



**UNIVERSITÉ EVRY VAL D'ESSONNE**

**Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie**

**Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et  
l'Environnement**

NNT : XXXXEVRYXXXX

# **THÈSE**

présentée et soutenue publiquement le 05 mars 2012

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université d'Evry Val d'Essonne**

**Discipline ou Spécialité : Chimie**

par :

**Marthe NDJERI-NDJOUHOU**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA BIRNESSITE ELECTRODEPOSEE : APPLICATION A LA DEGRADATION DU GLYPHOSATE**

### COMPOSITION DU JURY

Examineur	Mr G. CALAS	Professeur, Université P. et M. Curie
Rapporteur	Mme E. CHASSAING	Directrice de Recherche CNRS, IRDEP
Rapporteur	Mr H. GALLARD	Professeur, ENSIP
Examineur	Mr S. BACH	Maître de Conférences, UEVE
Co-Encadrante	Mme S. PEULON	Chargée de Recherche CNRS, UEVE
Directrice de thèse	Mme A. CHAUSSE	Professeur, UEVE



A papa et maman  
Jérôme NDZOUNGOU et Honorine M'PIGA



## Remerciements

Je remercie Mme J. TORTAJADA, directrice du Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) de l'Université d'Evry Val d'Essonne, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire au sein duquel j'ai pu réaliser mes travaux de thèse.

Je remercie Mme E. CHASSAING, Directrice de recherches CNRS à l'IRDEP, et Mr H. GALLARD, Professeur à l'ENSIP, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également les autres membres du jury : Mr G CALAS, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et Mr S. BACH, Maître de Conférences à l'Université d'Evry Val d'Essonne.

Je tiens à remercier Mme A. CHAUSSE, directrice de l'équipe « Réactivités aux Interfaces dans l'Environnement » du LAMBE, qui a dirigé cette thèse. Ses conseils, ses remarques et ses qualités humaines ont largement participé à la richesse de cette expérience. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie également Mme Sophie PEULON. Ses précieuses explications, son implication dans ce travail, ses encouragements constants, sa patience et sa grande sympathie ont contribué à l'excellente qualité de l'environnement dans lequel ces travaux se sont déroulés. Qu'elle trouve là l'expression de mes profonds remerciements.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Mr Stéphane BACH, spécialiste des oxydes de manganèse et dont les compétences en électrochimie m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Mr Michel SCHLEGEL pour sa précieuse collaboration pour les caractérisations par diffraction des rayons X à l'ESRF de Grenoble.

Je souhaite également remercier Mr Bernard DESMAZIERES et Mme Violette HALDYS sans qui les analyses du glyphosate par spectrométrie de masse et HPLC n'auraient pas été possibles.

Je remercie Mme Anne PENSEL qui a beaucoup participé à l'étude de la dégradation du glyphosate.

Je souhaite remercier les autres membres du laboratoire LAMBE, particulièrement l'équipe 3 : merci à Mme Caroline CANNIZZO, Mme Christine VAUTRIN-UL et Mr Ludovic LEGRAND avec qui j'ai souvent eu l'occasion de travailler.

Je remercie également Laila BOUABDALAOUI, Manel ZAIED, Sarra BOUDEN, Afef MASTOURI, Aziz FENNOURI, Rudy RENIA et Sondra AYADI pour leur amitié, leurs encouragements et leurs conseils tout au long de ma thèse. Merci beaucoup à vous !

Je souhaite remercier mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien infaillible et leur amour indéfectible. Je souhaite qu'ils trouvent ici la fierté d'avoir porté leur enfant et sœur jusqu'à la thèse de doctorat, et la reconnaissance des efforts et des sacrifices qu'ils ont consentis pour moi.

J'ai une pensée spéciale pour mon petit bout de choux Tali qui est arrivée dans ma vie depuis quelques mois.

Enfin, je voudrais particulièrement remercier celui qui partage ma vie, Arnaud, pour avoir vécu cette thèse avec moi, pour avoir su me remonter le moral pendant les moments de découragement.





## Résumé

Ce travail de thèse a eu pour thème central la birnessite, un oxyde de manganèse ubiquiste dans le milieu naturel et jouant un rôle fondamental dans la géochimie des sols. La première partie de cette thèse a été consacrée à l'électrodépôt et à la caractérisation de la birnessite par des méthodes électrochimiques couplées à la diffraction des rayons X. La caractérisation DRX *in-situ* au cours de l'électrodépôt a permis de mettre en évidence, lorsqu'on est en présence du cation électrolytique  $\text{Na}^+$ , la formation d'un précurseur, la busérite, alors qu'en présence du cation électrolytique  $\text{K}^+$ , la synthèse aboutit directement à la birnessite sans formation d'intermédiaire. La réduction électrochimique de la birnessite a également été étudiée en fonction du milieu ( $[\text{Mn(II)}]$ , pH, potentiel). Cette dernière se réduit en hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ), ou en composé amorphe de Mn(II), selon les conditions expérimentales. Dans la deuxième partie de cette thèse, les films minces ont été utilisés pour étudier la réactivité de la birnessite vis-à-vis du glyphosate, ainsi que celle de son principal métabolite l'AMPA (acide amino-méthylphosphonique). Le glyphosate est dégradé avec formation simultanée d'AMPA, de formaldéhyde, d'ions phosphate, nitrate et ammonium sans modification macroscopique de la birnessite. Les quatre derniers sous-produits sont également obtenus lors de la dégradation de l'AMPA par la birnessite. Les bons rendements de dégradation obtenus au cours des interactions glyphosate/birnessite et AMPA/birnessite laissent envisager une possible application de ces échantillons pour le traitement des eaux usées.

**Mots-clés : Oxyde de manganèse en films minces – Pesticide – AMPA – Minéralisation – Voltampérométrie cyclique.**

## Abstract

This thesis has been focused on birnessite, a ubiquitous manganese oxide in the environment, which plays a fundamental role in soil geochemistry. The first part of this thesis has been devoted to the electrodeposition and the characterizations of birnessite by electrochemical methods coupled with X-ray diffraction. The *in-situ* XRD characterization during electrodeposition has shown, in presence of the electrolytic cation  $\text{Na}^+$ , the formation of a precursor, busserite, whereas no precursor is formed in presence of electrolytic cation  $\text{K}^+$ , the synthesis leading directly to birnessite. The electrochemical reduction of birnessite has also been studied in function of the medium ( $[\text{Mn}(\text{II})]$ , pH, potential). Birnessite is reduced into hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ), or an amorphous compound of Mn (II), as function of experimental conditions. In the second part of this thesis, the thin films have been used to study the reactivity of birnessite for degrading glyphosate and its metabolite AMPA (amino-methyl phosphonic). Glyphosate is degraded with simultaneous formation of AMPA, formaldehyde, phosphate ion, nitrate ion and ammonium ion, without macroscopic modification of birnessite. The last four by-products are also obtained during the degradation of AMPA by birnessite. The good yields obtained during glyphosate / birnessite and AMPA / birnessite interactions permit to envisage a possible application of these thin films for the treatment of wastewater.

**Keywords :** Thin films of layered manganese oxide – Pesticide – AMPA – Mineralization – Cyclic voltammetry.





# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>10</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>39</b>
<b>I. PRESENTATION DES PRINCIPAUX POLLUANTS .....</b>	<b>41</b>
<b>I.1 LES (MICRO)POLLUANTS MINERAUX.....</b>	<b>41</b>
I.1.1 Les Eléments Trace Métalliques (ETM) .....	41
I.1.2 Les ions sulfate .....	42
I.1.3 Les ions nitrate .....	43
I.1.4 Les ions phosphate .....	44
<b>I.2 LES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES.....</b>	<b>45</b>
I.2.1 Les composés organohalogénés (ou halogénoalcanes).....	45
I.2.2 Les hydrocarbures .....	45
I.2.3 Les polychlorobiphényles.....	46
I.2.4 Les phtalates .....	47
I.2.5 Les pesticides.....	48
<b>I.3 LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT.....</b>	<b>50</b>
<b>I.4 LE GLYPHOSATE.....</b>	<b>54</b>
I.4.1 Généralités .....	54
I.4.2 Le glyphosate dans les eaux .....	57
I.4.3 Le glyphosate dans les sols.....	58
I.4.4 La dégradation biologique et chimique du glyphosate .....	62
I.4 Conclusion.....	67
<b>II. LES OXYDES DE MANGANESE .....</b>	<b>67</b>
<b>II.1 GENERALITES .....</b>	<b>67</b>

<b>II.2</b>	<b>STRUCTURES CRISTALLINES.....</b>	<b>68</b>
II.2.1	Structures tunnel.....	68
II.2.2	Structures compactes.....	69
II.2.3	Structures lamellaires.....	70
<b>II.3</b>	<b>REACTIVITE DES OXYDES DE MANGANESE.....</b>	<b>71</b>
<b>III.</b>	<b>LA BIRNESSITE.....</b>	<b>76</b>
<b>III.1</b>	<b>STRUCTURE ET REACTIVITE.....</b>	<b>76</b>
<b>III.2</b>	<b>SYNTHESES DE LA BIRNESSITE.....</b>	<b>78</b>
III.2.1	Synthèses de la birnessite en poudre.....	79
III.2.2	Synthèses de la birnessite en films minces.....	83
III.2.3	Conclusion.....	85
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</b>	<b>86</b>
<b>CHAPITRE II : ETUDE DU DEPOT ET DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES.....</b>		<b>89</b>
<b>II.1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>91</b>
<b>II.2</b>	<b>ETUDES DU DEPOT DE BIRNESSITE.....</b>	<b>91</b>
<b>II.2.1</b>	<b>PRINCIPE DU DEPOT.....</b>	<b>91</b>
<b>II.2.2</b>	<b>VALIDATION DES CONDITIONS GENERALES D'OBTENTION DU DEPOT.....</b>	<b>93</b>
<b>II.2.3</b>	<b>INFLUENCE DE L'AGITATION DE LA SOLUTION SUR LA FORMATION DU DEPOT</b>	<b>98</b>
<b>II.2.4</b>	<b>INFLUENCE DU CATION DE L'ELECTROLYTE SUR LA FORMATION DU DEPOT</b>	<b>102</b>
<b>II.3</b>	<b>SUVIS <i>IN SITU</i> PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE.....</b>	<b>104</b>
<b>II.3.1</b>	<b>POURQUOI L'ESRF DE GRENOBLE ?.....</b>	<b>104</b>

<b>II.3.2</b>	<b>PRESENTATION DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....</b>	<b>106</b>
<b>II.3.3</b>	<b>ETUDES PRELIMINAIRES.....</b>	<b>107</b>
<b>II.3.4</b>	<b>IDENTIFICATION DES PRECURSEURS DURANT L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE EN PRESENCE DE Na<sup>+</sup> .....</b>	<b>110</b>
<b>II.3.5</b>	<b>IDENTIFICATION DES PRECURSEURS DURANT L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE EN PRESENCE DE K<sup>+</sup> .....</b>	<b>115</b>
<b>II.3.6</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>117</b>
<b>II.4</b>	<b>ETUDE DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE.....</b>	<b>118</b>
<b>II.4.1</b>	<b>ETUDES VOLTAMPEROMETRIQUES DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE ....</b>	<b>119</b>
II.4.1.1	Influence de la concentration de Mn(II) .....	123
II.4.1.2	Influence de la vitesse de balayage.....	126
<b>II.4.2</b>	<b>ETUDES CHRONOAMPEROMETRIQUES DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE 127</b>	
II.4.2.1	Etudes chronoampérométriques au niveau du pic C1.....	128
II.4.2.2	Etudes chronoampérométriques au niveau du pic C3.....	132
<b>II.4.3</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>136</b>
<b>II.5</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>136</b>
 <b>CHAPITRE III : DEGRADATION DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA PAR LA BIRNESSITE. APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX ?.....</b>		
<b>III.1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>143</b>
<b>III.2</b>	<b>CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DES METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>147</b>
<b>III.2.1</b>	<b>CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>147</b>
<b>III.2.2</b>	<b>CHOIX DES METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>149</b>
<b>III.3</b>	<b>IDENTIFICATION DES COMPOSES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.....</b>	<b>150</b>

<b>III.3.1</b>	<b>ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS.....</b>	<b>150</b>
<b>III.3.2</b>	<b>ANALYSES DES SOLUTIONS APRES INTERACTION AVEC LA BIRNESSITE .....</b>	<b>154</b>
<b>III.4</b>	<b>IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COMPOSES PAR CHROMATOGRAPHIE HPLC</b>	<b>156</b>
<b>III.4.1</b>	<b>ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS.....</b>	<b>156</b>
<b>III.4.2</b>	<b>ANALYSE DES SOLUTIONS APRES INTERACTION AVEC LA BIRNESSITE.....</b>	<b>158</b>
<b>III.5</b>	<b>QUANTIFICATION DES COMPOSES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE ....</b>	<b>160</b>
<b>III.5.1</b>	<b>DOSAGE DES IONS PHOSPHATE.....</b>	<b>160</b>
<b>III.5.2</b>	<b>DOSAGE DES IONS NITRATE.....</b>	<b>161</b>
<b>III.5.3</b>	<b>DOSAGE DES IONS AMMONIUM.....</b>	<b>162</b>
<b>III.5.4</b>	<b>DOSAGE DES AMINES PRIMAIRES.....</b>	<b>162</b>
<b>III.5.5</b>	<b>DOSAGE DU FORMALDEHYDE.....</b>	<b>163</b>
<b>III.5.6</b>	<b>DOSAGE DE LA SARCOSINE (N-méthylglycine) .....</b>	<b>163</b>
<b>III.6</b>	<b>ETUDE DE LA DEGRADATION DU GLYPHOSATE PAR LA BIRNESSITE .....</b>	<b>164</b>
<b>III.6.1</b>	<b>REACTIVITE DU GLYPHOSATE VIS-A-VIS DU DIOXYDE D'ETAIN .....</b>	<b>165</b>
<b>III.6.2</b>	<b>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>166</b>
<b>III.6.3</b>	<b>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.....</b>	<b>173</b>
<b>III.6.4</b>	<b>INFLUENCE DE L'AGITATION ET DE L'OXYGENE.....</b>	<b>179</b>
<b>III.7</b>	<b>ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'AMPA PAR LA BIRNESSITE .....</b>	<b>182</b>
<b>III.7.1</b>	<b>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>182</b>
<b>III.7.2</b>	<b>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AMPA .....</b>	<b>183</b>
<b>III.7.3</b>	<b>INFLUENCE DE L'AGITATION.....</b>	<b>185</b>

<b>III.8</b>	<b>DEVENIR DE LA BIRNESSITE .....</b>	<b>186</b>
<b>III.8.1</b>	<b>ANALYSE DES FILMS DE BIRNESSITE APRES INTERACTION.....</b>	<b>187</b>
<b>III.8.2</b>	<b>DOSAGE DE Mn(II).....</b>	<b>188</b>
<b>III.9</b>	<b>SCHEMA DE DEGRADATION – DISCUSSION.....</b>	<b>191</b>
<b>III.10</b>	<b>APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX ? .....</b>	<b>198</b>
<b>III.11</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>200</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>211</b>



## Liste des tableaux

- Tableau I.1 Grandes familles de pesticides avec exemples
- Tableau I.2 Principales caractéristiques physico-chimiques du glyphosate
- Tableau I.3 Etats d'ionisation du glyphosate
- Tableau I.4 Principaux sous-produits issus de la dégradation du glyphosate
- 
- Tableau II.1 Taille des cristallites calculée à partir des pics des diffractogrammes de la figure II.7
- Tableau II.2 Taille des cristallites en fonction de la charge électrique engagée dans l'électrodépôt
- 
- Tableau III.1 Masse molaire et rapport m/z du pic mesuré en spectrométrie de masse en mode négatif des composés étalons
- Tableau III.2 Temps de rétention caractéristiques des composés détectés par HPLC (détection par réfractométrie)
- Tableau III.3 Sous-produits pris en compte en fonction de l'élément chimique du glyphosate considéré
- Tableau III.4 Tests de réactivité du glyphosate vis-à-vis du verre et du SnO<sub>2</sub>
- Tableau III.5 Concentrations des amines primaires (dosage par TNBS) et de l'AMPA (analyses HPLC) dans des solutions de glyphosate mises au contact de la birnessite à 50°C
- Tableau III.6 Tests d'interaction des ions nitrate et des ions ammonium avec la birnessite (4 échantillons, m = 5,6 mg, V = 15 mL)



## Liste des figures

- Figure I.1 Cycle du soufre
- Figure I.2 Anthracène avec une condensation linéaire, phénanthrène avec une condensation non linéaire
- Figure I.3 Structure chimique générale des PCB
- Figure I.4 Acide ortho-phthalique
- Figure I.5 Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement
- Figure I.6 Structures chimiques de EDTMP et DTMP
- Figure I.7 Structures cristallines de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  (A) et de la todorokite  $(\text{Ca,Na,K})(\text{Mn,Mg}^{2+})_6\text{O}_{12}\cdot\text{XH}_2\text{O}$  (B)
- Figure I.8 Structure cristalline de l'hausmannite
- Figure I.9 Structures cristallines de la chalcophanite  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (A) [Post, 1999] et de la birnessite  $\delta\text{-MnO}_2$  (B)
- Figure I.10 Structures chimiques de l'atrazine (A), du DDA (B) et du DEA (C)
- Figure I.11 Structures du triclosan (A), de la p-quinone (B), de la p-hydroquinone (C) et du 2,4-dichlorophénol (D)
- Figure I.12 Acide nitrilotris-méthylène- phosphonique
- Figure I.13 Structures du cathécol (A) et du syringaldéhyde (B)
- Figure I.14 Structure du 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D)
- Figure II.1 Diagramme de Pourbaix (E-pH) du manganèse ;  $[\text{Mn}] = 0,1 \text{ mol/L}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; [Pourbaix, 1963]
- Figure II.2 Formation de la birnessite en solution aérée ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH neutre)
- Figure II.3 Allure des courbes  $I = f(t)$  et  $Q = f(t)$  obtenues au cours de l'électrodépôt de la birnessite ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,5 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ;  $S = 3 \text{ cm}^2$
- Figure II.4 Caractérisation DRX du dépôt obtenu sur  $\text{SnO}_2$  à  $E = 0,6\text{V}/E_{\text{réf.}}$ ,  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,80 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ;  
•  $\text{SnO}_2$  ; ♦ Birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ;  $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$
- Figure II.5 (A) Photo et (B) Caractérisation MEB d'un dépôt obtenu sur  $\text{SnO}_2$  à  $E_{\text{imposé}} = 0,6\text{V}/E_{\text{réf.}}$  ;  
(B)  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;

(C)  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante

- Figure II.6 Influence de l'agitation de la solution sur la synthèse de birnessite ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6\text{V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ;  $S = 3 \text{ cm}^2$
- Figure II.7 Caractérisations par MEB et DRX des films de birnessite électrodéposés à différentes vitesses d'agitation de la solution ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ; ( $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$ )
- Figure II.8 Caractérisation DRX du dépôt synthétisé dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ;  $S = 3 \text{ cm}^2$  ; ♦ birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; ● support  $\text{SnO}_2$  ;  $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$
- Figure II.9 Caractérisation MEB du dépôt synthétisé dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $\text{pH}_i = 5$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf}}$
- Figure II.10 Caractérisation MEB de dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de 250 tr/mn ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$ .
- Figure II.11 Principe de fonctionnement du synchrotron
- Figure II.12 Cellule électrochimique
- Figure II.13 Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de travail  $\text{SnO}_2$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  dans la cellule électrochimique spéciale (électrode de référence Ag/AgCl). Figure insérée : Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de travail  $\text{SnO}_2$  ( $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$ ) dans une cellule électrochimique classique (électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Figure II.14a Caractérisation DRX du support  $\text{SnO}_2$  à l'air ● Support  $\text{SnO}_2$
- Figure II.14b Caractérisation DRX du support  $\text{SnO}_2$  en solution ● Support  $\text{SnO}_2$
- Figure II.15 Caractérisation DRX *in situ* en incidence rasante pendant l'électrodépôt en présence de  $\text{Na}^+$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; pas : 0,05° ; 2s/pas ;  $\lambda_{\text{ESRF}} = 0,6192 \text{ \AA}$
- Figure II.16 Structure de la busérite (A) et de la birnessite (B)
- Figure II.17 Caractérisation DRX *ex situ* en incidence rasante du solide exposé à l'air pendant 48 heures ; pas : 0,05° ; 3s/pas. Figure incluse : image MEB (x1000 et x5000) du solide après exposition à l'air
- Figure II.18 Suivi par diffraction *ex-situ* des rayons X de la déshydratation de la busérite ; 2 – 22° ; pas : 0,05° ; 2s/pas ; 800 s pour chaque balayage

- Figure II.19 Caractérisation DRX in-situ en incidence rasante pendant l'électrodépôt en présence de  $K^+$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $Q_f = 2,30$  C après 15360 s ; pas :  $0,05^\circ$  ; 2s/pas
- Figure II.20 Caractérisation DRX ex-situ en incidence rasante du solide exposé à l'air; pas :  $0,05^\circ$  ; 1s/pas. Figure incluse : image MEB (x1000 et x5000)
- Figure II.21 Voltampérogrammes cycliques obtenus sur  $SnO_2$ ,  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L ;  $V = 80$  mL ;  $pH_i$  de 5,3 – 5,6 ; température ambiante ;  $\nu = 10$  mV/s ;  $E_i = 0,12$  V/ $E_{ref}$
- Figure II.22 Influence du potentiel d'inversion sur les voltampérogrammes cycliques obtenus sur  $SnO_2$ ,  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L ;  $V = 80$  mL  $pH_i$  de 5,3 – 5,6 ; température ambiante ;  $E_i = 0,02$  V/ $E_{ref}$  ;  $\nu = 10$  mV/s
- Figure II.23 Voltampérogrammes cycliques obtenus avec le solide déposé au cours d'un « scan 0 » (inséré dans la figure), et sorti hors de la solution;  $\nu = 10$  mV/s ;  $E_i = 0,85$  V/ $E_{ref}$  ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L ;  $pH_i = 5,3 - 5,6$
- Figure II.24 Influence de la concentration des ions Mn(II) :  $E_i = 0,85$  V/ $E_{ref}$  ;  $\nu = 10$  mV/s ;  $[MnSO_4]$  variable ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L ;  $pH_i = 5,3 - 5,6$ . Figure insérée : variation du courant (mA) en fonction de la concentration en Mn (II) à  $E = 0,25$  V/ $E_{ref}$
- Figure II.25 Influence de la vitesse de balayage ;  $E_i = 0,85$  V/ $E_{ref}$  ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L ;  $pH_i = 5,3 - 5,6$
- Figure II.26 Chronoampérogrammes :
- sur dépôt de birnessite ( $Q = 1,80$  C),  $E = 0,15$  V/ $E_{ref}$ , 100 tr/mn ;  $pH_i = 4$  ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L  $Q_{réduction} = - 0,5$  C : (a) en présence d'ions  $[Mn(II)] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ; (b) en absence d'ions Mn(II)
  - (c) sur  $SnO_2$ ,  $[Mn(II)]$  à  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $E = 0,15$  V/ $E_{ref}$ , 100 tr/mn ;  $pH_i = 4$  ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L
- Figure II.27 Caractérisations DRX :
- (a) dépôt de birnessite ( $E = 0,6$  V ;  $Q = 1,80$  C ; 250 tr/mn;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L)
  - (b) après réduction du dépôt à  $E = 0,15$  V,  $Q_{réduction} = - 0,5$  C,  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L, 100 tr/mn ;  $pH = 4$
  - (c) après réduction du dépôt à  $E = 0,15$  V,  $Q = - 0,5$  C, en absence d'ions  $Mn^{2+}$  ; 100 tr/mn ;  $pH = 4$ .
  - (d) support ( $SnO_2$ )

- Figure II.28 Images MEB (x 5000) :
- (a) dépôt après synthèse à  $E = 0,6V$  ;  $Q = 1,80 C$  ;  $pH_i = 5,3 - 5,6$  ; 250 tr/mn
  - (b) dépôt après réduction à  $E = 0,15 V$  ;  $Q_{réduction} = - 0,5 C$  ;  $pH_i = 4$  ; 100 tr/mn, température ambiante
- Figure II.29 Chronoampérogrammes obtenus sur un dépôt de birnessite ( $Q = 1,80 C$ ) ;  $E = - 0.6V /E_{ref}$  ; 100 tr/mn ; pH libre ;  $[Na_2SO_4] = 0,4 mol/L$  :
- (a)  $Q_{réduction} < Q_{synthèse}$ ,  $[Mn(II)] = 1,6 \cdot 10^{-3} mol/L$
  - (b)  $Q_{réduction} < Q_{synthèse}$ , en absence d'ions  $Mn(II)$ ,  $10^{-3} mol/L$
  - (c)  $Q_{réduction} = Q_{synthèse}$ ,  $[Mn(II)] = 1,6 \cdot 10^{-3} mol/L$
  - (d)  $SnO_2$ , en absence d'ions  $Mn(II)$
- Figure II.30 Caractérisations DRX de dépôts obtenus dans les conditions suivantes :
- (a) après réduction du dépôt de birnessite ( $Q_{synthèse} = 1,80C$ ) ;  $E = - 0,6 V$  ;  $Q_{réduction} \approx - 1 C$  ; 100 tr/mn ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} mol/L$  ; pH libre
  - (b) : après réduction du dépôt à  $E = - 0,6 V$ ,  $Q_{réduction} < Q_{synthèse}$  ; 100 tr/mn ;  $[MnSO_4] = 0 mol/L$  ; pH libre
  - (c) : après réduction du dépôt à  $E = - 0,6 V$ ,  $Q_{réduction} = Q_{synthèse}$  ; 100 tr/mn ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} mol/L$  ; pH libre
  - (d) : support ( $SnO_2$ )
- Figure II.31 Image MEB (x 5000) du dépôt après réduction au potentiel  $E = - 0,6 V$ ,  $Q_{réduction} < Q_{synthèse}$  ; 100 tr/mn ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} mol/L$ , pH libre
- Figure III.1 Mécanismes possibles de dégradation du glyphosate [Manassero et Passalia, 2010]
- Figure III.2 Mécanisme de dégradation du glyphosate par la birnessite proposé par Barrett [Barrett et McBride, 2005]
- Figure III.3 Absorbance mesurée lors du dosage des ions phosphate produits en fonction du nombre d'échantillons de birnessite mis en interaction avec une solution de glyphosate ( $[Glyphosate] = 110 \mu mol/L$ ,  $V = 15 mL$ ,  $pH_i = 4,5$ ) ;  $T = 13^\circ C$  ;  $t = 7$  jours
- Figure III.4a Spectre de masse d'une solution étalon de glyphosate :  $110 \mu mol/L$ , rapport en volume ( $H_2O/MeOH$ ) = 1/99. (Intensité maximale :  $8 \cdot 10^7$ )
- Figure III.4b Spectre de masse d'une solution étalon d'AMPA :  $110 \mu mol/L$ , rapport en volume ( $H_2O/MeOH$ ) = 1/99, (Intensité maximale :  $2 \cdot 10^7$ )
- Figure III.4c Spectre de masse d'une solution étalon de sarcosine :  $110 \mu mol/L$ , rapport en volume

- (H<sub>2</sub>O/MeOH) = 1/99. (Intensité maximale : 3 10<sup>7</sup>)
- Figure III.4d Spectre de masse d'une solution étalon de glycine : 110 µmol/L, rapport en volume (H<sub>2</sub>O/MeOH) = 1/99. (Intensité maximale : 8 10<sup>7</sup>)
- Figure III.5a Spectre de masse d'une solution de glyphosate avant interaction avec la birnessite :  
[glyphosate] = 440 µmol/L, rapport en volume (H<sub>2</sub>O/MeOH) = 30/70, t = 48h; T = 50°C.  
(Intensité maximale : 8 10<sup>7</sup>)
- Figure III.5b Spectre de masse d'une solution de glyphosate après interaction avec la birnessite :  
[glyphosate] = 440 µmol/L, rapport en volume (H<sub>2</sub>O/MeOH) = 30/70, t = 48h; T = 50°C.  
(Intensité maximale : 10<sup>7</sup>)
- Figure III.6 Chromatogramme d'un mélange étalon de glyphosate et d'AMPA ; [glyphosate] = [AMPA] = 200 µmol/L
- Figure III.7 Droites d'étalonnage du glyphosate et de l'AMPA dosés par HPLC
- Figure III.8 Chromatogramme obtenu pour une solution de glyphosate après interaction avec quatre échantillons de birnessite (m<sub>birnessite</sub> = 5,6 mg), [glyphosate]<sub>i</sub> = 440 µmol/L ; tps = 6h ; T = 25°C
- Figure III.9 Formation des sous-produits à partir de la molécule de glyphosate
- Figure III.10 Influence de la température sur la dégradation du glyphosate par la birnessite ;  
[glyphosate]<sub>i</sub> = 110 µmol/L. (A) 25°C, (B) 50°
- Figure III.11 Influence de la température sur la dégradation du glyphosate par la birnessite  
[glyphosate]<sub>i</sub> = 110 µmol/L. (A) Bilan de l'élément P, 25°C - (B) Bilan de l'élément P, 50°C - (C) Bilan de l'élément N, 25°C - (D) Bilan de l'élément N, 50°C
- Figure III.12 Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 50°C.  
(A) [Glyphosate] = 55 µmol/L - (B) [Glyphosate] = 440 µmol/L
- Figure III.13 Influence de la concentration sur le bilan de l'élément P au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 50°C. (A) [Glyphosate] = 55 µmol/L - (B) [Glyphosate] = 440 µmol/L
- Figure III.14 Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 25°C. (A) [Glyphosate] = 55 µmol/L - (B) [Glyphosate] = 440 µmol/L
- Figure II.15 Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 25°C. (A) [Glyphosate] = 55 µmol/L - (B) [Glyphosate] = 440 µmol/L
- Figure III.16 Taux d'ions phosphates produits au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite
- Figure III.17 Influence de l'agitation et de l'oxygène sur la dégradation du glyphosate par la birnessite

[glyphosate]<sub>i</sub> = 440 μmol/L, T = 25°C. (A) Sans agitation - (B) agitation de la solution (500 tr/mn) - (C) dégazage de la solution

Figure III.18 Structure chimique de l'AMPA

Figure III.19 Evolution des concentrations de l'AMPA et des sous-produits en fonction du temps à T = 50°C ; [AMPA]<sub>i</sub> = 110 μmol/L

Figure III.20 Evolution des % d'AMPA et des sous-produits au cours du temps pour deux concentrations initiales d'AMPA à 50°C

Figure III.21 Influence de l'agitation sur la dégradation de l'AMPA ; T = 50°C Influence de l'agitation sur la dégradation de l'AMPA ; T = 50°C

Figure III.22 Caractérisation DRX des films de birnessite avant et après interaction avec le glyphosate (440 μmol/L) ; T = 50 °C ; temps d'interaction = 48 h

Figure III.23 Image MEB des films de birnessite avant et après interaction avec le glyphosate et l'AMPA ; 30kV ; x 7000 ; [glyphosate]<sub>i</sub> = [AMPA]<sub>i</sub> = 440 μmol/L ; T = 50°C ; temps d'interaction = 48 h

Figure III.24 Schéma décrivant la dégradation du glyphosate par la birnessite

Figure III.25 Schéma décrivant la dégradation de l'AMPA par la birnessite

Figure III.26 Influence des ions phosphate sur la dégradation du glyphosate par la birnessite [Glyphosate]<sub>i</sub> = 110 μmol/L ; T = 50 °C ; [Ions phosphate ajoutés] = 55 μmol/L

Figure III.27 Influence des ions phosphate sur la dégradation de l'AMPA par la birnessite [AMPA]<sub>i</sub> = 110 μmol/L ; T = 50 °C

Figure III.28 Influence du changement des plaques de birnessite au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite. [Glyphosate]<sub>i</sub> = 440 μmol/L ; T = 50 °C ; t = 48h

Figure III.29 Influence du changement des plaques de birnessite au cours de la dégradation de l'AMPA par la birnessite. [AMPA]<sub>i</sub> = 440 μmol/L ; T = 50 °C ; t = 48h

## Liste des annexes

- Annexe n° 1 ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE
- Annexe n° 2 DIFFRACTION DES RAYONS X
- Annexe n° 3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
- Annexe n° 4 SPECTROMETRIE DE MASSE
- Annexe n° 5 CHROMATOGRAPHIE HPLC
- Annexe n° 6 SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE
- Annexe n° 7 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS PHOSPHATE
- Annexe n° 8 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS NITRATE
- Annexe n° 9 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS AMMONIUM
- Annexe n° 10 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES AMINES PRIMAIRES
- Annexe n° 11 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE
- Annexe n° 12 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DE LA SARCOSINE  
(N-méthylglycine)
- Annexe n° 13 SPECTROMETRIE D'EMISSION AU PLASMA ICP/OES
- Annexe n° 14 PUBLICATION “*IN SITU* GRAZING INCIDENCE X-RAY DIFFRACTION DURING ELECTRODEPOSITION OF BIRNESSITE THIN FILMS : IDENTIFICATION OF SOLID PRECURSORS”
- Annexe n° 15 PUBLICATION “STUDIES ON THE REDUCTION OF BIRNESSITE THIN LAYERS : INFLUENCE OF MEDIUM”







# Introduction



L'introduction des polluants dans les milieux naturels a diverses origines mais celle liée aux activités humaines a pris une part importante ces dernières années. L'utilisation des pesticides est en constante augmentation car elle vise à répondre aux besoins alimentaires d'une population humaine en croissance démographique. Entre 1945 et 1985, la consommation de pesticides a ainsi doublé tous les dix ans et la France reste le premier consommateur de ces produits en Europe et le quatrième dans le monde. En contrepartie, les eaux de surface et les eaux souterraines sont contaminées par des pesticides et une part de ces eaux présente une qualité médiocre à mauvaise. Les eaux de qualité médiocre nécessitent un traitement spécifique d'élimination de pesticides avant utilisation alors que les eaux de mauvaise qualité sont impropres à la production d'eau potable et posent des risques écotoxicologiques en milieu aquatique. Dans ces conditions, la connaissance du devenir des pesticides dans l'environnement, la mise au point de procédés de minéralisation sans formation simultanée d'espèces toxiques deviennent des enjeux sociétaux importants.

Les pesticides sont des substances dont la terminaison du nom en « cide » indique qu'ils ont pour fonction de tuer des êtres vivants. Parfois appelés produits phytosanitaires ou produits de protection des plantes (selon l'union des industries de la protection des plantes), ils sont utilisés en agriculture pour se débarrasser des insectes ravageurs (insecticides), des maladies causées par des champignons (fongicides), et/ou d'herbes concurrentes (herbicides).

Les pesticides sont en fait retrouvés dans les différents compartiments environnementaux. Ils atteignent l'atmosphère suite à l'érosion éolienne des sols traités, mais surtout suite à leur utilisation par pulvérisation. Une fois dans l'atmosphère, ils peuvent retomber lors de précipitations. L'eau de pluie ainsi que les brouillards contiennent des teneurs non négligeables de ces composés. Les pesticides rejoignent les eaux superficielles par ruissellement ou percolent vers les nappes phréatiques.

Ainsi, le sol joue un rôle central dans la régulation du devenir de pesticides, suite à la combinaison de phénomènes physico-chimiques de rétention (adsorption-désorption) et biologiques de dégradation (métabolisation par la microflore du sol). Ces phénomènes vont déterminer leur disponibilité dans les sols sachant aussi qu'il existe des dynamiques d'échanges entre les espèces retenues par la phase solide du sol et celles présentes dans la solution de sol.

De nombreuses études scientifiques, portant sur l'identification, le comportement, le transfert et le devenir des pesticides dans les sols, ont été effectuées. Le but visé est de mieux

---

comprendre la nature des interactions entre les constituants des sols et les polluants afin de dégager les phénomènes prépondérants mis en jeu pour ensuite tenter de les maîtriser.

En parallèle, des études scientifiques ont porté sur les voies de dégradation des pesticides dans les sols. Une part importante concerne la biodégradation par des micro-organismes car c'est la voie principale de dégradation mais il a été aussi montré que l'oxydation chimique par des minéraux du sol pouvait aussi constituer une autre voie de dégradation, notamment du glyphosate et de son sous-produit l'acide amino-méthyl-phosphonique (AMPA).

C'est dans ce contexte que le présent sujet de thèse a été défini. Il porte sur l'étude de la dégradation du glyphosate, herbicide le plus vendu dans le monde et très fréquemment retrouvé dans les eaux et sols, en interaction avec un des composés les plus oxydants naturellement retrouvé dans les sols : la birnessite. C'est un oxyde de manganèse lamellaire hydraté dont les feuillets, composés d'octaèdres  $[MnO_6]$  liés par les sommets, sont équidistants de 7 Å environ. La birnessite possède des propriétés d'oxydation importantes, des capacités d'adsorption et d'échange cationique.

Ce travail de thèse s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre présente tout d'abord les principales données bibliographiques disponibles sur les polluants et notamment les micropolluants organiques. Un accent particulier a été mis sur le glyphosate, composé que nous avons choisi d'étudier dans ce travail car il est très présent dans les sols et les eaux de surface ou de profondeur. Les différents types d'oxydes de manganèse ont été ensuite présentés puis les données bibliographiques ont été centrées sur les méthodes de synthèse et la réactivité de la birnessite.

Le second chapitre est consacré, dans un premier temps, à l'étude du processus de formation de la birnessite au cours de son électrodépôt, avec identification *in situ* par diffraction des rayons X (DRX) des composés intermédiaires. Dans le cadre de cette thèse, la birnessite a été synthétisée et utilisée sous forme de films minces ce qui présente comme avantages d'avoir des conditions de synthèse douces et des caractérisations faciles du solide et des solutions. Ce chapitre traite également de l'influence des conditions expérimentales de synthèse sur la morphologie et la nature du composé formé. Une dernière partie est consacrée à l'étude de la réduction électrochimique de la birnessite dans diverses conditions expérimentales. Cette étude a été réalisée en couplant les méthodes électrochimiques à des caractérisations par diffraction des rayons X afin d'identifier les composés formés.

Enfin, dans le troisième et dernier chapitre, les résultats obtenus lors de la dégradation du glyphosate par la birnessite sont présentés, avec une identification et une quantification des produits de réaction. La dégradation par la birnessite de l'AMPA (acide amino-méthyl-phosphonique), principal métabolite du glyphosate retrouvé simultanément à sa molécule mère dans l'environnement, a également été étudiée.







## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## **I. PRESENTATION DES PRINCIPAUX POLLUANTS**

Les polluants présents dans l'environnement sont actuellement très nombreux. Le terme micropolluant désigne des composés susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose. Ils peuvent avoir une origine naturelle mais ils proviennent principalement d'activités anthropiques et sont présents dans les milieux naturels à très faibles concentrations. On peut scinder ces composés en deux grands groupes : les micropolluants organiques et les (micro)polluants minéraux.

### **I.1 LES (MICRO)POLLUANTS MINERAUX**

Les micropolluants minéraux sont essentiellement représentés par les Eléments Traces Métalliques (ETM). Le terme ETM désigne les éléments, métalliques ou non (par exemple l'arsenic), présents à l'état de trace ( $< 0,1\%$  en masse) dans la croûte terrestre (Adriano, 1986 ; Tremel-Schaub et Feix, 1995). Selon une autre définition, les éléments sont dits traces lorsque leur concentration est inférieure à  $0,1 \text{ g/kg}$  chez les êtres vivants. Certains éléments minéraux posent également des problèmes de pollution lorsqu'ils sont présents à de fortes teneurs dans l'environnement et ils sont donc à considérer : ce sont les sulfates, les nitrates et les phosphates.

#### **I.1.1 Les Eléments Trace Métalliques (ETM)**

Les métaux sont naturellement présents en proportions diverses dans tous les compartiments de la biosphère, incluant les êtres vivants. Certains de ces éléments (oligo-éléments : zinc, cuivre, arsenic) sont mêmes indispensables aux végétaux et aux animaux à faibles doses. Les métaux sont caractérisés par une non-biodégradabilité qui leur confère un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère. Ils sont en outre caractérisés par une faible volatilité, à l'exception du mercure et de l'arsenic.

La présence de métaux dans les sols est liée à l'altération naturelle des roches mères et à des phénomènes physiques souterrains tels que le volcanisme. Mais les niveaux de concentration actuels résultent des retombées d'activités anthropiques variées (cimenteries, usines d'incinération, combustion du charbon et du pétrole...). Dans les sols, les métaux se concentrent dans la partie solide du sol, où ils se répartissent entre les fractions organiques et minérales. Ainsi, on trouve une

fraction importante d'ETM :

- dans les phases argileuses où ils sont inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu disponible ou encore adsorbés à la périphérie des argiles,
- dans les sols calcaires où les carbonates de calcium sont les constituants majeurs de leur fixation par adsorption, par précipitation, ou encore par insertion dans leur réseau,
- sur les oxydes de fer et de manganèse.

La matière organique participe aussi efficacement à la rétention des ETM sous forme échangeable ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus fortement fixés. Les micropolluants métalliques peuvent également précipiter dans les sols selon les conditions physico-chimiques présentes sous forme de sulfures, d'hydroxydes.

La toxicité des métaux dépend de leur teneur dans le milieu, mais surtout de leur spéciation c'est-à-dire de leur forme chimique qui elle-même est conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques du milieu. En effet, c'est la spéciation qui gouverne la mobilité et la biodisponibilité, c'est-à-dire l'« aptitude à passer d'un compartiment quelconque du sol à un être vivant (bactérie, végétal, animal, homme) ».

### **I.1.2 Les ions sulfate**

Dans les sols, les sulfates existent à l'état naturel dans de nombreux minéraux dont la baryte ( $\text{BaSO}_4$ ), la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ ), l'epsomite ( $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) et le gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ils sont également issus de l'érosion de la roche-mère contenant des minéraux soufrés. Etant peu retenus au niveau des colloïdes du sol, les sulfates sont plutôt soumis au lessivage. Dans les conditions anaérobies du sol, ils peuvent être transformés par des bactéries en hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$ . Le sulfate d'ammonium est beaucoup utilisé comme engrais et il entraîne l'acidification des sols.

Dans l'atmosphère, les composés soufrés (sulfates mais surtout dioxyde de soufre) proviennent principalement de la combustion des pétroles et des charbons. Sous l'effet des radiations solaires, le dioxyde de soufre se combine avec la vapeur d'eau et les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  pour former de l'acide sulfurique qui acidifie les eaux de pluie (figure I.1). Les volcans sont également

de grands pourvoyeurs de sulfates en aérosols dans l'atmosphère. Dans l'environnement aquatique, les sulfates sont rejetés avec les déchets des industries qui emploient ces composés : industries minières et textiles, papetières, tanneries. Des produits à base de sulfate ou d'acide sulfurique servent également dans la fabrication de teinture, verres, savon, fongicides, insecticides et agent de sédimentation dans le traitement de l'eau potable.

