 1).



Figure 1: Méthode bleue pour analyser le phosphate

Préparation de la solution molybdate (réactif A)

- Nous avons dissous 5.2 g de molybdate d'ammonium en poudre ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($M=1235.86 \text{ g}\cdot\text{M}^{-1}$) dans 5 mL de l'eau distillé.
- Nous avons dissous 0.2908 g de tartrate de potassium et antimoine ($(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$) ($M= 333.93 \text{ gr}\cdot\text{M}^{-1}$) dans 5 mL de l'eau distillé.
- Les deux solutions ont été mises dans une fiole jugée de 50 ml.
- 30 ml d'acide sulfurique à $9 \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$ a été ajouté puis le volume a été complété avec de l'eau distillée.

Préparation de l'acide ascorbique $0.57\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ (réactif B)

Une quantité de 10.8 g d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) ($M= 176.13 \text{ gr.M}^{-1}$) ont été dissous dans une fiole jugée de 100 mL avec un peu d'eau distillée puis le volume a été complété.

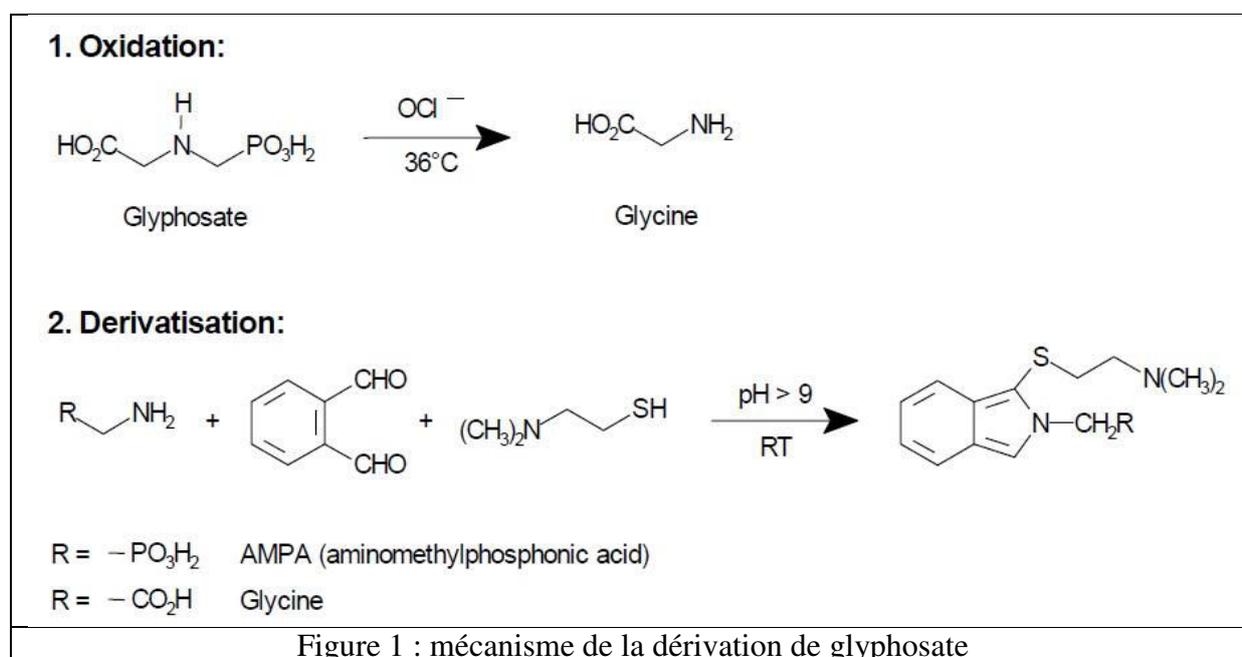
Préparation d'acide sulfurique $9M.L^{-1}$

Un volume de 50 ml d'acide sulfurique concentré 98% ont été mis dans une fiole jugée 100 ml qui avait 30 mL d'eau distillée et le volume a été complété.

Annexe 5 : HPLC – système de dérivation poste-colonne

HPLC – système de dérivation post-colonne

Avec l'HPLC et la méthode de dérivation post-colonne, il est possible de couvrir une large gamme de matrices d'échantillons (nourriture, eau, etc.). Le dérivé de glyphosate (amine secondaire) est effectué dans une réaction en deux étapes (Figure 1).