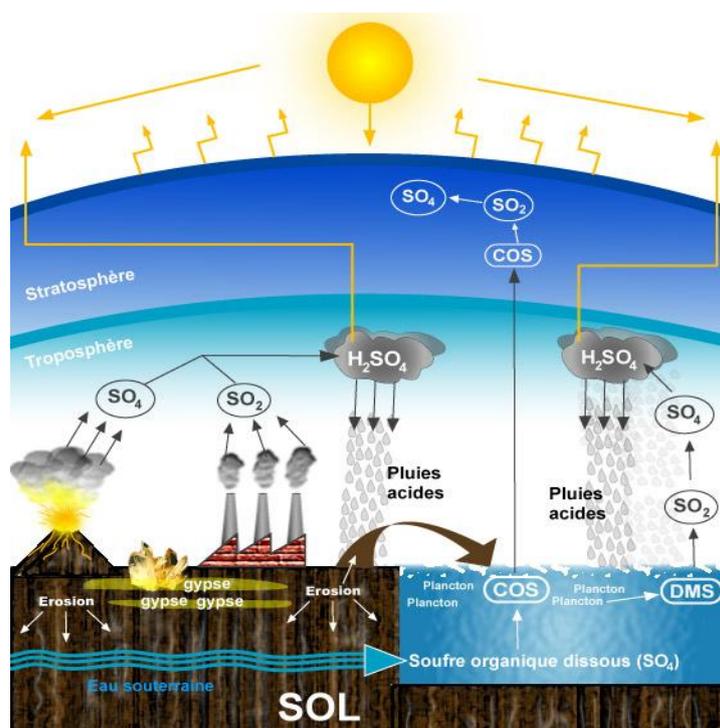


Figure I.1 : Cycle du soufre

$\text{COS}$  : sulfure de carbonyle ;  $\text{DMS}$  : diméthylsulfure

### I.1.3 Les ions nitrate

Les ions nitrate se forment naturellement au cours du cycle de l'azote, notamment lors de la décomposition de la matière organique par l'action des bactéries du sol. La minéralisation de l'azote organique aboutit à la formation de composés ammoniacaux puis à celle des nitrates. Plusieurs processus peuvent favoriser la présence de nitrates dans le sol : la fixation de l'azote par les bactéries, la décomposition de la matière organique, les déjections animales dans les champs. En particulier, le développement des élevages, la fertilisation excessive des zones agricoles par les

engrais, les fientes, les fumiers, les lisiers, voire les boues de stations d'épuration ont entraîné une élévation de la teneur en nitrates dans les sols. Cette quantité excessive accroît le risque de contamination des eaux souterraines et de surface.

La pollution de l'eau des nappes phréatiques par les nitrates est malheureusement un phénomène généralisé qui atteint la quasi-totalité des nappes libres en France. L'apport excessif en azote et phosphore (matières nutritives pour les algues) conduit à l'eutrophisation et l'asphyxie des milieux aquatiques.

#### **I.1.4 Les ions phosphate**

Le phosphore est, avec l'azote et le potassium, l'un des trois nutriments nécessaires à la croissance des végétaux. Il est concentré dans la partie superficielle du sol, sous forme minérale ou organique. Issu de l'altération des roches, le phosphore minéral est fortement lié aux carbonates de calcium dans les sols calcaires et aux composés de l'aluminium ou du fer dans les sols acides. Le phosphore organique résulte de la dégradation des végétaux par la faune et la flore du sol.

Dans les milieux naturels, la décomposition des végétaux restitue au sol la majeure partie du phosphore prélevé. Par contre, les sols cultivés ont une teneur appauvrie en phosphore car le phosphore dans les plantes récoltées ne retourne pas aux sols. L'apport de fertilisants phosphatés minéraux ou organiques (lisiers, fumiers) est alors nécessaire mais le phosphore en excès rejoint les milieux aquatiques sous forme dissoute dans l'eau du sol ou sous forme fixée sur des particules du sol issues majoritairement du ruissellement et de l'érosion. Conjugué à l'excès de nitrates, cet afflux a contribué au développement des phénomènes d'eutrophisation des eaux de surface et de proliférations végétales. Par ailleurs, les phosphates minéraux utilisés comme engrais peuvent contenir des métaux, notamment du cadmium, toxiques pour l'homme.

## I.2 LES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Ils regroupent plusieurs types de composés contenant un ou plusieurs atomes de carbone et d'hydrogène. Les micropolluants organiques possèdent en général un caractère cancérigène ; certains ont en outre des propriétés tératogènes et mutagènes. Ils font l'objet de nombreuses études pour vérifier leur toxicité potentielle aussi bien sur l'environnement que sur l'homme. On s'intéressera ici aux composés organohalogénés, aux hydrocarbures, aux polychlorobiphényles, aux phtalates et aux pesticides.

### I.2.1 Les composés organohalogénés (ou halogénoalcanes)

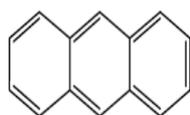
Ce sont des composés organiques comportant une liaison C-X où X est un halogène. Ils sont quasi-inexistants dans la nature et ont donc pour la plupart une origine liée aux activités humaines. Les sources anthropiques sont notamment :

- la production de pesticides et de solvants
- les différents procédés industriels tels que la chloration d'alcanes et d'alcènes, l'acidification d'alcools...
- l'utilisation de solvants tels que le chloroforme et le dichlorométhane,
- les effluents d'usines de pâte à papier, dans lesquels les halogénoalcanes sont utilisés pour la conservation du bois (4,6-trichlorophénol) et le blanchiment de la pâte (2,4,5-trichlorophénol).

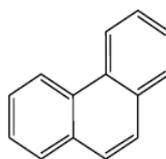
Les composés organohalogénés sont relativement stables, peu biodégradables et peu retenus au niveau des sols. Ils présentent donc un risque certain pour la contamination des eaux souterraines.

### I.2.2 Les hydrocarbures

Ils se subdivisent en hydrocarbures aliphatiques et en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les premiers sont constitués de chaînes carbonées linéaires saturées ou avec une ou plusieurs doubles/triples liaisons carbone-carbone. Les HAP résultent de la condensation d'au moins deux cycles benzéniques renfermant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Cette condensation peut être linéaire ou non (figure I.2).



Anthracène



Phénanthrène

Figure I.2: anthracène avec une condensation linéaire, phénanthrène avec une condensation non linéaire

Les hydrocarbures sont émis naturellement dans l'environnement par des processus tels que les feux de forêt et de prairie, les éruptions volcaniques, l'érosion des roches... Deux sources anthropiques d'émission d'hydrocarbures sont généralement considérées : la pétrogenèse à basse température et les processus de combustion à haute température. La circulation automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisqu'elle combine les deux processus. Le chauffage urbain et les diverses industries employant les processus pyrolytiques sont aussi une source importante de ces composés. L'intérêt porté aux HAP est lié à la toxicité de certaines de ces molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. En effet, la solubilité des HAP dans les tissus gras leur donnent la capacité à être adsorbés par les tissus organiques (poumons, intestin peau).

### I.2.3 Les polychlorobiphényles

Le terme polychlorobiphényles (PCB) désigne des composés organochlorés de haut poids moléculaire et de formule chimique globale  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  dans laquelle le nombre d'atomes de chlore (n) peut varier entre 1 et 10. La figure I.3 présente la structure chimique de ces composés.

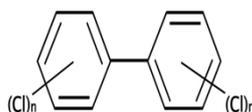


Figure I.3 : Structure chimique générale des PCB

Les PCB ont uniquement une origine anthropique. Synthétisés pour la première fois en 1881, leur production industrielle a vraiment débuté vers 1929. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de leur degré de substitution par le chlore mais aussi du positionnement de ce dernier sur le noyau biphényle. D'une manière générale, ce sont des molécules non hydrolysables, non attaquées par les acides et les bases, résistantes à l'oxydation et à la chaleur, solubles dans les solvants organiques. Les PCB possèdent en outre de bonnes caractéristiques diélectriques, un pouvoir adhésif et plastifiant élevé qui justifient leur utilisation massive comme isolants dans les transformateurs et condensateurs électriques, comme lubrifiants, adhésifs, plastifiants ou encore dans les traitements de surface (peintures, textiles...). Les PCB commerciaux sont connus sous différents noms selon leur pays d'origine : Arochlor (Monsanto, Etats-Unis), pyralène (Prodelec, France), Pyrochlor (Monsanto, Grande Bretagne), Clophen (Bayer, Allemagne).

Peu biodégradables, les PCB se sont accumulés dans l'environnement et dans les chaînes alimentaires. En France, les premières analyses qui ont révélé la présence des PCB dans les cours d'eau (Seine, Rhin, Moselle et Rhône) datent de 1986. Cette détection dans les eaux s'est accompagnée dans le cas du Rhône de la découverte de PCB à des teneurs anormalement élevées dans la chair de poissons pêchés dans l'étang du Grand Large.

#### I.2.4 Les phtalates

Les phtalates ont une origine essentiellement industrielle. Ce sont des diesters de l'acide ortho-phtalique (figure I.4) utilisés comme plastifiants dans l'industrie des polymères et plus particulièrement dans la fabrication des produits à base de PVC, ce qui représente 95% de leur utilisation.

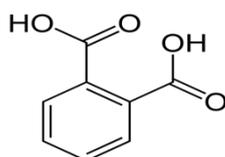


Figure I.4 : Acide ortho-phtalique

Les phtalates ne sont jamais liés chimiquement aux composés auxquels ils sont associés. Ils peuvent donc être dispersés facilement dans le proche environnement par volatilisation ou solubilisation à différents stades, pendant leur fabrication, leur transport ou leur utilisation. Les phtalates sont des perturbateurs endocriniens avérés chez les animaux (Aarab, Lemaire-Gony et al., 2006), mais aussi chez l'homme (Rouiller-Fabre et al., 2008).

### **I.2.5 Les pesticides**

Le terme pesticide désigne des substances ou des préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse des plantes (herbicides), d'animaux (insecticides), de champignons ou de bactéries (fongicides). Les pesticides sont généralement associés à un usage agricole alors qu'il existe également des usages domestiques et urbains.

L'utilisation des pesticides, même si elle remonte à l'antiquité, est en croissance en lien avec les progrès de la chimie minérale mais surtout avec le développement de la chimie organique ; elle vise à répondre aux besoins alimentaires d'une population humaine en croissance démographique. Ainsi, de 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans. La France reste le premier consommateur de pesticides en Europe et le quatrième au niveau mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon avec 78600 tonnes de substances actives vendues en 2008 : 90% de cette quantité sont destinés à un usage agricole et 10 % à un usage non agricole (Gatignol et Etienne, 2010).

Le tableau I.1 donne des exemples de pesticides regroupés par famille chimique.

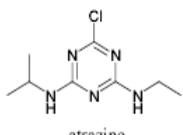
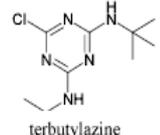
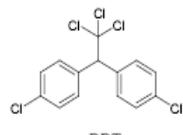
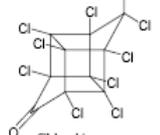
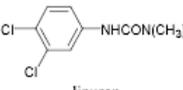
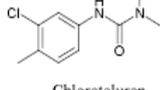
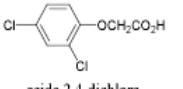
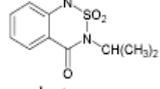
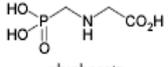
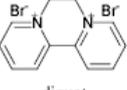
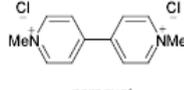
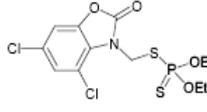
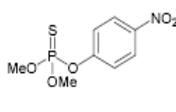
Famille chimique	Exemples de pesticides	
Triazines	 atrazine	 terbutylazine
Organochlorés	 DDT	 Chlordécone
Urées substituées	 linuron	 Chlorotoluron
Acides et amines	 acide 2,4-dichloro phénoxyacétique	 bentazone
Amino-phosphonates	 glyphosate	
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	 diquat	 paraquat
Organophosphorés	 phosalone	 parathion

Tableau I.1 : Grandes familles de pesticides avec exemples

Ainsi dans les années 50, des insecticides comme le DDT (dichloro-diphényl-trichloroéthane) et son métabolite DDD (dichloro-diphényl-dichloroéthane) ont été utilisés en grande quantité pour détruire le moustique responsable de la malaria et en agriculture.

D'autres biocides ont été aussi mis au point pour l'industrie textile et l'industrie du bois, pour les usages domestiques (aérosols tue-mouches) ou encore pour l'entretien des routes. L'atrazine a été un des herbicides les plus utilisés jusqu'à son interdiction en 2004 dans les pays de l'union européenne en raison de sa toxicité potentielle.

Au vu de leurs effets néfastes (supposés ou avérés), il paraît important d'évaluer la présence des pesticides dans l'environnement. En particulier, on présentera l'occurrence dans les eaux et dans les sols du glyphosate, pesticide que nous avons choisi d'étudier.

### I.3 LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les modes d'application de la plupart des pesticides impliquent une dispersion de faibles quantités (quelques grammes à quelques centaines de grammes) de substance active sur la parcelle traitée. Seul 1% environ de la matière active atteint directement la (les) cible(s). Le reste est intercepté par le couvert végétal ou par le sol soit directement, soit après lessivage par la pluie des produits interceptés par le couvert végétal. Le sol joue ainsi un rôle central dans la régulation du devenir des pesticides, suite à la combinaison de phénomènes physico-chimiques de rétention (adsorption-désorption) et biologiques de dégradation (métabolisation par la micro-flore du sol) (figure I.5). Ces phénomènes vont déterminer la disponibilité des pesticides dans les sols.

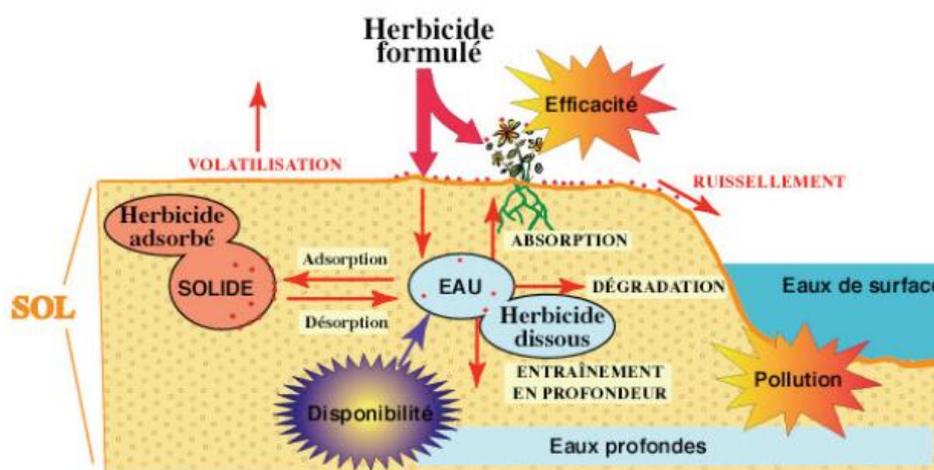


Figure I.5 : Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement

[Barriuso, Calvet et al., 1996]

Les sols se forment sous l'effet de l'altération de la roche mère soumise à des agressions physico-chimiques, mécaniques, climatiques et biologiques. Ils sont constitués par un mélange de

matériaux minéraux et organiques qui sert de support et de milieu naturel pour la croissance des plantes.

Les sols sont composés de trois phases :

- une phase solide formée d'éléments minéraux (sables, limons, argiles, oxydes et hydroxydes métalliques) et d'une fraction organique (organismes vivants, débris de végétaux et d'animaux...),
- une phase liquide, ou « solution de sol », constituée d'eau et de substances solubles. La solution de sol joue un rôle important dans la nutrition végétale car les plantes y puisent les éléments nutritifs sous des formes solubles dites assimilables ou biodisponibles,
- une phase gazeuse ayant une composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre, mais généralement enrichie en CO<sub>2</sub> par l'activité respiratoire des microorganismes du sol. D'autres molécules gazeuses d'origine anthropique telles que les HAP peuvent également être détectées dans l'atmosphère du sol.

Une dynamique d'échange existe en permanence entre les ions ou molécules retenus par la phase solide du sol et ceux présents dans la solution de sol.

La fraction organique du sol se décompose en deux parties distinctes :

- une première (fraction organique vivante) avec la microflore du sol, la faune et les racines des plantes supérieures dans laquelle se trouvent des polymères organiques tels que la cellulose, l'hémicellulose, la lignine...,
- une seconde (fraction organique morte) contenant des débris organiques d'origine animale ou végétale plus ou moins décomposés en humus sous l'action des microorganismes du sol. On y retrouve une grande variété de polymères organiques beaucoup plus complexes, dont les substances humiques qui constituent la majeure partie (60 à 70 %) de la matière organique des sols. Les substances humiques sont des macromolécules acides de compositions et de structures chimiques complexes et très hétérogènes. Trois groupes de substances humiques ont été définis selon un critère de solubilité en milieux acide et alcalin : les acides humiques solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide, les acides fulviques solubles dans tous les milieux et l'humine insoluble quel que soit le pH du milieu (Huang, Peng et al. 2003).

Les éléments minéraux du sol peuvent être divisés en :

- minéraux “primaires” (quartz, feldspath, micas...) hérités de la roche mère (Duchaufour, 1984) et plus abondants dans les fractions grossières ou moyennes,
- les minéraux “secondaires” (argiles, oxydes...), résultant de l’altération biogéochimique de certains minéraux primaires et constituant la fraction fine.

La matière organique forme avec à la matière minérale du sol (fractions les plus fines telles que les argiles) le complexe argilo-humique. Outre le fait que ce complexe soude les particules de grande taille (limons, sable) entre elles, il a un rôle capital pour les interactions entre la phase solide du sol et les molécules solubilisées dans la phase liquide.

Au sein de la fraction minérale, les principaux constituants susceptibles de retenir les polluants sont les argiles, les carbonates, les oxyhydroxydes de fer (goethite  $\alpha$ -FeOOH, ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$  et hématite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), d’aluminium (gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) et de manganèse (birnessite  $(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ ). Ces différents oxyhydroxydes jouent un rôle important dans les mécanismes de sorption de contaminants, notamment par complexation de surface (Gordon, Brown et Calas, 2011).

L’adsorption des polluants organiques par les constituants du sol est le plus souvent un processus très rapide, plus ou moins réversible selon la nature des liaisons formées (liaisons de coordination, ioniques, échange de ligands, transfert de charge, hydrogène, dipôle, ponts cationiques, Van der waals, hydrophobes). Dans la plupart des cas, l’adsorption est le phénomène dominant de la rétention qui englobe l’ensemble des phénomènes qui font passer les polluants organiques de la phase soluble (solution de sol) à la phase solide (constituants organiques et minéraux). A ces phénomènes d’adsorption vont s’ajouter des phénomènes de diffusion lente des micropolluants dans la microporosité des agrégats de la phase minérale. Les produits de dégradation intermédiaires des polluants organiques peuvent également former des liaisons réversibles/irréversibles avec les constituants du sol.

La biodégradation de polluants nécessite généralement la présence dans les sols de plusieurs types de micro-organismes qui interviennent dans une ou plusieurs étapes de la minéralisation car il existe peu/pas de micro-organismes capables de dégrader totalement un polluant. La biodégradation conduit souvent à des intermédiaires qui peuvent parfois être plus toxiques que la molécule mère. A

titre d'exemple on peut citer le 4-isopropylaniline qui est un produit de la transformation de l'isoproturon (herbicide).

La transformation d'un pesticide dans le sol peut également aller jusqu'à sa dégradation totale (minéralisation) avec formation de produits simples tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les premières étapes consistent en une dégradation de la structure moléculaire de la matière active avec apparition de sous-produits ayant des propriétés physico-chimiques (toxicité, solubilité,..) différentes de celles de la molécule mère. Les oxydes de manganèse, composés présents dans les sols, jouent un rôle prépondérant grâce à leur forte réactivité redox, leur grande surface d'adsorption et leur capacité d'échange cationique élevée.

Même si les pesticides ont permis une croissance des ressources alimentaires et une amélioration de la santé publique, il est apparu rapidement des phénomènes de résistance chez les insectes, des troubles de la reproduction chez les oiseaux qui ont démontré les limites et les dangers de ces composés pour l'environnement, pour les écosystèmes mais également pour les êtres humains puisqu'ils sont retrouvés dans les aliments et les cours d'eaux. En effet, selon l'Institut Français de l'Environnement (Ifen, 2007), 90% des eaux de surface et 53% des eaux souterraines analysées dans le cadre de leurs études sont contaminées par des pesticides. 25% des échantillons d'eaux souterraines (eaux superficielles) présentent une qualité médiocre à mauvaise. Les eaux de qualité médiocre nécessitent un traitement spécifique d'élimination de pesticides avant utilisation alors que les eaux de mauvaise qualité sont impropres à la production d'eau potable et posent des risques écotoxicologiques en milieu aquatique.

En outre, d'après une autre étude de la direction de la santé de la commission européenne de 2001, la moitié des fruits, légumes et céréales consommés en France contient des résidus de pesticides, dont 8 % à des doses supérieures aux limites maximales de résidus fixées pour les aliments (Veillerette, 2002). En plus de l'ingestion d'aliments contaminés par les pesticides, les expositions professionnelles par contact ou par inhalation lors de traitements phytosanitaires constituent un facteur de risque pour la santé des personnes concernées. De fortes présomptions de liens de causalité entre l'usage des pesticides et plusieurs pathologies (cancers, baisse de fertilité, anomalies congénitales, troubles neurologiques...) ont été établies, en particulier dans le cadre d'une étude dont la cible était les agriculteurs : le sang de ces personnes présente jusqu'à mille fois plus de cellules dites transloquées que la normale, cellules dans lesquelles a eu lieu un échange de

matériel génétique et qui pourraient constituer des précurseurs tumoraux et une première étape vers la cancérisation.

La connaissance du devenir des pesticides dans l'environnement, la mise au point de procédés de minéralisation sans formation simultanée d'espèces toxiques deviennent donc des enjeux sociétaux importants.

## **I.4 LE GLYPHOSATE**

Le N-phosphono-methyl-glycine ou glyphosate est le composé que nous avons choisi d'étudier dans le cadre de cette thèse. C'est un herbicide organophosphoré non sélectif à large spectre (Baylis, 2000). Commercialisé pour la première fois en 1974 par Monsanto (Baylis, 2000 ; Binimelis, Pengue et Monterroso, 2009) sous le nom de « Round-Up », son utilisation a dépassé largement le cadre de l'agriculture et touche l'entretien d'espaces verts ou jardins (publics ou privés), de routes et des voies ferrées. Sa consommation s'est ainsi accrue durant ces dernières années. A titre d'exemple, elle est passée de 1 million de litres en 1991 à 180 millions en 2007 en argentine (Binimelis, Pengue et Monterroso, 2009).

### **I.4.1 Généralités**

Le mécanisme d'action du glyphosate débute par sa pénétration dans la « mauvaise » herbe via les feuilles. Il est ensuite transporté par la sève dans toute la plante jusqu'aux organes de croissance. Sa phytotoxicité provient du fait qu'il inhibe l'enzyme 3- phosphate 5- enolpyruvylshikimate synthase (EPSP synthase) (Daniele, De Stefano et al., 1997 ; Baylis, 2000 ) responsable de la synthèse des acides aminés nécessaires à l'élaboration des cellules (Daniele, De Stefano et al., 1997 ; Baylis, 2000 ).

La consommation de glyphosate s'est accrue ces dernières années en raison d'une baisse de son prix de vente liée à l'expiration du brevet protégeant la formulation du Round-Up, mais surtout en raison de la commercialisation de plantes « Round Up Ready » (soja, maïs, coton, colza, betterave à sucre). Ce sont des plantes dont les graines ont été manipulées génétiquement pour

résister à des doses normalement mortelles de glyphosate. Il devient ainsi possible d'éliminer l'ensemble des « mauvaises herbes ».

Le tableau I.2 donne les principales caractéristiques physicochimiques du glyphosate. Il est soluble dans l'eau (autour de 12g/l à 25°C) et insoluble dans la plupart des solvants organiques. Dans la formulation commerciale "Round-Up", il se trouve sous forme d'un sel d'isopropylamine afin d'accroître sa solubilité dans l'eau qui passe alors à 1050 g/L à 25°C. Le glyphosate comporte une liaison carbone-phosphore (fonction acide phosphonique), liaison beaucoup plus stable qu'une liaison oxygène-phosphore (fonction acide phosphorique).

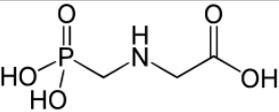
Nom chimique (IUPAC)	N-phosphono-methyl-glycine
Structure moléculaire	
Famille chimique	Amino-phosphonates
Poids moléculaire	169,1 g/mol
Forme physique	Cristaux solides blancs
Tension de vapeur	13,1 $\mu$ Pa à 25°C
Point de fusion	200°C
Densité	1,74 mg/L
Constante de Henry	$4,27 \times 10^{-9}$ Pa m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> à 25°C
Solubilité dans l'eau	10,5 g/L à 20°C 11,6 g/L à 25°C
Coefficient de partage octanol / eau	Log P : -3,2 à 25°C

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du glyphosate  
[Couture, Legris et Langevin, 1995]

Le glyphosate est dérivé de la glycine. Il comporte trois fonctions : une fonction acide carboxylique, une fonction acide phosphonique et une fonction amine (tableau I.3). Il existe sous cinq états d'ionisation différents suivant le pH avec des valeurs de pKa de 0,8 – 2,6 – 5,6 – 10,6 (Sprankle, Meggitt et Penner, 1975a). Les pKa de 0,8 et 5,6 sont attribués à la fonction acide phosphonique, le pKa de 2,6 à la fonction acide carboxylique et le pKa de 10,6 à la fonction amine.

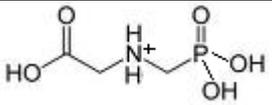
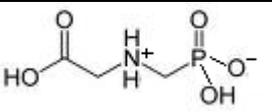
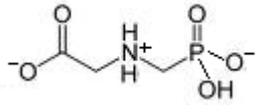
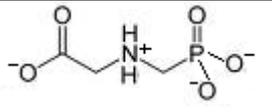
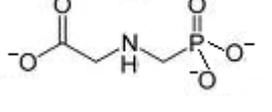
	$\text{GH}_4^+$	
		$\text{pK}_{a1} \sim 0,8$
	$\text{GH}_3$	
		$\text{pK}_{a2} = 2,6$
	$\text{GH}_2^-$	
		$\text{pK}_{a3} = 5,6$
	$\text{GH}^{2-}$	
		$\text{pK}_{a4} = 10,6$
	$\text{G}^{3-}$	

Tableau I.3 : Etats d'ionisation du glyphosate

[Sprankle, Meggitt et Penner, 1975a]

#### I.4.2 Le glyphosate dans les eaux

Le glyphosate et son métabolite l'AMPA (acide amino-méthyl-phosphonique) figurent parmi les pesticides les plus détectés dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. L'AMPA a même été trouvée en quantité plus importante (Kolpin, Thurman et al., 2005 ; Ifen, 2007) ou a été détectée dans plus de cours d'eau du midwest des Etats-Unis (Battaglin, Kolpin et al., 2005) que sa molécule mère. Botta et Lavison ont montré que, dans les cours d'eau de l'Ile-de-France, les concentrations en AMPA sont plus élevées que celles du glyphosate par temps sec et à

l'inverse ce sont les concentrations en glyphosate qui sont les plus élevées en temps de pluie (Botta, Lavison et al., 2009). Dans les eaux de surface, le glyphosate est souvent trouvé à des concentrations supérieures aux limites fixées par les normes réglementaires (0,1 µg/L). Cela pose un problème de qualité de l'eau potable en région parisienne où les eaux de surface constituent 60 % de la ressource en eau destinée à la consommation humaine (Botta, Lavison et al., 2009). La concentration en glyphosate peut atteindre les valeurs limites de 300 à 450 µmol/L dans les eaux usées provenant du rinçage de conteneurs d'herbicides, (Manassero, Passalia et al., 2010).

L'AMPA peut également provenir de la dégradation d'acides phosphoniques autres que le glyphosate, acides présents dans les détergents. C'est le cas par exemple de l'EDTMP (acide éthylène-diamine-tetraméthylène-phosphonique) et du DTPMP (acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique) (figure I.6). Aux Etats-Unis, environ 18000 tonnes de composés phosphoniques sont annuellement utilisés (Kolpin, Thurman et al., 2005).

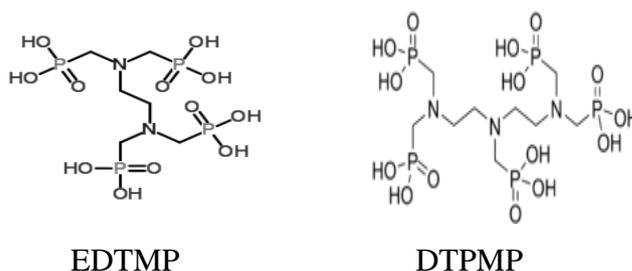


Figure I.6 : Structures chimiques de EDTMP et DTMP

### I.4.3 Le glyphosate dans les sols

Le sol constitue le réceptacle final des pesticides et autres micropolluants. Le comportement du glyphosate dans les sols ainsi que les différents processus physico-chimiques et biologiques mis en jeu vont conditionner la manifestation de son caractère polluant et de sa dégradation.

#### I.4.3.1 Interactions glyphosate / matière organique

Les interactions entre le glyphosate et la matière organique du sol ont fait l'objet de nombreuses études qui ont montré une adsorption relativement importante de cet herbicide hydrophile malgré l'hydrophobicité de la plupart des composants de la matière organique. Il faut

souligner que la matière organique est souvent considérée comme l'un des plus importants adsorbants des composés porteurs de fonctions phosphoniques dans les sols (Barrett et McBride, 2006 ; Rafiei Keshteli et al., 2011).

Mais l'adsorption du glyphosate n'est pas toujours corrélée à la quantité de carbone organique contenue dans les sols et certaines études tendent à montrer que l'adsorption est principalement contrôlée par les oxydes de fer et d'aluminium (Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Zablutowicz, Accinelli et al., 2009). Une explication intermédiaire a été avancée selon laquelle le glyphosate se lie à la matière organique par les cations qu'elle contient (Sprankle, Meggitt et Penner, 1975a). Les liens du glyphosate avec la matière organique saturée en cations augmenterait de la manière suivante :  $\text{Na}^+ = \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ , et dans les argiles saturées en cations de la manière suivante :  $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$  (Couture, Legris et Langevin, 1995).

Par ailleurs, l'adsorption est liée à la nature du composant de la matière organique du sol. Les acides humiques et les acides fulviques adsorbent tous les deux fortement le glyphosate mais avec une valeur de constante plus élevée pour les premiers acides ( $K_f \approx 16,2 \text{ L/kg}$ ) que pour les seconds ( $K_f \approx 12,5 \text{ L/kg}$ ) (Albers, Banta et al., 2009).

Le mécanisme d'adsorption pourrait impliquer l'établissement de liaisons hydrogènes entre le groupement phosphonate du glyphosate et des groupements hydroxyles de composés phénoliques contenus dans les substances humiques (Albers, Banta et al., 2009 ; Piccolo, Celano et al., 1996). La formation de ces liaisons dépend de la taille des molécules constituant les substances humiques, de la « flexibilité » de ces molécules sur le plan stéréochimique (Piccolo, Celano et al., 1996) et du nombre de cycles aromatiques contenus dans les substances humiques (Albers, Banta et al., 2009).

Le groupement phosphonate du glyphosate est souvent considéré comme le site préférentiel d'adsorption de l'herbicide dans la mesure où le glyphosate et les phosphates inorganiques interagissent de manière très similaire dans les sols notamment en entrant en compétition pour les mêmes sites d'adsorption (Sprankle, Meggitt et Penner, 1975b ; De Jonge et De Jonge, 1999 ; Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Barrett et McBride, 2006 ; Hiera Da Cruz et al., 2007) ce qui a pour conséquence de réduire l'adsorption du glyphosate lorsqu'il y a présence de phosphates inorganiques.

### I.4.3.2 Influence du pH

Le pH du sol est une caractéristique importante qui peut affecter de manière significative l'adsorption des pesticides. En effet, il conditionne à la fois les charges portées par les pesticides ionisables et celles portées par les surfaces adsorbantes du sol. Ainsi, l'adsorption du glyphosate diminue avec l'augmentation du pH du sol : à pH élevé, la molécule de glyphosate se charge négativement tout comme les espèces adsorbantes du sol (minéraux argileux, oxydes de fer et d'aluminium) ce qui défavorise l'adsorption (De Jonge et De Jonge, 1999 ; Hiera Da Cruz et al., 2007 ; Rafiei Keshteli et al., 2011).

L'influence du pH sur la nature du complexe formé lors de l'adsorption du glyphosate sur la goethite en présence de cuivre a été étudiée (Sheals, Granström et al., 2003). Les auteurs montrent qu'à pH acide, le glyphosate se lie à la surface de la goethite par son groupement phosphonate et aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  par ses groupements carboxylate et amine pour former un complexe de sphère interne goethite-glyphosate-Cu(II). A pH 9, le groupement carboxylate du glyphosate est toujours lié aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  mais le groupement phosphonate reste non lié et il se forme alors un complexe ternaire de surface.

L'adsorption du glyphosate sur les substances humiques est également liée au pH : elle augmente d'un facteur 2 à 5 lorsque le pH passe de 2 – 3 à 7 (Albers, Banta et al., 2009). A pH neutre, le glyphosate est chargé négativement (tableau I.3) et d'après les auteurs, cela favorise les interactions (probablement des liaisons hydrogènes) entre ce composé et les composés aromatiques (Ar-OH) contenus dans les substances humiques.

### I.4.3.3 Influence des ions métalliques

Le glyphosate peut chélater les ions métalliques par ses trois groupements amine, phosphonate et carboxylate (Daniele, De Stefano et al., 1997).

Le cuivre est souvent pris en compte dans les études portant sur le devenir du glyphosate dans les sols car le cation divalent  $\text{Cu}^{2+}$  peut former avec le glyphosate des complexes tridentates très stables (Barrett et McBride, 2005 & 2006) ou bidentates de type  $\text{CuL}_2^{4-}$  lorsque l'herbicide est

en excès (Daniele, De Stefano et al., 1997), ou encore des complexes binucléaires de type  $\text{Cu}_2\text{L}^+$  lorsque l'herbicide est en défaut (Daniele, De Stefano et al., 1997).

Les sources naturelles de cuivre dans l'atmosphère (poussières et aérosols issus de l'érosion éolienne, éruptions volcaniques, feux de forêt) peuvent modifier la teneur des sols en cuivre dont le fond pédogéochimique moyen s'élève à 15 – 30  $\text{mg kg}^{-1}$ . La principale source d'augmentation de la teneur en cuivre dans les sols est l'utilisation de fongicides à base de cuivre dans les vignobles (la bouillie bordelaise par exemple), mais aussi l'épandage de boues de stations d'épuration, le développement d'industries minières.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et le glyphosate exercent une influence mutuelle sur leur adsorption dans les sols. Ainsi les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent être rapidement relâchés en présence d'une forte quantité de l'herbicide (50  $\text{mg/kg}$ ) car ils forment préférentiellement des complexes avec l'herbicide (Barett et McBride, 2006). Par contre cette désorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'atténue dans le temps car l'herbicide est parallèlement adsorbé par les minéraux et la matière organique du sol. Les auteurs précisent que dans les sols organiques, le glyphosate, une fois complexé au cuivre, s'adsorbe moins bien et devient alors plus mobile. Par contre, d'autres études ont montré que la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  favorise l'adsorption de l'herbicide dans les sols. La première explication proposée suggère que le cuivre tend à abaisser le pH du sol et les sites de fixation se chargent alors plutôt positivement. Dans ces conditions ( $\text{pH} \approx 4$ ), le glyphosate, chargé négativement, s'adsorbe plus facilement (Morillo, Undabeytia et al., 2000). Une autre hypothèse est également avancée : la formation de complexes Cu-glyphosate qui auraient une affinité plus forte pour les composés du sol que l'herbicide non complexé. A l'inverse, l'adsorption de l'herbicide sur les acides fulviques, initialement élevée, diminue fortement en présence de cuivre. (Maqueda, Morillo et al., 1998). Cette diminution a également été interprétée par une affinité plus faible de l'herbicide complexé vis-à-vis des acides fulviques.

Le glyphosate forme avec le manganèse divalent des complexes très stables, ce qui entraîne une baisse de l'adsorption de l'herbicide (Bernards, Thelen et al., 2005 ; Eker, Ozturk et al., 2006). Une augmentation de pH (3 à 7,5) favorise les interactions Mn-glyphosate ce qui a pour conséquence entre autres de réduire la biodisponibilité du cation métallique et d'abaisser l'efficacité du glyphosate appliqué sur les plantes (Bernards, Thelen et al., 2005 ; Eker, Ozturk et al., 2006).

En conclusion, l'influence des cations métalliques sur le devenir de l'herbicide dans les sols n'est pas à l'heure actuelle totalement appréhendée car il est vraisemblable que les autres constituants du sol interviennent eux aussi dans les processus d'adsorption et de dégradation.

#### **I.4.4 La dégradation biologique et chimique du glyphosate**

Le tableau I.4 regroupe les différents sous-produits de dégradation du glyphosate détectés dans les diverses études de la littérature.

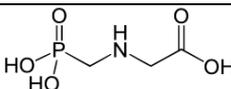
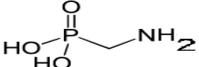
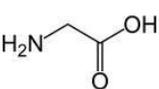
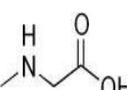
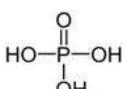
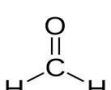
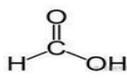
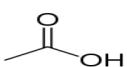
Nom chimique	Structure moléculaire	Références
N-phosphono-méthyl-glycine (glyphosate)		-
Acide-amino-méthyl-phosphonique (AMPA)		Al-Rajab et Schiavon, 2010 Prata, Lavorenti et al., 2005
Glycine		Barrett et McBride, 2005 Aisha, Qamruzzaman et Rafiquee, 2011 Pipke, Amrhein et al., 1987 Kishore et Jacob, 1987 Liu, McLean et al., 1991
N-méthyl-glycine (sarcosine)		Barrett et McBride, 2005 Pipke, Amrhein et al., 1987 Al-Rajab et Schiavon, 2010 Kishore et Jacob, 1987 Liu, McLean et al., 1991 Dick et Quinn, 1995
Acide phosphorique		Barrett et McBride, 2005 Aisha, Qamruzzaman et Rafiquee, 2011 Pipke, Amrhein et al., 1987 Al-Rajab et Schiavon, 2010 Kishore et Jacob, 1987 Liu, McLean et al., 1991 Forlani, Mangiagalli et al., 1998
Formaldéhyde		Pipke, Amrhein et al., 1987 Kishore et Jacob, 1987 Liu, McLean et al., 1991
Acide formique		Couture, Legris et Langevin, 1995
Acide acétique		Couture, Legris et Langevin, 1995

Tableau I.4 : Principaux sous-produits issus de la dégradation du glyphosate

La liaison C – P du glyphosate est considérée comme très stable et difficile à rompre chimiquement. Aussi dans les sols, il est généralement admis que la dégradation du glyphosate se fait par l'action de champignons (Araùjo, Monteiro et Abarkeli, 2003) ou encore de bactéries : *Pseudomonas* spp et *Pseudomonas* sp. PG2982 (Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Kishore et Jacob, 1987), *Burkholderia* spp. (Lancaster, Hollister et al., 2009), *Arthrobacter* sp. GLP-1 (Pipke, Amrhein et al., 1987), *Rhizobium Meliloti* 1021 (Liu, McLean et al., 1991)). Cette dégradation conduit à la formation d'AMPA, de glycine, de sarcosine et de phosphates inorganiques.

La dégradation du glyphosate a été suivie via l'augmentation de la production du CO<sub>2</sub> d'un sol exposé au désherbant. Cette augmentation suggère que les micro-organismes présents dans ce sol sont capables de décomposer le glyphosate avec production de CO<sub>2</sub> (Sprankle, Meggitt et Penner, 1975b ; Mercedes De Andrea et al., 2003 ; Araùjo, Monteiro et Abarkeli, 2003 ; Al-Rajab et Schiavon, 2010).

La dégradation biologique du glyphosate dépend en fait de multiples paramètres expérimentaux. Par exemple, un pH neutre ou une concentration élevée en oxygène conduisent à des taux de dégradation du glyphosate élevés (respectivement 2,04 µmol/g/jour et 2,40 µmol/g/jour) (Forlani, Mangiagalli et al., 1998). Le temps de minéralisation du glyphosate varie entre 8 à 92 jours selon les caractéristiques chimiques et biologiques du sol (Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Araùjo, Monteiro et Abarkeli, 2003 ; Al-Rajab et Schiavon, 2010 ; Zablotowicz, Accinelli et al., 2009).

Le principal sous-produit de dégradation biologique du glyphosate est l'AMPA, métabolite plus difficile à dégrader, plus persistant dans l'environnement que la molécule mère (Araùjo, Monteiro et Abarkeli, 2003 ; Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Prata, Lavorenti et al., 2005) et dans lequel la liaison C-P est conservée. La dégradation du glyphosate en AMPA serait liée, pour les auteurs de cette étude, au fait que les microorganismes disposent d'autres sources de phosphore dans les sols et qu'ils n'ont pas besoin d'obtenir cet élément à partir du glyphosate. D'autres auteurs ont également montré, par des analyses HPLC en suivant la teneur du glyphosate, de l'AMPA et de la sarcosine, que la coupure de la liaison C-N du glyphosate avec formation de l'AMPA se fait plus facilement que celle de la liaison C-P. L'explication avancée à cette rupture préférentielle de la liaison C-N serait l'existence d'un grand nombre de microorganismes dans les sols capables de « couper » cette liaison à l'inverse de la rupture de la liaison C-P qui requière une population spécifique de bactéries.

En fait, dans les sols, il existe des microorganismes capables d'utiliser le glyphosate comme seule source de phosphore (Liu, McLean et al., 1991) mais aussi d'autres microorganismes qui ne l'utilisent que s'il est la seule source de phosphore disponible dans le milieu. Dans ce dernier cas, l'herbicide ne sera pas dégradé s'il y a présence de phosphates inorganiques (Dick et Quinn, 1994 ; Kishore et Jacob, 1987). Enfin, on peut rencontrer dans les sols des microorganismes capables de dégrader le glyphosate indépendamment de la présence ou non d'autres sources de phosphore (Liu, McLean et al., 1991 ; Forlani, Mangiagalli et al., 1998).

Les phosphates inorganiques ont une influence sur la dégradation biologique du glyphosate dans la mesure où ils inhibent le transport du glyphosate par répression de gènes codant pour le transport et la dégradation de phosphonates (Dick et Quinn, 1994).

La sarcosine est un sous-produit de dégradation souvent cité dans la littérature (Dick et Quinn, 1994 ; Kishore et Jacob, 1987 ; Al-Rajab et Schiavon, 2010). Différents mécanismes de dégradation du glyphosate en glycine via la sarcosine ont été proposés (Pipke, Amrhein et al., 1987). Le premier mécanisme est basé sur l'action de l'enzyme C-P lyase qui aboutirait, en plus des phosphates inorganiques, à la formation de formaldéhyde et de glycine via la sarcosine. Le second mécanisme fait intervenir une base de schiff qui serait transformée ultérieurement en glycine et en formaldéhyde, en plus des phosphates inorganiques. Le troisième mécanisme, proposé sur la base de données RMN, suppose l'action de l'enzyme C-P lyase qui produirait de la glycine et convertirait un composé intermédiaire de type formyl phosphonate en phosphates inorganiques et formaldéhyde. D'autres auteurs concluent également à l'apparition de la sarcosine comme intermédiaire réactionnel lors de la conversion du glyphosate en glycine, phosphates inorganiques et formaldéhyde (Kishore et Jacob, 1987 ; Liu, McLean et al., 1991).