Dans la première étape, le glyphosate est oxydé en glycine amine primaire, dans la seconde étape il réagit avec o-phthalaldéhyde (OPA) et thiofluor (dérivé de 2-mercaptoéthanol), résultant en un dérivé de l'isoindole fluorescent. AMPA amine primaire réagit que, sans oxydation précédente, spontanément avec OPA / Thiofluor.

Préparation du réactif hypochlorite

Un volume de 945 ml d'hypochlorite de diluant (Cat. No. GQ116) a été directement versé dans le réservoir de premier réactif, puis 100 μL d'une solution d'hypochlorite de sodium 5% ont été ajoutés au diluant.

Le réservoir est bouché, la vanne d'évacuation est fermée, et la solution est bien agitée.

Remarque

5% d'hypochlorite de sodium doit être utilisé pour la préparation de réactif oxydant.

La concentration de l'hypochlorite diminue lentement avec le temps. Cela va se manifester par une modification des surfaces des pics relatifs de glyphosate et de l'AMPA. Il va provoquer une obturation du réacteur post-colonne.

Préparation de réactif 0-phthalaldehyde (OPA)

Un volume de 935 mL du diluant OPA (Cat. No. GA104) a été versé dans le réservoir de deuxième réactif.

Le réservoir est bouché, nous avons fait passer du gaz inerte d'hélium pendant 10 min. une quantité de 100 mg de l'OPA (Cat. No. O120) ont été dissous dans environ 10 mL de méthanol de qualité HPLC. A la fin de 10 min de désoxygénation, l'alimentation de gaz a été coupée et les 10 mL de la solution (méthanol, OPA) ont été ajoutée.

Parallèlement 2 g de thiofluor (Cat. No. 3700-2000) ont été dissous dans la réserve 10 mL du diluant OPA, et ils ont été ajoutés dans le réservoir au même moment de l'ajout de la solution (méthanol, OPA).

La vanne de gaz est re-ouverte pendant une minute après l'ajout des deux solutions.

Remarque

Le réactif OPA est sensible à l'oxydation de l'air et se dégrade au fil du temps. Lorsque le réservoir de réactif OPA est maintenu sous pression de gaz inerte, le réactif OPA conserve son activité pendant une semaine sans perte significative d'activité.

Annexe 6 : pré-concentration du glyphosate

Pré-concentration du glyphosate :

Nous avons testé deux méthodes de la pré-concentration pendant notre travail.

Pré-concentration par une résine échangeuse d'ions

Selon le protocole une colonne de verre ($\varnothing=4,8$ mm, $L=30$ cm) est comblée avec 1 gr d'Amberlite-IRA-900-Cl⁻ ; en utilisant une multi-pump de type ISMATEC - Ecoline VC-MS/CA. Au début (Figure 1), nous avons rincé les colonnes d'amberlite avec 5mL de l'eau ultra-pure par colonne à $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($08\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) puis nous avons percolé de 250mL de chaque échantion à $5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($18\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$), ensuite 10mL de l'eau ultra-pure ont été passés pour nettoyer le reste d'échantillon, finalement nous avons passé un volume de 12,5mL de NaCl 1M pour une concentration 20 fois et un volume de 5mL pour une concentration 50 fois.



Figure 1: multi-pump de type ISMATEC - Ecoline VC-MS/CA.

Les solutions du glyphosate de l'AMPA sont dopées dans la gamme de concentration retrouvée en étangs. Chaque modalité a été répétée trois fois, soit 30 échantillons à concentrer. Une solution témoin de concentration $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ est préparée en début d'expérimentation, une seconde en milieu d'expérimentation et une dernière en fin d'expérimentation pour surveiller la contamination du matériel.

Pré-concentration par évaporation

Dans cette méthode, un procédé de concentration a été utilisé, sur la base de l'évaporation de 100 ml d'une solution de glyphosate à sec (après ajouter 1mL d'acide chlorhydrique 35% pour éviter l'adsorption du glyphosate sur le silicate de flacon en verre) en utilisant un multi-évaporateur rotatif (Figure 2), qui comprend :

- un système multivapor sous vide (Buchi, P-6),
- des flacons ASE 240mL compatibles avec l'évaporateur rotatif,



Figure 2 : multi-évaporateur rotatif

La concentration des échantillons est appliquée sous une température constante de 35 °C et une pression de 20 mbar (Buchi pompe V -700), puis prélèvement de l'échantillon solide résultant dans 1 ml de réactif K200® (éluant de l'HPLC), de sorte que l'échantillon est concentré 100 fois.

La limite de quantification se situe entre 5 et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ La concentration en glyphosate dans l'eau naturelle se situe entre 0,05 et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ soit 5 et 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ après la concentration 100 fois.