Enfin, on peut citer une étude qui évoque la possibilité de minéraliser, par action des microorganismes présents dans les sols, le glyphosate en phosphates inorganiques sans obtenir de sarcosine ni d'AMPA (Forlani, Mangiagalli et al., 1998).

Les quantités de glyphosate appliquées et les fréquences de son application peuvent perturber le développement des populations microbiennes. En effet, une application répétée peut induire une stimulation de l'activité microbienne (Araújo, Monteiro et Abarkeli, 2003 ; Al-Rajab et Schiavon, 2010) ou entraîner le développement exclusif de microorganismes capables de dégrader

l'herbicide (Mercedes De Andrea et al., 2003) et par conséquent ralentir l'activité microbienne (Forlani, Mangiagalli et al., 1998). Pour expliquer l'effet du glyphosate sur la croissance d'une population de champignons, Sailaja parle de la tendance de l'herbicide à acidifier le pH des sols (Sailaja et Satyaprasad, 2006). En effet, selon l'auteur, un pH plus acide stimule l'activité des microorganismes et conduit à une minéralisation de plus en plus importante du glyphosate avec apparition de la sarcosine et de la glycine comme sous-produits de dégradation. Mais dans d'autres études, une conclusion inverse a été avancée, à savoir que l'herbicide n'a aucun effet significatif sur la communauté microbienne (Weaver, Krutz et al., 2007 ; Ratcliff, Busse et Shestak, 2006).

D'un point de vue chimique, la liaison C-P ( $\approx 60$  kcal/mol) est plus faible que la liaison C-N ( $\approx 75$  kcal/mol) (Couture, Legris et Langevin, 1995). La rupture de la liaison C-P conduit à la formation de phosphates inorganiques et de sarcosine, celle de la liaison C-N à la formation d'AMPA, de glycine, d'acide acétique. La dégradation de ces deux derniers sous-produits est possible par rupture de liaisons C-C ( $\approx 80$  kcal/mol) pour aboutir finalement au formaldéhyde et à l'acide formique (Couture, Legris et Langevin, 1995).

La dégradation du glyphosate par  $\text{MnO}_2$  (sous forme colloïdale) est une réaction surfacique avec rupture de la liaison C-P du glyphosate et production de glycine et de phosphates (Aisha, Qamruzzaman et Rafiquee, 2011). Ces deux sous-produits de dégradation ont été mis en évidence en utilisant le test à la ninhydrine et le dosage au molybdate d'ammonium. La réaction entre le glyphosate et la birnessite a lieu également à la surface de cet oxyde avec rupture de la liaison C-P et formation de phosphates et de glycine via la sarcosine (Barrett et McBride, 2005). Cette réaction a été réalisée à 22°C et 50°C. Sachant que l'activité biologique de la plupart des microorganismes est inhibée à 50 °C, l'obtention de sous-produits de dégradation à cette température suggère que la dégradation du glyphosate est chimique et non biologique.

## I.4 Conclusion

Le glyphosate est fortement adsorbé par les constituants des sols. Il est par ailleurs susceptible de subir une dégradation, principalement attribuée aux micro-organismes présents dans les sols, c'est-à-dire une dégradation biologique. Celle-ci met en jeu des mécanismes complexes qui dépendent des conditions physicochimiques telles que le pH, l'oxygène, la température. Le glyphosate peut en outre être dégradé par voie chimique avec des oxydants tels que les oxydes manganèse. Dans les deux types de dégradations les principaux sous-produits obtenus sont : l'AMPA, la sarcosine, la glycine les ions phosphate.

## II. LES OXYDES DE MANGANESE

La birnessite appartient à la famille des oxydes de manganèse, composés qui jouent un rôle important dans l'environnement par leur pouvoir oxydant élevé. Les différentes structures cristallines ainsi que la réactivité des principaux oxydes sont présentées ci-dessous.

### II.1 GENERALITES

Le manganèse est le second métal de transition le plus abondant sur terre après le fer. Il existe sous plusieurs états d'oxydation, dont les plus répandus sont : +II, +III et +IV. Mn(II) est en général le degré d'oxydation favorisé thermodynamiquement en absence d'oxygène et à pH faible alors que les degrés d'oxydation Mn(III) et Mn(IV) prédominent en présence d'oxygène et à pH élevé. Mn(II) provient de l'altération de roches ignées et métamorphiques; il est ensuite oxydé, partiellement ou totalement, avec formation d'une trentaine d'oxyhydroxydes pouvant contenir plusieurs degrés d'oxydation (Post, 1999). L'oxydation de Mn(II) se fait majoritairement par voie biologique et elle est souvent catalysée par des microorganismes tels que les bactéries et les champignons. Cette oxydation aboutit à la formation de minerais ayant une grande stabilité thermique : oxydes ou oxyhydroxydes (pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, manganite  $\gamma$ -MnOOH), carbonates (rhodocrosite MnCO<sub>3</sub>), ou encore silicates (rhodonite MnSiO<sub>3</sub>, braunite Mn<sub>7</sub>SiO<sub>12</sub>).

Le terme « oxydes de manganèse » inclut en plus des oxydes, les hydroxydes et les oxyhydroxydes de manganèse. Ce sont des composés minéraux très réactifs qui jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Ils figurent parmi les composés naturels les plus oxydants retrouvés dans l'environnement et à ce titre ils peuvent participer à diverses réactions rédox dans les sols. Les oxydes de manganèse possèdent en outre de fortes capacités de sorption notamment vis-à-vis d'une large gamme d'éléments ioniques et ils participent ainsi à la biodisponibilité de ces éléments dans les sols.

## II.2 STRUCTURES CRISTALLINES

Les oxydes de manganèse ont une structure cristalline avec une charge globale négative compensée par des cations insérés dans cette structure ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). La plupart des oxydes de manganèse ont pour motif de base l'octaèdre  $\text{MnO}_6$ . Ces octaèdres peuvent être assemblés par leurs sommets et/ou par leurs côtés conduisant à une grande variété d'arrangements structuraux qui peuvent être classés en trois grands groupes : les structures compactes, les structures « tunnels » (tectomanganates), les structures lamellaires (phyllomanganates). Certains oxydes de manganèse contiennent des défauts correspondant à des sites octaédriques et/ou tétraédriques vacants qui induisent un déficit de charge, tout comme la substitution des cations  $\text{Mn}^{4+}$  par  $\text{Mn}^{3+}$ . Les structures complexes des oxydes de manganèse sont également liées à la coexistence de plusieurs états de valence au sein d'un même composé.

### II.2.1 Structures tunnel

Les structures « tunnel » sont constituées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  assemblées par les sommets ; les chaînes sont liées les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire (Post, 1999).

Les tectomanganates à chaîne simple (exemple la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ ) et à chaînes doubles ou triples (todorokite  $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})(\text{Mn},\text{Mg}^{2+})_6\text{O}_{12},\text{XH}_2\text{O}$  ou hollandite  $\alpha\text{-MnO}_2$ ) diffèrent par leur diamètre, leur surface, leur hydratation et leur capacité à l'échange cationique (figure I.7).

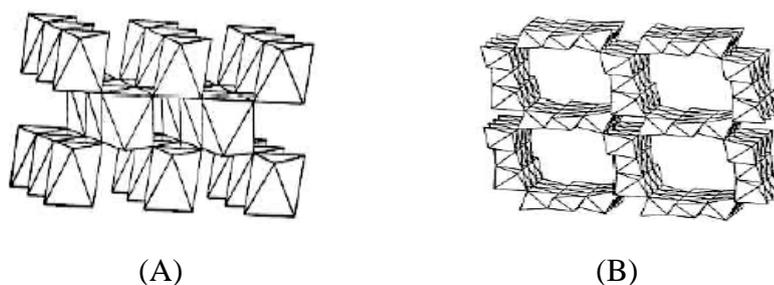


Figure I.7 : Structures cristallines de la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (A) et de la todorokite (Ca,Na,K) (Mn,Mg<sup>2+</sup>)<sub>6</sub>O<sub>12</sub>,XH<sub>2</sub>O (B) [Chamlin, PhD, 2003]

## II.2.2 Structures compactes

Cinq oxydes de manganèse à structure compacte sont répertoriés dans la littérature : la manganosite MnO (Mn(II)), l'hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mn(II) - Mn(III)), la groutite  $\alpha$ -MnOOH (Mn(III)), la manganite  $\gamma$ -MnOOH (Mn(III)), et la bixbyite Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn(III)).

L'hausmannite, identifié comme le cinquième oxyde de manganèse le plus abondant dans les sols, a une structure compacte de type spinelle (figure I.8) dans laquelle Mn(II) est localisé dans les sites tétraédriques et Mn(III) dans les sites octaédriques. Il est typiquement retrouvé dans des dépôts hydrothermaux et métamorphiques (Post, 1999).

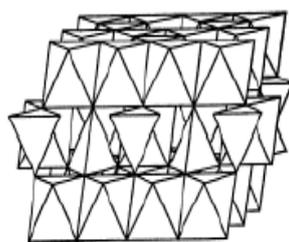


Figure I.8 : Structure cristalline de l'hausmannite [Shaughnessy, Nitsche et al., 2003]

Parmi les trois oxydes de manganèse de type Mn(III) c'est-à-dire  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  - MnOOH, la manganite est la plus stable et la plus abondante. Sa structure cristalline est très similaire à celle de la pyrolusite, mais avec la différence que tous les atomes de manganèse dans la manganite sont trivalents et la moitié des atomes d'oxygène est remplacée par des anions hydroxyle. La groutite est

composée de chaînes doubles d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  partageant des arêtes. La bixbyite est également composée d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  reliés par les sommets et formant une structure complexe. L'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est une phase synthétique pure obtenue par traitement thermique de la manganite et de la pyrolusite. La phase naturelle de la bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) contient un fort pourcentage de fer.

### II.2.3 Structures lamellaires

Les structures lamellaires sont constituées de feuillets d'octaèdres assemblés par les sommets (Post, 1999). La présence dans ces feuillets de cations manganèse hétérovalents ou de lacunes induit un déficit de charge compensé par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. La distance interfoliaire dépend de la taille des cations et du nombre de molécules d'eau insérées entre les feuillets. Ainsi, un nombre plus important de molécules d'eau entre les feuillets se traduit par une distance interfoliaire plus importante (comprise entre 7 Å et 10 Å). Par exemple, la busérite  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  est un oxyde de manganèse lamellaire dont la structure est très similaire à celle de la birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sauf qu'elle contient deux couches de molécules d'eau par rapport à la birnessite qui n'en contient qu'une. Cela se traduit par une distance interfoliaire de 10 Å pour la busérite au lieu de 7 Å pour la birnessite. A l'inverse, une déshydratation ou une protonation induit une baisse de cette distance de 10 Å à 7 Å. La distance interfoliaire de 10 Å est stabilisée par certains cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) et réduite à 7 Å par d'autres cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ). Elle peut également être plus élevée avec l'insertion de cations volumineux tels que le tétraéthylammonium (distance interfoliaire de 12,6 Å) et le tétrabutylammonium (distance interfoliaire de 9,6 Å) (Nakayama, Konishi et al., 2005).

La figure I.9 présente la structure cristalline de deux oxydes de manganèse lamellaires : la chalcophanite (phyllomanganate comportant des atomes de manganèse tétravalents et du zinc) et la birnessite.

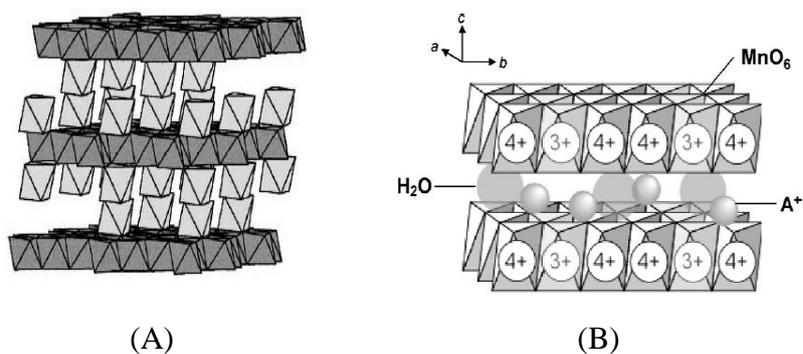


Figure I.9 : Structures cristallines de la chalcophanite  $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$  (A) [Post, 1999] et de la birnessite  $\delta-MnO_2$  (B) [Nakayama, Kanaya et al., 2007]

### II.3 REACTIVITE DES OXYDES DE MANGANESE

Les oxydes de manganèse figurent parmi les composés les plus oxydants dans les sols. Ils participent aux phénomènes de sorption et d'immobilisation d'un grand nombre de composés, ils jouent un rôle catalytique dans les réactions de dégradation et interviennent dans des processus rédox.

Le rôle des oxydes de manganèse dans l'oxydation d'amines aromatiques ( $\alpha$ -naphthylamine, p-methoxyaniline, aniline) a été mis en évidence dans une étude impliquant un sol contenant, en plus des oxydes de manganèse, du carbone organique, du sable et des argiles (Li, Lee et al., 2003). Les résultats montrent une adsorption et une polymérisation de l' $\alpha$ -naphthylamine et de p-methoxyaniline qui s'accompagnent de la production de Mn(II) issu de la réduction des oxyhydroxydes de manganèse présents dans le sol étudié. Cette étude montre également une adsorption et une polymérisation différentes selon l'amine aromatique : 60% d' $\alpha$ -naphthylamine et de p-methoxyaniline sont adsorbés contre 20% d'aniline. Cette dernière est non polymérisée. Ces données sont justifiées par une réactivité différente des amines et des oxydes de manganèse présents dans le sol mais aussi par l'interférence des autres constituants du sol (Li, Lee et al., 2003).

Une autre étude révèle des différences de réactivité de trois oxydes de manganèse : le cryptomélane ( $\alpha-MnO_2$ ), la birnessite ( $\delta-MnO_2$ ) et la pyrolusite ( $\beta-MnO_2$ ), (Shin, Buzgo et al., 2000) vis-à-vis de l'atrazine. Le taux de disparition de ce composé est de l'ordre de 80% avec le

cryptomélane et baisse à 50% avec la birnessite. Avec la pyrolusite, le taux de disparition n'est que de 12% avec un temps de contact deux fois plus long entre l'oxyde et l'herbicide (24 heures). Cette différence de réactivité est reliée à la cristallinité de l'oxyde de manganèse : plus l'oxyde de manganèse est cristallin, moins il réagit. Le mécanisme réactionnel proposé implique un échange électronique, à la surface des oxydes de manganèse, entre l'espèce Mn(IV) et les groupements amino de l'atrazine (formation d'un pont) (Shin, Buzgo et al., 2000). Avec les trois oxydes, il y a une désalkylation (avec ou sans oxygène présent dans le milieu), avec production de CO<sub>2</sub> parallèlement à la disparition de l'atrazine. Dans le cas du cryptomélane il y a production d'ions Mn<sup>2+</sup>, qui pourrait être consécutive à l'établissement d'un pont entre une fonction N de l'atrazine et l'espèce Mn(IV) contenue dans le cryptomélane. La désalkylation de l'atrazine par la birnessite et le cryptomélane aboutit à la formation finale de didealkylatrazine (DDA) (figure I.10) ; la quantité de DDA formée est beaucoup plus importante avec la birnessite. La désalkylation par la pyrolusite aboutit à la formation intermédiaire de deethylatrazine DEA (figure I.10.) mais après des temps longs (24 heures).

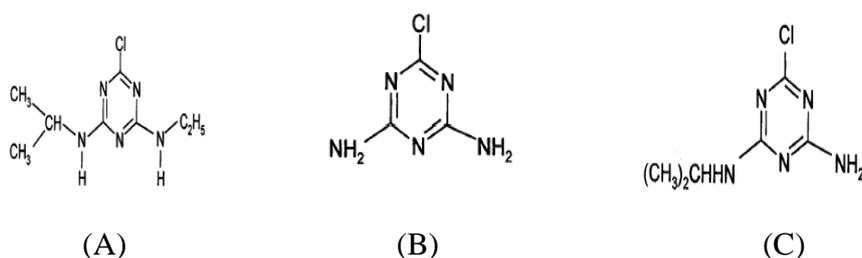


Figure I.10 : Structures chimiques de l'atrazine (A), du DDA (B) et du DEA (C)

Une autre étude évoque également une réaction de surface, lors de l'élimination de l'œstrogène 17- $\beta$ -estradiol (E2) par MnO<sub>2</sub> (Xu, Xu et al., 2008). L'élimination de E2 dépend de la charge surfacique de MnO<sub>2</sub> supposée négative à pH 4 (pH optimal d'élimination). Une augmentation de pH conduit à une augmentation de la charge surfacique de l'oxyde de manganèse qui devient de ce fait plus hydrophile. Les interactions avec E2 seraient ainsi réduites par blocage des sites de réaction de MnO<sub>2</sub> par les molécules d'eau. De plus, l'élimination de E2 serait optimale en milieu acide parce que la réduction de MnO<sub>2</sub> en Mn<sup>2+</sup> nécessite des protons.

L'oxydation du triclosan (agent antibactérien, figure I.11) par  $\text{MnO}_2$  se fait aussi via une réaction de surface (Zhang et Huang, 2003) avec production de  $\text{Mn}^{2+}$  par réduction de  $\text{MnO}_2$  et de p-quinone, p-hydroquinone et 2,4-dichlorophénol en faibles quantités (de l'ordre de 1 à 5% du composé initial).

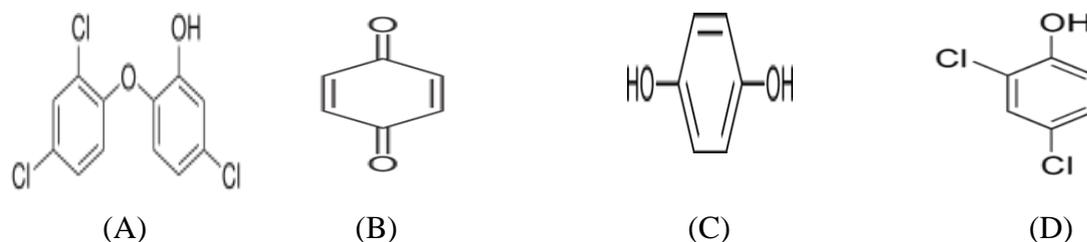


Figure I.11 : Structures du triclosan (A), de la p-quinone (B), de la p-hydroquinone (C) et du 2,4-dichlorophénol (D)

L'oxydation se fait via la formation d'un complexe au niveau duquel a lieu le transfert électronique. Elle s'accompagne d'une dimérisation de l'agent antibactérien.

L'adsorption du triclosan sur  $\text{MnO}_2$  est dépendante du pH. En effet, celle-ci diminue lorsque le pH augmente : 55% de l'agent antibactérien sont adsorbés à pH 5 tandis que 10% seulement sont adsorbés à pH 8. Avec un pKa de 7,9 – 8,1, ce résultat montre que la forme protonée du triclosan est plus réactive que sa forme déprotonée. Avec un point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  de 2,4, la surface de l'oxyde de manganèse est chargée négativement à pH 8 ce qui ne favorise pas l'adsorption du triclosan.

La manganite ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) oxyde moins bien le triclosan que  $\text{MnO}_2$  : après 1 heure de réaction, le taux de triclosan restant s'élève à 15% dans le cas de  $\text{MnO}_2$  contre 90% dans le cas de  $\text{MnOOH}$ . Cet écart est attribué à une cristallinité différente : la manganite a un caractère cristallin alors que le  $\text{MnO}_2$  est plutôt amorphe (Zhang et Huang, 2003).

Nowack a étudié la dégradation de l'acide nitrilotris-méthylène-phosphonique ou NTMP (figure I.12) par le cation  $\text{Mn}^{2+}$  en solution (Nowack et Stone, 2003).

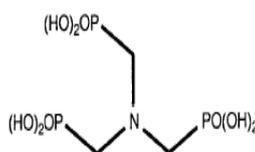


Figure I.12 : Acide nitrilotris-méthylène- phosphonique

Le mécanisme suivant a été proposé : Mn(II) initialement complexé par l'acide NTMP est oxydé en Mn(III) par l'oxygène ; Mn(III) oxyde ensuite l'acide NTMP. En fait, Mn(II) en solution joue simplement le rôle de catalyseur dans la dégradation de NTMP. Nowack a également montré que la dégradation de l'acide NTMP est favorisée à pH acide et devient plus difficile s'il y a des cations tels que  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans le milieu car ils entrent en compétition avec les ions  $\text{Mn}^{2+}$  pour former des complexes stables avec la fonction phosphonate de l'acide NTMP. Par ailleurs, cet auteur a aussi étudié la dégradation de l'acide NTMP par la manganite ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) (Nowack et Stone, 2003). Il montre dans ce cas que la nature des liaisons rompues dans l'acide NTMP dépend de la présence ou non d'oxygène : les deux liaisons C – P et N – P du NTMP sont rompues dans les mêmes proportions, en présence d'oxygène, et en son absence, c'est la rupture de la liaison C – N qui est favorisée.

Les autres constituants des sols peuvent avoir une influence sur la dégradation de polluants par les oxydes de manganèse. Les plus cités sont les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) qui, en s'adsorbant, sont susceptibles de réduire la réaction de dégradation du polluant organique étudié ((Nowack et Stone, 2003 ; Xu, Xu et al., 2008 ; Zhang et Huang, 2003). Les acides tanniques sont aussi susceptibles de réduire la dégradation d'acides phosphoniques via le même phénomène de compétition (Nowack et Stone, 2003). Les sous-produits issus de la dégradation peuvent à leur tour inhiber cette dernière en occupant les sites réactifs en surface de l'oxyde de manganèse (Zhang et Huang, 2003).

Les constituants des substances humiques tels que le catéchol et la syringaldéhyde (figure I.13) sont des composés très réactifs en raison de la présence de groupements donneurs d'électrons (méthoxy et hydroxydes).

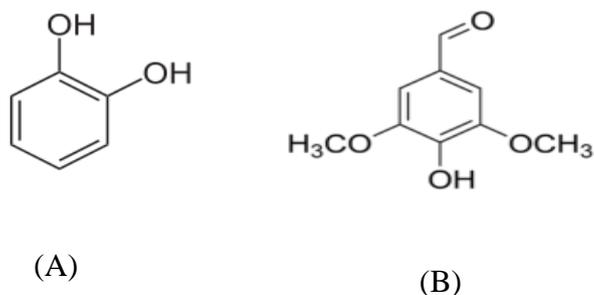


Figure I.13 : Structures du cathécol ( A) et du syringaldéhyde (B)

Une étude de Park a montré que ces deux constituants peuvent avoir des effets antagonistes sur la dégradation de composés organiques par la birnessite dans les sols (Park, Dec et Bollag, 1999). En effet, alors que la syringaldéhyde favorise l'oxydation de chlorophénols, le cathécol a plutôt tendance à limiter cette oxydation. Cela peut être dû au fait que la birnessite réagit à la fois avec les chlorophénols et le cathécol en formant dans chaque cas des sous-produits de réactivité différente (composés radicalaires et o-quinones, anions phénoxyde respectivement), et incapables d'interagir mutuellement de manière à favoriser la dégradation des chlorophénols. Mais, lorsque la birnessite réagit à la fois avec la syringaldéhyde et les chlorophénols, cela aboutit à la formation de sous-produits de même nature (composés radicalaires) capables de s'associer entre eux de manière à favoriser la dégradation des chlorophénols. Par contre, les deux composés favorisent l'oxydation de chloroanilines par la birnessite.

La dégradation des polluants dans les sols met en œuvre des processus réactionnels complexes, elle dépend des paramètres expérimentaux, des constituants des sols et des sous-produits formés qui peuvent à leur tour interagir avec le composé oxydant. Parmi les oxydes de manganèse, les composés de type birnessite sont les plus étudiés car ils possèdent une grande surface d'adsorption, une capacité d'échange cationique élevée et une forte réactivité rédox.

### III. LA BIRNESSITE

La birnessite est très souvent retrouvée dans les sols et dans les déserts (Potter et Rossman, 1979). Compte tenu de son abondance, elle a un impact majeur sur la mobilité ou la spéciation de polluants organiques ou de métaux lourds. La biodisponibilité de ces espèces peut ainsi être diminuée soit par piégeage à l'intérieur de la structure de ce minéral (Manceau et Charlet, 1992), soit par transformation en une forme moins toxique. Il faut enfin rappeler que la birnessite a été proposée comme matériau alternatif dans les accumulateurs au lithium. En effet, grâce à ses propriétés d'échange d'ions, il est possible de réaliser un grand nombre de cycles d'insertion / désinsertion de cations  $\text{Li}^+$  dans ses feuillets (Nakayama, Kanaya et al., 2007). La birnessite est stable thermiquement, peu onéreuse et non toxique ce qui fait d'elle un candidat sérieux pour remplacer le cobalt dont la toxicité et le coût ne sont pas compatibles avec une production de masse d'accumulateurs au lithium (Nakayama, Kanaya et al., 2007).

#### III.1 STRUCTURE ET REACTIVITE

La birnessite a été découverte dans la région de Birness en Ecosse avec pour formule chimique  $\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ . Comme la majorité des oxydes de manganèse, la birnessite présente généralement une structure en grains fins, avec une faible cristallinité ; elle contient beaucoup d'impuretés (Liu et Ma, 2007) lorsqu'elle est trouvée dans l'environnement ce qui rend difficile la détermination de ses caractéristiques (Potter et Rossman, 1979). C'est à partir de birnessite synthétique que la structure cristalline a été déterminée en utilisant des techniques comme la diffraction des rayons X (Liu, Ma et al., 2007 ; Cornell et Giovanoli, 1988 ; Post et Veblen, 1990), la microscopie électronique à transmission (Potter et Rossman, 1979 ; Cornell et Giovanoli, 1988 ; Post et Veblen, 1990).

La birnessite a une composition chimique variable selon le milieu ou les conditions de synthèse. Elle est exprimée par la formule générale suivante (Liu, Ma et al., 2007 ; Yang, Zhu et Cheng, 2006)  $\text{A}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , où A correspond à  $\text{H}^+$  ou à un alcalin/alcalinoterreux ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...). C'est un oxyde de manganèse lamellaire hydraté dont les feuillets sont composés d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  liés par les sommets. Ses feuillets ont une épaisseur de 2 Å et sont équidistants de 7 Å environ. Il existe un écart à la stœchiométrie lié à la coexistence de degrés d'oxydation différents du manganèse dans le composé et /ou de lacunes foliaires qui engendrent un excès de

charges négatives. Cet excès est compensé par des cations hydratés présents dans l'espace interfoliaire.

La présence des feuillets chargés négativement donne à la birnessite la capacité d'absorber des métaux lourds ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) (Feng, Zhai et al., 2007) et de participer à des réactions d'échange cationique. De plus, le manganèse confère à ce composé des propriétés oxydantes permettant d'assurer des oxydations telles que Se (IV) en Se (VI) (Scott et Morgan, 1996), Cr (III) en Cr (VI) (Manceau et Charlet, 1992) et As(III) en As(V) (Moore, Walker et Hayes, 1990).

La birnessite est également capable d'oxyder les ions iodure ( $\text{I}^-$ ) en milieu perchlorate, à pH 4 – 8. Celui-ci s'oxyde en diiode ( $\text{I}_2$ ), qui lui-même s'oxyde en iodate ( $\text{IO}_3^-$ ). Ce dernier présente une forte affinité pour la birnessite avec une constante d'adsorption de  $12,7 \mu\text{M/g}$  à pH 5,7 (Allard, Gunten et al., 2009).

La birnessite participe aussi à la dégradation de polluants organiques. Elle peut par exemple, en présence d'oxygène, dégrader le 2,4-D (herbicide organochloré, figure I.14) avec production de  $\text{CO}_2$  et de Mn(II). Le mécanisme de dégradation est basé sur la création d'une interaction entre le groupe carboxyle de l'herbicide et Mn(IV) en surface de la birnessite, suivie de la réduction de Mn(IV) en Mn(II) et d'un dégagement de  $\text{CO}_2$ . Les éventuels sous-produits intermédiaires ne sont pas détectés dans les conditions expérimentales de l'étude.

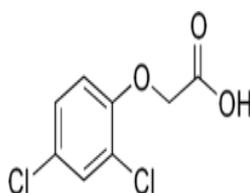


Figure I.14 : Structure du 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D)

La birnessite a en outre été utilisée pour dégrader le glyphosate (Barrett et McBride, 2005). Cette réaction fait intervenir de la birnessite en poudre mise en contact avec l'herbicide, en présence ou non d'oxygène (temps de réaction de 100 heures, à  $22^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ , avec un rapport massique

glyphosate/birnessite  $\approx 1/5$ ). L'auteur constate la production d'ions phosphate en solution mais il n'observe pas d'accumulation de cation  $Mn^{2+}$  au cours de la réaction et évoque une possible adsorption du cation à la surface de l'oxyde manganèse, avec une ré-oxydation par l'oxygène de l'air. D'après le mécanisme réactionnel proposé par l'auteur, cette dégradation aboutirait à la formation de glycine via la formation de sarcosine, d'acide formique et d'ions phosphate.

Le principal sous-produit de dégradation du glyphosate est l'AMPA qui est retrouvé simultanément avec sa molécule mère dans l'environnement. Aussi, Barrett a choisi d'étudier parallèlement à l'oxydation du glyphosate, celle de l'AMPA (mêmes conditions expérimentales). Mais il n'a pas envisagé, dans son étude, l'AMPA comme sous-produit issu de la dégradation de glyphosate. L'auteur constate que la birnessite dégrade également l'AMPA, mais avec une cinétique plus lente. En effet, après 50 heures de réaction à 22 °C, 53% du glyphosate initial est dégradé contre 16 % de l'AMPA initial après 96 heures de réaction à la même température. Cette différence de réactivité est attribuée à une affinité moindre de l'AMPA pour les sites d'adsorption de l'oxyde de manganèse.

Barrett valide en outre que les ions phosphate produits ne s'adsorbent pas à la surface de l'oxyde de manganèse : leur adsorption serait inhibée par celle du glyphosate. Les ions phosphate s'accumulent en solution, leur quantification constitue donc une indication fiable du taux de dégradation du glyphosate et de l'AMPA.

### **III.2 SYNTHÈSES DE LA BIRNESSITE**

La birnessite avec ses applications potentielles (procédés de dépollution, matériau actif d'accumulateurs) a fait l'objet de nombreuses études qui ont nécessité une maîtrise de sa synthèse en laboratoire car le composé naturel de l'environnement n'est pas pur et a une composition chimique variable. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de la birnessite sous forme de poudre ou en couche mince.

### III.2.1 Synthèses de la birnessite en poudre

La birnessite sous forme de poudre est synthétisée principalement par quatre procédés chimiques : l'oxydation de Mn(II) en milieu alcalin, la réduction de  $\text{MnO}_4^-$ , la réaction d'oxydo-réduction entre  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-$ , la conversion directe d'autres oxydes de manganèse.

#### III.2.1.1 Oxydation de Mn(II) en milieu alcalin

Selon le procédé de Stahli, la solution de  $\text{MnCl}_2$  est mise en contact du dioxygène par bullage dans la solution. L'ajout de la soude conduit à la formation de la busérite. La solution est par la suite lavée dans le but d'éliminer l'excès de sel et d'abaisser le pH de 13-14 à 9-10. Le composé final obtenu est identifié comme étant la birnessite.

Luo a proposé une variante du procédé en préparant le précurseur  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  à partir de  $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ac} \equiv \text{COCH}_3$ ) en milieu KOH. L'oxydation de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  se fait par un mélange 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 15% KOH avec un temps de réaction d'une vingtaine de minutes et sous agitation. Selon le volume de mélange ajouté, l'oxydation aboutit à la formation de la feiknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) ou de la birnessite. La feiknechtite est en fait un intermédiaire réactionnel dont l'oxydation conduit à la formation de la birnessite (Luo, Zhang et Suib, 2000).

Feng a proposé de partir du mélange  $\text{MnCl}_2$  et NaOH. L'oxydation est réalisée via un bullage d'oxygène pendant 5 heures à 25 °C dans une solution contenant le précurseur sous forte agitation. Les caractérisations par diffraction des rayons X indiquent le passage par divers intermédiaires (hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) puis feiknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ )) et enfin busérite  $\text{Na}_{0,07}\text{MnO}_{1,76}(\text{H}_2\text{O})_{0,49}$ . La busérite est instable et se déshydrate finalement en birnessite (Feng et al., 2005). La synthèse par le procédé de Stälhi ou par un procédé dérivé aboutit souvent à la formation, en milieu très alcalin, de composés intermédiaires qui donnent en dernière étape la birnessite.

### III.2.1.2 Réduction de $\text{MnO}_4^-$

Plusieurs voies ont été proposées : la voie sol-gel, la synthèse hydrothermale en conditions douces, la décomposition thermique à très hautes températures.

La réduction de  $\text{MnO}_4^-$  est possible par un grand nombre de composés dont les solvants organiques (Luo, Zhang et Suib, 2000 ; Ma, Luo et Suib, 1999), l'acide fumarique ( $\text{HO}_2\text{CCH} = \text{CHCO}_2\text{H}$ ) (Morales, Sanchez et al., 2002), l'éthylène glycol ( $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) (Yang, Zhu et Cheng, 2006).

La synthèse de Luo est réalisée à partir du mélange précurseur  $\text{KMnO}_4$  -  $\text{KOH}$  avec oxydation par le mélange éthanol -  $\text{KOH}$ . Elle conduit à un gel amorphe qui se transforme en birnessite au bout de 12 jours de conservation à  $40^\circ\text{C}$  (Luo, Zhang et Suib, 2000). La cristallinité de la birnessite augmente avec la température et le temps de conservation. Les conditions de synthèse doivent être par contre bien maîtrisées car en présence d'un excès de  $\text{KOH}$  et d'éthanol, à température élevée, il y a formation de manganite ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ).

Ma utilise aussi l'éthanol comme agent réducteur dans  $\text{NaOH}$  (ou  $\text{KOH}$ ) avec comme précurseur  $\text{NaMnO}_4$  (ou  $\text{KMnO}_4$ ) (Ma, Luo et Suib, 1999). Le mélange résultant est stocké pendant plusieurs jours à différentes températures ( $60, 80, 95^\circ\text{C}$ ) et le précipité obtenu est ensuite séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Avec  $\text{NaOH}$  et  $\text{NaMnO}_4$ , les analyses par diffraction X montrent la formation de la Na-birnessite ( $\text{Na}_{4,7}\text{Mn}_{14}\text{O}_{27,7}\cdot 8,7\text{H}_2\text{O}$ ) et de la groutite ( $\alpha\text{-MnOOH}$ ). Avec  $\text{KOH}$  et  $\text{KMnO}_4$ , la synthèse aboutit uniquement à la formation de la K-birnessite ( $\text{K}_{4,6}\text{Mn}_{14}\text{O}_{27,9}\cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$ ) sans groutite. Cette différence a été attribuée au fait que l'ion  $\text{K}^+$  est moins solvaté que l'ion  $\text{Na}^+$  dans les solutions basiques d'éthanol (Ma, Luo et Suib, 1999). De même, une élévation de la température de réaction de  $25$  à  $60^\circ\text{C}$  défavorise la formation de la groutite, certainement en diminuant le degré de solvation du cation  $\text{Na}^+$ . La température de stockage influe sur le temps nécessaire à la formation de la birnessite : celui-ci diminue de 20 jours à 10 jours lorsque la température de stockage augmente de  $60^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ . Pour une température de stockage de  $95^\circ\text{C}$ , la formation de la birnessite nécessite 3 jours.

Un autre protocole expérimental de synthèse de la K-birnessite a été proposé (Yang, Zhu et Cheng, 2006). Il implique la réduction pendant 5 minutes de  $\text{KMnO}_4$  par l'éthylène glycol en présence de  $\text{KOH}$  à différentes concentrations. Le mélange obtenu est ensuite chauffé, par micro-ondes, à  $90^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes puis centrifugé, rincé, et séché à  $60^\circ\text{C}$ . La cristallinité de la K-birnessite augmente avec la quantité de  $\text{KOH}$  ajoutée.

Dans le procédé sol-gel proposé par Morales,  $\text{NaMnO}_4$  est réduit en milieu alcalin par l'acide fumarique avec formation d'un gel amorphe marron ( $\text{MnO}_2$ ) via  $\text{Mn}^{2+}$  (Morales, Sanchez et al., 2002). Le gel est ensuite filtré, séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, mélangé à  $\text{NaOH}$  (4 mol/L) et chauffé à différentes températures ( $50 - 200^\circ\text{C}$ ) pendant 24 à 168 heures. Le précipité obtenu est à son tour filtré, rincé et séché à  $70^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le produit final obtenu est la Na-birnessite ( $\text{Na}_{0,13}\text{Mn}_{1,08}\text{O}_{2,0,6}\text{H}_2\text{O}$ ) dont le caractère cristallin augmente avec la température.

### III.2.1.3 Réaction redox entre $\text{MnO}_4^-$ et $\text{Mn}^{2+}$

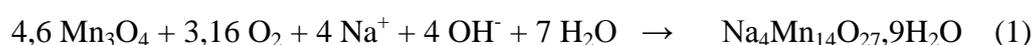
Luo et Zhang utilisent  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  préalablement synthétisé à partir de  $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KOH}$  (Luo, Zhang et Suib, 2000). Ce précurseur mis au contact de  $\text{KMnO}_4$  conduit à la formation d'un gel. La nature de l'oxyde de manganèse obtenu est lié au rapport molaire  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . Si ce rapport est inférieur à 0,25, la feitknechtite et l'hausmannite sont formées ; la birnessite ne commence à se former que pour un rapport voisin de 3. Par contre, lorsqu'il devient égal à 0,8, aucun composé cristallin n'est formé. En plus du rapport molaire ( $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ), la température et la concentration en  $\text{KOH}$  ont une influence sur la nature du composé formé.

Liu propose une synthèse en additionnant  $\text{MnCl}_2$  à une solution contenant  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{KOH}$  (Liu, Ma et al., 2007). Le mélange est ensuite placé dans un autoclave à  $175^\circ\text{C}$  pendant 2 jours, puis refroidi à température ambiante. L'analyse DRX montre la formation de la K-birnessite et de l'hausmannite. Le rapport molaire  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  a une influence sur la taille des particules et sur la nature des composés obtenus. Pour un rapport molaire compris entre 1,5 et 2, il y a formation exclusive de birnessite sous forme de "plaquettes" de taille micrométrique. Par contre, pour un rapport molaire égal à 2, il y a formation de birnessite sous forme de longs filaments de plusieurs dizaines de micromètres avec des traces d'hausmannite. Ce composé se forme en quantité importante si le rapport molaire devient supérieur à 2.

Eren et Gumus ont également proposé une synthèse mettant en jeu  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (Eren, Gumus et Sahiran, 2011). Le précipité résultant est mis sous agitation pendant 1 heure, puis il est centrifugé et rincé. Il est ensuite identifié comme étant la K-birnessite.

#### III.2.1.4 Conversion d'autres oxydes de manganèse

L'hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est souvent un intermédiaire dans la synthèse de la birnessite et elle a été testée comme réactif initial de synthèse. L'hausmannite a été chauffée en présence de  $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  à  $10$  mol/L) à différentes températures (25, 70 et 90 °C) (Cornell et Giovanoli, 1988). En présence de  $\text{NaOH}$ , la Na-birnessite est formée selon la réaction suivante :



Le mécanisme de transformation implique la dissolution de l'hausmannite, l'oxydation des composés dissous et la précipitation en birnessite. La transformation de l'hausmannite en birnessite est favorisée avec une augmentation de la température et du pH du milieu. Pour des concentrations faibles en ion  $\text{OH}^-$ , l'hausmannite se transforme en un mélange de birnessite et de manganite ( $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ ) tandis qu'à pH 7-9, l'hausmannite est transformée uniquement en manganite.

D'une manière générale, les différentes méthodes de synthèse de la birnessite présentées ci-dessus sont contraignantes dans la mesure où elles nécessitent des temps de réaction longs (plusieurs heures à plusieurs jours), des températures élevées, un milieu très alcalin (ce qui peut impliquer une étape de rinçage pour abaisser le pH). De plus, le composé obtenu contient souvent des impuretés correspondant à d'autres oxydes de manganèse (hausmannite, manganite, feitknechtite...) ce qui entraîne des étapes supplémentaires de purification.

On recense également plusieurs procédés de synthèse de la birnessite en couche mince, le principal utilisant l'électrochimie.

### III.2.2 Synthèses de la birnessite en films minces

En plus de la voie électrochimique, on présentera la synthèse de films minces de birnessite par d'autres procédés.

#### III.2.2.1 Synthèses chimiques

Ching a procédé à la synthèse de films minces de birnessite à partir d'un procédé sol-gel suivi d'une calcination (Ching, Hughes et al., 2004).  $MnO_4$  est réduit pendant 20 à 50 minutes par du méthanol préalablement mis en contact avec différents cations métalliques ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  à  $0,28 \cdot 10^{-3}$  mol et  $K^+$  à  $0,14 \cdot 10^{-3}$  mol). Le gel amorphe est ensuite moulé en films sur différents substrats (verre, quartz, nickel) et calciné à 450 °C. La présence de cations métalliques est nécessaire à l'obtention de la birnessite ; en leur absence  $Mn_2O_3$  est formé.

Brulé a proposé une méthode de synthèse en films minces de la birnessite par précipitation sur des plaques d'aluminium (Brulé, Brown et al., 1979). Cette méthode consiste à immerger dans un premier temps des plaques d'aluminium polies dans une solution de  $MnSO_4$  pendant 60 secondes. Les plaques sont ensuite introduites dans une solution de  $KMnO_4$  dans le but d'oxyder les cations  $Mn^{2+}$  (provenant de  $MnSO_4$ ) adsorbés à la surface des plaques. Un rinçage est ensuite effectué pour éliminer l'excès d'un des deux réactifs ( $MnSO_4$  ou  $KMnO_4$ ). Ces opérations sont ensuite répétées cinquante fois dans le but de précipiter une quantité suffisante de birnessite. Les plaques sont ensuite conservées dans une solution d'acétate de sodium ( $pH \approx 8,3$ ) pour éviter toute dissolution avant analyse ou utilisation.

Nesbitt s'est inspiré de ce protocole pour précipiter des films de birnessite sur des supports d'aluminium. Il effectue seulement vingt-cinq opérations et les films de birnessite sont conservés dans l'eau (Nesbitt, Canning et Bancroft, 1998).

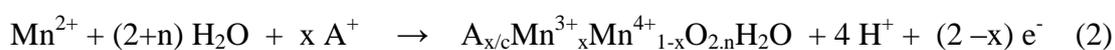
#### III.2.2.2 Synthèses par électrochimie

L'électrochimie est une méthode adaptée pour former des films minces adhérents, bien cristallisés et très homogènes sur de grandes surfaces, avec un contrôle précis de la quantité et/ou de l'épaisseur de la couche, (Peulon, Baraize et Chausse, 2007). Les conditions expérimentales sont en

général très douces car l'électrodépôt peut être fait dans des solutions aqueuses à température ambiante sur de courtes durées. Aucun post-traitement n'est généralement nécessaire et il est possible de coupler des techniques d'analyse *in situ* pour suivre la formation du solide, (Antony, Peulon et al., 2004). De nombreux composés peuvent être synthétisés selon ce procédé : des semi-conducteurs (Ribeaucourt, Chassaing et al., 2011), et des principaux composés du fer (Peulon, Antony et al., 2004 ; Peulon, Legrand et al., 2003 ; Ithurbide, Peulon et al., 2010).

L'électrochimie constitue une méthode de synthèse récente de la birnessite en lien avec l'application des oxydes de manganèse dans les accumulateurs au lithium. L'électrodépôt de la birnessite est réalisée dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes avec un électrolyte support et Mn(II) comme précurseur. L'oxydation est réalisée en présence ou non d'oxygène à un potentiel fixé.

Nakayama a choisi un substrat en acier inoxydable recouvert d'or pour électrodéposer la birnessite à partir d'un mélange constitué de  $\text{MnSO}_4$  ( $2.10^{-3}$  mol/L) -  $\text{LiClO}_4$  ( $50.10^{-3}$  mol/L) -  $\text{NaClO}_4$  ( $50.10^{-3}$  mol/L) en imposant un potentiel de 1 V (par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl) sous argon (Nakayama, Kanaya et al., 2007). Le dépôt est ensuite séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. La réaction proposée est la suivante :



Avec  $n \approx 1$ ,  $x \approx 0,35$ , A étant le cation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

Dans une autre étude, Nakayama s'est attaché à démontrer l'influence du cation de l'électrolyte support sur la distance interfoliaire de la birnessite formée en maintenant constants la nature et la concentration du précurseur ( $\text{MnSO}_4$ ,  $2.10^{-3}$  mol/L), le potentiel imposé (1V), la durée d'imposition de ce potentiel (30 minutes) et la concentration du sel de fond ( $50.10^{-3}$  mol/L) durant la synthèse (Nakayama, Konishi et al., 2004). Avec le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), la birnessite présente la distance interfoliaire standard ( $d = 7,2 \text{ \AA}$ ). La distance interfoliaire augmente de 7,2 à 12,6  $\text{Å}$  avec la taille du cation du sel de fond, dans l'ordre suivant : tétrabutylammonium (TBA) > tétrapropylammonium (TPA) > tétraméthylammonium (TMA). Les synthèses conduisent à l'électrodépôt de films de birnessite composés d'une phase non hydratée sauf avec le TMA où il y a

présence de deux phases, l'une hydratée et l'autre non hydratée. La première phase est prédominante à cause du caractère moins hydrophobe du TMA par rapport aux autres cations.

Dans le cadre de cette thèse, l'électrodépôt de films de birnessite est réalisé en se basant de travaux antérieurs réalisés au laboratoire LAMBE (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008) dans une cellule électrochimique classique. Les films obtenus sont bien cristallisés, homogènes et adhérents. La caractérisation par DRX indique la formation de  $Mn_7O_{13} \cdot 5 H_2O$ , avec un espace interfoliaire de 7,2 Å

### III.2.3 Conclusion

Les synthèses de la birnessite en poudre présentent les inconvénients suivants : temps de réactions longs (plusieurs heures à plusieurs jours), températures élevées, milieu très alcalin, présence d'impuretés, étapes supplémentaires de rinçage et de purification.

Par contre, les synthèses en couche mince par voie électrochimique présentent les avantages suivants :

- une mise en œuvre facile (cellule électrochimique à température ambiante)
- des temps de synthèse courts (de l'ordre d'une quarantaine de minutes)
- des conditions de synthèses douces (pH proche de la neutralité)
- un contrôle de l'épaisseur de la couche de birnessite via la maîtrise de la quantité d'électricité appliquée
- une mise en œuvre des techniques de caractérisation directement sur la couche mince de birnessite.

## IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis tout d'abord de passer en revue les principaux polluants et les problématiques liées à leur présence dans l'environnement. En particulier, nous avons présenté les caractéristiques physico-chimiques du glyphosate, herbicide le plus utilisé dans le monde et le plus fréquemment détecté dans les eaux et nous avons précisé la nature des interactions qu'il peut établir avec les constituants des sols. Le glyphosate est le composé polluant que nous avons choisi d'étudier dans le cadre de cette thèse.

Nous avons ensuite présenté les oxydes de manganèse et plus particulièrement la birnessite, composés jouant un rôle géochimique important dans le devenir de nombreux polluants organiques ou métaux lourds. La birnessite est le composé que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de cette thèse pour la dégradation du glyphosate. Il existe plusieurs voies de synthèse de la birnessite, mais la voie majoritairement utilisée dans la littérature est basée sur une réaction d'oxydo-réduction : oxydation de Mn(II) (sel de manganèse) et/ou la réduction de Mn(VII) (ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ ). Les conditions et les protocoles expérimentaux de synthèse sont très variables, ils peuvent être longs et fastidieux à mettre en œuvre (synthèse de la birnessite en poudre) ou encore se faire en peu d'étapes dans un délai relativement court (synthèse de la birnessite en couche mince particulièrement par électrochimie).

Avant d'étudier les possibilités de dégradation du glyphosate par la birnessite, point qui sera développé dans le chapitre III, le chapitre II est consacré à l'étude de l'électrodépôt de la birnessite, ainsi qu'à sa réduction, via le couplage de méthodes électrochimiques à des caractérisations par diffraction des rayons X.





## **CHAPITRE II : ETUDE DU DEPOT ET DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES**



## II.1 INTRODUCTION

La revue des principales voies de synthèse de la birnessite dans le chapitre I, montre que l'électrochimie est la méthode la plus simple à mettre œuvre pour obtenir ce composé sous forme de films minces. En effet, cette synthèse se fait dans des conditions expérimentales simples avec des temps de réaction courts (de quelques minutes à quelques heures) et elle ne nécessite pas d'étapes supplémentaires de traitement des échantillons.

Ce chapitre est consacré tout d'abord à la description du principe et des conditions d'obtention par électrochimie des films minces de birnessite et à l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur cette synthèse. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation *in situ* par diffraction des rayons X (DRX) du dépôt au cours de sa formation puis à l'étude de son comportement en réduction, en fonction du milieu, via le couplage de méthodes électrochimiques et caractérisations DRX.

## II.2 ETUDES DU DEPOT DE BIRNESSITE

### II.2.1 PRINCIPE DU DEPOT

La synthèse de la birnessite par voie électrochimique repose sur un changement de degré d'oxydation du manganèse; ce changement est provoqué par imposition d'un potentiel à une électrode plongeant dans une solution contenant des ions Mn(II). Cette oxydation conduit à la production d'espèces contenant du manganèse à des degrés d'oxydation supérieurs (III et/ou IV) qui précipitent à l'électrode.

Comme l'illustre le diagramme de Pourbaix (E-pH) de la figure II.1, le manganèse présente une chimie complexe due à de nombreux degrés d'oxydation avec la possibilité de former de multiples composés en fonction du pH. Une faible variation du potentiel et/ou du pH peut entraîner la formation d'un composé plutôt qu'un autre ; aussi les conditions expérimentales doivent être bien maîtrisées pour obtenir de la birnessite pure.

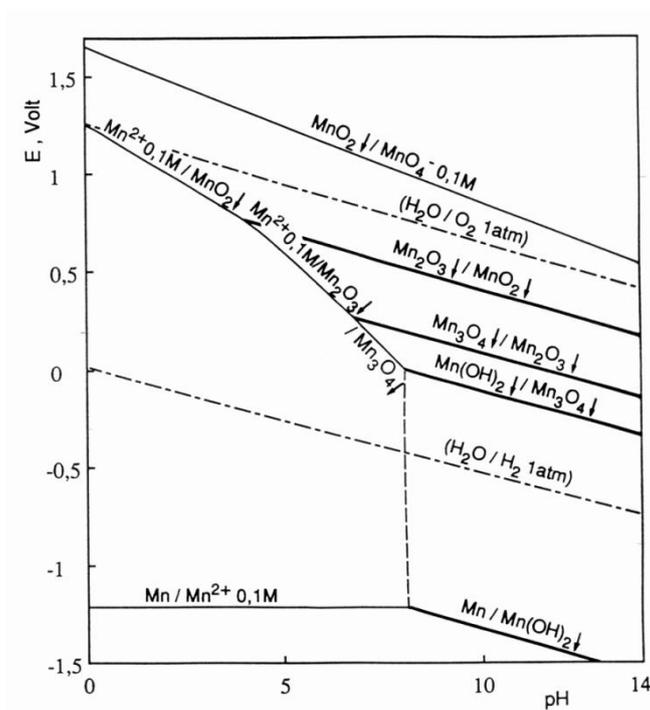


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix (E-pH) du manganèse  
 [Mn] = 0,1 mol/L ; T = 25 °C ; [Pourbaix, 1963]

En milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  le potentiel de formation de la birnessite par oxydation de Mn(II) ( $E = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$ ) a déjà été déterminé (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008). Le solide obtenu est bien cristallisé et a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). Cette étude a souligné l'influence de l'oxygène sur la nature des composés formés : en présence d'oxygène dissous, c'est-à-dire sans dégazage de la solution, il y a formation d'un composé pur de type Mn(III)-Mn(IV) identifié comme la birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (fiche JCPDS n° 23-1239). Par contre, sans oxygène (dégazage de la solution), il y a formation d'un mélange de birnessite et de groutite,  $\alpha\text{-MnOOH}$  (fiche JCPDS n° 24-713).

Cette étude a donc montré la possibilité d'obtenir la birnessite pure sous forme de films minces à partir de l'oxydation d'ions Mn(II) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le principe de cette oxydation en milieu aéré, est donné sur la figure II.2. La réaction de synthèse peut être écrite de la façon suivante :



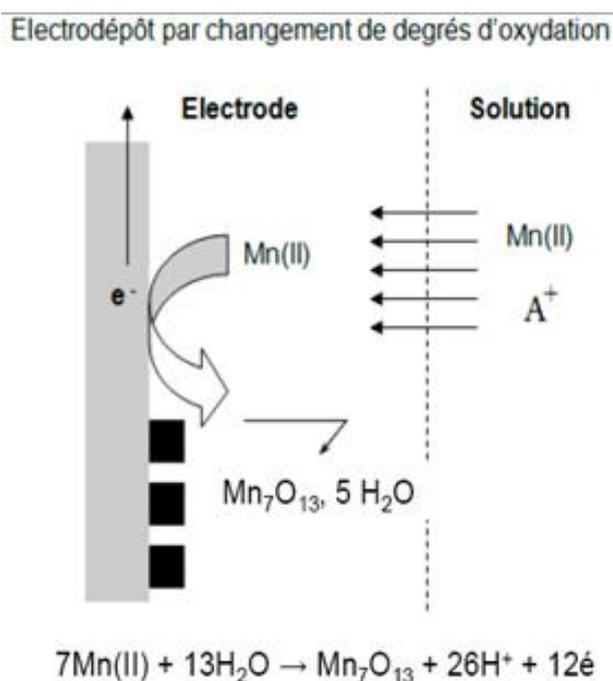


Figure II.2 : Formation de la birnessite en solution aérée  
(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH neutre)

D'autres études ont permis d'optimiser les conditions de synthèse de la birnessite : (Lacroix, 2006 ; Zaied, PhD, 2012 ; Zaied, Peulon et al., 2011). Elles ont ainsi montré que le milieu sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est préférable à d'autres milieux et que la concentration optimale en Mn(II) doit être égale à 1,610<sup>-3</sup> mol/L pour obtenir des films adhérents et uniformément répartis sur le support.

## II.2.2 VALIDATION DES CONDITIONS GENERALES D'OBTENTION DU DEPOT

A partir des données de la littérature, nous avons retenu les conditions expérimentales de synthèse suivantes : [MnSO<sub>4</sub>] = 1,6 10<sup>-3</sup> mol/L, S<sub>oxyde d'étain</sub> = 3 cm<sup>2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,4 mol/L, volume de solution = 80 mL, agitation de la solution fixée à 250 tr/mn, température ambiante et pH libre (5

– 6),  $E = 0,6V/E_{réf.}$ . Les conditions expérimentales et le matériel utilisé (cellule, électrodes, ...) sont détaillés plus précisément dans l'annexe n° 1.

Dans ces conditions, dès l'imposition du potentiel, un fort courant d'oxydation est obtenu et conjointement, on observe visuellement le brunissement du substrat (lame de verre recouverte d'oxyde d'étain). Au cours de la synthèse, on constate une légère décroissance du courant avec le temps mais son intensité reste tout de même très importante (de l'ordre de 7 mA) (figure II.3). Il est vraisemblable que le substrat devient de moins en moins conducteur à cause de la formation du solide ce qui provoque une légère baisse du courant.

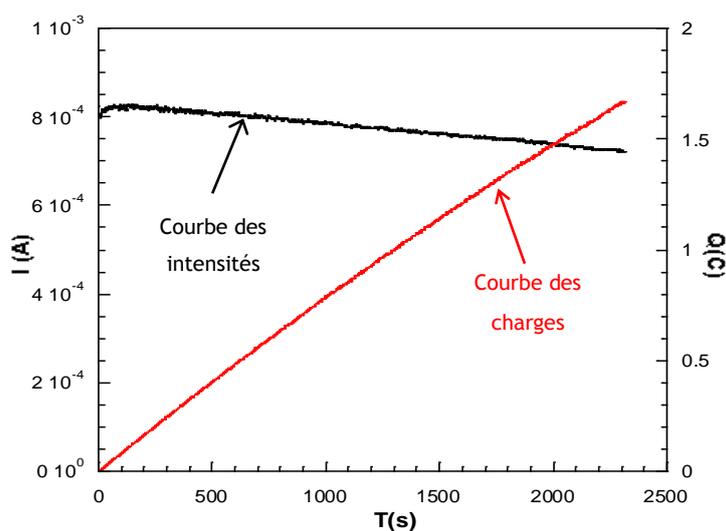


Figure II.3 : Allure des courbes  $I = f(t)$  et  $Q = f(t)$  obtenues au cours de l'électrodépôt de la birnessite ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E = 0,6 \text{ V}/E_{réf.}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; température ambiante ;  $S = 3 \text{ cm}^2$ .

On note une augmentation linéaire de la charge de la charge électrique engagée dans l'oxydation ce qui valide que le matériau électrodéposé possède une conductivité électronique suffisante pour que l'oxydation se poursuive.

Nous avons choisi de synthétiser la birnessite en fixant non pas le temps d'imposition du potentiel mais la charge mise en jeu (1,80 C) car cette méthode permet d'obtenir des échantillons beaucoup plus reproductibles.

A la fin de la synthèse ( $Q = 1,80 \text{ C}$ ), un solide noir, homogène et très adhérent est présent sur l'électrode de travail. Ce solide est rincé à l'eau milli-Q à sa sortie de la cellule électrochimique dans le but d'éviter un dépôt de sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à sa surface, puis il est séché à l'air à température ambiante. Une fois séché, le solide peut être conservé pendant plusieurs jours car il est stable. La caractérisation par DRX du solide obtenu dans ces conditions confirme qu'il s'agit bien de la birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  selon la fiche JCPDS n° 23-1239 (figure II.4).

Les conditions expérimentales choisies pour réaliser la caractérisation par DRX sont détaillées dans l'annexe n° 2.

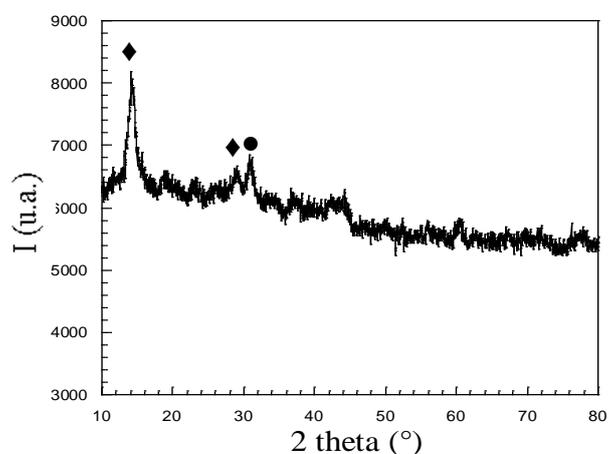


Figure II.4 : Caractérisation DRX du dépôt obtenu sur  $\text{SnO}_2$  à  $E = 0,6\text{V}/E_{\text{réf.}}$ ,  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,80 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ; ●  $\text{SnO}_2$  ♦ Birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ;  $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$ .

Les échantillons de birnessite ont en outre été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure II.5) : le dépôt est constitué de cristaux fins, répartis de manière homogène en forme de nid d'abeille. L'épaisseur et la longueur des cristaux ont été estimées respectivement à  $0,2 - 0,3 \mu\text{m}$  et  $2 - 4 \mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (Post et Veblen, 1990).

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ainsi que les conditions expérimentales sont détaillés dans l'annexe n° 3.

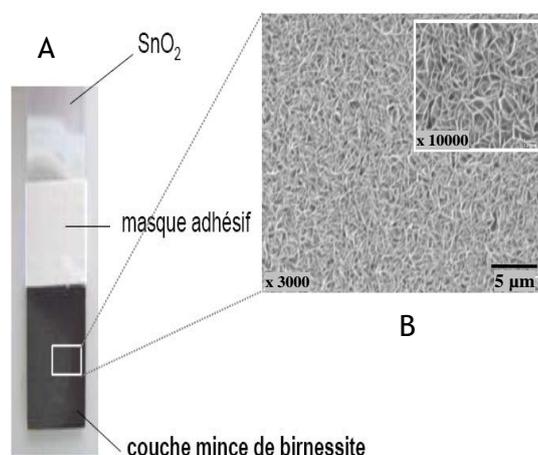


Figure II.5 : (A) Photo et (B) Caractérisation MEB d'un dépôt obtenu sur  $\text{SnO}_2$  à  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution :  $250 \text{ tr/mn}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante.

La masse de birnessite électrodéposée a été déterminée en pesant le substrat (lame de verre recouverte d'oxyde d'étain) avant et après le dépôt, au moyen d'une balance précise au dixième de mg près. Dans nos conditions expérimentales, la masse moyenne d'une couche de birnessite a été évaluée à  $(1,4 \pm 0,1) \text{ mg}$ .

La masse théorique de birnessite formée peut être calculée à partir de la loi de Faraday selon l'équation (2), en supposant un rendement faradique de 100 % :

$$m = (M \times Q) / (n \times F) \quad (2)$$

m : masse théorique de birnessite formée (g)

M : masse molaire de la birnessite ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Q : charge imposée (coulombs C)

n : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

F : constante de Faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

La masse théorique attendue pour une charge de 1,80 C, est 1,06 mg, (avec  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ;  $M = 683 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). On constate donc que la masse obtenue est supérieure à celle théorique attendue. Cet écart peut s'expliquer par la formation d'un solide plus hydraté, ou encore par un possible piégeage de l'électrolyte dans le solide. Des écarts similaires ont déjà été observés pour la birnessite (Zaied, Peulon et al., 2011) ou pour  $\text{MnO}_2$  (Spicak, Sedlarikova et al., 2010).

Beaucoup de travaux de la littérature ont été consacrés à la détermination des caractéristiques de la birnessite synthétisée sous forme de poudre. Ces caractéristiques varient fortement en fonction des conditions de synthèse. Par exemple, sa cristallinité dépend de la quantité de base ajoutée lors de sa synthèse (Yang, Zhu et Cheng, 2006), de la température de synthèse (Cornell et Giovanoli, 1988). La nature et la taille des particules de la birnessite peuvent également varier avec le rapport molaire  $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-$  (Liu, Ma et al., 2007), ou encore l'empilement de la birnessite dépend de la nature du cation compensateur hydraté localisé dans l'espace interfoliaire (Gaillot, PhD, 2002).

A l'inverse, peu de travaux similaires dans la littérature sont rapportés sur la birnessite synthétisée sous forme de films minces. Nakayama a étudié la variation de l'espace interfoliaire de la birnessite en fonction de la nature des cations présents en solution. Il a beaucoup travaillé avec des cations organiques mais très peu avec des cations minéraux tels que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  (Nakayama, Konishi et al., 2004). En outre, aucune étude ne rapporte l'influence de l'agitation sur l'électrodépôt de birnessite.

### II.2.3 INFLUENCE DE L'AGITATION DE LA SOLUTION SUR LA FORMATION DU DEPOT

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les synthèses ont été réalisées dans des conditions identiques avec des vitesses d'agitation de la solution de Mn(II) suivantes : 0 – 100 – 250 – 500 – 750 – 1000 et 1250 tr/mn (figure II.6). On constate que plus l'agitation de la solution est forte, plus rapide est la synthèse de la birnessite pour une quantité d'électricité fixée ( $Q = 1,80C$ ). On passe en effet d'un temps de 15 minutes environ pour une agitation fixée à 1250 tr/mn à un temps de 4 heures lorsque la solution n'est pas agitée. Cet écart est lié à un apport différent des ions Mn(II) à l'électrode auquel contribue l'agitation de la solution.

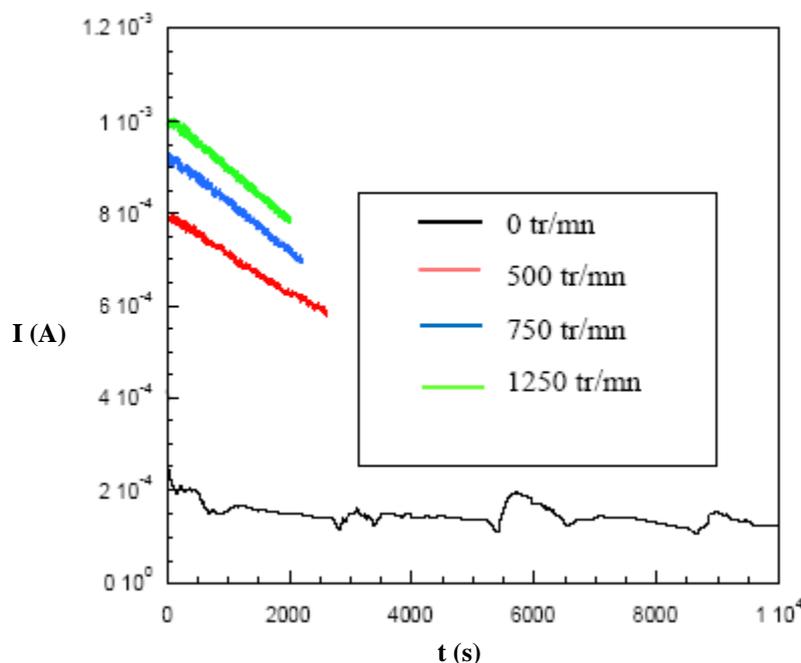


Figure II.6 : Influence de l'agitation de la solution sur la synthèse de birnessite ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6V/E_{\text{réf.}}$ ,  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 C$  ;  $pH_i = 5,3$  ; température ambiante ;  $S = 3 \text{ cm}^2$ .

Comme le montrent les caractérisations DRX des dépôts ((figure II.7), l'agitation influe directement sur la cristallinité de la birnessite. L'intensité des pics en DRX augmente lorsque l'agitation de la solution diminue, ce qui témoigne d'une meilleure cristallinité de la birnessite. Pour de fortes agitations de la solution ( $> 500 \text{ tr/mn}$ ), le pic principal de la birnessite ( $14^\circ$ ) présente une très faible intensité.

Les images MEB de la figure II.7 montrent que la texturation des films varie avec l'agitation de la solution. Pour une agitation nulle ou très faible (100 tr/mn), les cristaux sont très petits (inférieurs au micromètre) et le film n'est pas homogène mais plutôt constitué de structures regroupées en rose des sables. A l'inverse, plus la vitesse d'agitation est importante et plus le film devient homogène avec un allongement des cristaux (de l'ordre de 2-4  $\mu\text{m}$ ).

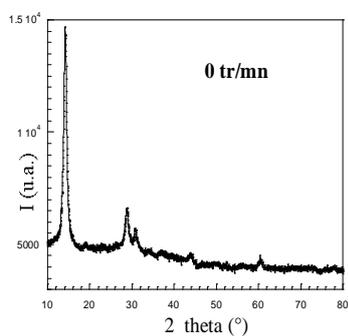
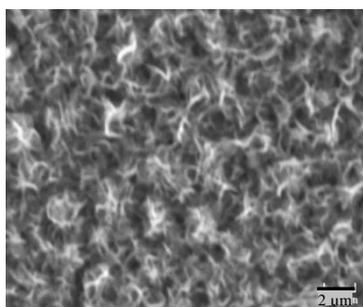
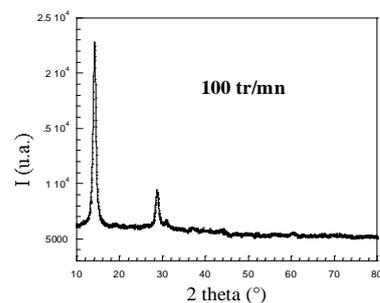
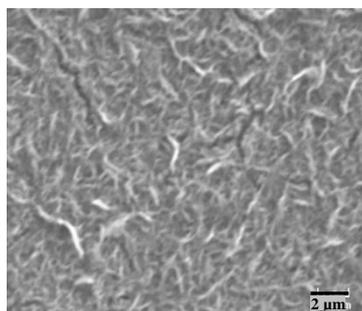
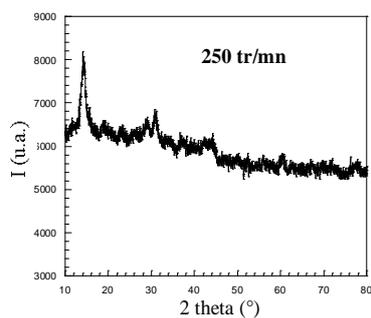
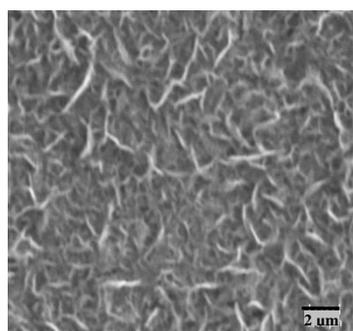
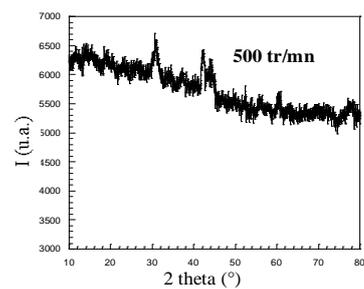
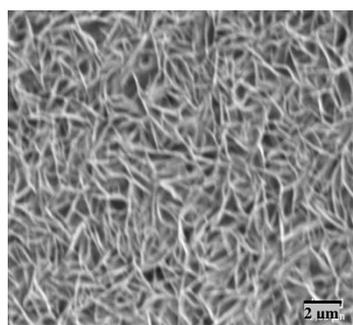


Figure II.7 : Caractérisations par MEB et DRX des films de birnessite électrodéposés à différentes vitesses d'agitation de la solution ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V/Eréf.}$ ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $Q = 1,8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; température ambiante ; ( $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$ ).

A partir des diffractogrammes et de la relation de Scherrer (équation (3)), il est possible d'estimer la taille des cristallites. D'après cette formule, on note que plus les cristallites sont petites et plus les raies sont larges.

$$L = 0,9 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3)$$

$\lambda$  : longueur d'onde de mesure  
 $\beta$  : largeur de pic à mi-hauteur (en radian)  
 $\theta^*$  : valeur en radian où se situe le pic

\*Pour la birnessite,  $\theta = 14,2^\circ/2 \approx 0,124 \text{ rad}$

Le tableau II.1 donne la taille des cristallites en fonction de l'agitation de la solution de synthèse. On note qu'une agitation plus forte de la solution entraîne une diminution de la taille des cristallites. En effet, lorsqu'on passe de 0 tr/mn à 1000 tr/mn, la taille des cristallites est diminuée de plus d'un facteur 2 (12 nm à 5 nm).

Agitation (tr/mn)	Taille des cristallites (nm)
0	12
100	13
250	8
500	9
750	7
900	5
1000	5

Tableau II.1 : Taille des cristallites calculée à partir des pics des diffractogrammes de la figure II.7

## II.2.4 INFLUENCE DU CATION DE L'ELECTROLYTE SUR LA FORMATION DU DEPOT

Pour étudier l'influence du cation électrolytique, deux électrolytes de synthèse ont été utilisés :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à 0,4 mol/L.

La synthèse de la birnessite en présence du cation  $\text{Na}^+$  a été présentée dans le paragraphe II.2.1. La synthèse en présence du cation  $\text{K}^+$  a été réalisée en suivant le même mode opératoire dans une solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . A température ambiante, il n'a pas été possible d'obtenir des dépôts bien adhérents sur  $\text{SnO}_2$ . La synthèse aboutissait plutôt à la formation de particules dispersées en solution ou bien le séchage conduisait à un décolllement du dépôt du support. Pour pallier à ces problèmes, la synthèse a été effectuée dans une solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  dont la température a été portée à 50 °C. En augmentant la température de synthèse, on a obtenu la formation d'un dépôt bien adhérent. La caractérisation DRX du dépôt confirme la formation de birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (figure II.8).

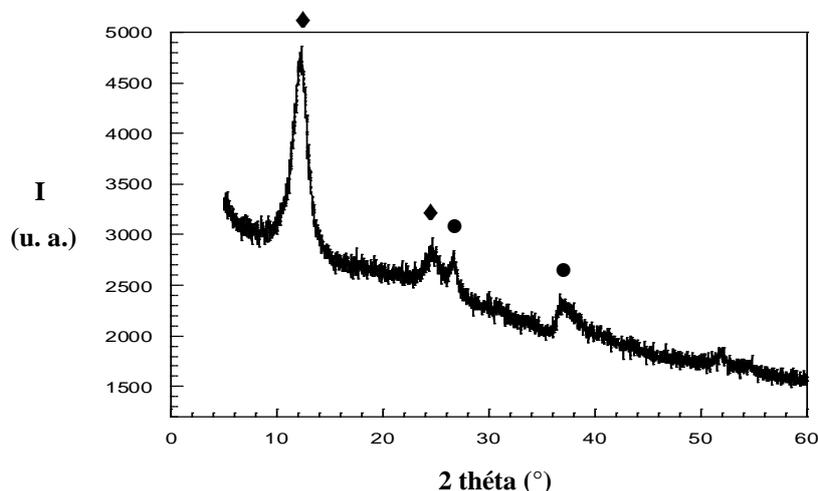


Figure II.8 : Caractérisation DRX du dépôt synthétisé dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $Q = 1.8 \text{ C}$  ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ;  $S = 3 \text{ cm}^2$  ; ♦ birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; ● support  $\text{SnO}_2$  ;  $\lambda_{\text{Co}} = 1,78897 \text{ \AA}$ .

Le cliché MEB montre que le dépôt d'oxyde de manganèse est constitué de cristaux très petits regroupés en îlots (figure II.9).

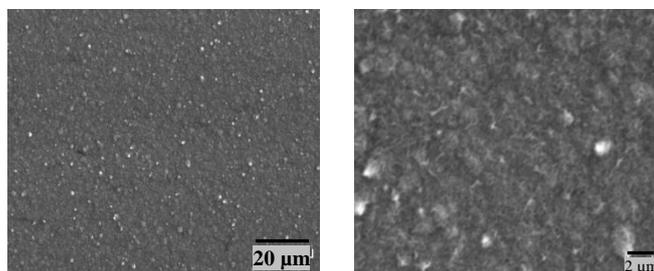


Figure II.9 : Caractérisation MEB du dépôt synthétisé dans  $K_2SO_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $pH_i = 5$  ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $Q = 1.80$  C ; agitation de la solution : 250 tr/mn ;  $E_{imposé} = 0,6$  V/ $E_{réf.}$ .

Nous montrons donc que la synthèse de dépôts adhérents de birnessite dans  $K_2SO_4$  à 0,4 mol/L nécessite de porter la température de la solution à 50 °C. Le dépôt de birnessite dans  $Na_2SO_4$  à 0,4 mol/L se fait à température ambiante; nous avons cherché à vérifier si cette synthèse était aussi possible à 50°C. Le dépôt obtenu est bien adhérent et est beaucoup plus compact que celui obtenu à température ambiante (figure II.10).

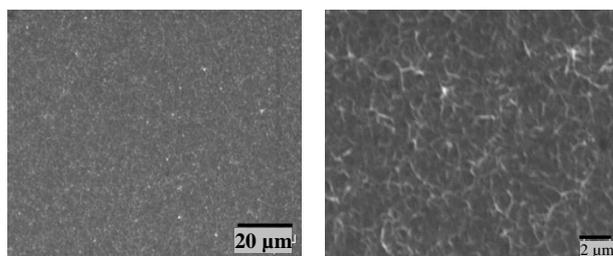


Figure II.10 : Caractérisation MEB du dépôt synthétisé dans  $Na_2SO_4$  à 0,4 mol/L et 50°C ;  $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ;  $Q = 1.8$  C ; agitation de 250 tr/mn ;  $E_{imposé} = 0,6$  V/ $E_{réf.}$  ;  $pH_i = 5,3$ .

## II.3 SUIVIS *IN SITU* PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE

La birnessite est un composé qui suscite beaucoup d'intérêt pour ses capacités d'adsorption des métaux lourds (Feng, Zhai et al., 2007), ses propriétés d'échange cationique et plus récemment son application potentielle dans les batteries rechargeables. C'est la raison pour laquelle on trouve dans la littérature de nombreux articles portant sur la détermination de sa structure basée sur différentes méthodes de caractérisation.

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'électrodépôt de la birnessite, la DRX *in situ* utilisant le rayonnement synchrotron a été mise en œuvre pour suivre en temps réel les phénomènes mis en jeu et identifier les composés intermédiaires. Les intermédiaires réactionnels formés au cours de la synthèse en poudre de la birnessite ont été identifiés comme étant la feitknechtite  $\beta$ -MnOOH (Luo, Zhang et Suib, 2000 ; Feng et al., 2005), la manganite  $\gamma$ -MnOOH (Luo, Zhang et Suib, 2000), l'hausmannite  $Mn_3O_4$  (Feng et al., 2005 ; Liu, Ma et al., 2007), la présence de ces composés variant en fonction des méthodes et des conditions expérimentales. Aucune étude dans la littérature n'a rapporté de travaux similaires pour l'électrodépôt de la birnessite en films minces. Il a donc été nécessaire de développer une cellule électrochimique spécialement conçue pour cette étude. La caractérisation a été réalisée à l'ESRF de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility).

### II.3.1 POURQUOI L'ESRF DE GRENOBLE ?

Il n'est pas possible de caractériser par un appareillage classique de DRX des dépôts recouverts d'une couche de solution aqueuse car celle-ci absorbe le rayonnement X. C'est pour cette raison qu'il a été nécessaire de développer une cellule électrochimique spéciale qui présentait une épaisseur de solution aqueuse très fine (1mm) et d'utiliser le rayonnement produit par un synchrotron.

L'ESRF est le fruit d'une collaboration entre 18 pays. L'ESRF reçoit chaque année des projets d'expérience de multiples laboratoires essentiellement européens, mais en moyenne, seul un projet sur deux est finalement retenu. L'équipe de recherche prépare alors son expérience à distance

en collaboration étroite avec un ingénieur de l'ESRF qui s'occupe de préparer la ligne de lumière. Pour nos expériences, nous avons travaillé sur la ligne 32 (BM32).

Le principe de fonctionnement du synchrotron est le suivant (figure II.11) :

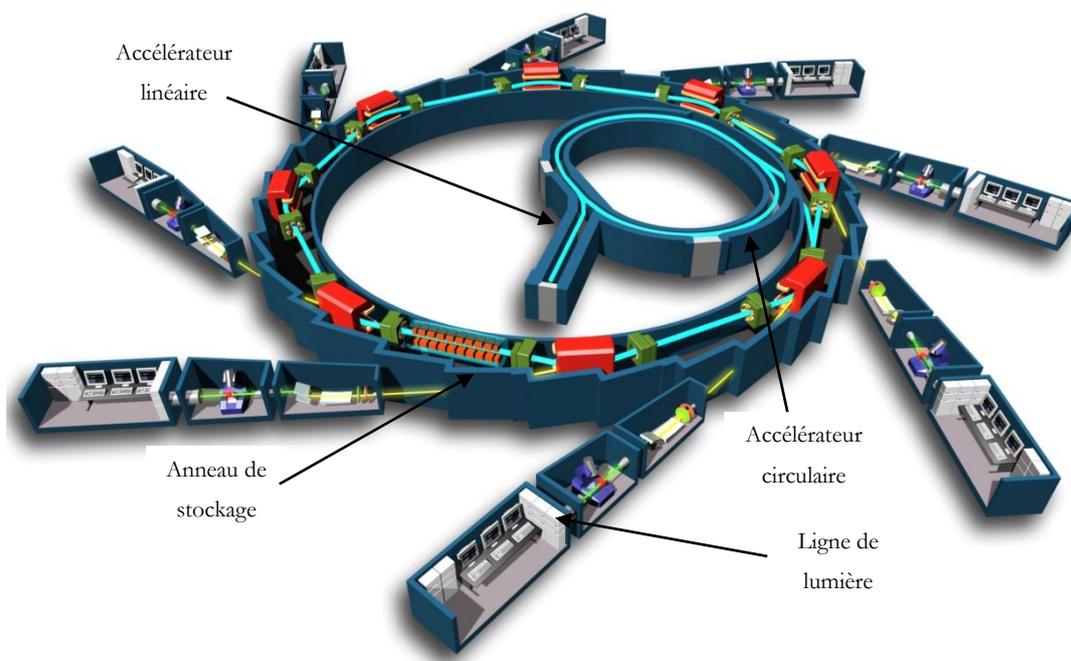


Figure II.11 : Principe de fonctionnement du synchrotron

Des électrons émis par un canon à électron sont accélérés dans un accélérateur linéaire puis ils rejoignent un accélérateur circulaire qui les accélère. Lorsqu'ils atteignent une énergie de 6 GeV, ils sont injectés dans l'anneau de stockage (844 m de circonférence) dans lequel ils tourneront dans le vide pendant des heures. Au sein de l'anneau de stockage, des aimants de courbure dévient les électrons qui émettent alors la lumière synchrotron dans une direction tangente au rayon de courbure. On obtient ainsi une ligne de lumière. Au niveau de l'anneau de stockage, les onduleurs et les aimants de focalisation servent respectivement à avoir des faisceaux de lumière les plus intenses et les plus fins possibles ce qui permet d'obtenir une lumière synchrotron très intense.

A l'ESRF, la lumière synchrotron couvre un spectre d'énergies très large, allant des micro-ondes jusqu'aux rayons gamma mais avec une spécialisation dans la production de rayons X très durs, dont l'énergie va de 10 à 100 keV. Pour les expériences de cette étude, nous avons travaillé avec une énergie de 20 keV ( $\lambda = 0.6192 \text{ \AA}$ ).

### II.3.2 PRESENTATION DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE

La cellule électrochimique a été mise au point au laboratoire (figure II.12). Elle résulte d'un travail de collaboration entre spécialistes de méthodes électrochimiques et spécialistes de méthodes de caractérisations X afin que les contraintes spécifiques de ces deux méthodes soient respectées.

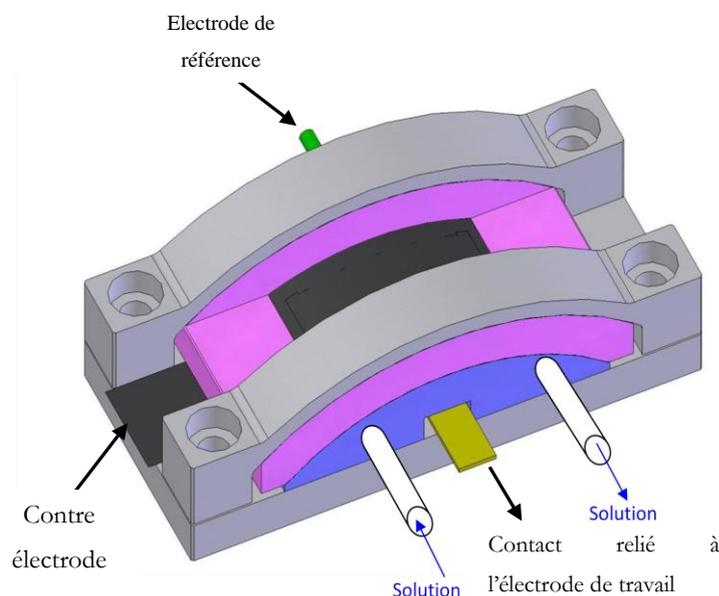


Figure II.12 : Cellule électrochimique

L'utilisation de cellules électrochimiques spécifiques pour les caractérisations DRX *in situ* utilisant le rayonnement synchrotron a déjà été rapportée dans la littérature (Ocko, Wang et al., 1990). Mais le principal problème de ces cellules est la localisation respective des électrodes auxiliaire et de travail : la contre-électrode est située sur le côté par rapport à l'électrode de travail ce qui ne permet pas de contrôler correctement la densité de courant appliquée. Pour obtenir des films homogènes lors d'un électrodépôt, il est impératif que les deux électrodes soient placées en position parallèle et aient des surfaces similaires.

La cellule développée comporte trois électrodes. L'électrode auxiliaire est un film de kapton (polyimide) dopé au carbone (*Goodfellow*,  $370 \Omega/cm^2$ ), transparent aux rayons X ce qui permet de l'utiliser comme fenêtre. L'électrode de travail est une lame de verre recouverte de dioxyde d'étain  $SnO_2$  (*SOLEMS*,  $120 \Omega/cm^2$ ) et découpée de manière à avoir une surface de  $3 \text{ cm}^2$ . L'électrode de référence Ag/AgCl ( $E_{ref} = 0,29 \text{ V/ENH}$  ; 3 mm ;  $[NaCl] = 0,1 \text{ mol/L}$ ) est fabriquée au laboratoire. Toutes les valeurs de potentiel dans cette section sont données par rapport à cette électrode de référence. Il est possible de changer l'électrode de travail sans avoir à démonter toute la cellule ce qui permet de conserver l'alignement du faisceau qui est une étape cruciale de la méthode et qui peut exiger beaucoup de temps.

Le volume de la solution dans la cellule a été évalué à 2 mL environ pour une épaisseur au-dessus de l'électrode de travail proche de 1 mm. La solution est introduite dans la cellule au moyen d'une micro-pompe piézoélectrique (*Bartels Microtechk*) ; cette dernière permet de faire circuler en continu la solution pendant les mesures électrochimiques. Les conditions d'obtention d'un débit de pompe régulier ont été optimisées et les meilleurs paramètres expérimentaux sont les suivants : signal de forme sinusoïdale, 20 Hz, 250 V. Le débit moyen a été estimé à 1,5 mL/mn environ.

### II.3.3 ETUDES PRELIMINAIRES

La cellule électrochimique a tout d'abord été testée afin de valider qu'elle conduit à des données électrochimiques correctes. La réponse en voltampérométrie cyclique obtenue à partir d'une solution de Mn(II) dans une cellule électrochimique classique est bien connue car une étude électrochimique exhaustive a déjà été menée dans le but de déterminer les meilleures conditions de synthèse électrochimique de la birnessite (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008).

Nous avons donc tracé les voltampérogrammes cycliques dans une solution de Mn(II) en utilisant cette nouvelle cellule et une cellule électrochimique classique. Les voltampérogrammes obtenus (figure II.13) sont similaires : ils présentent les mêmes pics en oxydation et en réduction et à des potentiels identiques compte-tenu du fait que les électrodes de référence utilisées sont différentes (électrode de référence au sulfate mercurique pour la cellule électrochimique classique et électrode de référence Ag/AgCl pour la cellule électrochimique spéciale). Ces résultats montrent

donc que la cellule électrochimique fonctionne correctement. De plus, la qualité des signaux électrochimiques est identique que la micropompe fonctionne ou non ce qui indique qu'elle n'induit pas de parasites électriques.