Une gamme étalon a été préparée dans de l'eau ultra-pure et une autre gamme étalon a été préparée dans du K200 avec les 9 concentrations suivantes : 0, 3, 5, 8, 10, 50, 100, 500, 700 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Le dopage des matrices d'essai se fait aux 7 concentrations suivantes : 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Trois répétitions de chaque échantillon ont été effectuées.

Pour vérifier qu'il n'y a pas eu de contamination, 2 blancs sont inclus par matrice d'essai. Les blancs sont réalisés en absence de matrice et soumis aux mêmes procédures que les échantillons. Un blanc est inclus au début et à la fin pour chaque matrice d'essai.

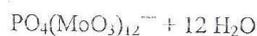
Annexe 7 : Méthode (OLSEN)

SOIL PHOSPHORUS EXTRACTIBLE SODIUM BICARBONATE pH 8,5 (OLSEN)

En milieu acide (H^+) - Réduction par l'acide ascorbique comme Réducteur

+
ions Orthophosphates (HPO_4^{2-})

+
ions Molybdates (MoO_4^{2-})



Complexe Molybdo-Phosphate/ Forme réduite bleue
12 atomes de Mo pouvant entourer 1 atome de P

-La réaction au bleu de molybdène doit s'effectuer dans des conditions bien définies de pH, de concentration en acide, de température, de temps de réaction pour déplacer les équilibres vers les formes les plus condensées.

-La combinaison (condensation) de l'acide molybdique + P en milieu acide est catalysée par antimonyl tartrate.

-L'acide ascorbique + Antimonyl tartrate exerce un fort pouvoir catalytique en milieu acide à froid et permet l'obtention du complexe bleue stable pour 24 H.

REAGENTS

sodium hydrogen carbonate

1-Sodium bicarbonate (Olsen's reagent) 0.5 M $NaHCO_3$ (PM 84,01), pH 8.5.

Dissolve 42 g of $NaHCO_3$ in water (400-500 ml)

Mix thoroughly.

Adjust to pH 8.5 with 1 M NaOH [about 20 ml.l⁻¹ are required]

or by adding drops of NaOH solution 5N

Usually 10-20 ml NaOH solution is required for 1 liter $NaHCO_3$ solution.

Make up to 1000 mL with water.

Store in glass or polyethylene bottle.

Avoid exposure of the solution to air.

Prepare fresh after one month if the solution is stored in glass,

Check pH monthly if stored in polyethylene (for periods > 1 month).

2- Sodium Hydroxyde

1N (4 g NaOH/100ml water)

or 5N (20 g NaOH dissolved in 100 ml of water)

Bring to volume after cooling.

3-Sulphuric acid 2.5 M or 5N

Dilute 138-140 ml of conc. H_2SO_4 d 1.84- 95%- 98% pur (17,8M-18 M ou 35,7N-36N) to 800 ml of water. When cool, make to 1 litre.

4-Reagent A- (Ammonium molybdate+ Antimoine tartrateK solution) :

Dissolve 17 g of powdered ammonium molybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ PM 1235,86) in 250 ml of distilled water.

Dissolve 0.2908 g (approx. 0.3 g) of antimony potassium tartrate ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ PM=333,93) in 100 ml water.

Add these two solutions to 1000 ml of 5N H_2SO_4 ,

Mix thoroughly and make to 2000 ml.

Store in Pyrex glass bottle in a dark and cool place (in the refrigerator).

5-Reagent B- (Ascorbic acid + Reagent A -solution).

Dissolve 1.056 g ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ PM 176,13) in 200 ml reagent A and mix.

This does not keep for more than 24 h at room temperature.

6-Standard stock P solution :

Dissolve exactly 0.4387 g potassium dihydrogen orthophosphate (KH_2PO_4 PM 136) (dried in oven at 60°C or 105°C for 1 hr and cooled in dessicator)

Add 1 ml of conc. Hydrochloric acid, (approx. 36% m/m HCl)

Make to 1 litre (1000 ml) with distilled water.

This gives 100 ppm P (100 µg of P per ml) standard stock solution.

From standard stock solution , a 2 ppm standard P solution is made:

(2 ml of standard stock 100 ppm dans 100 ml flask)

Working Standard solution:

1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 ml of 2 ppm P solution are taken and the concentration respective as shown by the table

V ml de la solution 2ppm P	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml	10 ml	15 ml	20 ml	Volume final mL
Concentration en ppm	0.08	0.16	0.24	0.32	0.4	0.8	1.2	1.6	25 ml
	0.04	0.08	0.12	0.16	0.2	0.4	0.6	0.8	50 ml
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2	0.3	0.4	100 ml

-Add to each working standard 10 ml of the sodium bicarbonate solution.