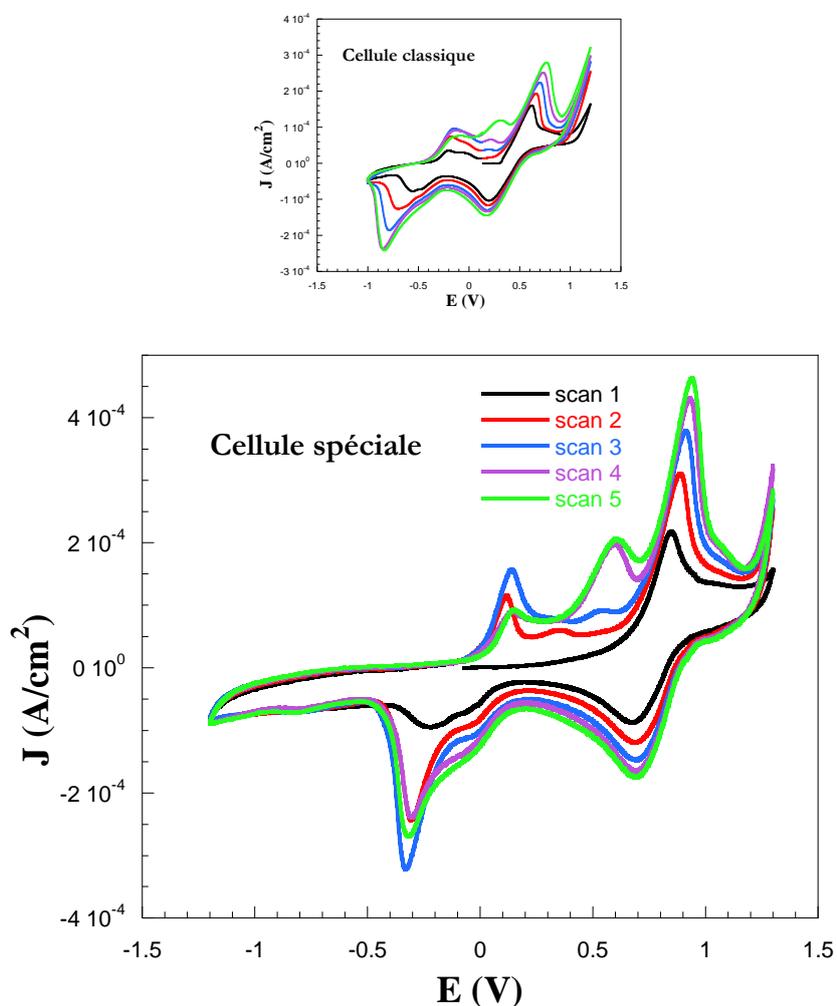


Figure II.13 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de travail  $\text{SnO}_2$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  dans la cellule électrochimique spéciale (électrode de référence  $\text{Ag/AgCl}$ ). Figure insérée : Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de travail  $\text{SnO}_2$  ( $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$ ) dans une cellule électrochimique classique (électrode de référence  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ).

Nous avons vérifié ensuite que la cellule électrochimique conduisait à des caractérisations DRX exploitables car un des problèmes majeurs rencontrés dans des analyses *in situ* est

l'interférence de l'eau sur la qualité de signal. Pour cela, une caractérisation DRX du support ( $\text{SnO}_2$  sur lame de verre) a été réalisée à l'air (support contenu dans la cellule mais sans solution) et en milieu aqueux (solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (figures II.14a&b) afin d'évaluer la perte sur les signaux de composés cristallisés.

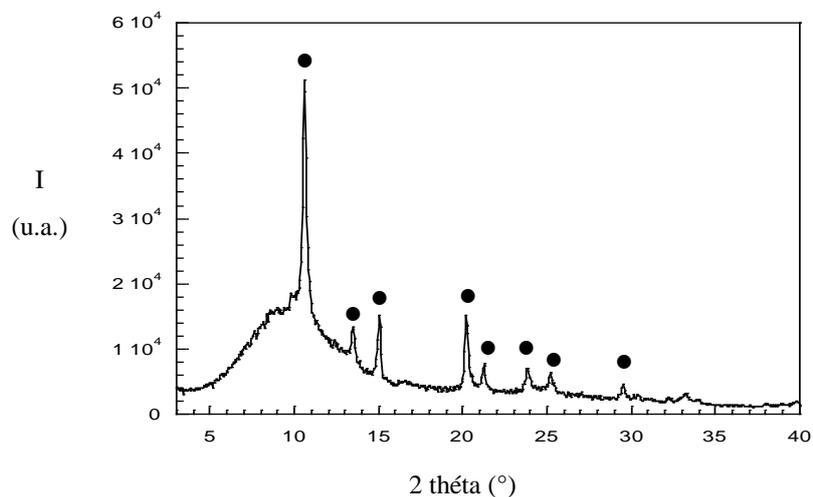


Figure II.14a : Caractérisation DRX du support  $\text{SnO}_2$  à l'air

● Support  $\text{SnO}_2$ .

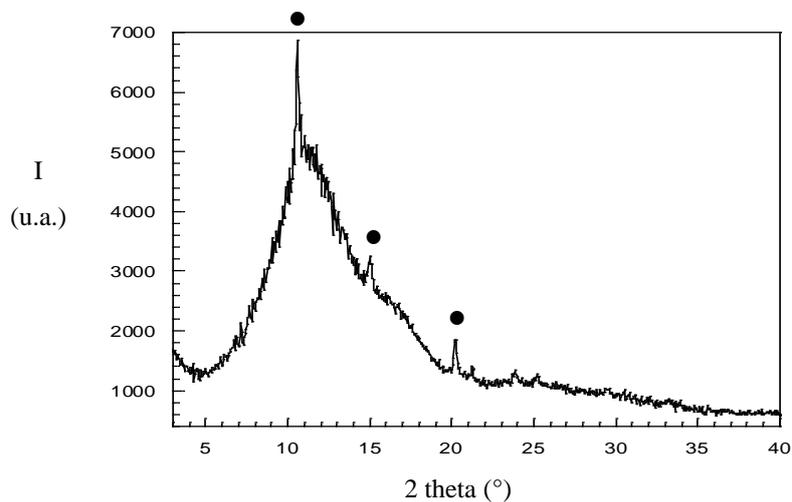


Figure II.14b : Caractérisation DRX du support  $\text{SnO}_2$  en solution

● Support  $\text{SnO}_2$ .

On note une dégradation des pics caractéristiques du dioxyde d'étain mais les principaux pics sont toujours détectés (fiche JCPDS 41-1445). Cela signifie que les composés cristallisés peuvent être tout de même analysés avec notre cellule électrochimique.

### **II.3.4 IDENTIFICATION DES PRECURSEURS DURANT L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE EN PRESENCE DE Na<sup>+</sup>**

Des dépôts de birnessite ont été réalisés dans la cellule électrochimique avec les conditions expérimentales décrites précédemment. L'électrode de référence avec cette cellule électrochimique étant Ag/AgCl (et non Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme dans le cas de la cellule électrochimique classique), le potentiel d'oxydation de Mn(II) a été fixé à  $E = 0,9$  V. Comme pour la cellule classique, on note une augmentation linéaire de la charge électrique au cours de la synthèse ce qui indique que le solide formé possède une bonne conductivité (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008).

Sur la figure II.15, sont présentés les diffractogrammes obtenus lors des caractérisations *in situ* du dépôt au cours de sa formation. Après 1700 secondes environ ( $Q = 0,34$  C), on note l'apparition d'un pic situé à  $2\theta = 3,51^\circ$  ( $d_{\text{cal}} = 10,285$  Å) qui correspond au principal pic caractéristique de la busérite, Na<sub>4</sub>Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub>.21H<sub>2</sub>O (fiche JCPDS 32-1128).

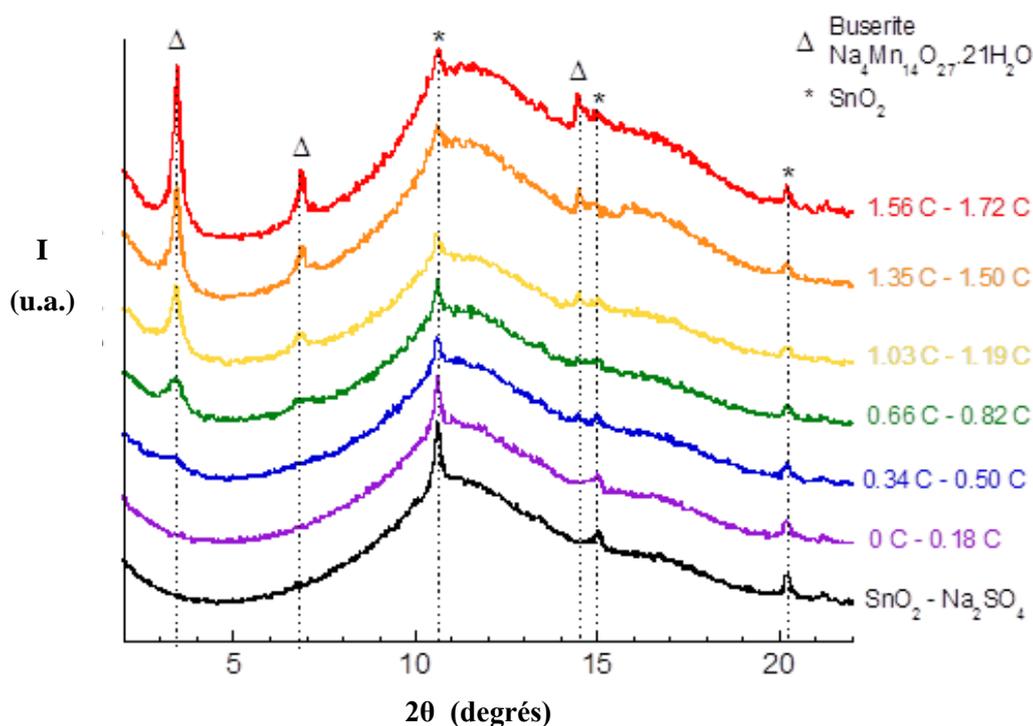


Figure II.15 : Caractérisation DRX *in situ* en incidence rasante pendant l'électrodépôt en présence de  $\text{Na}^+$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ; pas :  $0,05^\circ$  ;  $2\text{s/pas}$  ;  $\lambda_{\text{ESRF}} = 0,6192 \text{ \AA}$ .

La busérite est un oxyde de manganèse lamellaire de structure très similaire à celle de la birnessite mais avec deux couches de molécules d'eau insérées dans l'espace interfoliaire au lieu d'une (figure II.16). Cela lui confère une distance inter-couche de  $10 \text{ \AA}$ , contre  $7 \text{ \AA}$  pour la birnessite. La busérite, comme la birnessite, peut contenir un nombre variable de cations  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  et de sites vacants dans ses feuillets d'où une variation possible de sa formule (Lanson, Drits et al., 2000).

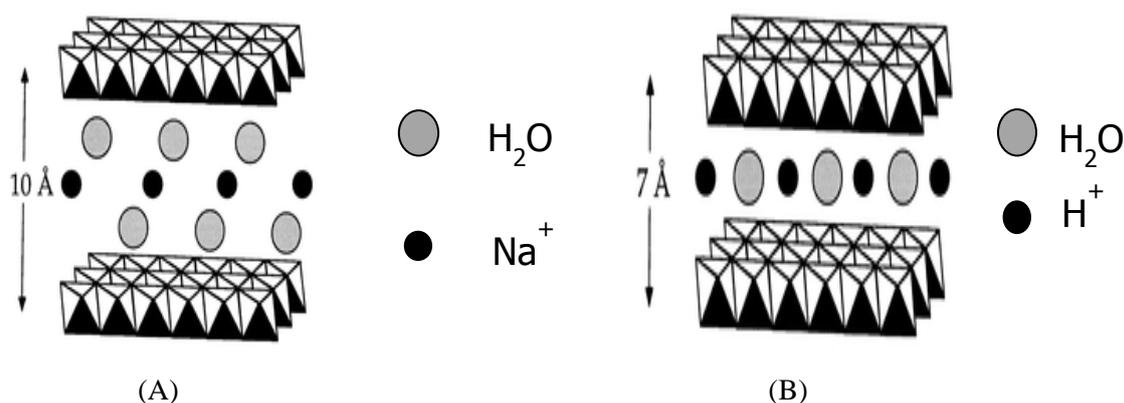


Figure II.16 : Structure de la busérite (A) et de la birnessite (B).

Après 5200 secondes ( $Q = 1,0 \text{ C}$ ), d'autres pics attribuables à la busérite apparaissent à  $2\theta = 6,85^\circ$  et  $14,47^\circ$ . L'intensité des pics caractéristiques de la busérite augmente au cours de la synthèse tandis que ceux caractéristiques du support ( $\text{SnO}_2$ ) diminuent en raison de la présence du dépôt solide. En effet, à la fin de la synthèse, l'échantillon apparaît sous forme d'un film noir, homogène, adhérent au support.

Il est possible de calculer la taille des cristallites à partir du pic principal situé à  $3,45^\circ$ . Le tableau II.2 regroupe les valeurs calculées en fonction de la charge mise en jeu.

Charge électrique (C)	Tailles des cristallites (nm)
0,66 – 0,82	7
1,03 – 1,19	11
1,35 – 1,50	13
1,56 – 1,72	13

Tableau II.2 : Taille des cristallites en fonction de la charge électrique engagée dans l'électrodépôt.

On observe que la taille des cristallites augmente avec le temps de synthèse. En fin de synthèse, cette taille est comparable à celle déterminée précédemment *ex situ* pour de faibles vitesses d'agitation de la solution. Ce résultat est cohérent car le débit de la solution étant très

faible (1,5 mL/mn), les conditions de synthèse dans cette cellule doivent être proches de celles dans une cellule classique avec une faible vitesse d'agitation de la solution.

D'après Lanson, une variation du pH initial, même d'une seule unité, peut entraîner une modification de la structure cristalline du solide (Lanson, Drits et al., 2000). Aussi, pour vérifier ce point, la synthèse a été faite en ajustant le pH initial de la solution à 4,2, tout en conservant les autres conditions expérimentales identiques. La caractérisation *in situ* a conduit, dans ce cas également, à l'identification de la busérite. Ce résultat montre que la busérite est l'unique composé intermédiaire que l'on détecte au cours de l'électrodépôt de la birnessite en présence du cation  $\text{Na}^+$ .

La busérite a déjà été identifiée comme intermédiaire réactionnel au cours de la synthèse de la birnessite en poudre à partir de l'oxydation de Mn(II) (Feng et al., 2005). Ce composé, de formule  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  est un oxyde de manganèse instable qui se déshydrate en Na-birnessite ou H-birnessite (Feng et al., 2005). Pour vérifier ce point, nous avons exposé le dépôt à l'air ambiant (sans séchage préalable) pendant 48 heures, immédiatement après sa synthèse. Après exposition, le solide a été caractérisé *ex situ*. Sur le diffractogramme (figure II.17), on constate l'apparition de pics à  $d = 2,463 \text{ \AA}$  ;  $3,614 \text{ \AA}$  et  $7,272 \text{ \AA}$  correspondant plus à la H-birnessite (carte JCPDS 23-1239) qu'à la Na-birnessite (carte JCPDS 23-1046). Ce résultat concorde avec celui de Lanson qui a également suggéré une transformation de la Na-busérite en H-birnessite à pH 5 (Lanson, Drits et al., 2000).

La caractérisation MEB montre que le solide formé a une texturation très similaire à la birnessite synthétisée dans une cellule électrochimique classique, pour de faibles vitesses d'agitation de la solution (figure II.17).

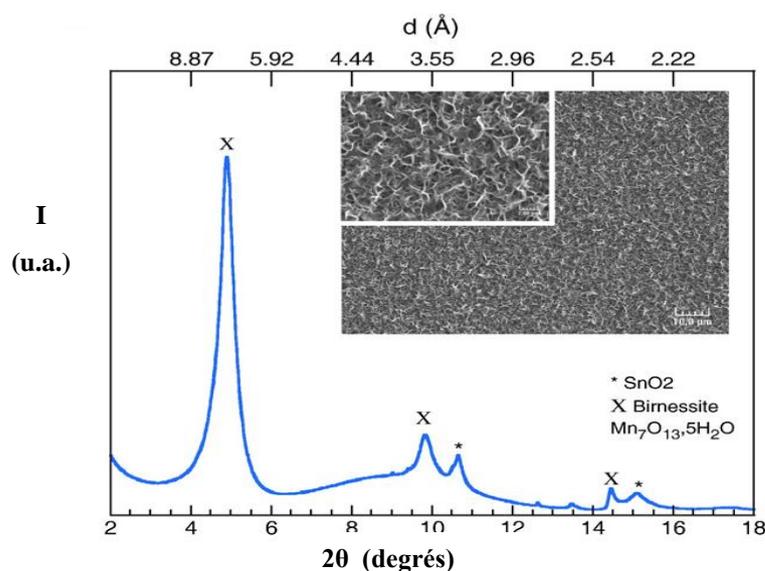


Figure II.17 : Caractérisation DRX *ex situ* en incidence rasante du solide exposé à l'air pendant 48 heures ; pas :  $0,05^\circ$  ; 3s/pas. Figure incluse : image MEB (x1000 et x5000) du solide après exposition à l'air.

Le temps nécessaire pour la déshydratation de la busérite en birnessite a été estimé de la manière suivante : une couche de busérite a été synthétisée *in situ*, elle a ensuite été rincée dans la cellule par circulation d'eau milli-Q, avant d'être exposée à l'air ambiant en ôtant le film de kapton servant de fenêtre, sans avoir vidé au préalable la cellule.

La déshydratation de la busérite en birnessite se fait rapidement. Après 6 minutes, on observe des pics caractéristiques à la fois de la birnessite et de la busérite. Après 20 minutes, la déshydratation est supposée complète dans la mesure où les pics caractéristiques de la busérite ont disparu (figure II.18). Ce temps de déshydratation est plus faible que celui donné dans la littérature pour la déshydratation de la busérite par lyophilisation (Feng et al., 2005). Nous avons également montré qu'il n'était pas possible de retrouver la busérite par hydratation de la birnessite, cette réaction étant irréversible.

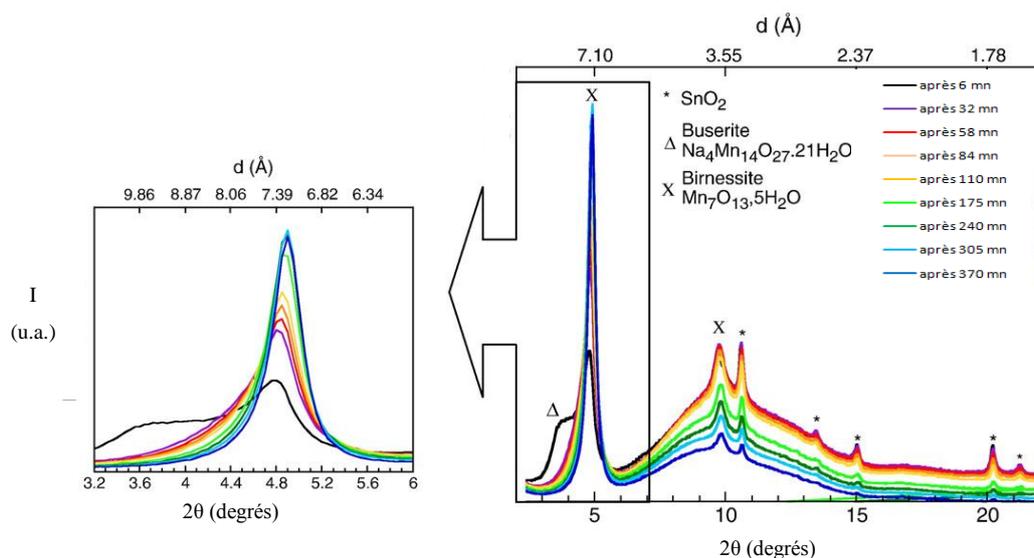


Figure II.18 : Suivi par diffraction ex-situ des rayons X de la déshydratation de la busénite ;  
 $2 - 22^\circ$  ; pas :  $0,05^\circ$  ; 2s/pas ; 800 s pour chaque balayage.

### II.3.5 IDENTIFICATION DES PRECURSEURS DURANT L'ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE EN PRESENCE DE $K^+$

Des dépôts de birnessite ont été réalisés dans la cellule électrochimique avec les conditions expérimentales précédentes ( $[MnSO_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $E = 0,9$  V) mais avec  $K_2SO_4$  (0,4 mol/L) comme solution électrolytique ( $pH_i = 5,3$ ), à  $25^\circ C$ . La cellule et le matériel utilisés ont été au préalable soigneusement rincés une première fois à l'eau milli-Q dans le but d'éliminer le sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ), puis une deuxième fois avec la solution de  $K_2SO_4$ . L'électrode auxiliaire (film de kapton) a également été changée.

En présence du cation  $K^+$ , on note au cours de la synthèse, l'apparition de deux pics de faible intensité situés à  $2\theta = 4,79^\circ$  et  $14,51^\circ$  attribués à la H-birnessite. Aucun composé intermédiaire (busénite ou autre) n'a été identifié au cours de la caractérisation *in situ* en présence de  $K^+$  (figure II.19).

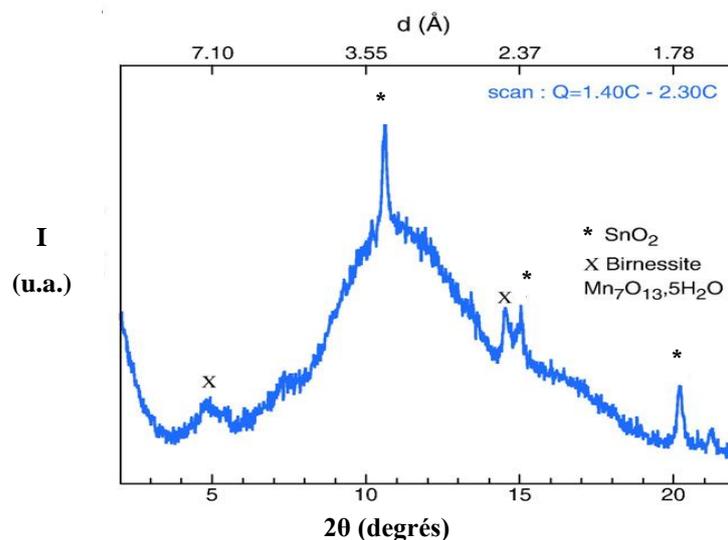


Figure II.19 : Caractérisation DRX in-situ en incidence rasante pendant l'électrodépôt en présence de  $K^+$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $Q_f = 2,30$  C après 15360 s ; pas :  $0,05^\circ$  ; 2s/pas.

L'adhérence de la couche, pendant le séchage, est moins bonne que celle de la couche formée en présence de  $Na^+$  mais elle reste tout de même suffisante pour pouvoir caractériser le solide. La formation de la H-birnessite ( $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$  selon la fiche JCPDS 23-1239) est confirmée avec l'apparition de trois pics attribués à ce composé par caractérisation *ex situ* (solide exposé à l'air), (figure II.20). La taille des cristallites de birnessite est estimée à 4 nm à partir du diffractogramme obtenu *in situ*, et 5 nm à partir de celui obtenu *ex situ*.

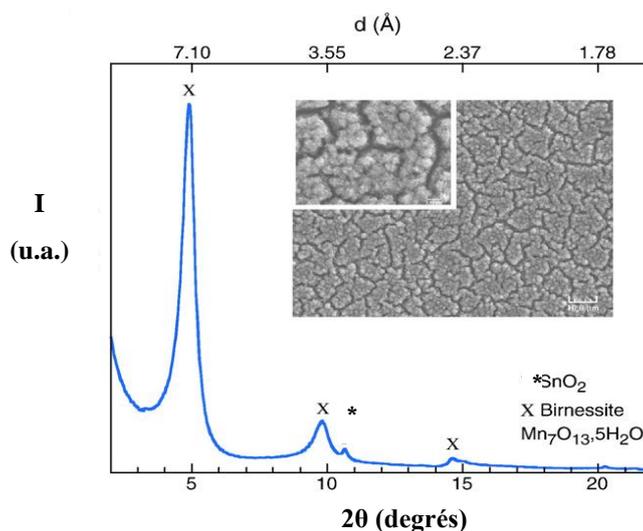


Figure II.20 : Caractérisation DRX ex-situ en incidence rasante du solide exposé à l'air; pas :  $0,05^\circ$  ; 1s/pas. Figure incluse : image MEB ( $\times 1000$  et  $\times 5000$ ).

La caractérisation MEB montre des cristaux de quelques centaines de nanomètres, plus petits que ceux obtenus en présence de  $\text{Na}^+$ .

Des expériences à  $50^\circ\text{C}$  ont également été menées ; elles ont aussi démontré qu'il n'y a pas de composé intermédiaire formé au cours de l'électrodépôt de la birnessite en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . L'absence de la busérite comme composé intermédiaire est vraisemblablement liée à la différence d'hydratation entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . De plus, il a été rapporté que l'empilement de la birnessite dépend de la nature du cation compensateur hydraté localisé dans l'espace interfoliaire (Gaillot, PhD, 2002).

### II.3.6 CONCLUSION

Cette étude a permis d'identifier un intermédiaire réactionnel durant l'électrodépôt de la birnessite, en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (présence d'oxygène, pH 5) : la busérite  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (fiche JCPDS 32-1128). Celui-ci est instable à l'air (*ex situ*) et se déshydrate irréversiblement en H-birnessite  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (fiche JCPDS 23-1239) en moins de 30 minutes.

En milieu  $K_2SO_4$  (présence d'oxygène, pH 5), il est possible de synthétiser la birnessite à température ambiante avec la cellule électrochimique mise au point dans cette étude alors qu'il est nécessaire d'élever la température à  $50^\circ C$  dans une cellule électrochimique classique. Mais, dans tous les cas, la H-birnessite est directement formée sans passage par un intermédiaire réactionnel.

Bien que le composé final soit le même (H-Birnessite), nous avons montré que les processus réactionnels étaient différents en fonction du milieu de synthèse, grâce au couplage de l'électrochimie à la diffraction des rayons X. Ces résultats illustrent l'intérêt de développer une cellule électrochimique permettant de réaliser des caractérisations *in-situ*. Ce travail a donné lieu à une publication en 2011 dans *Electrochemistry Communications* (Ndjeri, Peulon et al., 2011a). Le texte de la publication est fourni dans l'annexe n° 14.

## **II.4 ETUDE DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE**

La majorité des études portant sur la birnessite concernent soit sa synthèse selon différentes méthodes, électrochimiques ou non (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008 ; Luo, Zhang et Suib, 2000 ; Lanson, Drits et al., 2000 ; Nakayama, Kanaya et al., 2007 ; Ching, Hughes et al., 2004), soit ses capacités à dégrader différents polluants (Zaied, Chutet et al., 2011 ; Zaied, Peulon et al., 2011 ; Shin, Buzgo et Cheney, 2000 ; Xu, Xu et al., 2008 ; Barrett et McBride, 2005). Si les caractéristiques structurales et les propriétés d'oxydation vis à vis de polluants sont bien connues, on dispose de peu d'informations dans la littérature sur le comportement rédox de la birnessite notamment sur sa capacité à se réduire.

L'étude présentée ci-après a pour but de mettre en évidence les propriétés de réduction de la birnessite. Les méthodes électrochimiques ont été associées aux méthodes DRX afin d'identifier les composés formés. L'influence du milieu réactionnel (présence ou non de cations Mn(II), pH, potentiel appliqué) a aussi été étudiée afin de compléter les études déjà réalisées au laboratoire (Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008).

## II.4.1 ETUDES VOLTAMPEROMETRIQUES DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE

Une voltampérométrie cyclique dans une solution de  $\text{MnSO}_4$  a été réalisée dans une cellule électrochimique classique dans les conditions expérimentales suivantes :  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$ , volume de solution = 80 mL, température ambiante,  $\text{pH}_i$  de 5,3 – 5,6, un fil de platine comme contre-électrode,  $\text{SnO}_2$  comme électrode de travail et une électrode au sulfate mercurieux comme électrode de référence ( $E = 0,65\text{V}/\text{ENH}$ ). Toutes les valeurs de potentiel dans ce paragraphe sont données par rapport à cette électrode de référence.

Lorsque le balayage de potentiel est effectué à partir du potentiel initial ( $E_i = 0,12 \text{ V}$ ) vers des potentiels plus positifs, on observe un premier pic anodique entre 0,6 V – 0,7 V correspondant à l'oxydation des cations  $\text{Mn}^{2+}_{\text{soluble}}$  en un composé électrodéposé sur l'électrode de travail (figure II.21, pic A1). Durant ce premier balayage, on n'observe pas de pics entre 0,1 et 0,5 V. Cela signifie que la réponse électrochimique obtenue dans cette gamme de potentiels sur les voltampérogrammes suivants (pics C1 et A2) n'est probablement pas due simplement aux cations  $\text{Mn}^{2+}$  de la solution mais certainement au composé formé sur  $\text{SnO}_2$  au pic A1.

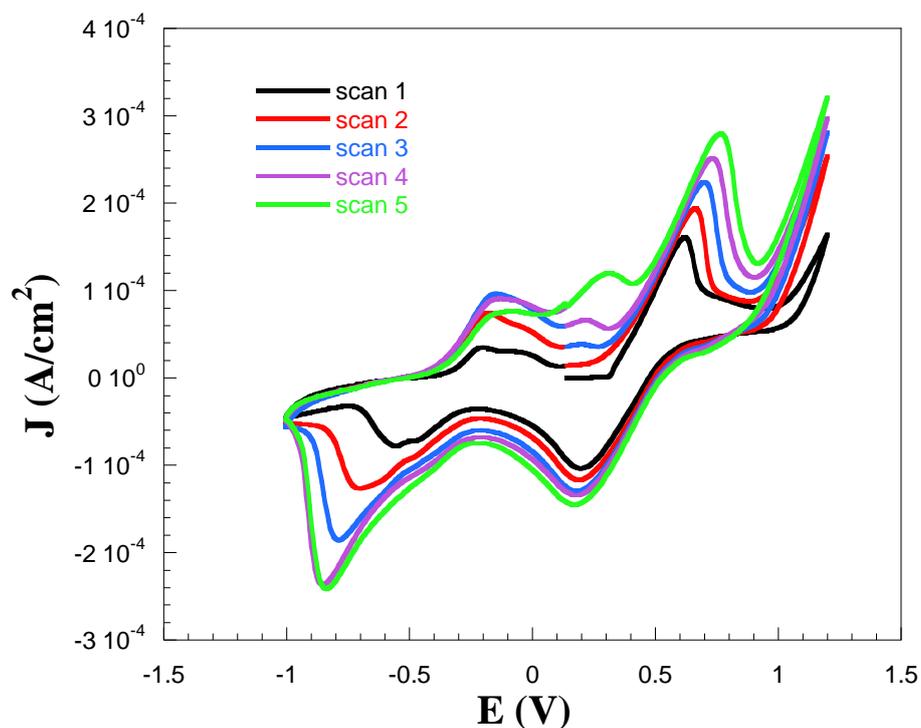


Figure II.21 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur  $\text{SnO}_2$ ,  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $V = 80 \text{ mL}$  ;  $\text{pH}_i$  de 5,3 – 5,6 ; température ambiante ;  $\nu = 10 \text{ mV/s}$ ,  $E_i = 0,12 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ .

Pour vérifier ce point, une voltampérométrie cyclique a été faite en partant du potentiel initial vers des potentiels plus négatifs. L'examen des voltampérogrammes obtenus confirme qu'en absence du solide formé à l'électrode (pic A1), aucun pic de réduction (C1, C2, C3) n'est observé, ce qui prouve que ces processus rédox sont liés à ce solide (figure II.22).

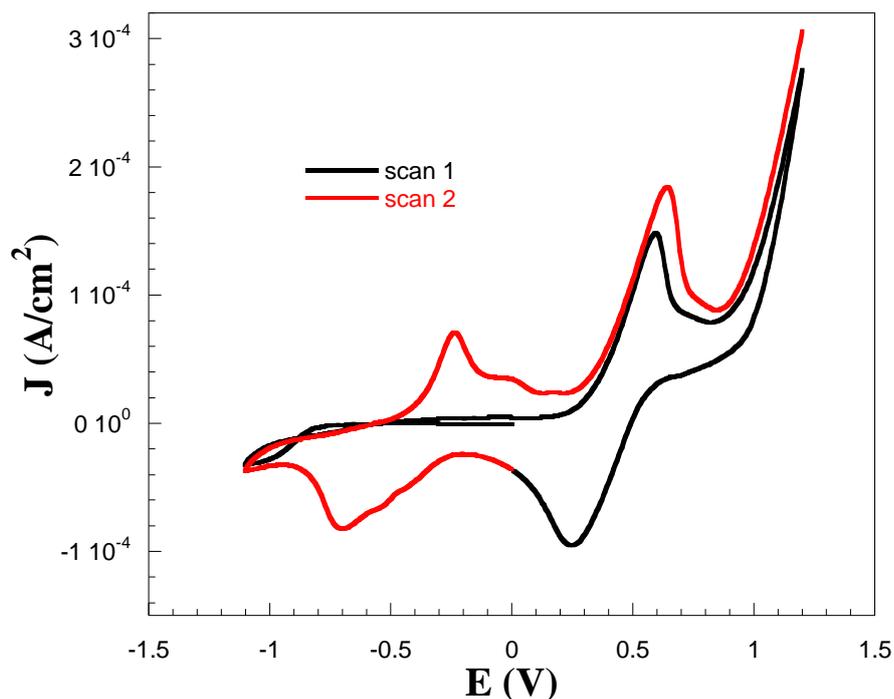


Figure II.22 : Influence du potentiel d'inversion sur les voltampéromogrammes cycliques obtenus sur SnO<sub>2</sub>, [MnSO<sub>4</sub>] = 1,6 10<sup>-3</sup> mol/L ; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,4 mol/L ; V = 80 mL pH<sub>i</sub> de 5,3 – 5,6 ; température ambiante ; E<sub>i</sub> = 0,02 V/E<sub>ref</sub> ; ν = 10 mV/s.

A partir de ces résultats, il semblait intéressant de synthétiser le solide sur SnO<sub>2</sub> pendant le premier balayage puis de déterminer ensuite l'influence du milieu sur sa réponse électrochimique et donc son comportement rédox. Aussi, la voltampérométrie cyclique a été interrompue immédiatement après l'apparition du pic A1 : c'est ce qu'on appelle le « scan 0 », fait entre 0,1 et 0,85 V (figure insérée, figure II.23). Ensuite, le solide est soigneusement rincé pour éliminer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant d'être utilisé pour des études voltampérométriques dans d'autres solutions.

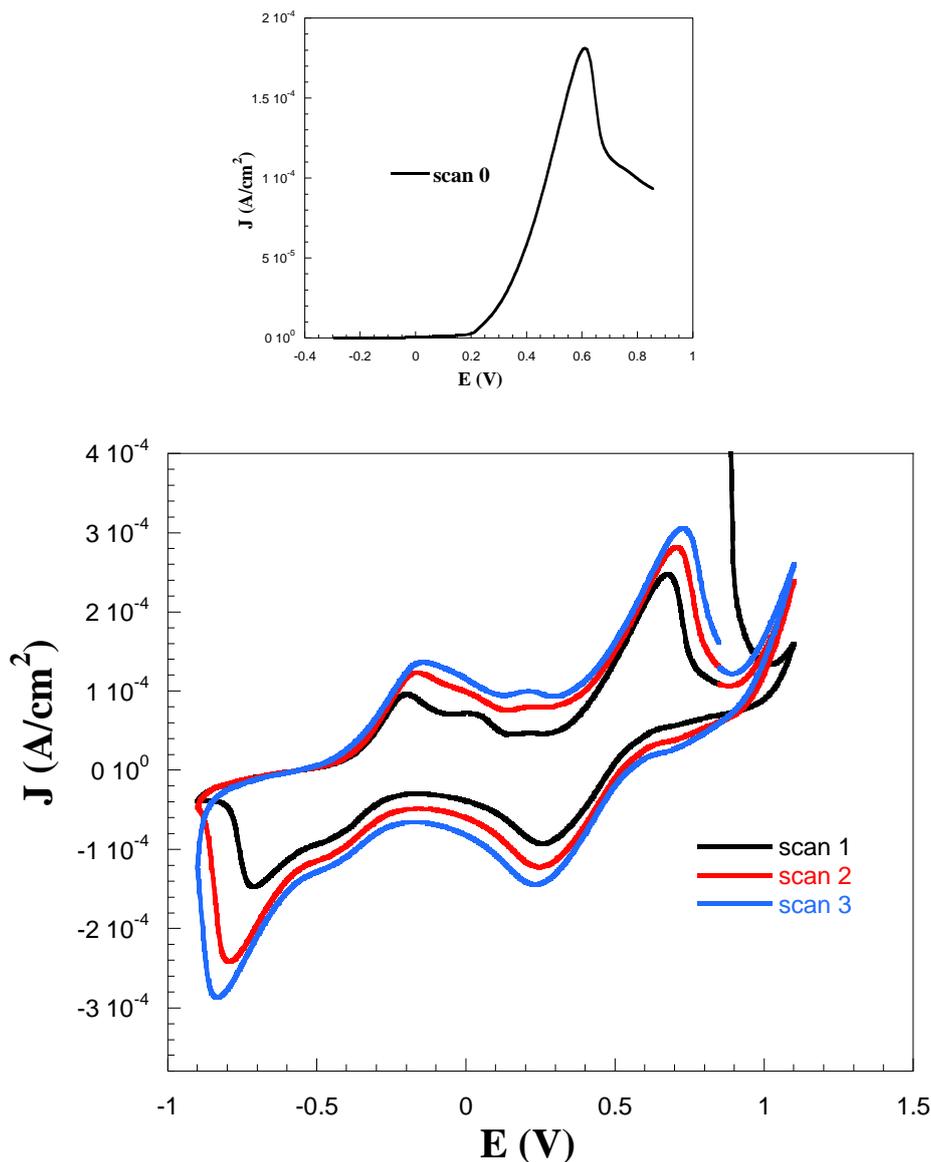


Figure II.23 : Voltampérogrammes cycliques obtenus avec le solide déposé au cours d'un « scan 0 » (inséré dans la figure), et sorti hors de la solution;  $\nu = 10 \text{ mV/s}$  ;  $E_i = 0,85 \text{ V}/E_{\text{ref}}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3 - 5,6$ .

Avant de débiter ces études, il était nécessaire au préalable de contrôler la faisabilité de ce protocole expérimental dans les conditions dites « standard ». Nous avons validé que l'« interruption » de la voltampérométrie cyclique n'entraînait pas de modification de la réponse

électrochimique c'est à dire que les pics anodiques (A3, A2, A1) et les pics cathodiques (C1, C2, C3) étaient retrouvés aux mêmes valeurs de potentiel (figure II.23).

Le solide formé en solution au cours du « scan 0 » est un solide de type Mn(III)-Mn(IV) identifié *in situ* par DRX comme étant de la busérite (paragraphe II.3.4) Après séchage à l'air, la caractérisation *ex situ* par diffraction des rayons X montre la présence de la raie principale de la birnessite  $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ .

Le fait qu'il n'y ait pas de différence entre les résultats de voltampérométries cycliques (avec et sans sortie du dépôt) laisse penser que la busérite et la birnessite doivent avoir un comportement rédox identique. Afin de simplifier, nous ne parlerons plus dans la suite que de birnessite.

#### **II.4.1.1 Influence de la concentration de Mn(II)**

Dans le but d'étudier l'influence de Mn(II) sur la réduction de la birnessite, des voltampérométries cycliques ( $E_i = 0,85 \text{ V}$ ) ont été réalisées dans des solutions avec des concentrations variables de ce cation, en suivant le protocole expérimental défini au paragraphe précédent. Les résultats sont présentés dans la figure II.24. Le « blanc » correspond à une voltampérométrie cyclique réalisée dans une solution de  $Na_2SO_4$  à 0,4 mol/L avec  $SnO_2$  seul.

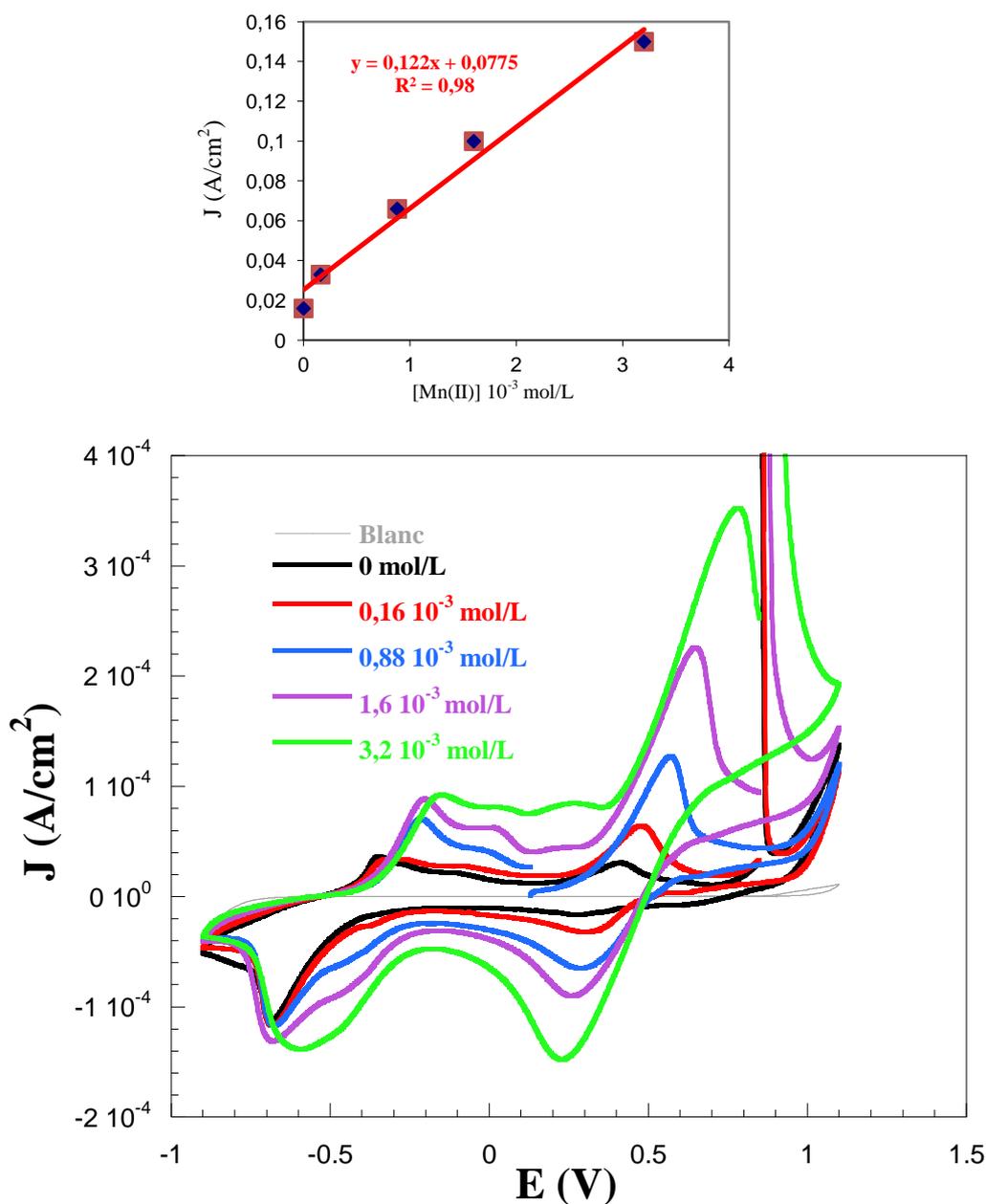


Figure II.24 : Influence de la concentration des ions Mn(II) :  $E_i = 0,85 \text{ V}/E_{\text{ref}}$  ;  $v = 10 \text{ mV/s}$  ;  $[\text{MnSO}_4]$  variable ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3 - 5,6$ . Figure insérée : variation du courant (mA) en fonction de la concentration en Mn (II) à  $E = 0,25 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ .

On constate que l'intensité du pic cathodique C1 ( $E = 0,25 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ ) augmente linéairement avec la concentration en ions Mn(II) (figure insérée, figure II.24). A ce potentiel, le courant est donc

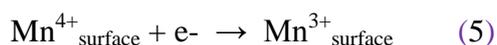
limité par la diffusion de ces ions, en accord avec l'équation de Randle-Sevcik (équation (4)) (Zanello, 2003). A partir de cette équation, on peut déterminer le coefficient de diffusion apparent des ions Mn(II) dans nos conditions. Celui-ci a été estimé à  $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (Zanello, 2003).

$$i_p = 0,4463nFSC [nFvD/RT]^{1/2} \quad (4)$$

$i_p$  : courant (A)  
 $n$  : nombre d'électrons transférés  
 $S$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )  
 $F$  : constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ )  
 $D$  : coefficient de diffusion apparent ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )  
 $C$  : concentration ( $\text{mol cm}^{-3}$ )  
 $v$  : vitesse de balayage ( $\text{V s}^{-1}$ )  
 $R$  :  $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 $T$  : température (K)

Le pic de réduction C1 n'est présent que lorsqu'il y a des ions Mn(II) en solution. Afin de prendre en compte ce résultat expérimental, nous proposons le mécanisme suivant. Dans une première étape, une réaction doit se produire, à la surface du solide, correspondant à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}_{(\text{surface})}$  en ions  $\text{Mn}^{3+}_{(\text{surface})}$ . Dans une seconde étape, ces ions  $\text{Mn}^{3+}_{(\text{surface})}$  produits doivent réagir avec les ions Mn(II) de la solution pour former un complexe nommé C1 de formule générale  $[\text{Mn}(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^0$ ,  $0 < x < 1$ , correspondant à un mélange d'ions Mn(II)-Mn(III) dans différentes proportions (Bach, Henry et al., 1990).

La formation du complexe C1 peut être résumée comme suit :

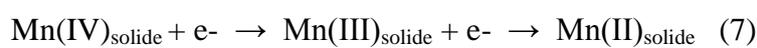


L'augmentation de la concentration en ions Mn(II) conduit probablement à former de plus en plus de complexe C1, d'où une augmentation de l'intensité de courant proportionnelle à la

concentration en ions Mn(II) (inséré Fig. II.24). L'existence d'un courant résiduel en absence d'ions Mn(II) est vraisemblablement due à la présence de cations Mn(II) adsorbés en surface et/ou insérés dans la structure du solide (birnessite) au cours de la formation de celui-ci. En effet, Ruestchi, dans sa description de la birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), indique notamment qu'elle peut contenir des cations  $\text{Mn}^{3+}$  et/ou  $\text{Mn}^{2+}$  insérés dans sa structure (degré moyen d'oxydation du manganèse : 3,68) (Ruestchi et Giovanelli, 1988).

Le complexe C1 doit contenir plus de Mn(III) que de Mn(II) ce qui induit la présence d'un second pic cathodique, C2. Ce pic C2 ( $E = -0,35 \text{ V}$ ) doit correspondre à une évolution de la composition du complexe C1 : une partie des Mn(III) doit se réduire en Mn(II), le coefficient  $x$  présent dans la formule du complexe  $[\text{Mn}(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^0$  devenant alors proche de 1.

Contrairement aux deux pics cathodiques C1 et C2, l'intensité du pic C3 varie très peu avec la concentration en Mn(II) de la solution. Le pic C3 situé à un potentiel plus réducteur ( $E = -0,7 \text{ V}$ ) correspond probablement à une réduction impliquant les Mn(IV) du solide avec formation de Mn(III) et/ou Mn(II) selon l'équation suivante :



#### II.4.1.2 Influence de la vitesse de balayage

Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de balayage (entre 1 et 50 mV/s) sur la réduction de la birnessite dans une solution de  $\text{MnSO}_4$  ( $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) (figure II.25).

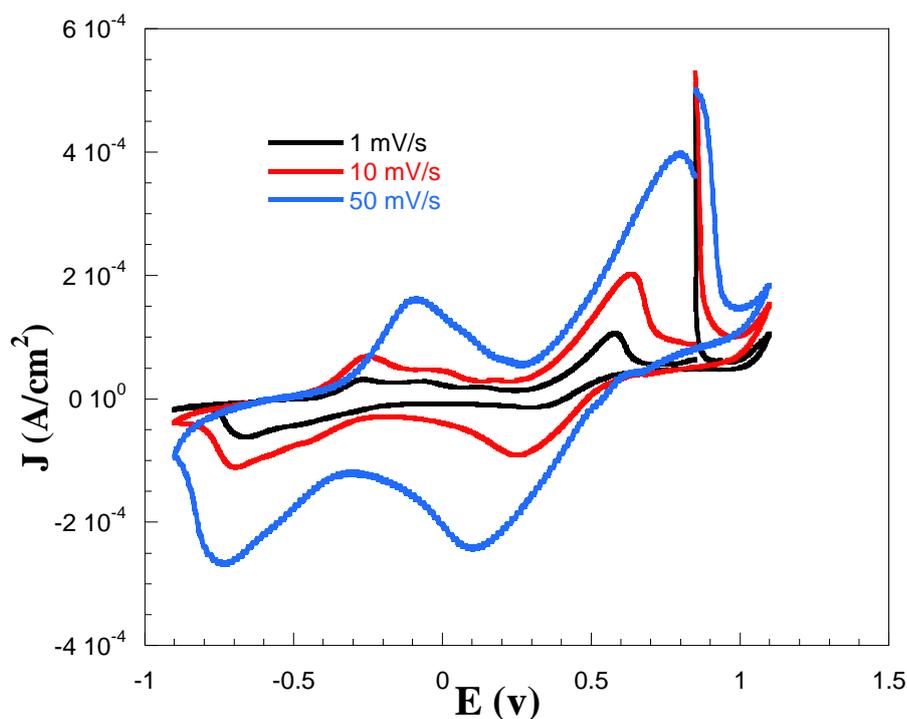


Figure II.25 : Influence de la vitesse de balayage ;  $E_i = 0,85 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3 - 5,6$ .

L'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une augmentation de l'intensité des trois pics cathodiques C1, C2 et C3. Pour la plus faible vitesse de balayage, le pic cathodique C3 est plus visible car on favorise la réduction dans le solide.

#### II.4.2 ETUDES CHRONOAMPEROMETRIQUES DE LA REDUCTION DE LA BIRNESSITE

Les couches de birnessite ont été synthétisées selon le protocole expérimental décrit dans la section II.1 de ce chapitre :  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$ , volume de solution = 80 mL,  $E = 0,6 \text{ V}$  (pic A1),  $\text{pH}_i = 5$ ; 250 tr/mn,  $S = 3 \text{ cm}^2$ ,  $Q = 1,80 \text{ C}$ . Elles sont ensuite réduites par chronoampérométrie, en leur imposant un potentiel correspondant au pic C1 ou au pic C3 en absence ou en présence d'ions Mn(II) en solution, à température ambiante, et en présence

d'oxygène. L'objectif est d'identifier par caractérisation DRX les composés formés et conforter les hypothèses formulées précédemment sur la nature des composés.

#### II.4.2.1 Etudes chronoampérométriques au niveau du pic C1

Le potentiel de réduction imposé a été initialement fixé à 0,25 V à partir du voltampérogramme cyclique de la figure II.23. Mais avec ce potentiel imposé, la réduction est lente ( $Q_{\text{réduction}} \approx -0,2$  C en 4000 secondes) et nous avons été amenés à prendre un potentiel plus réducteur:  $E = 0,15$  V.

L'agitation de la solution semble jouer un rôle important dans la réduction. En absence d'agitation (0 tr/mn), la réduction est très lente et le solide devient inhomogène, probablement à cause d'une réduction partielle. A l'inverse, une agitation élevée (250 – 500 tr/mn) entraîne un décollement du solide du support ce qui rend difficile une caractérisation DRX. Un compromis a été trouvé avec la valeur de 100 tr/mn : la réduction est relativement rapide et aboutit à un solide homogène, adhérent au support donc caractérisable par DRX.

La réaction électrochimique correspondant au potentiel C1 est la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  (voir équation (5)). Si on considère une réduction totale de tous les ions  $\text{Mn}^{4+}$  contenus dans la birnessite, la charge théorique nécessaire  $Q_{\text{théo}}$  est égale à - 0,75 C en prenant en compte les points suivants :

$$\begin{aligned} \text{Birnessite : } & \text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O} \\ Q = 1,80 \text{ C d'où } & n_{\text{birnessite}} = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol et } n(\text{Mn}^{4+}) = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{Réaction de réduction } & \text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} \\ \text{D'où : } n(\text{Mn}^{3+}) = n(\text{Mn}^{4+}) & = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol et } Q_{\text{théo}} = 7,8 \cdot 10^{-6} \times 1 \times 96500 \\ & Q_{\text{théo}} = 0,75 \text{ C} \end{aligned}$$

Mais si on arrête la chronoampérométrie à  $Q$  égale à - 0,75 C, le dépôt n'est plus adhérent ce qui empêche une caractérisation DRX. Ce décollement peut être justifié par la formation d'espèces solubles de type  $\text{Mn}^{3+}$ . Aussi, pour avoir un solide caractérisable en DRX, la réduction a été effectuée jusqu'à une charge inférieure à la charge théorique :  $Q = 0,5$  C.

Indépendamment de la présence ou non d'ions Mn(II), les chronoampérogrammes ont la même allure et sont pratiquement superposables (figure II.26, courbes a&b). Cela tend à montrer que la réaction électrochimique est la même dans les deux cas et qu'elle ne dépend pas de la présence de Mn(II).

Pour confirmer que la réduction était bien due au solide, une chronoampérométrie a été effectuée sur SnO<sub>2</sub> seul en présence d'ions Mn(II) (figure II.27, courbe c). La charge est quasiment nulle ( $Q \approx -0,89 \cdot 10^{-3}$  C en 14600 secondes) confirmant ainsi que la réduction est liée à la birnessite.

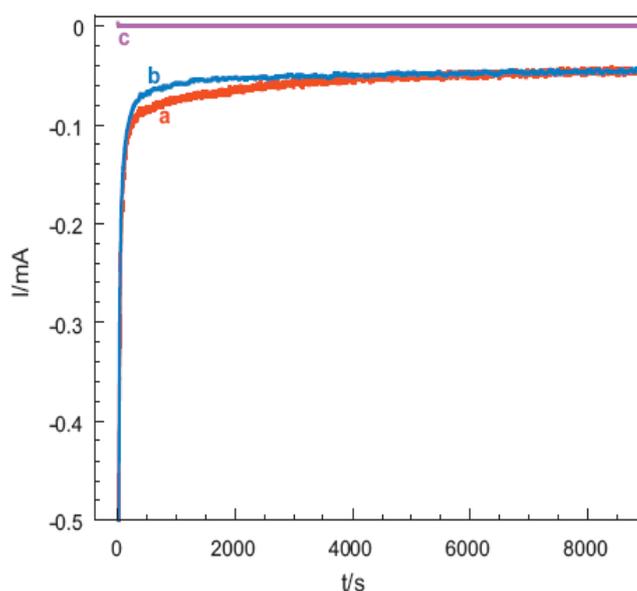


Figure II.26 : Chronoampérogrammes :

- sur dépôt de birnessite ( $Q = 1,80$  C),  $E = 0,15$  V/ $E_{ref}$ , 100 tr/mn ;  $pH_i = 4$  ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L  $Q_{réduction} = -0,5$  C : (a) en présence d'ions  $[Mn(II)] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L ; (b) en absence d'ions Mn(II)
- (c) sur SnO<sub>2</sub>,  $[Mn(II)]$  à  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $E = 0,15$  V/ $E_{ref}$ , 100 tr/mn ;  $pH_i = 4$  ;  $[Na_2SO_4] = 0,4$  mol/L.

En présence d'ions Mn(II) en solution, la caractérisation DRX du solide après réduction révèle la présence de birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et d'hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (fiche JCPDS 24-734) (figure II.27). La présence de ce composé présentant des degrés d'oxydation aussi bas (II et III) est singulière mais nous supposons qu'il provient du complexe C1  $[\text{Mn}(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^0$  qui a eu le temps de précipiter en hausmannite compte tenu des temps des expériences relativement longs (~ 9400 secondes). Clarke et collaborateurs ont déjà évoqué des hypothèses similaires pour expliquer la formation de nombreux solides d'oxydes de manganèse en fonction des conditions expérimentales, (Clarke, Browning et Donne, 2006). La présence de birnessite est par contre normale dans la mesure où la réduction n'était pas totale ( $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{théo}}$ ) pour éviter le décollement du solide.

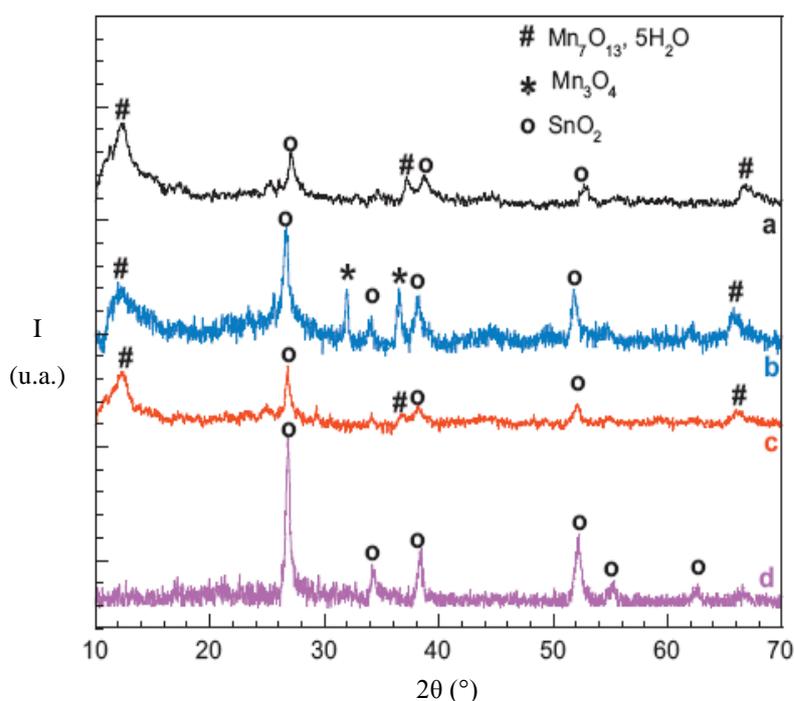


Figure II.27 : Caractérisations DRX :

(a) dépôt de birnessite ( $E = 0,6 \text{ V}$ ;  $Q = 1,80 \text{ C}$  ;  $250 \text{ tr/mn}$ ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ )

(b) après réduction du dépôt à  $E = 0,15 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{réduction}} = - 0,5 \text{ C}$ ,  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $100 \text{ tr/mn}$  ;  $\text{pH} = 4$ .

(c) après réduction du dépôt à  $E = 0,15 \text{ V}$ ,  $Q = - 0,5 \text{ C}$ , en absence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  ;  $100 \text{ tr/mn}$  ;  $\text{pH} = 4$ .

(d) support ( $\text{SnO}_2$ ).



Les caractérisations MEB révèlent un changement de texturation du solide après la réaction de réduction en présence d'ions Mn(II), (figure II.28). En effet, le solide semble être recouvert d'une fine couche qui pourrait correspondre au dépôt d'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ).

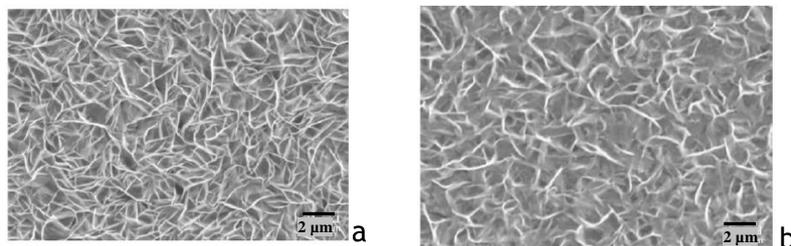


Figure II.28 : Images MEB (x 5000) :

(a) dépôt après synthèse à  $E = 0,6V$  ;  $Q = 1,80 C$  ;  $pH_i = 5,3 - 5,6$  ; 250 tr/mn

(b) dépôt après réduction à  $E = 0,15 V$  ;  $Q_{réduction} = - 0,5 C$  ;  $pH_i = 4$  ; 100 tr/mn, température ambiante.

#### II.4.2.2 Etudes chronoampérométriques au niveau du pic C3

Le même protocole expérimental a été utilisé pour déterminer la nature des composés formés au niveau du potentiel C3 et le rôle des ions Mn(II) sur la réduction. Le potentiel imposé a été fixé à  $- 0,6 V$  car la valeur initialement choisie par simple lecture à partir de la voltampérométrie cyclique ( $- 0,75 V$ ) conduisait à un décollement des films. La réaction a lieu indépendamment de la valeur du pH (4 ou libre). Les chronoampérogrammes obtenus pour une réduction effectuée jusqu'à une charge inférieure ou égale à la charge théorique, en présence ou non d'ions Mn(II), sont présentés sur la figure II.29.

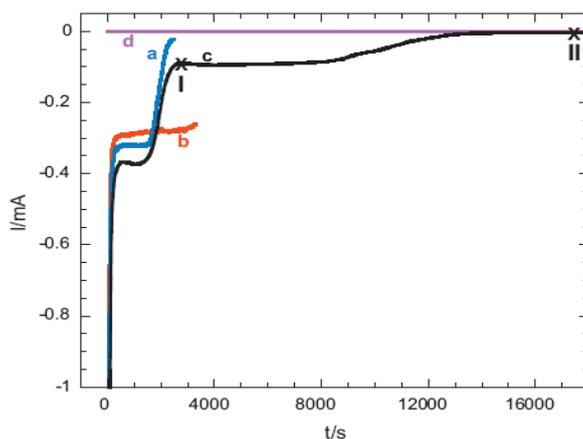


Figure II.29 : Chronoampérogrammes obtenus sur un dépôt de birnessite ( $Q = 1,80 \text{ C}$ ) ;  $E = -0.6 \text{ V} / E_{\text{ref}}$  ;  $100 \text{ tr/mn}$  ; pH libre;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ mol/L}$  :

- (a)  $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{synthèse}}$ ,  $[\text{Mn(II)}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (b)  $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{synthèse}}$ , en absence d'ions  $\text{Mn(II)}$ ,  $10^{-3} \text{ mol/L}$
- (c)  $Q_{\text{réduction}} = Q_{\text{synthèse}}$ ,  $[\text{Mn(II)}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (d)  $\text{SnO}_2$ , en absence d'ions  $\text{Mn(II)}$

On note qu'en présence d'ions  $\text{Mn(II)}$  en solution (courbes a et c, figure II.29) le courant est faible voire quasi nul alors qu'il reste élevé lorsque ces ions sont absents de la solution (II) (courbe b figure II.29). En absence de dépôt de birnessite sur  $\text{SnO}_2$ , on n'enregistre aucun courant (courbe d figure II.29).

Des réductions de dépôts de birnessite ont été faites pour des valeurs de charge  $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{synthèse}}$  ( $Q_{\text{réduction}} \approx -1 \text{ C}$ , point I, courbe a, figure II.29) et pour des valeurs de charge  $Q_{\text{réduction}} = Q_{\text{synthèse}}$  ( $Q_{\text{réduction}} = -1,80 \text{ C}$ , point II, courbe c, figure II.29) en présence d'ions  $\text{Mn(II)}$  en solution. La figure II.30 présente les diffractogrammes obtenus après ces réductions.

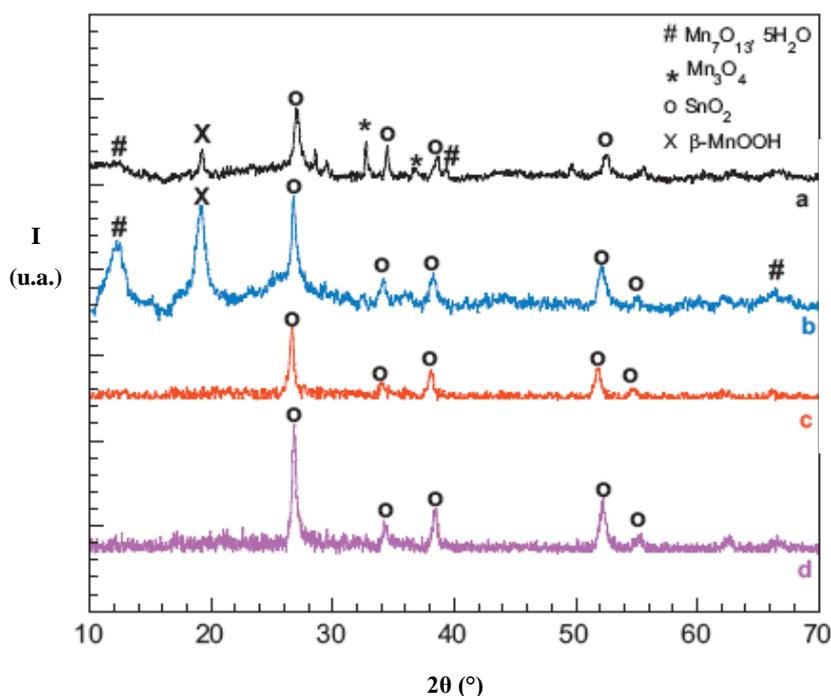


Figure II.30 : Caractérisations DRX de dépôts obtenus dans les conditions suivantes :

(a) après réduction du dépôt de birnessite ( $Q_{\text{synthèse}} = 1,80\text{C}$ ) ;  $E = -0,6\text{ V}$  ;  $Q_{\text{réduction}} \approx -1\text{ C}$  ;  $100\text{ tr/mn}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  ; pH libre.

(b) : après réduction du dépôt à  $E = -0,6\text{ V}$ ,  $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{synthèse}}$  ;  $100\text{ tr/mn}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 0\text{ mol/L}$  ; pH libre.

(c) : après réduction du dépôt à  $E = -0,6\text{ V}$ ,  $Q_{\text{réduction}} = Q_{\text{synthèse}}$  ;  $100\text{ tr/mn}$  ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  ; pH libre.

(d) : support ( $\text{SnO}_2$ ).

Lorsque la réduction est arrêtée au point I ( $Q_{\text{réduction}} \approx -1\text{C}$ ), on détecte, en plus de la birnessite, deux composés du manganèse : l'hausmannite et la feitsknechtite  $\beta\text{-MnOOH}$  (fiche JCPDS 18-804). Ce dernier composé est un oxyde de manganèse ne contenant que des ions  $\text{Mn(III)}$  et dont la structure est proche de celle de la birnessite (Vol'khin et al., 2002). Ce résultat confirme qu'au niveau du pic C3, les ions  $\text{Mn(IV)}_{\text{solide}}$  sont réduits en ions  $\text{Mn(III)}_{\text{solide}}$  certainement selon une réaction topotactique. Nous avons validé que cette réaction se produisait indépendamment du pH du milieu. L'image MEB prise après cette réduction montre une modification de la morphologie du dépôt (figure II.31).

L'hausmannite est formé uniquement en présence d'ions Mn(II) en solution, selon le même processus réactionnel que celui présenté dans la section précédente. Dans le cas contraire, il ne se forme que la feitknechtite ( $Q_{\text{réduction}} \approx -1C$ , point I, courbe b, figure II.30).

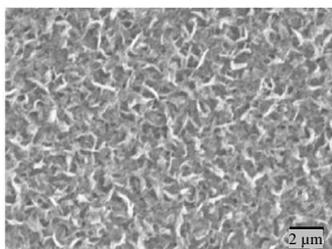


Figure II.31 : Image MEB (x 5000) du dépôt après réduction au potentiel  $E = -0,6 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{réduction}} < Q_{\text{synthèse}}$  ; 100 tr/mn ;  $[\text{MnSO}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH}_i = 4$ .

Lorsque la réduction est arrêtée au point II ( $Q_{\text{réduction}} = -1,80 \text{ C}$ ), aucun composé cristallin n'est détecté par DRX. On suppose donc une réduction totale de la birnessite en un composé amorphe, non caractérisable par DRX, de type Mn(II). Même si l'hydroxyde de manganèse n'est pas détecté par DRX, comme cela a déjà reporté dans la littérature (Donne, Lawrence et Swinkels, 1997), il est très probable que la birnessite soit réduite en  $\text{Mn(OH)}_2$  car les deux composés ont une structure proche.

Des caractérisations *in situ* par DRX au cours de la réduction de films minces de busérite au potentiel C3, en présence et en absence d'ions Mn(II) en solution, ont été réalisées avec la cellule électrochimique décrite au paragraphe précédent. Des résultats identiques ont été trouvés permettant de confirmer que la busérite et la birnessite présentent des comportements rédox identiques.

### II.4.3 CONCLUSION

Le couplage des méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie) à la DRX a permis de montrer l'importance du milieu sur la réduction de la birnessite ou de la busérite.

On a pu mettre en évidence la formation d'un complexe  $[\text{Mn}(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^0$ , (avec  $0 < x < 1$ ) résultant de la réduction électrochimique ( $E = 0.15\text{V}$ ) de la birnessite en surface en présence d'ions  $\text{Mn}(\text{II})$  en solution. Ce complexe aboutit, après un temps long et en présence d'ions  $\text{Mn}(\text{II})$ , à l'hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Ce composé a une faible conductivité ce qui entraîne une passivation de la birnessite. Lorsque la réduction est faite à un potentiel plus faible ( $E = -0.6\text{V}$ ), la birnessite est réduite en feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) puis en un composé amorphe de type  $\text{Mn}(\text{II})$ .

Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2011 dans *Electrochimica Acta*. (Ndjeri, Peulon et al., 2011b) : le texte de la publication est fourni dans l'annexe n° 15.

## II.5 CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis d'enrichir nos connaissances sur l'électrodépôt et le comportement électrochimique en réduction de la birnessite.

En présence du cation électrolytique  $\text{Na}^+$ , on a pu identifier la formation d'un intermédiaire réactionnel la busérite ( $\text{Na}_4\text{Mn}_{27.21}\text{H}_2\text{O}$ ) qui conduit à la birnessite par déshydratation. Par contre en présence du cation électrolytique  $\text{K}^+$ , aucun intermédiaire réactionnel n'a été identifié. Pour réaliser cette étude, il a été nécessaire :

- d'utiliser le rayonnement synchrotron (ESRF de Grenoble), pour une caractérisation DRX *in-situ* en milieu aqueux
- de réaliser une cellule électrochimique utilisant un faible volume de solution (2 mL), une contre électrode transparente aux rayons X, en respectant une position en parallèle des électrodes de travail et auxiliaire.

Par ailleurs, lorsqu'on applique un potentiel réducteur à un dépôt de birnessite, celle-ci est capable de se réduire en d'autres oxydes de manganèse (hausmannite  $Mn_3O_4$  et feitknechtite  $\beta$ - $MnOOH$ ) en fonction des conditions du milieu (agitation de la solution, pH, présence ou non d'ions  $Mn(II)$ , valeur de potentiel appliqué). Ces résultats sont importants car l'hausmannite est un composé peu conducteur dont la présence peut entraîner une passivation de la birnessite.







## **CHAPITRE III : DEGRADATION DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA PAR LA BIRNESSITE. APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX ?**



### III.1 INTRODUCTION

Le chapitre bibliographique a montré que le glyphosate est généralement fortement et rapidement adsorbé dans les sols. Son adsorption dépend du pH, de la présence d'oxydes (fer, aluminium et manganèse) et de la matière organique.

Même si certaines études considèrent que le glyphosate, par son adsorption, est peu mobile (Sprankle, Meggitt et Penner, 1975a&b), cet herbicide est cependant fréquemment retrouvé dans les eaux (Kolpin, Thurman et al., 2005 ; Battaglin, Kolpin et al., 2005; Ifen, 2007). Le glyphosate, via sa forme amphotère, possède des propriétés de complexation vis à vis de cations métalliques (Morillo, Undabeytia et al., 2000). Cette complexation se fait par des liaisons de coordination, soit avec l'azote du groupe amine du glyphosate, soit avec l'oxygène des groupes carboxylique et phosphonique.

D'après la littérature, la dissipation du glyphosate dans les sols est due en grande partie à une dégradation biologique. Cette dégradation aboutit à plusieurs métabolites (glycine, sarcosine) dont le principal est l'AMPA (l'acide amino-méthyl-phosphonique).

Des recherches portant sur le développement de méthodes de traitement des eaux ont montré que la dégradation chimique du glyphosate peut se faire par photodégradation couplée au peroxyde d'hydrogène (Manassero, Passalia et al., 2010), couplée au système Fe(III) / oxalate (Chen, Wu et al., 2007), ou encore couplée à l'oxyde de titane (Echavia, Matzusawa et Negishi, 2009). Elle peut aussi intervenir par une simple mise en contact de l'herbicide avec un oxyde de manganèse (Barrett et McBride, 2005 ; Aisha, Qamruzzaman et Rafiquee, 2011).

La figure III.1 ci-dessous résume les principaux mécanismes de dégradation chimique du glyphosate proposés dans la littérature.

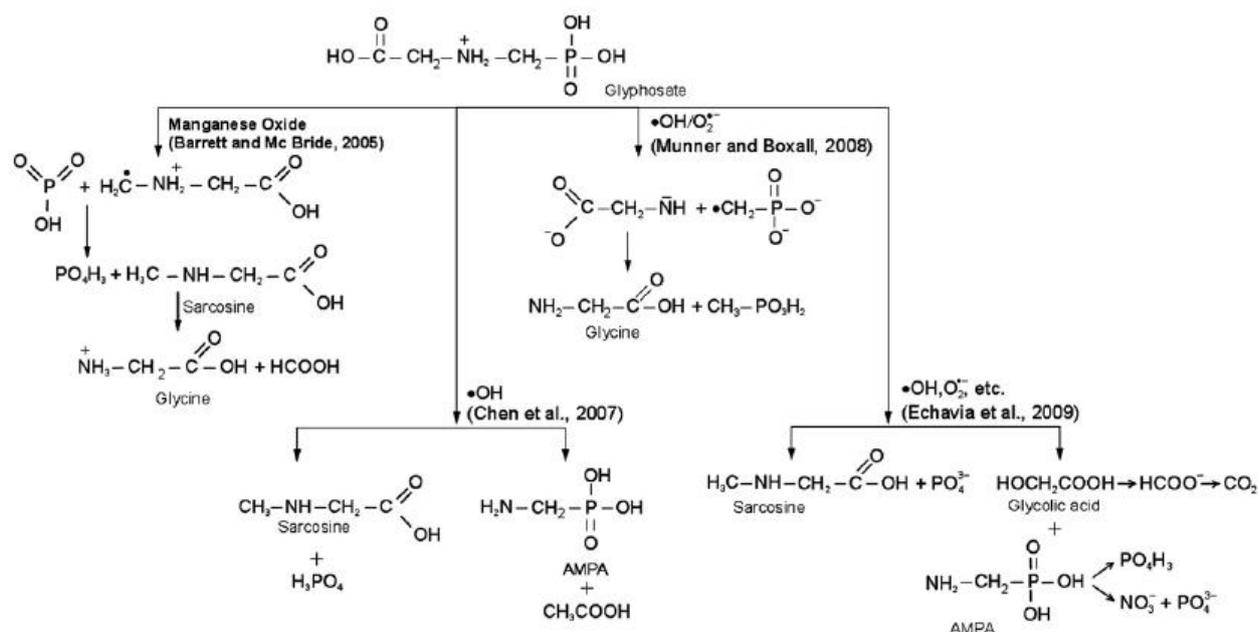


Figure III.1 : Mécanismes possibles de dégradation du glyphosate

[Manassero, Passalia et al., 2010]

La première et principale étude sur l'oxydation chimique du glyphosate par la birnessite a été réalisée par Barrett (Barrett et McBride, 2005). Cette étude a montré une possibilité de dégradation non biologique de l'herbicide dans les sols car les auteurs ont choisi (entre autres conditions expérimentales) de travailler à 50°C, température à laquelle les micro-organismes, éventuellement présents en solution, voient leur activité inhibée.

L'étude de Barrett et McBride a été prise comme référence pour ce travail car elle constitue l'unique cas répertorié dans la littérature de dégradation chimique du glyphosate par la birnessite avec proposition d'un schéma réactionnel (Barrett et McBride, 2005). Cette étude fournit des informations concernant le mécanisme réactionnel et l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que l'oxygène, la température, le pH. C'est la raison pour laquelle elle sert souvent de référence à d'autres auteurs pour proposer un mécanisme d'oxydation chimique du glyphosate dans les eaux, quel que soit l'oxydant choisi.

Le mécanisme de dégradation proposé implique une adsorption préalable du glyphosate à la surface de la birnessite suivie par une rupture de la liaison C – P de l'herbicide aboutissant à la formation d'ions phosphate et de sarcosine. Cette dernière conduit ensuite à la formation de glycine

et d'acide formique, figure III.2. Les auteurs ont envisagé également la possibilité d'une rupture de la liaison C - N du glyphosate qui induit alors la formation d'amines primaires (glycine, AMPA). Expérimentalement, ils ont tenté de valider ce point au moyen d'un test à la ninhydrine qui permet de mettre en évidence la présence d'amines primaires. Il faut rappeler que ce test indique la présence d'amines primaires dans un milieu mais il ne permet pas l'identification ni la quantification de ces amines primaires. Cependant, bien que le glyphosate ne soit pas une amine primaire mais secondaire, cette molécule entraîne des faux positifs, rendant ainsi difficile l'interprétation des résultats. Les auteurs n'ont pas pu valider ou exclure formellement une dégradation du glyphosate par rupture de la liaison C - N.

Par ailleurs, dans le mécanisme réactionnel, les auteurs supposent la formation d'acide formique sans en apporter la preuve et ils n'évoquent pas la possibilité d'une minéralisation totale de l'herbicide avec production, en plus des ions phosphate, d'ions nitrate, ammonium et carbonate.

On s'attachera donc dans ce chapitre à « compléter » l'étude de Barrett notamment en prouvant la présence des sous-produits qu'il a proposés, en examinant la possibilité d'une minéralisation totale et en cherchant d'éventuels sous-produits autres que ceux cités par Barrett.

Notre étude consiste à faire réagir des solutions de glyphosate avec des plaques de birnessite synthétisées par électrochimie. La disparition du glyphosate et l'apparition des sous-produits de dégradation seront suivies par différentes techniques : la spectrométrie de masse, la chromatographie HPLC et la spectrophotométrie UV-Visible. L'influence de paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en glyphosate, la température de réaction, la présence d'oxygène et l'agitation de la solution sera étudiée afin de proposer un schéma réactionnel de dégradation du glyphosate.

En parallèle, des expériences similaires avec l'AMPA, principal produit de dégradation du glyphosate, seront menées pour évaluer la capacité de dégradation de ce composé par les films minces de birnessite et pour compléter le mécanisme de dégradation.

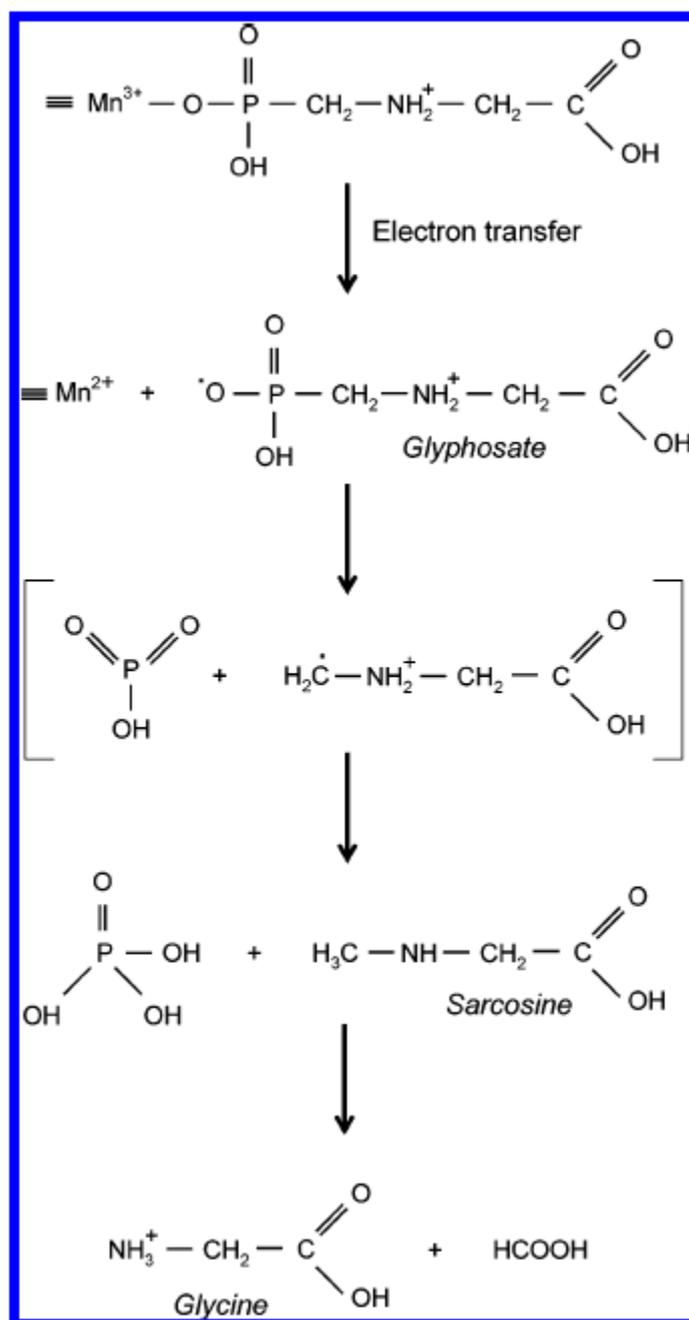


Figure III.2 : Mécanisme de dégradation du glyphosate par la birnessite proposé par Barrett [Barrett et McBride, 2005]

## III.2 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DES METHODES D'ANALYSE

### III.2.1 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les solutions mères ont été préparées avec du glyphosate (*Glyphosate Pestanal*, 99,2% *Sigma Aldrich*) commercialisé sous forme solide et les solutions filles par dilution des solutions mères. Les concentrations de glyphosate pour les études de dégradation ont été choisies largement au-dessus de celles rencontrées dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Battaglin, Koplin et al., 2002 ; Botta, Lavison et al., 2009 ; Manassero, Passalia et al., 2010) de manière à faciliter la mise en évidence des produits de dégradation car l'objectif de ce travail est d'établir un mécanisme réactionnel le plus complet possible. La concentration de glyphosate prise comme référence est 110  $\mu\text{mol/L}$  ; elle correspond à un rapport massique glyphosate/birnessite  $\approx 1/5$ , rapport similaire à celui de l'étude de Barrett qui est prise comme référence. D'autres expériences ont également été effectuées avec une concentration initiale en glyphosate de 440  $\mu\text{mol/L}$ .

Les plaques de birnessite sont synthétisées par électrochimie avec les caractéristiques suivantes :  $Q = 1,80 \text{ C}$  et  $S = 3 \text{ cm}^2$ . Après synthèse, les plaques de birnessite sont séchées à température ambiante pendant au moins 24 heures avant utilisation. Au cours de ce séchage, la busérite, formée *in situ*, est transformée en birnessite (cf. chapitre II). Les plaques de birnessite sont stables et peuvent être conservées pendant plusieurs jours. Pour rappel, la masse d'une plaque a été évaluée à (1,4 +/- 0,1) mg.

En ce qui concerne le nombre de plaques de birnessite utilisées, une étude préalable a montré que la dégradation du glyphosate, estimée à partir du dosage des ions phosphate produits, est plus importante lorsqu'on utilise de 1 à 4 plaques de birnessite, les autres paramètres expérimentaux étant maintenus constants (figure III.3). Nous avons fixé par la suite le nombre de plaques de birnessite à 4 ce qui correspond à une masse totale de birnessite de 5,6 mg pour chaque expérience d'interaction.

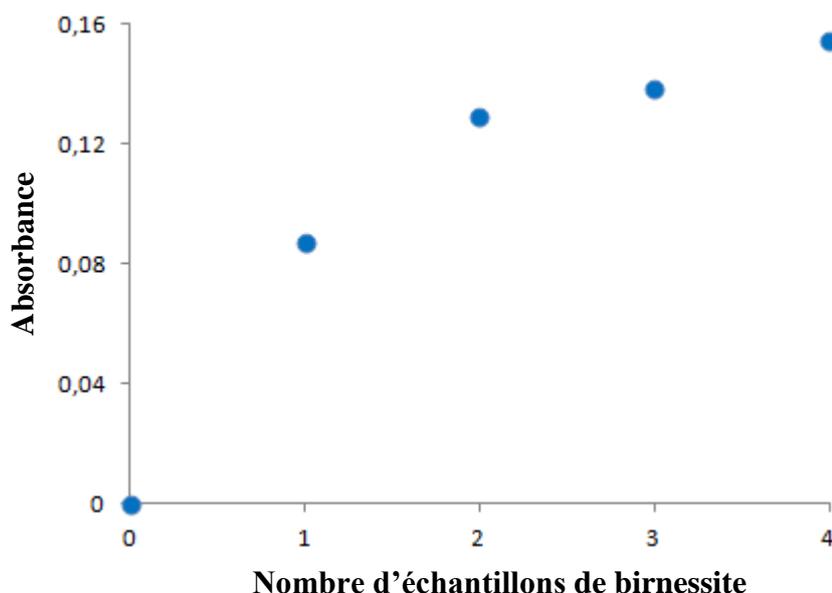


Figure III.3 : Absorbance mesurée lors du dosage des ions phosphate produits en fonction du nombre de plaques de birnessite mises en interaction avec une solution de glyphosate ( $[\text{glyphosate}] = 110 \mu\text{mol/L}$ ,  $V = 15 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_i = 4,5$ ) ;  $T = 13^\circ\text{C}$  ;  $t = 7 \text{ jours}$ .

L'importance du nombre de plaques de birnessite a déjà été mise en évidence au laboratoire pour l'oxydation de deux colorants organiques : le bleu de méthylène et l'indigo carmine (Zaied, Peulon et al., 2011 ; Zaied, Chutet et al., 2011).

Au cours des expériences d'interaction, les quatre plaques de birnessite sont immergées dans les solutions de glyphosate ( $V = 15\text{mL}$ ). Le temps de réaction  $t_0$  correspond à l'introduction de ces plaques dans la solution de glyphosate. Les temps de réaction choisis sont : 3 – 6– 9 – 24 – 48 heures. Chaque temps correspond à une expérience ( 4 plaques de birnessite introduites dans 15 mL de solution). Quelques tests ont été réalisés avec un temps de réaction de 100 heures mais comme le taux de dégradation du glyphosate était très proche de celui obtenu avec un temps de réaction de 48 heures, nous avons estimé que l'allongement du temps de réaction de 48 à 100 heures n'était pas pertinent.