-Then Add to each flask 1 ml of approximately 5N H_2SO_4 and swirl the flasks to release the CO_2 . Do not put stoppers in the flasks until the gas escaped.

-Add a certain volume of distilled water

-Add a volume of reagent B as shown the table and make up to the mark (Final volume) with distilled water

Final Volume	Standard	Sodium Bicarbonate 0.5M	H_2SO_4 5N	Distilled Water	Reagent B (Ascorbic Acid + Reagent A)
25 mL	X mL	5 mL	0.5 mL	Y mL	4 mL
50 mL	X mL	10 mL	1 mL	Y mL	8 mL
100 mL	X mL	20 mL	2 mL	Y mL	16 mL

-Mix and allow to stand for 10 min- 20 min for full blue colour development.

- Setting to zero absorbance with water
 - Read the intensity of the blue colour in a spectrophotometer at 882 nm
- Some workers prefer reading at 730 nm as the higher wavelength (882nm) is not found sensitive.

- Prepare a Blank with NaHCO₃ solution, H₂SO₄, distilled water and reagent B.

EXTRACTION

- Weigh 5 g (<2mm) air-dry soil into a 250 ml Erlenmeyer flask or bottle

- Then add ^{1g 20ml} 100 ml of Olsen's reagent - NaHCO₃ 0.5 M extracting solution- (soil to solution ratio of 1:20) and shake on the reciprocating shaker (on a shaking machine) for 30 min at 20°C (180 + oscillations/min- 200-300 rpm).

- Similarly, run a blank without soil.

- Filter through Whatman N° 40 or N°42 filter paper into a clean and dry beaker (or 125 ml erlenmeyer flasks). Shake the flask immediately before pouring suspension into funnel, and discard (reject) the first 5 to 10 ml of filtrate.

Retain the remainder for the determination of phosphorous.

If the filtrate is not clear after the first 5 ml have been collected, add approximately 0.2 g of Carbon Black to the suspension, mix by shaking for ½ minute, and repeat the filtration.

(L'addition de charbon active de type DARCO 60 exempt de P permet d'obtenir un filtrat clair et incolore, mais cet ajout ne doit pas être systématique et doit être réservé aux échantillons présentant un louche après filtration)

Measurement / Color development

Measure the P concentration in the extract as follows :

- Place a 1 - 5 ml or 10 ml clear filtrate aliquot of the extract into 50 mL volumetric flask

- Acidify with H₂SO₄ 5 N (by adding 1 ml of H₂SO₄ 5 N which is adequate to acidify each 10 ml NaHCO₃ extract) to pH 5.0

(This can be done by taking 10 ml NaHCO₃ solution and determining the amount of acid required to bring the solution to pH 5 using P-nitrophenol indicator / color change is from yellow to colorless, then add the required acid to all the unknowns).

- Then swirl, carefully at first then more vigorously, to remove residual carbonates.

- Add some distilled water

- Add 8 mL of reagent B

- Make volume to 50 ml

- Mix

- After waiting for 10-20 min, read the intensity (absorbance) of blue colour (at 882 nm or 730 nm) on a spectrophotometer as described for standard curve above.

The color is stable for 24 hours and maximum intensity is obtained in 10 minutes.

Gravimetry:

Extractable P concentration in soils (ppm ou mg/kg) =

$$\left[\frac{\text{ppm P in the aliquot (from standard curve)} \times [(\text{Volume of Extract}) / (\text{Weight sample})]}{[(\text{volume blue solution}) / (\text{volume aliquot})]} \right]$$

$$P_2O_5 = P \times 2.29$$

Résumé

L'élimination des produits agrochimiques indésirables des eaux de drainage agricole dans les bassins versants peut être réalisée par des zones humides ouvragées. Les oxy-hydroxydes de fer sont parmi les composés les plus réactifs chimiquement dans les sols tempérés et pourraient être un support idéal en mélange avec un support traditionnel pour la végétation dans ces systèmes. Le présent mémoire expose un travail de recherche visant à tester l'efficacité d'un procédé novateur d'élimination du glyphosate par un filtre minéral planté qui utilise les propriétés d'un support de grande surface spécifique composé d'oxy-hydroxyde ferrique et de végétaux adaptés aux zones humides et tolérants au glyphosate.