Pour toutes les études présentées dans ce chapitre, la masse totale de birnessite utilisée est égale à 5,6 mg, le volume égal à 15 mL et le temps maximal de réaction fixé à 48 heures. Dans un premier temps, les paramètres expérimentaux étudiés ont été la température (25 et 50°C) et la

concentration de glyphosate (55  $\mu\text{mol/L}$ , 110  $\mu\text{mol/L}$  ou 440  $\mu\text{mol/L}$ ) dans des solutions au contact de l'air (présence de  $\text{O}_2$  de l'air) et non agitées. Dans un deuxième temps, l'influence de l'agitation des solutions (0 tr/mn et 500 tr/mn) et de l'oxygène a été évaluée.

Des études similaires ont été réalisées avec l'AMPA, principal produit de dégradation du glyphosate afin de valider s'il est dégradé par la birnessite. Le même mode opératoire a été utilisé : préparation de solutions mères à partir d'AMPA commercialisé sous forme solide (*amino methylphosphonic acid, 99%, Sigma Aldrich*), préparation des solutions filles par dilution des solutions mères, utilisation de 4 plaques de birnessite ( $Q = 1,80 \text{ C}$ ,  $S = 3 \text{ cm}^2$ ,  $m_{\text{birnessite}} = 5,6 \text{ mg}$ ), 15 mL de solution, concentration variable d'AMPA (55  $\mu\text{mol/L}$ , 110  $\mu\text{mol/L}$  ou 440  $\mu\text{mol/L}$ ), études à pH libre ( $\approx 5$ ).

### III.2.2 CHOIX DES METHODES D'ANALYSE

La détection du glyphosate et de l'AMPA en solution nécessite des conditions expérimentales particulières dans la mesure où ces deux composés sont peu volatiles, très solubles dans l'eau et ne possèdent pas de groupes chromophores. Ces contraintes entraînent une restriction des méthodes d'analyses possibles et exigent souvent une étape préalable de dérivation de ces deux composés. Les méthodes d'analyses répertoriées dans la littérature sont :

- la chromatographie liquide en phase inversée avec détection par spectrométrie de masse MS/MS, le tout précédé par une étape de dérivation (Vreeken, Speksnijder et al., 1998) ou non (Martins-Junior, Lebre et al., 2009),
- la chromatographie ionique suivie d'une détection par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation par électrospray (ESI/MS) (Bauer et al., 1999). L'électrospray est une technique d'ionisation bien adaptée au glyphosate et à l'AMPA en raison de leur grande polarité (Martins-Junior, Lebre et al., 2009)
- l'électrophorèse capillaire, ou encore la chromatographie gazeuse (Hudzin et al., 2002).

Au cours de ce travail, nous avons effectué une identification et une quantification des produits de dégradation du glyphosate et de l'AMPA en utilisant :

- des techniques d'analyses des solutions : spectrométrie de masse, chromatographie HPLC, spectrophotométrie UV-Visible
- des techniques de caractérisation des solides (DRX, MEB).

### **III.3 IDENTIFICATION DES COMPOSES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE**

La spectrométrie de masse consiste à produire des ions à partir d'un composé puis à les séparer en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) et enfin à les détecter. Les informations obtenues permettent d'établir les abondances relatives des ions en fonction du rapport  $m/z$ . Des informations complémentaires sur la méthode et l'appareillage utilisé sont données dans l'annexe n°4.

L'optimisation de nos conditions d'analyse par spectrométrie de masse s'est faite à partir de l'étude de Martins-Junior qui fournit des informations pertinentes concernant le choix des paramètres expérimentaux du spectromètre de masse (triple quadripôle API 4000), couplé à l'ionisation par électrospray (Martins-Junior, Lebre et al., 2009).

Nous avons choisi de garder les mêmes conditions d'analyses pour les produits initialement présents (glyphosate, AMPA) et pour les produits issus de la dégradation (sarcosine et glycine).

#### **III.3.1 ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS**

Préalablement à l'analyse des solutions qui ont été au contact de birnessite, des solutions étalons ont été analysées dans le but de vérifier la bonne détection des composés recherchés (glyphosate, AMPA, sarcosine et glycine) dans les conditions d'analyses choisies. Différents solvants (ou mélanges de solvants) ont été testés comme éluant dans le but d'améliorer la qualité du signal. Le méthanol a été au final retenu comme éluant. Des solutions aqueuses sont préparées pour chaque composé. Un petit volume de solution aqueuse est prélevé et introduit dans le méthanol pur pour effectuer la mesure.

Les mesures ont été réalisées en mode négatif c'est-à-dire que pour un composé M analysé, c'est le pic correspondant à l'espèce  $[M-H]^-$  qui est détecté. Les spectres de masse obtenus pour chaque solution étalon sont présentés sur les figures III.4a-d.

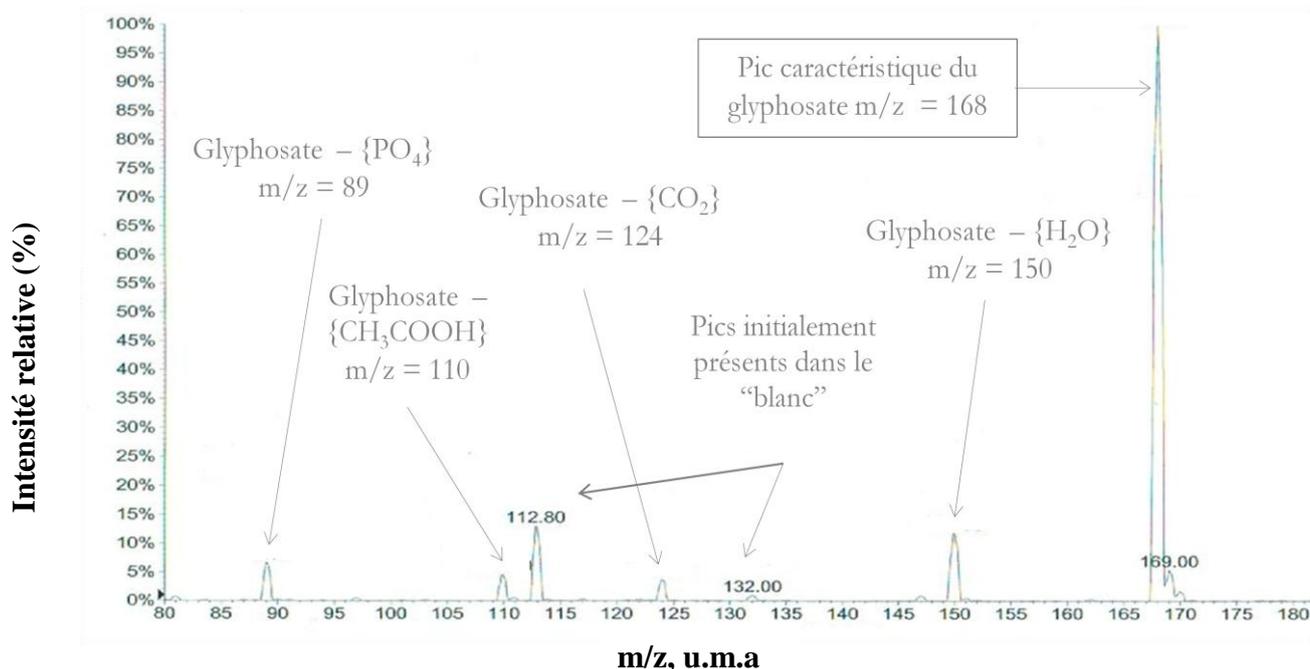


Figure III.4a : Spectre de masse d'une solution étalon de glyphosate : 110  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ) = 1/99. (Intensité maximale :  $8 \cdot 10^7$ )

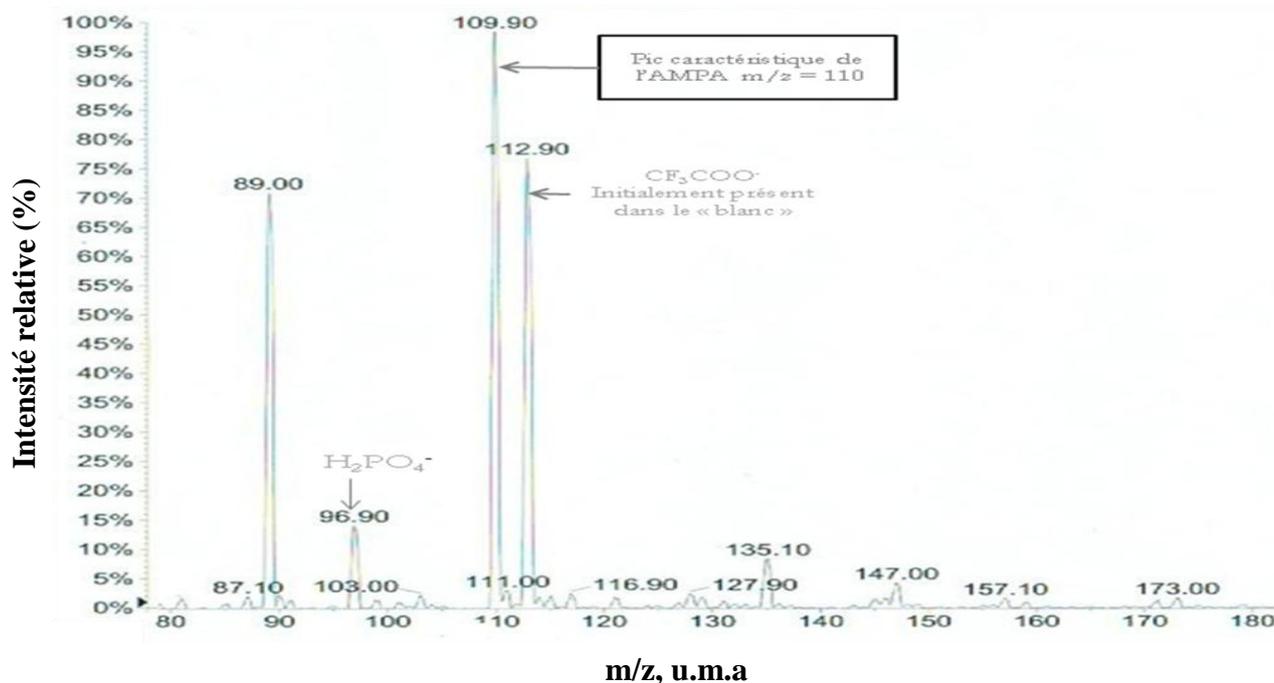


Figure III.4b : Spectre de masse d'une solution étalon d'AMPA : 110  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ) = 1/99, (Intensité maximale :  $2 \cdot 10^7$ )

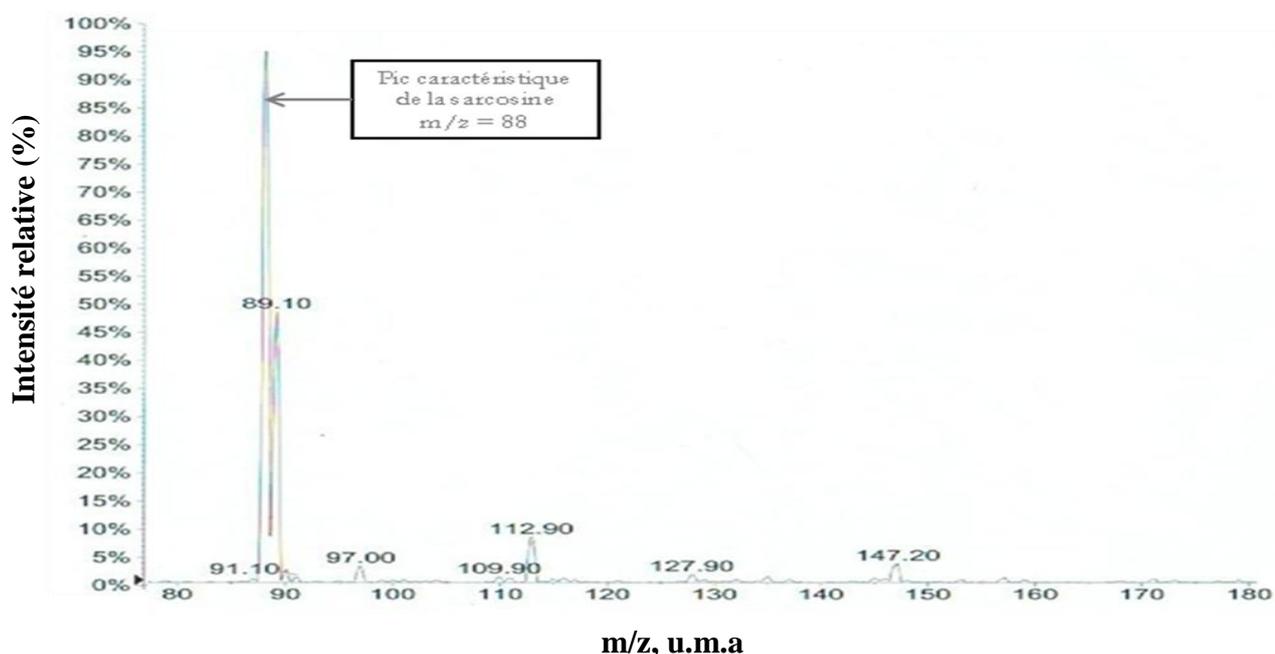


Figure III.4c : Spectre de masse d'une solution étalon de sarcosine : 110  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $\text{H}_2\text{O/MeOH}$ ) = 1/99. (Intensité maximale :  $3 \cdot 10^7$ )

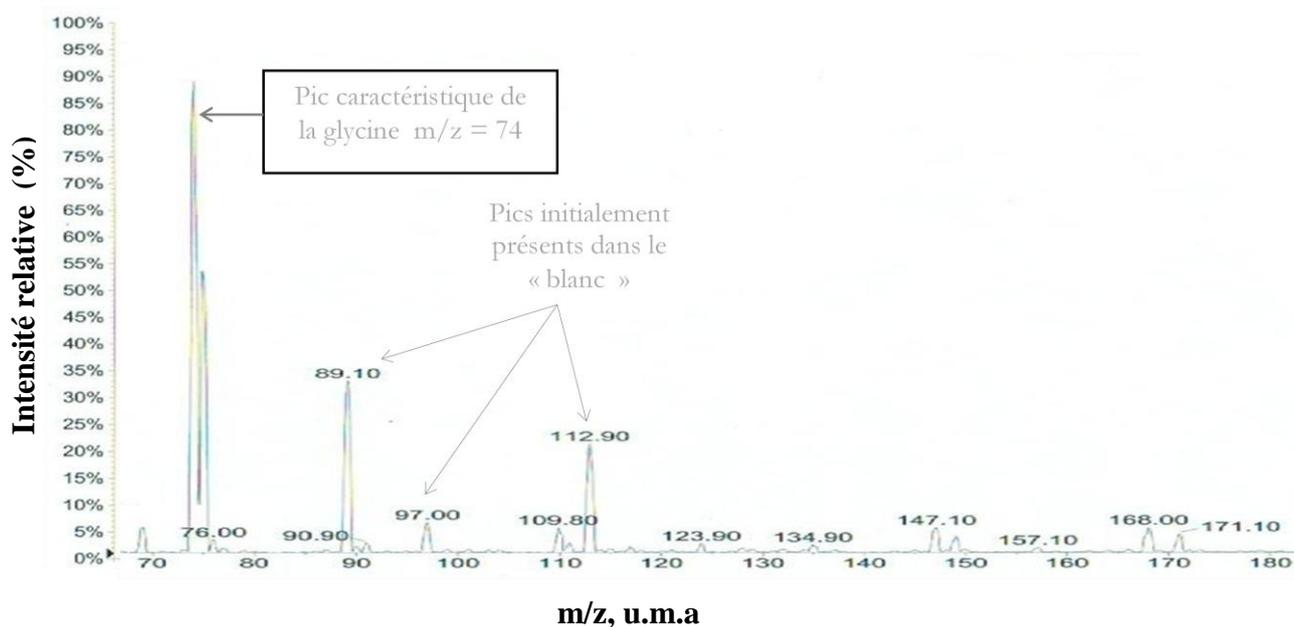


Figure III.4d : Spectre de masse d'une solution étalon de glycine : 110  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $\text{H}_2\text{O/MeOH}$ ) = 1/99. (Intensité maximale :  $8 \cdot 10^7$ )

Chaque spectre de masse présente le pic caractéristique du composé présent dans la solution étalon en accord avec les données de la littérature (Goodwin, Startin et al., 2003a). Le tableau III.1 reporte la masse molaire et le rapport m/z du pic caractéristique de chaque composé.

Composé	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	m/z [M-H] <sup>-</sup>
Glyphosate	169	168
AMPA	111	110
Sarcosine	89	88
Glycine	75	74

Tableau III.1 : Masse molaire et rapport m/z du pic mesuré en spectrométrie de masse en mode négatif des composés étalons

Les spectres de masse comportent également d'autres pics provenant soit de la perte, par fragmentation, de groupements chimiques du composé, soit du bruit de fond. Cette fragmentation du glyphosate et de l'AMPA a déjà été indiquée par Goodwin (Goodwin, Startin et al., 2003b) pour des solutions à 1 mg/mL préparées en milieu deutéré dans un mélange <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O/DMSO = 50/50. La fragmentation par MS/MS (MS<sup>2</sup>) et MS/MS/MS (MS<sup>3</sup>) aboutit à plusieurs composés dérivés du groupement phosphonate du glyphosate et de l'AMPA : phosphonates, phosphorates PO<sub>3</sub><sup>-</sup> et phosphinates PO<sub>2</sub><sup>-</sup>. L'AMPA est moins bien détecté que le glyphosate dans les mêmes conditions expérimentales.

Les spectres de masse (figures III.4a-d) montrent aussi que dans les conditions expérimentales choisies, on est capable de détecter chaque composé lorsqu'il est présent à une concentration de 110 µmol/L. On a également cherché à déterminer la limite de détection de l'appareillage en faisant varier la concentration initiale de chaque composé entre 110 et 10 µmol/L ; cette limite de détection est atteinte pour une concentration de 25 µmol/L, quel que soit le composé présent en solution. Lorsque les quatre composés (glyphosate, AMPA, sarcosine et glycine) sont présents dans la même solution et à la même concentration (110 µmol/L), il est toujours possible de les détecter individuellement.

### III.3.2 ANALYSES DES SOLUTIONS APRES INTERACTION AVEC LA BIRNESSITE

L'ajout du méthanol avant analyse par spectrométrie de masse conduit à une meilleure qualité du signal mais il entraîne, par effet de dilution, la baisse des concentrations des différents composés présents en solution. Cela a pour conséquence de réduire de manière drastique l'intensité des signaux détectés et on peut alors se demander si l'absence de signal est due à l'absence de produits de dégradation ou au fait que la limite de détection est atteinte. Le choix suivant a été fait : un rapport en volume ( $H_2O/MeOH$ ) = 30/70 et une concentration initiale en glyphosate et AMPA fixée à 440  $\mu\text{mol/L}$ .

Les figures III.5a&b présentent les spectres de la solution de glyphosate avant et après interaction avec la birnessite.

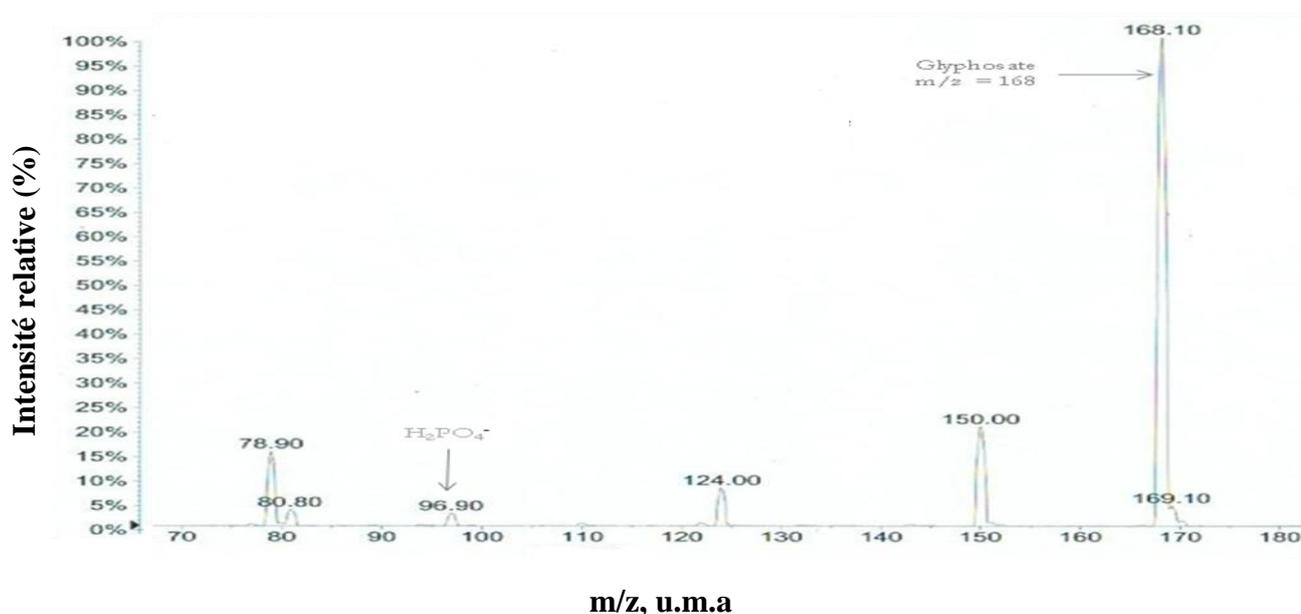


Figure III.5a : Spectre de masse d'une solution de glyphosate avant interaction avec la birnessite : [glyphosate] = 440  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $H_2O/MeOH$ ) = 30/70,  $t = 48\text{h}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ . (Intensité maximale :  $8 \cdot 10^7$ )

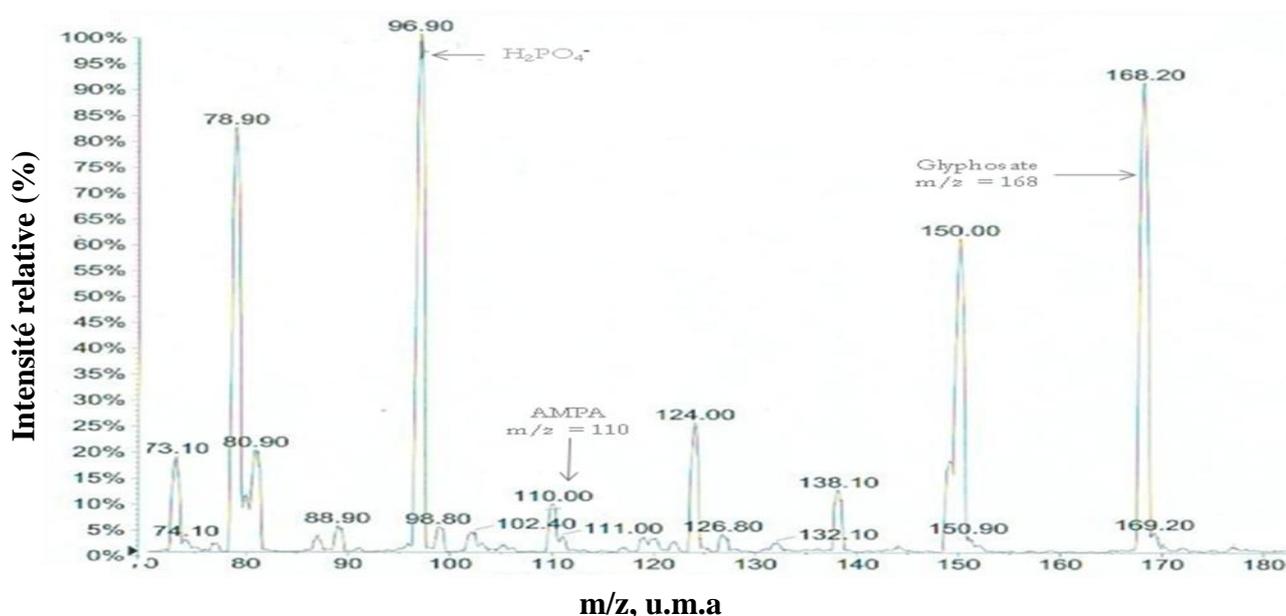


Figure III.5b : Spectre de masse d'une solution de glyphosate après interaction avec la birnessite : [glyphosate] = 440  $\mu\text{mol/L}$ , rapport en volume ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ) = 30/70,  $t = 48\text{h}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ . (Intensité maximale :  $10^7$ )

La comparaison des deux spectres de la solution de glyphosate avant et après interaction avec birnessite (figures III.5a&b) montre :

- une diminution significative du pic caractéristique du glyphosate ( $m/z = 168$ )
- l'apparition du pic caractéristique de l'AMPA ( $m/z = 110$ )
- une augmentation significative du pic caractéristique du di-hydrogéo-orthophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $m/z = 97$ ). Ce pic est initialement présent dans le spectre de masse du glyphosate avant dégradation mais avec une très faible intensité à cause d'une fragmentation déjà évoquée ci-dessus.

La sarcosine, sous-produit indiqué par Barrett, n'a pas été détectée. La présence de la glycine est suspectée sous forme de traces dans nos conditions expérimentales d'analyses (figure III.5b). Des sous-produits cités dans d'autres études n'ont pas été détectés par spectrométrie de masse.

L'analyse par spectrométrie de masse donne une information qualitative mais non quantitative sur la nature des composés présents en solution. Il était indispensable d'avoir recours à d'autres techniques d'analyse pour leur quantification.

### **III.4 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COMPOSES PAR CHROMATOGRAPHIE HPLC**

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une méthode de séparation des constituants d'un mélange. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Les constituants du mélange sont inégalement retenus par la colonne et sont donc détectés à des temps différents en sortie de colonne. Le temps de rétention est caractéristique de chaque composé. La concentration de chaque composé est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage reliant la hauteur des pics (ou l'aire) à la concentration. Des informations complémentaires sur la méthode et l'appareillage utilisé sont données dans l'annexe n°5.

Nous avons privilégié la rapidité de l'analyse et la simplicité pour la préparation des échantillons. Aussi, les échantillons à analyser sont injectés directement dans le chromatographe sans étape de dérivation au préalable.

#### **III.4.1 ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS**

Les conditions d'analyses, détaillées dans l'annexe n° 5, ont été optimisées pour quantifier en priorité le glyphosate et l'AMPA. Cependant, chaque composé, susceptible de se former au cours de la dégradation, a également fait l'objet d'études afin de déterminer si sa détection et sa quantification sont possibles dans ces conditions d'analyse. Le tableau III.2 reporte les temps de rétention des différents composés, détectés par réfractométrie.

Composé	Temps de rétention (mn)
Glyphosate	4,20
AMPA	3,20
Sarcosine	3,06
Glycine	2,90
Carbonate	2,65
Nitrate	2,65
Ammonium	2,65

Tableau III.2 : Temps de rétention caractéristiques des composés détectés par HPLC  
(détection par réfractométrie)

Le glyphosate, l'AMPA, la sarcosine, et la glycine ont des temps de rétention caractéristiques différents. Les ions carbonate, nitrate et ammonium ont le même temps de rétention qui correspond au volume mort car ils ne sont pas retenus par la colonne. Il sera donc difficile de les mettre en évidence par HPLC.

La figure III.6 montre un chromatogramme obtenu dans le cas d'un mélange étalon glyphosate –AMPA.

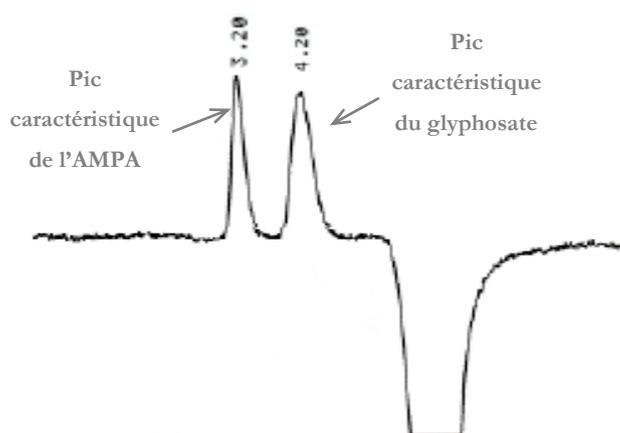


Figure III.6 : Chromatogramme d'un mélange étalon de glyphosate et d'AMPA

[glyphosate] = [AMPA] = 200  $\mu\text{mol/L}$

Des droites d'étalonnage ont été tracées à partir des résultats d'analyses obtenus sur de solutions contenant des concentrations variables de glyphosate et d'AMPA (figure III.7).

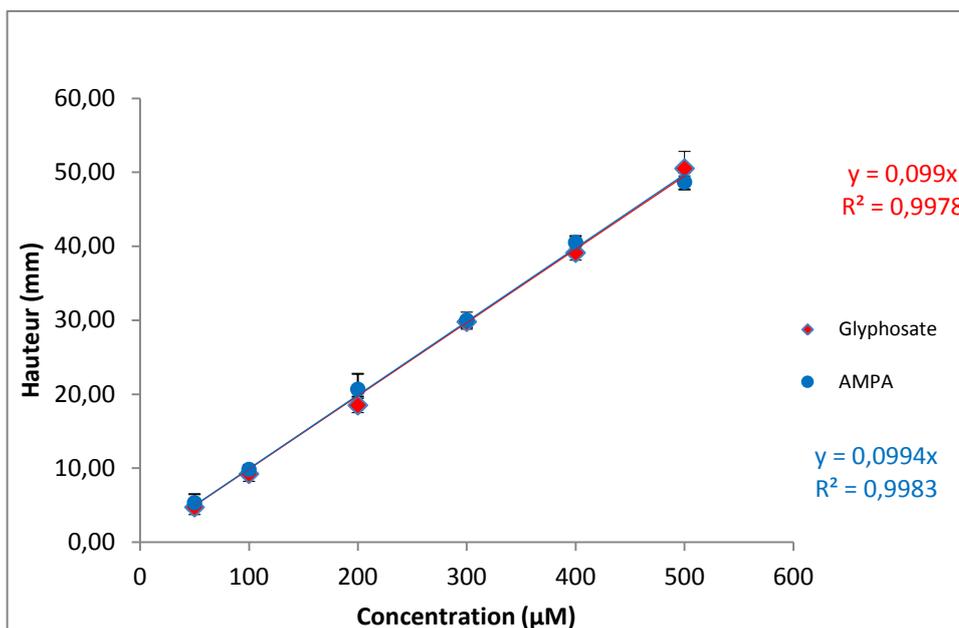


Figure III.7 : Droites d'étalonnage du glyphosate et de l'AMPA dosés par HPLC

On constate une bonne linéarité entre la hauteur des pics et la concentration du composé ce qui permettra une quantification du glyphosate ou de l'AMPA dans les échantillons. Nous avons fixé la limite de détection à une hauteur de pic de 1 mm ce qui correspond à une concentration de 10 µmol/L.

#### III.4.2 ANALYSE DES SOLUTIONS APRES INTERACTION AVEC LA BIRNESSITE

La figure III.8 présente le chromatogramme typique d'une solution de glyphosate après interaction avec la birnessite.

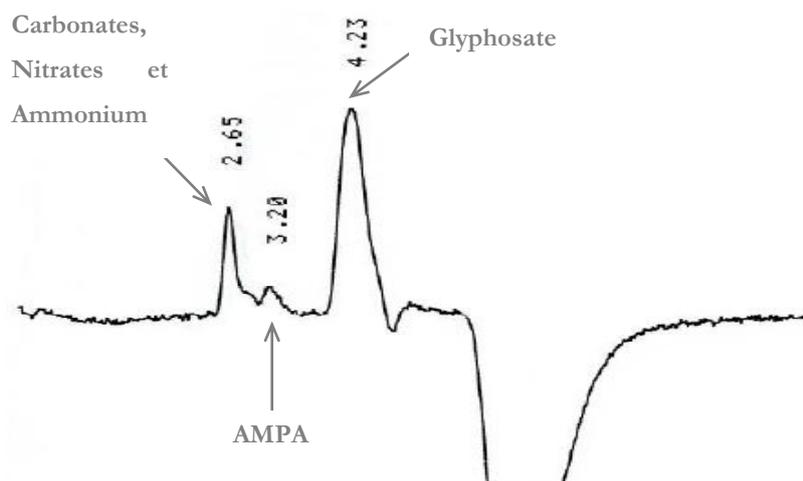


Figure III.8 : Chromatogramme obtenu pour une solution de glyphosate après interaction avec quatre plaques de birnessite ( $m_{\text{birnessite}} = 5,6 \text{ mg}$ ),  $[\text{glyphosate}]_i = 440 \text{ } \mu\text{mol/L}$  ; tps = 6h ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Le pic à  $t_r = 4,23 \text{ mn}$  correspond au produit de départ, le glyphosate ( $t_r = 4,23 \text{ mn}$ ) et celui à  $t_r = 3,20 \text{ mn}$  à l'AMPA, produit de dégradation du glyphosate. Les évolutions de ces deux pics en fonction du temps d'interaction de la solution de glyphosate avec la birnessite nous permettra par la suite de suivre la réaction de dégradation de l'herbicide.

Enfin, le pic à  $t_r = 2,65 \text{ mn}$  permet uniquement d'affirmer que la solution après interaction avec la birnessite contient des ions carbonate, nitrate ou ammonium voire un mélange de ces trois ions. On observe parfois un léger épaulement sur ce pic lié au volume mort qui pourrait éventuellement correspondre à de la glycine et/ou de la sarcosine, au vu de leurs temps de rétention (tableau III.8). Cependant, nous avons constaté également que lorsque les ions carbonate sont présents à fortes concentrations, un épaulement est visible à ce même temps de rétention.

Afin de mettre en évidence et de quantifier les espèces non dosées par HPLC, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible.

### III.5 QUANTIFICATION DES COMPOSES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des espèces en solution. Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s) et l'intensité  $I$  de la lumière transmise est par conséquent inférieure à  $I_0$ . D'après la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes de la solution, ainsi qu'à la longueur du trajet optique.

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon l c \quad (1)$$

La concentration de l'espèce absorbante en solution s'exprime en mol/L, le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  de l'espèce absorbante en  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  et la longueur du trajet optique  $l$  en cm. Le spectrophotomètre utilisé est présenté dans l'annexe n° 6.

Nous avons utilisé des kits de détection spécifiques qui mettent en œuvre des réactions caractéristiques de chaque sous-produit. Etant donné que le glyphosate et l'AMPA sont détectés et quantifiés par spectrométrie de masse et HPLC, la spectrophotométrie UV-Visible a servi principalement à détecter et/ou quantifier les sous-produits possibles suivants : les ions phosphate, nitrate, ammonium, les amines primaires, le formaldéhyde, et la sarcosine.

#### III.5.1 DOSAGE DES IONS PHOSPHATE

Le dosage des ions phosphate repose sur la formation d'un complexe bleu en présence d'une solution de molybdène. En milieu acide, les phosphates forment avec le Mo(IV) un complexe coloré jaune. Le Mo(VI) dans le phosphomolybdate  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  est ensuite partiellement réduit en Mo(V) par ajout d'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ . Il en résulte un complexe

bleu appelé « bleu de molybdène » qui présente une absorption maximale à 400 nm. Le principe du dosage et le protocole expérimental sont détaillés dans l'annexe n°7.

Nous avons vérifié que la coloration bleue était due uniquement à la présence d'ions phosphate en solution en effectuant des tests avec des solutions de glyphosate et d'AMPA qui n'ont pas été mises en interaction avec la birnessite ou avec des solutions d'eau milli-Q mises au contact de lames de verre recouvertes de SnO<sub>2</sub>.

### III.5.2 DOSAGE DES IONS NITRATE

Ce dosage repose sur la formation d'un composé aromatique en solution acide (sulfurique et phosphorique) entre les ions nitrate et le diméthyl-2,6-phénol (DMP). Le nitro-4-diméthyl-2,6-phénol formé présente une absorption maximale à 335 nm. Le principe du dosage et le protocole expérimental basé sur l'utilisation d'un kit de détection (*Kit Spectroquant de Merck, 1.09713.0002*) sont détaillés dans l'annexe n°8.

Nous avons validé que les valeurs d'absorbances sont quasi nulles lorsque le dosage est fait avec des solutions contenant l'un des composés suivants : glyphosate, AMPA, glycine, sarcosine, formaldéhyde, ions ammonium ou phosphate. Par contre, l'immersion de lames de verres recouvertes de SnO<sub>2</sub> dans ces solutions provoque l'apparition d'une absorption lors du dosage. De même, on observe une augmentation systématique des valeurs initiales d'absorbance pour les solutions d'ions nitrate si elles ont préalablement été mises en contact avec des lames de verres recouvertes de SnO<sub>2</sub>. Pour pallier à ce problème nous avons utilisé de l'eau milli-Q ayant été préalablement mise en contact avec des lames de verre recouvertes de SnO<sub>2</sub> comme « blanc » pour ce dosage.

### III.5.3 DOSAGE DES IONS AMMONIUM

Le dosage des ions ammonium est basé sur la formation d'un dérivé de l'indophénol en milieu fortement alcalin. A ce pH, seule l'ammoniaque est présente et elle réagit avec un agent de chloration pour donner la monochloramine. Celle-ci forme avec du thymol un dérivé d'indophénol dont la longueur d'absorption maximale est à 690 nm. Le principe du dosage et le protocole expérimental basé sur l'utilisation d'un kit de détection (*Kit Spectroquant de Merck, 1.14752.0002*) sont détaillés dans l'annexe n°9.

Les solutions de glyphosate, glycine, AMPA donnent également par ce dosage une absorbance faible mais qui devient non négligeable s'ils sont présents à des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$  mol/L ; l'absorbance (Abs.) varie dans l'ordre suivant : Abs. (glycine)  $\gg$  Abs. (AMPA)  $>$  Abs. (glyphosate). L'absorbance est par contre nulle si le dosage est fait avec des solutions contenant  $H_3PO_4$ , HCHO. Malgré cette interférence, ce dosage a été utilisé dans le but d'avoir une indication quantitative sur la production d'ions ammonium.

### III.5.4 DOSAGE DES AMINES PRIMAIRES

La présence d'une amine primaire dans une solution peut être mise en évidence à l'aide de l'acide 2,4,6-trinitrobenzène-sulfonique (TNBS). Le protocole expérimental détaillé est fourni dans l'annexe n°10.

Les deux principales amines primaires susceptibles de se former au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite sont la glycine et l'AMPA. Le dosage au TNBS ne permet pas d'identifier l'amine primaire présente dans la solution. Par contre, on pourra comparer les valeurs de concentrations obtenues par le dosage au TNBS à celles obtenues pour l'AMPA par HPLC. Si les concentrations sont du même ordre de grandeur, on pourra conclure que l'AMPA est probablement la seule amine primaire présente dans le milieu. Au contraire, si les concentrations sont différentes, on pourra avancer l'hypothèse qu'il existe dans la solution dosée une amine primaire autre que l'AMPA.

Les solutions d'ions ammonium donnent également pour ce dosage une absorbance faible que l'on peut négliger à condition que leur concentration reste inférieure à  $10^{-4}$  mol/L. Comme pour le dosage des ions nitrate, les lames de verre recouvertes d'oxyde d'étain entraînent une augmentation systématique des valeurs d'absorbance. Pour pallier à ce problème nous avons utilisé l'eau milli-Q ayant été préalablement mise en contact avec des lames de verre recouvertes de SnO<sub>2</sub> comme « blanc » pour ce dosage.

### **III.5.5 DOSAGE DU FORMALDEHYDE**

Dans la littérature, le formaldéhyde est proposé comme sous-produit principalement lors de la dégradation biologique du glyphosate (Kishore et Jacob, 1987 ; Liu, McLean et al., 1991). Aussi, dans l'hypothèse d'une minéralisation du glyphosate, il est raisonnable d'envisager que les fonctions carbonées du glyphosate s'oxydent en carbonates et en formaldéhyde.

Le formaldéhyde forme avec l'acide chromotrope un colorant violet dont l'absorption est maximale à 580 nm. Le protocole expérimental détaillé est fourni dans l'annexe n° 11.

Ce dosage est spécifique du formaldéhyde ; la présence de glyphosate ou des sous-produits de dégradation, la mise en contact des solutions avec des lames de verre recouvertes d'oxyde d'étain n'induisent pas d'interférence sur les absorbances.

### **III.5.6 DOSAGE DE LA SARCOSINE (N-méthylglycine)**

La sarcosine est spécifiquement oxydée pour générer un composé capable de colorer en rouge une sonde initialement incolore. Les solutions, devenant rouges en présence de sarcosine, sont dosées à 570 nm. Le principe du dosage et le protocole expérimental basé sur l'utilisation d'un kit de détection (*Kit Sarcosine Biovision, K636-100*) sont détaillés dans l'annexe n° 12.

Ce test enzymatique ne réagit positivement qu'en présence de sarcosine dans le milieu. La présence de glyphosate ou des sous-produits de dégradation, la mise en contact des solutions avec des lames de verre recouvertes d'oxyde d'étain n'induisent pas d'interférence sur les absorbances.

### III.6 ETUDE DE LA DEGRADATION DU GLYPHOSATE PAR LA BIRNESSITE

Cette partie du chapitre est consacrée à l'analyse des résultats afin de comprendre comment le glyphosate et la birnessite interagissent ensemble.

Les résultats seront présentés par la suite :

- sous forme d'histogrammes pour avoir une vue d'ensemble sur la nature et les concentrations respectives des sous-produits formés,
- un bilan par rapport à l'élément chimique impliqué (phosphore (P), azote (N), carbone (C)) dans la formation des sous-produits (figure III.9).

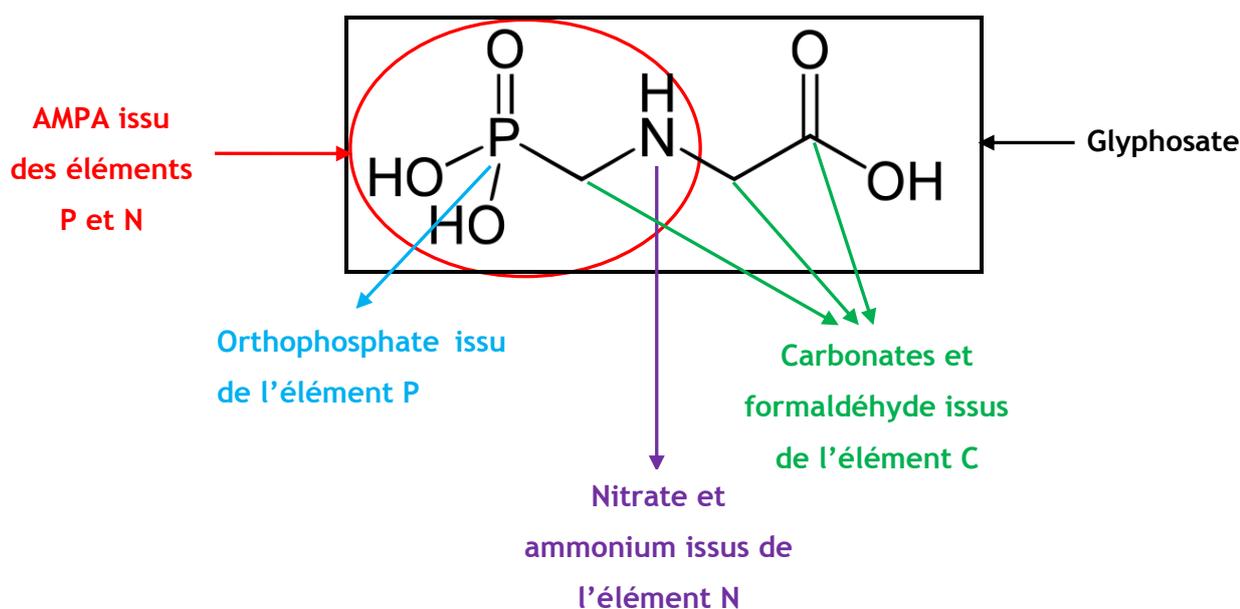


Figure III.9 : Formation des sous-produits à partir de la molécule de glyphosate

Les sous-produits correspondant à l'élément chimique P sont l'AMPA et les ions phosphate. Ceux correspondant à l'élément chimique N sont l'AMPA, les ions nitrate et ammonium. Enfin, les sous-produits correspondant à l'élément chimique C sont l'AMPA, le formaldéhyde et les ions carbonate. L'AMPA est donc un sous-produit issu à la fois des trois éléments chimiques du glyphosate.