Ce travail présente trois axes principaux qui sont :

- la caractérisation physico-chimique de deux supports synthétiques choisis pour leur potentiel à retenir le glyphosate et de choisir le plus approprié pour notre étude
- une étude mécaniste approfondie de l'adsorption du glyphosate sur le support retenu a été faite, suivie d'une analyse comparée de l'adsorption de glyphosate avec celle du phosphate sur ce même support.
- la culture de différentes associations à partir de deux espèces végétales de milieu humide (*Lythrum salicaria* et *Phragmites australis*) sur un mélange de (sable, support adsorbant) arrosées par irrigation en présence ou en absence de glyphosate et de phosphate afin de vérifier l'efficacité du dispositif sur la dégradation de glyphosate.

Les résultats obtenus de la caractérisation nous ont dirigés vers le minéral synthétique GEH®104, (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Heinrich-Hasemeier-Straße 33, D-49076 Osnabrück) qui est presque une akaganeite pure avec une surface spécifique de $350 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$.

Les cinétiques d'adsorption ont suggéré que le temps d'équilibre était plus long (15 j) que le temps déclaré dans la littérature pour des phases similaires. Cela est attribué à la nature mésoporeuse du support utilisé. L'akaganeite adsorbe le glyphosate fortement suivant deux modes : le premier est presque irréversible suivi par un mode hyperbolique, suivant l'équation de Langmuir double, alors que l'adsorption du phosphate suit plutôt l'équation de Bradley. La grande capacité d'adsorption de glyphosate et de phosphate par l'akaganeite en fait un candidat approprié pour une implication dans des zones humides ouvragées devant traiter des eaux contenant ces polluants.

Les expériences de culture ont montré que *Phragmites australis* et la *Lythrum Salicaria L.* peuvent supporter de fortes concentrations de glyphosate par irrigation et qu'ils bénéficient de l'association mutuelle. Il semblerait que les plantes et leurs micro-organismes associés assurent l'essentiel de la disparition du glyphosate en solution car une fois bien installées, le glyphosate et ses métabolites ne sont pratiquement plus détectables en solution. Le système complet empêche le glyphosate de percoler lorsque celui-ci est présent avec ou sans phosphate dans les eaux d'irrigation.

Les mots clés : Glyphosate, Eau, HPLC, Phosphate, Adsorption, Environnement,

Abstract

The elimination of undesirable agrochemicals of agricultural drainage water in watersheds can be achieved through engineered wetlands. Iron oxy-hydroxides are among the most chemically reactive compounds in temperate soil and they could be an ideal support in admixture with a traditional holder for vegetation in these systems. This work aimed to test the effectiveness of an innovative method of removing glyphosate mineral planted by a filter that uses the properties of a high surface area carrier composed of ferric oxyhydroxide and plants adapted to wetlands and tolerant to glyphosate.

This work has three main axis which are:

- The physicochemical characterization of two synthetic materials chosen for their potential to retain glyphosate and choose the most suitable for our study.
- A profound mechanism study of the adsorption of glyphosate on the chosen support has been made, followed by a comparative analysis of the glyphosate with the adsorption of phosphate on the same support.
- culture of different associations based on two plant species of wetland (*Lythrum salicaria* and *Phragmites australis*) on a mixture of (sand, adsorbent support) watered by irrigation in the presence or absence of glyphosate and phosphate to verify the effectiveness of the device on the degradation of glyphosate.

The results of the characterization directed us to the synthetic mineral GEH®104 (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Heinrich-Hasemeier Straße 33, D-49076 Osnabrück) which is almost a pure akaganeite with a surface area of $350 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$.

The adsorption kinetics suggested that the equilibrium time was longer than (15 days), which is longer than the time reported in the literature for similar phases. This is attributed to the mesoporous nature of the support used.

Akaganeite strongly adsorbs glyphosate in two modes: the first is almost irreversible followed by a hyperbolic mode, according to the Dual Langmuir's equation while the phosphate adsorption follows the Bradley's equation. The large capacity of adsorption of glyphosate and phosphate by actually akaganeite makes it a suitable candidate for involvement in wetlands engineered to treat water containing these pollutants.

The experimental cultural showed that reed and purple loosestrife can support high concentrations of glyphosate by irrigation and they benefit from membership organization. It appears that plants and their associated microorganisms are responsible for most of the disappearance of glyphosate in solution because once properly installed, glyphosate and its metabolites are practically no longer detectable in solution. The complete system prevents glyphosate from percolating when it is present with or without phosphate in the irrigation water.

Key words: Glyphosate, Water, HPLC, Phosphate, Adsorption, Environment.