Le bilan pour chaque élément est calculé de la manière suivante (tableau III.3).

<b>Elément P</b>	[Glyphosate restant]+[AMPA]+[Ions phosphate]
<b>Elément N</b>	[Glyphosate restant]+[AMPA]+[Ions nitrate]+[Ions ammonium]
<b>Elément C</b>	[Glyphosate restant]+[AMPA]+[Formaldéhyde]+[Ions carbonate] (non dosés)

Tableau III. 3 : Sous-produits pris en compte en fonction de l'élément chimique du glyphosate considéré

Etant donné que nous n'avons pas dosé les ions carbonate dans cette étude, il n'a pas été possible de faire un bilan quantitatif sur l'élément C.

Le pourcentage de glyphosate restant et d'AMPA produit sont accessibles par les analyses faites en HPLC ( $\frac{\text{concentration mesurée}}{\text{[Glyphosate]}_{\text{initiale}}}$ ) et le pourcentage de glyphosate dégradé est calculé à partir des données sur les éléments P et N :

Elément P :

$$\% \text{ Glyphosate dégradé} = \frac{([\text{AMPA}] + [\text{ions phosphate}])}{[\text{Glyphosate}]_i} \times 100$$

Elément N :

$$\% \text{ Glyphosate dégradé} = \frac{([\text{AMPA}] + [\text{ions nitrate}] + [\text{ions ammonium}])}{[\text{Glyphosate}]_i} \times 100.$$

### III.6.1 REACTIVITE DU GLYPHOSATE VIS-A-VIS DU DIOXYDE D'ETAIN

Nous avons validé que le verre des piluliers dans lesquels se font les réactions de dégradation et le dioxyde d'étain sur lequel est électrodéposée la birnessite n'interagissent pas avec le glyphosate.

Dans 15 mL de solution de glyphosate à différentes concentrations, on immerge 4 lames de verre recouvertes de SnO<sub>2</sub> pendant 48 heures, à 25°C et 50°C. Les solutions sont ensuite analysées par HPLC pour mettre en évidence une éventuelle variation de la concentration du glyphosate. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.4.

[glyphosate] <sub>i</sub> (μmol/L)	55	110	440
[glyphosate] <sub>f</sub> (μmol/L) après immersion de 4 lames SnO <sub>2</sub> pendant 48h à 25°C	54	109	399
[glyphosate] (μmol/L) après immersion de 4 lames SnO <sub>2</sub> pendant 48h à 50°C	54	110	399

Tableau III.4 : Tests de réactivité du glyphosate vis-à-vis du verre et du SnO<sub>2</sub>

Il n'y a ni adsorption ni dégradation du glyphosate car les concentrations de ce composé restent identiques et aucun sous-produit (AMPA, ions phosphate, nitrate et ammonium) n'a été détecté. Les solutions de glyphosate sont donc stables, même à 50°C après 48 heures. Des tests similaires ont été réalisés avec les sous-produits attendus : AMPA et ions phosphate, nitrate, ammonium. Les résultats montrent que ces sous-produits ne sont ni adsorbés ni dégradés par le verre ou le dioxyde d'étain.

### III.6.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les études ont porté sur deux températures : 25°C et 50°C ; les autres paramètres expérimentaux sont maintenus constants : 15 mL de solution de glyphosate ([glyphosate] = 110 μmol/L), 5.6mg de birnessite (4 échantillons électrodéposés sur SnO<sub>2</sub>) introduite dans la solution de glyphosate à t<sub>0</sub>. La figure III.10 donne les résultats obtenus aux deux températures étudiées sous forme d'histogrammes.

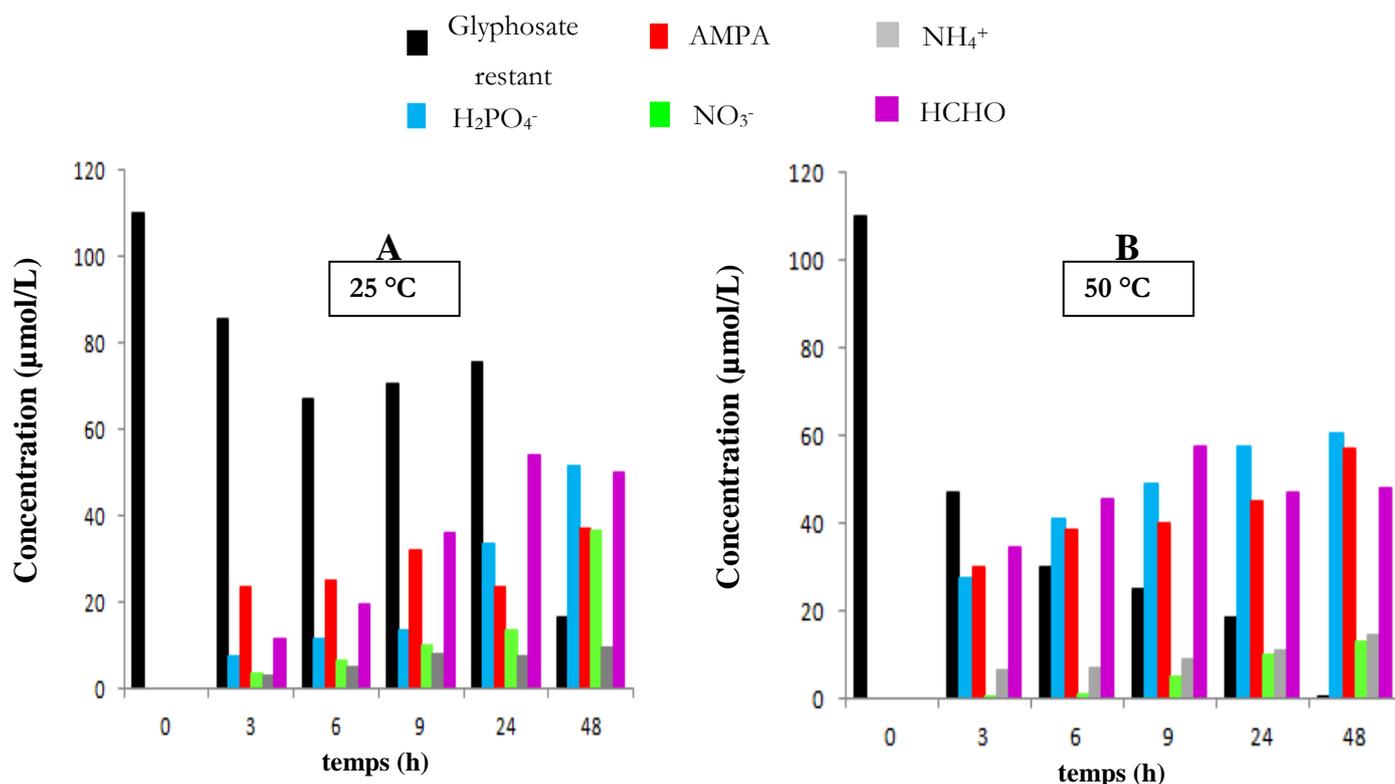


Figure III.10 : Influence de la température sur la dégradation du glyphosate par la birnessite  
 $[\text{glyphosate}]_i = 110 \mu\text{mol/L}$ . (A) 25°C - (B) 50°C.

La réaction de dégradation se produit rapidement aux deux températures puisqu'on observe une diminution de la concentration en glyphosate et une production de sous-produits dès trois heures de contact.

On constate que la dégradation augmente avec la température. A 50°C, la concentration de glyphosate non dégradé est égale à 46 µmol/L au bout de trois heures et elle devient nulle à 48 heures alors qu'à 25°C, pour les mêmes temps de contact, elle est égale à 80 µmol/L et 20 µmol/L (≈ 18%) respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Barrett sur l'effet de la température (Barrett et McBride, 2005). La figure III.11 donne les résultats obtenus aux deux températures étudiées selon les éléments P et N.

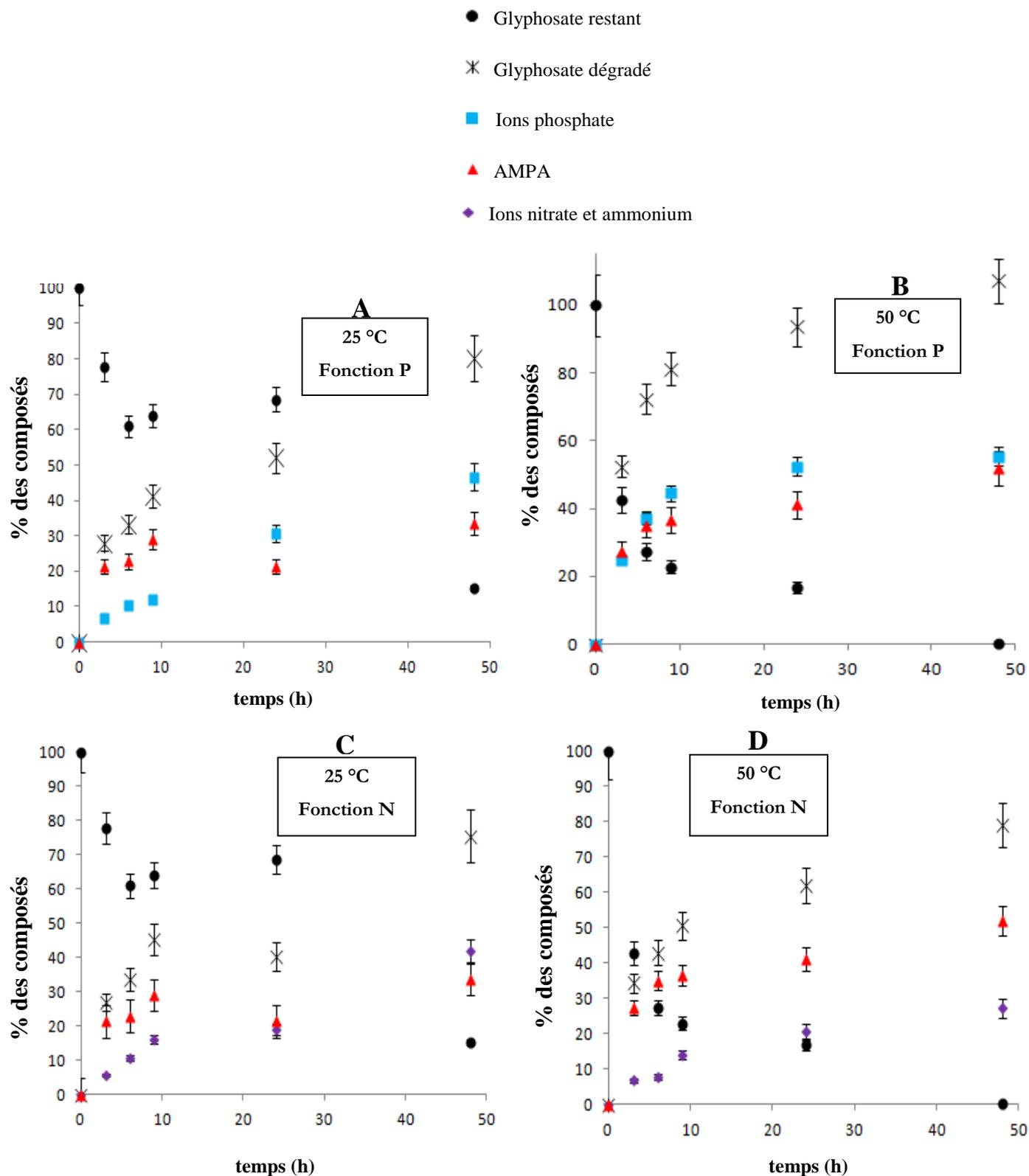


Figure III.11 : Influence de la température sur la dégradation du glyphosate par la birnessite [glyphosate]<sub>i</sub> = 110 μmol/L. (A) Bilan de l'élément P, 25°C - (B) Bilan de l'élément P, 50°C (C) Bilan de l'élément N, 25°C - (D) Bilan de l'élément N, 50°C.

Les figures III.10A et III.10B montrent que tous les sous-produits (ions phosphate, AMPA, ions nitrate/ammonium et formaldéhyde) sont formés simultanément. Ceci indique que la réaction de dégradation se fait par rupture à la fois de la liaison C – P (formation d'ions phosphate), de la liaison C – N (formation d'AMPA) et/ou de la liaison C – C (formation de HCHO). Cette rupture simultanée des trois liaisons se fait aussi bien à 25°C qu'à 50°C. L'élévation de température ne favorise donc pas la rupture d'une liaison particulière mais elle améliore les rendements de formation de tous les sous-produits.

#### Discussion du bilan de l'élément P :

L'élément chimique P semble constituer un bon indicateur de la dégradation du glyphosate car on obtient toujours un bilan proche de 100% si on additionne le taux de glyphosate restant aux taux de formation des ions phosphates et de l'AMPA, quels que soient le temps de contact ou la température. Ceci indique que la quantification des composés (glyphosate, AMPA et ions phosphate) est fiable.

Les ions phosphate peuvent être générés :

- par voie directe à partir du glyphosate par rupture de la liaison C – P
- par voie indirecte via la formation de l'AMPA et la rupture de la liaison C – P de ce sous-produit.

L'observation des figures III.10A&B et III.11A&B suggère que la voie de production indirecte des ions phosphate via l'AMPA n'est pas prépondérante par rapport à la voie directe car les ions phosphate et l'AMPA sont détectés tous les deux simultanément dès le début de l'interaction glyphosate/birnessite et non pas de manière successive (d'abord l'AMPA puis les ions phosphate). Les deux voies de production des ions phosphate doivent intervenir simultanément. L'examen de la figure III.10B montre aussi que la dégradation du glyphosate est totale après 48 h à 50°C, avec formation en proportions identiques d'ions phosphate et d'AMPA (50% de chaque composé).

Discussion du bilan de l'élément N :

Trois sous-produits ont été significativement détectés résultant de l'élément N du glyphosate : les ions nitrate, les ions ammonium et l'AMPA (ce dernier composé contenant en fait les deux fonctions P et N), figure III.10.

Nous avons validé par un dosage spécifique que la sarcosine (amine secondaire) ne se formait pas en solution, en bon accord avec les résultats de spectrométrie de masse. Par contre, nous avons peu d'informations sur les amines primaires générées lors de la dégradation du glyphosate. Deux amines primaires sont susceptibles de se former : la glycine et l'AMPA. L'AMPA est détectée par spectrométrie de masse et quantifiée par chromatographie HPLC. Mais ces deux techniques, dans les conditions d'analyse choisies, n'ont pas permis de confirmer de façon formelle la formation de la glycine.

Le dosage par le TNBS devrait nous permettre de vérifier de manière indirecte s'il y a formation ou non de glycine en solution. Il dose toutes les amines primaires en solution. Donc si les valeurs de concentrations obtenues par dosage avec le TNBS sont supérieures à celles obtenues par HPLC où seule l'AMPA est dosée, on pourra affirmer qu'il y a bien formation de glycine. Le tableau III.5 présente, à titre d'illustration, les résultats obtenus pour une concentration de 110  $\mu\text{mol/L}$  à 50°C.

Temps d'interaction (heures)	[AMPA] ( $\mu\text{mol/L}$ ) ( $\pm 10 \mu\text{mol/L}$ )	[R-NH <sub>2</sub> ] ( $\mu\text{mol/L}$ ) ( $\pm 10 \mu\text{mol/L}$ )
3	30	19
6	39	31
9	40	35
24	45	43
48	57	56

Tableau III.5 : Concentrations des amines primaires (dosage par TNBS) et de l'AMPA (analyses HPLC) dans des solutions de glyphosate mises au contact de la birnessite à 50°C

L'analyse du tableau III.5 montre que les concentrations des amines primaires (dosage TNBS) et de l'AMPA (analyses HPLC) sont du même ordre de grandeur compte-tenu des barres d'erreur. Cela signifie que l'AMPA est probablement la seule amine primaire issue de la dégradation du glyphosate. Si la glycine est formée au cours de la dégradation, elle ne peut être présente qu'en quantité négligeable ; ce résultat a été validé pour toutes les conditions expérimentales étudiées dans ce manuscrit (concentration, température).

Cependant, on note que le bilan sur l'élément N n'est pas de 100 %. Pour expliquer ce résultat, on peut supposer que les ions nitrate et ammonium sont adsorbés à la surface de la birnessite et/ou insérés dans la structure. Pour valider l'existence de ces phénomènes d'adsorption/insertion, des solutions contenant des ions nitrate ou ammonium ont été stockées seules ou au contact de quatre échantillons de birnessite pendant 48 heures. Le tableau III.6 donne les valeurs de concentrations en ions nitrate ou ammonium après interaction et la différence de concentration observée ( $\Delta$  concentration%).

Solution	Conditions expérimentales	Concentration ( $\mu\text{mol/L}$ )	$\Delta$ Concentration (%)
$\text{KNO}_3$	48h – 25°C	122	18
$\text{KNO}_3$ + birnessite	48h – 25°C	100	
$\text{KNO}_3$	48h – 50°C	124	24
$\text{KNO}_3$ + birnessite	48h – 50°C	94	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	48h – 25°C	118	19
$\text{NH}_4\text{Cl}$ + birnessite	48h – 25°C	95	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	48h – 50°C	116	45
$\text{NH}_4\text{Cl}$ + birnessite	48h – 50°C	64	

Tableau III.6 : Tests d'interaction des ions nitrate et des ions ammonium avec la birnessite (4 plaques, m = 5,6 mg, V = 15 mL)

On constate une diminution de la concentration des ions nitrate et ammonium après stockage en présence de birnessite. Cette diminution est d'autant plus importante que la température est élevée. La concentration des ions nitrate diminue de 18 % à 25°C et de 25 % à 50°C ; celle des ions ammonium de 19% à 25°C et 45% à 50°C. Cette diminution est en accord avec une adsorption ou une insertion de ces ions dans la structure de la birnessite, phénomènes qui ont déjà été rapportés dans la littérature (Nakayama, Konishi et al., 2004). Ces phénomènes peuvent donc conduire à une sous-estimation de la minéralisation du glyphosate. Il est à noter qu'une étude de la littérature a aussi montré que la birnessite est capable d'oxyder les ions ammonium en ions nitrate (Zaied, Peulon et al., 2011).

En conclusion sur le bilan de l'élément N, trois sous-produits résultant de la dégradation du glyphosate sont significativement détectés : les ions nitrate, les ions ammonium et l'AMPA (ce dernier composé contenant en fait les deux fonctions P et N), figure III.10. Le suivi du taux de formation de ces trois sous-produits montre une dégradation du glyphosate plus importante à 50°C qu'à 25°C mais cette dégradation n'est pas totale. Deux effets peuvent justifier la minéralisation incomplète constatée: une adsorption/insertion des ions nitrate et ammonium sur la birnessite ou un blocage de la birnessite par l'AMPA formé. L'étape finale de minéralisation du glyphosate pourrait être ralentie voire bloquée par la formation d'AMPA qui serait susceptible d'interagir avec la birnessite. Ce ralentissement serait d'autant plus important à 50°C que l'AMPA est davantage produit à cette température.

#### Discussion du bilan de l'élément C :

Rappelons qu'aucun bilan ne peut être fait avec l'élément chimique C du glyphosate car nous avons travaillé à l'air libre (dissolution du CO<sub>2</sub> de l'air dans nos solutions et possibilité de dégazage du CO<sub>2</sub> produit). De plus, le second sous-produit formé à savoir le formaldéhyde est susceptible de réagir avec la birnessite ce qui conduit à des erreurs sur les concentrations dosées. Nous avons en effet montré une diminution de la concentration en HCHO de solutions stockées au contact de birnessite (8% à 25°C et 33% à 50°C). Par contre nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence l'acide formique qui devrait résulter de l'oxydation du formaldéhyde par la birnessite.

### Conclusion sur les bilans des différents éléments :

L'élément chimique P constitue un bon indicateur de la dégradation du glyphosate car on obtient toujours un bilan proche de 100 % si on additionne le taux de glyphosate restant aux taux de formation des ions phosphate et de l'AMPA, quels que soient le temps de contact ou la température. Ceci indique que la quantification des composés (glyphosate, AMPA et ions phosphate) est fiable et qu'il n'existe pas de phénomènes parasites d'adsorption ou d'insertion comme avec les sous-produits de l'élément chimique N. Pour la suite de ce travail, au regard de ce résultat, nous avons choisi de ne considérer que l'élément chimique P.

### **III.6.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION**

Les études ont porté sur deux concentrations de glyphosate supplémentaires : 55  $\mu\text{mol/L}$  et 440  $\mu\text{mol/L}$ ; les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants : 15 mL de glyphosate, 5.6 mg de birnessite électrodéposée sur  $\text{SnO}_2$  et introduite dans la solution de glyphosate à  $t_0$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

La figure III.12 donne les histogrammes de tous les sous-produits mis en évidence et la figure III.13 le taux de formation des sous-produits par rapport à l'élément chimique P.

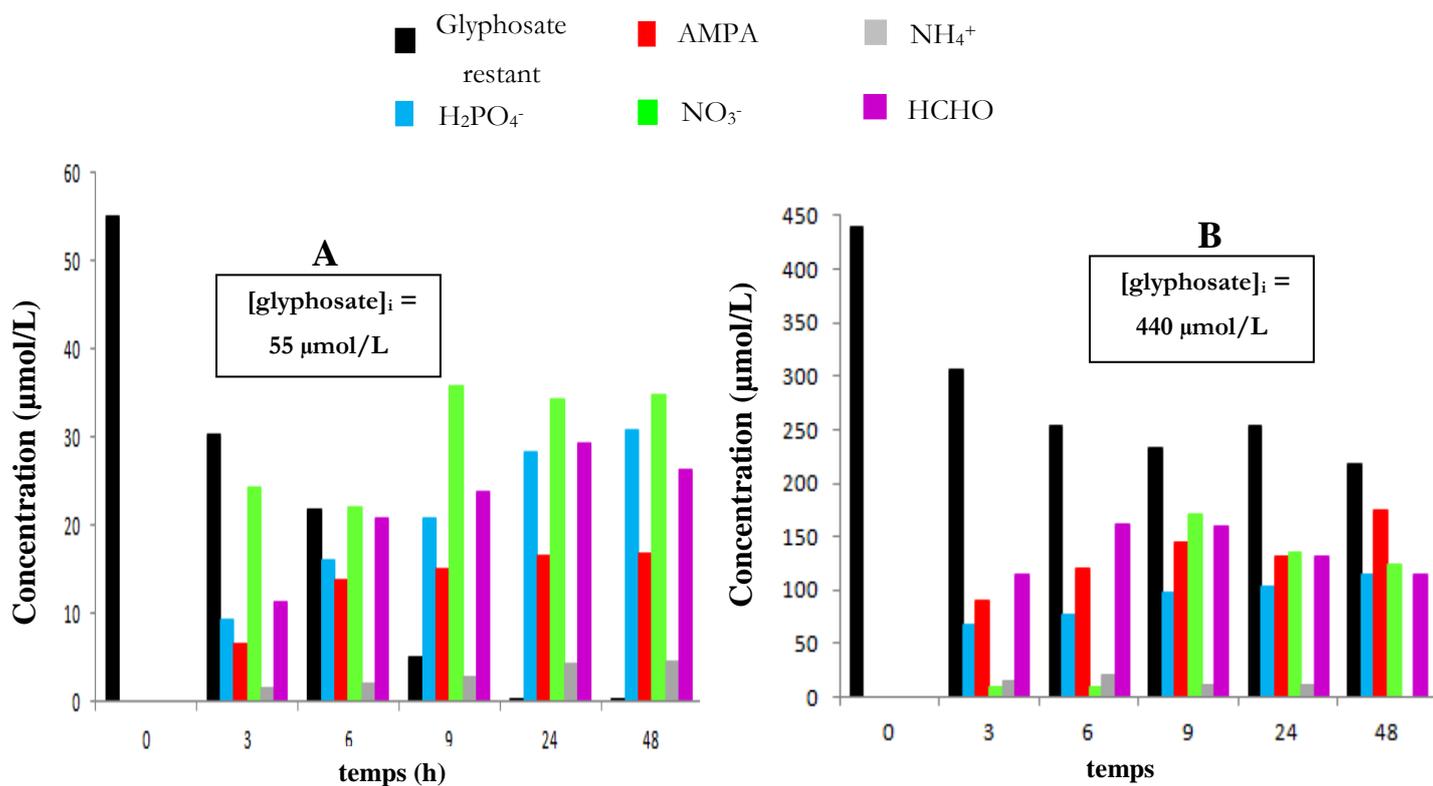


Figure III.12 : Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à  $T = 50^\circ\text{C}$ . (A)  $[\text{glyphosate}]_i = 55 \mu\text{mol/L}$  - (B)  $[\text{glyphosate}]_i = 440 \mu\text{mol/L}$ .

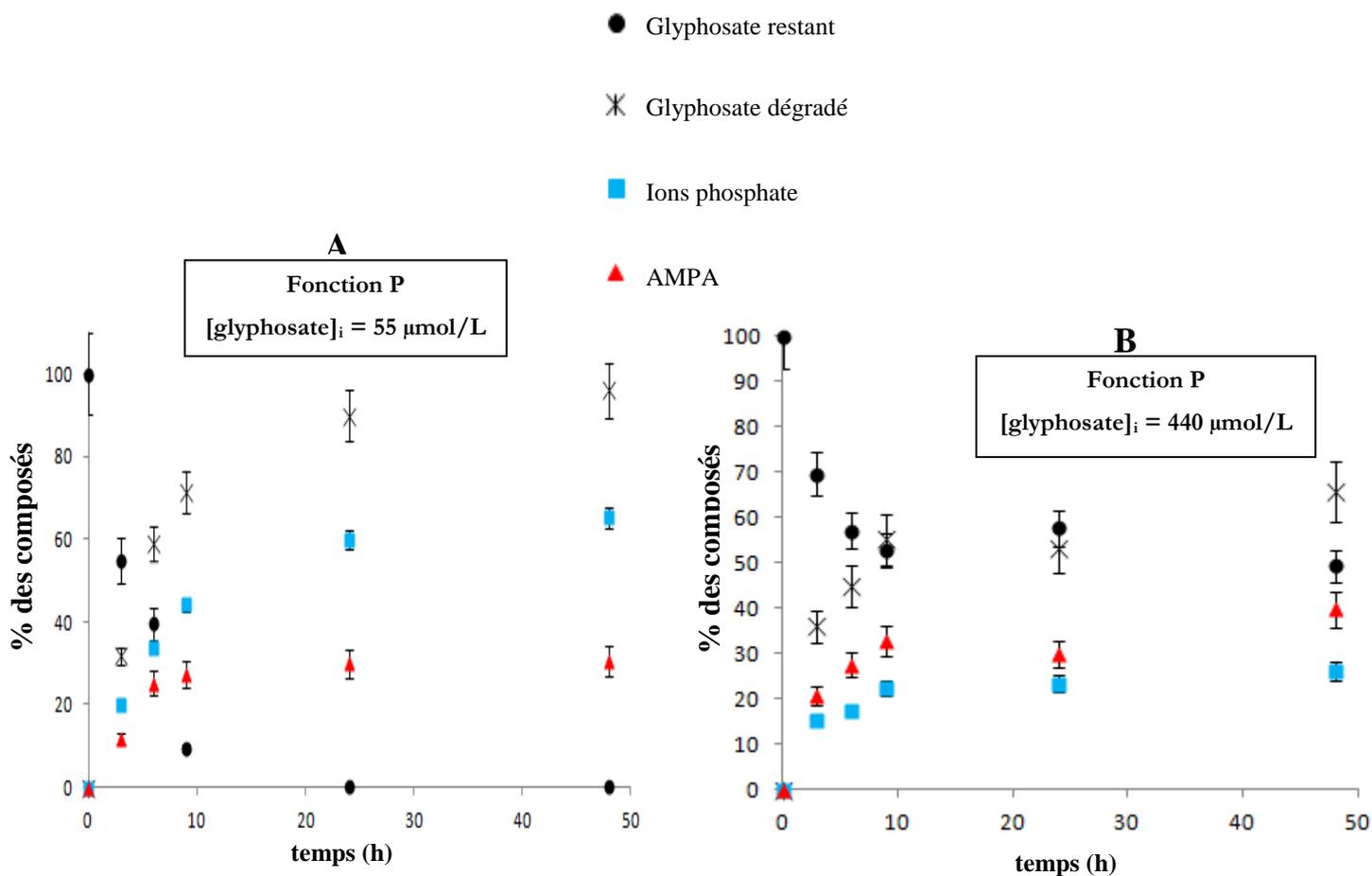


Figure III.13 : Influence de la concentration sur le bilan de l'élément P au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 50°C (A) [glyphosate]<sub>i</sub> = 55 µmol/L, (B) [glyphosate]<sub>i</sub> = 440 µmol/L

Plus la concentration initiale du glyphosate est élevée, moins celui-ci est dégradé en pourcentage. Ainsi à 48 heures, le taux de glyphosate dégradé est de 95% au lieu de 65 % lorsque la concentration initiale passe de 55 µmol/L à 440 µmol/L. Si on raisonne en concentration de glyphosate restant, cela veut dire qu'elle est de l'ordre de 2 µmol/L pour une concentration initiale de glyphosate de 55 µmol/L et de l'ordre de 150 µmol/L pour une concentration initiale de glyphosate de 440 µmol/L. Il semble donc que la réaction de dégradation du glyphosate soit « bloquée » pour la concentration initiale de glyphosate de 440 µmol/L.

Nous pensons que ce blocage peut avoir deux origines :

- une interaction entre les sous-produits de la réaction (ions phosphate, AMPA) et la birnessite qui rendrait plus difficile la dégradation du glyphosate. Cet effet serait visible ici car les sous-produits sont formés en quantités plus importantes.
- la quantité de birnessite qui ne serait plus en excès par rapport au glyphosate. Le rapport massique est égal à 5 (5,6 mg de birnessite / 1,11 mg de glyphosate pour une concentration de glyphosate de 440  $\mu\text{mol/L}$  et 15 mL de solution) et le rapport molaire est proche de 1 (avec la formule théorique de  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Si on considère les taux de formation des produits résultant de l'élément chimique P du glyphosate (AMPA, ions phosphate), on note une inversion des taux de formation de ces composés au bout de 48 heures en fonction de la concentration initiale de glyphosate : pour une concentration initiale de 55  $\mu\text{mol/L}$ , le taux de formation des ions phosphate est plus important que celui de l'AMPA (60 % au lieu de 30 %) et au contraire pour une concentration de 440  $\mu\text{mol/L}$ , le taux de formation de l'AMPA devient plus important que celui des ions phosphate (40 % au lieu de 28 %). Pour une concentration initiale de 110  $\mu\text{mol/L}$  (figure III.11B), les taux de formation des ions phosphate et de l'AMPA sont proches. On montre donc que la rupture de la liaison C – P (production d'ions phosphate) du glyphosate est favorisée aux dépens de la rupture de la liaison C – N (production d'AMPA) pour les faibles concentrations en glyphosate.

Les figures III.14 et III.15 montrent les résultats obtenus pour les mêmes concentrations initiales de glyphosate à 25 °C. Les conclusions suivantes peuvent être faites à cette température :

- plus on augmente la concentration initiale de glyphosate, moins celui-ci est dégradé en pourcentage (87% au lieu de 56% lorsque la concentration initiale passe de 55  $\mu\text{mol/L}$  à 440  $\mu\text{mol/L}$  au bout de 48 heures).
- la rupture de la liaison C – P (production d'ions phosphate) du glyphosate est plus importante pour les faibles concentrations en glyphosate (le taux de formation des ions phosphate diminue de 50% à 26% lorsque la concentration initiale de glyphosate passe de 55  $\mu\text{mol/L}$  à 440  $\mu\text{mol/L}$ ).

- le taux de formation de l'AMPA reste quasi constant quelle que soit la concentration initiale de glyphosate.

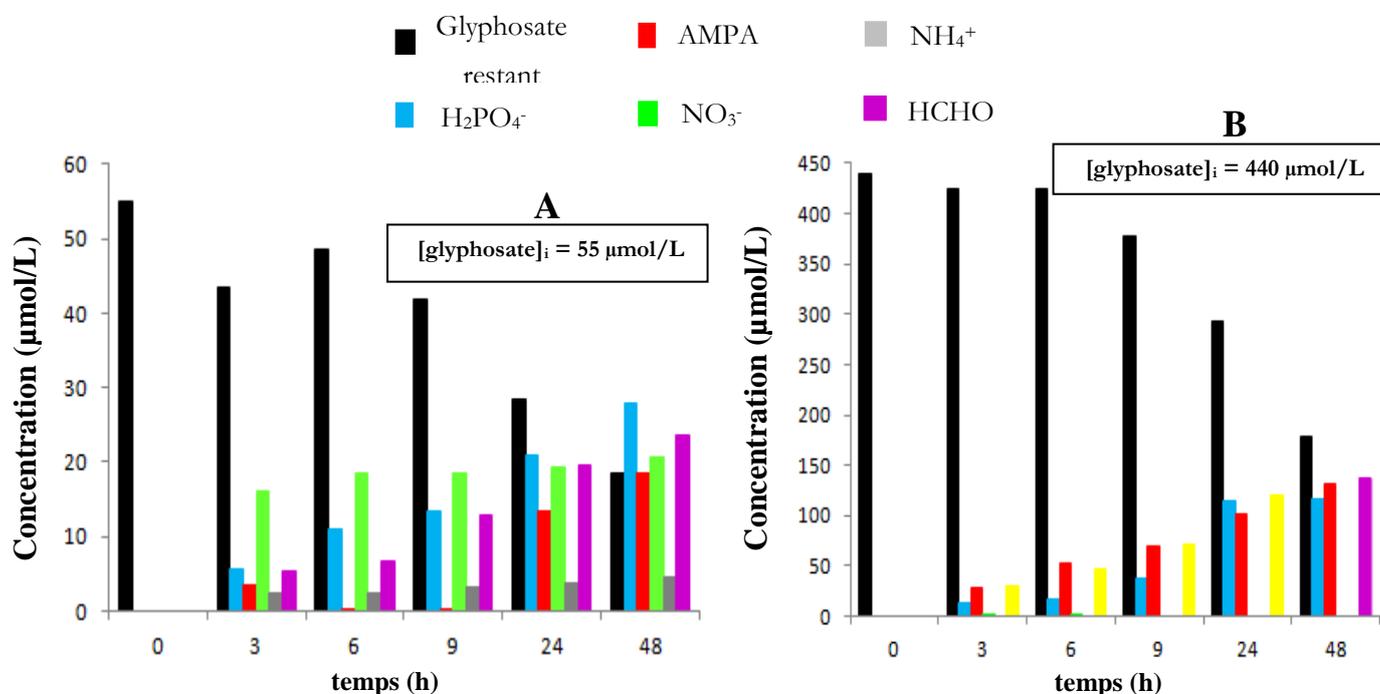


Figure III.14 : Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à T = 25°C. (A) [glyphosate] = 55 µmol/L - (B) [glyphosate] = 440 µmol/L

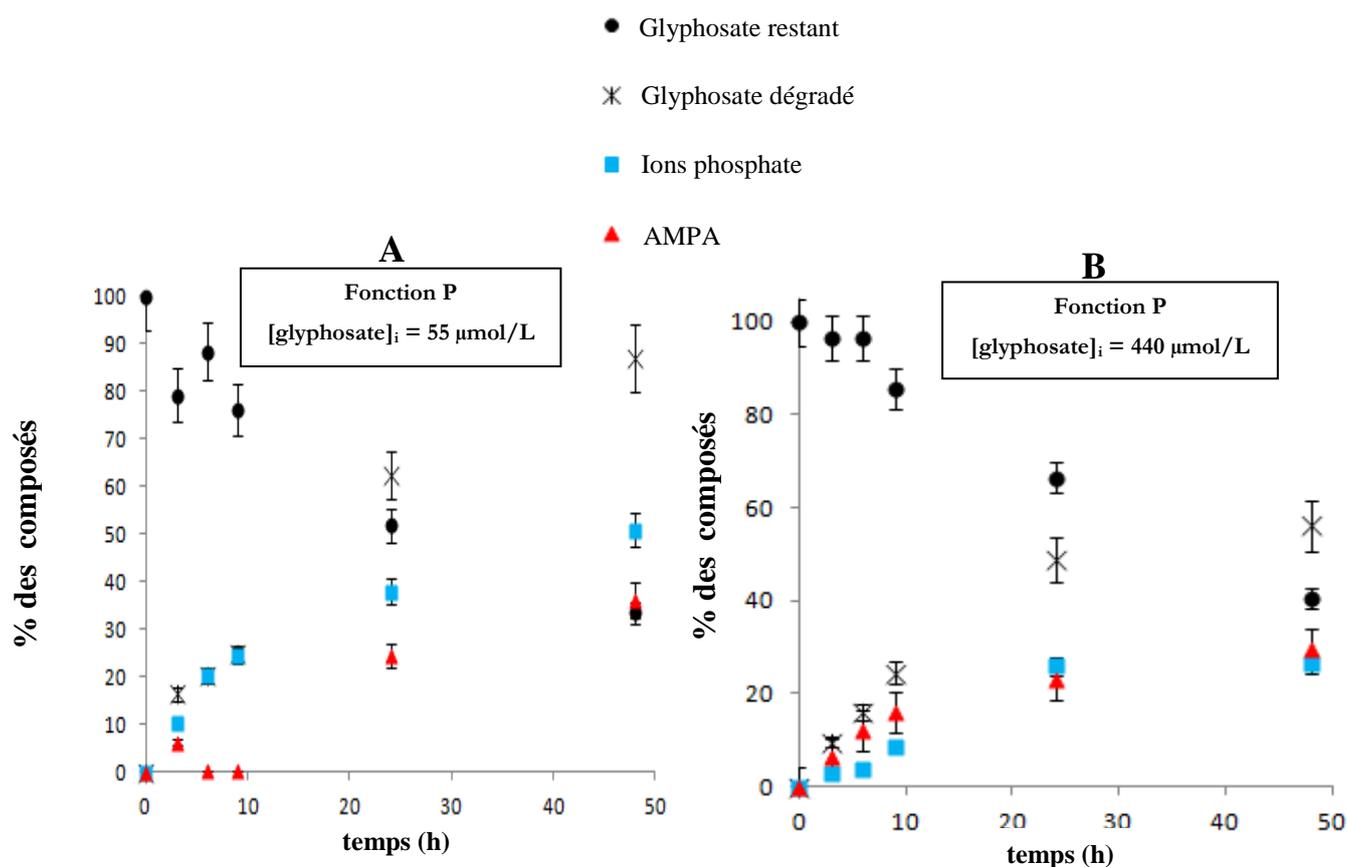


Figure III.15 : Influence de la concentration sur la dégradation du glyphosate par la birnessite à  $T = 25^\circ\text{C}$ . (A)  $[\text{glyphosate}] = 55 \mu\text{mol/L}$  - (B)  $[\text{glyphosate}] = 440 \mu\text{mol/L}$

La figure III.16 présente le taux de formation des ions phosphate en fonction du temps de contact entre la birnessite et la solution de glyphosate, pour toutes les conditions étudiées. Ce taux de formation est un indicateur direct de la minéralisation de l'herbicide en fonction des paramètres expérimentaux.

L'écart entre les taux de formation des ions phosphate à 25 et  $50^\circ\text{C}$  tend à se réduire lorsque le temps de contact augmente mais le taux est toujours plus élevé à  $50^\circ\text{C}$ . La température semble donc avoir une influence sur la cinétique de la réaction de dégradation plutôt que sur la réaction elle-même. On constate également que le taux de formation des ions phosphate est d'autant plus élevé que la concentration initiale en glyphosate est faible.

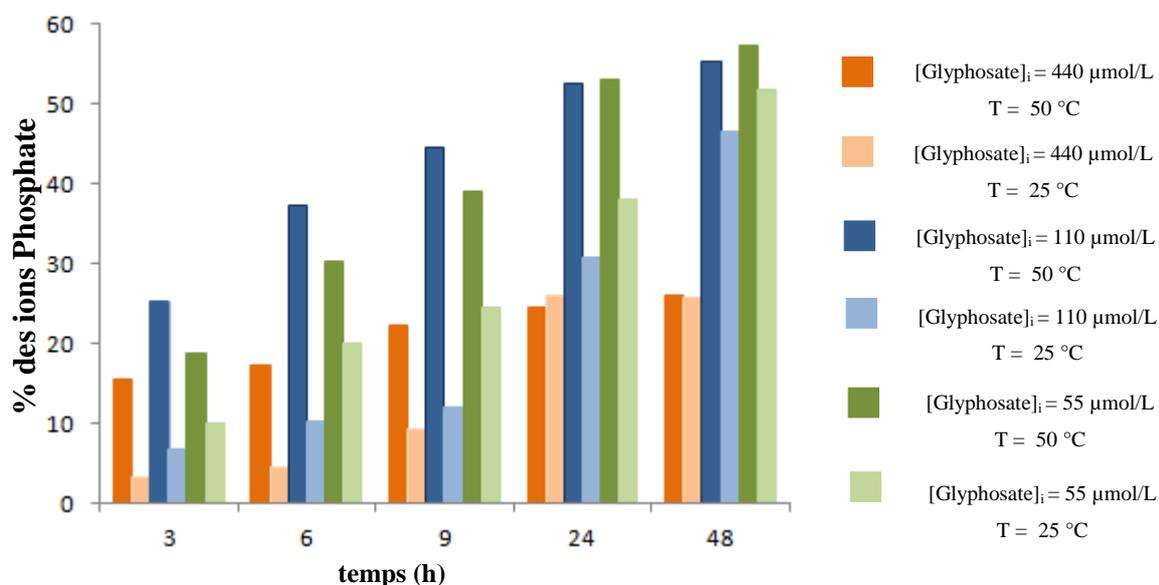


Figure III.16 : Taux d'ions phosphates produits au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite

### III.6.4 INFLUENCE DE L'AGITATION ET DE L'OXYGENE

L'importance de l'agitation de la solution a été démontrée pour la dégradation de l'indigo carmine par la birnessite car elle doit favoriser la diffusion du réactif à dégrader et celle des produits de dégradation à la surface de la birnessite (Zaied, Chutet et al., 2011).

Nous avons donc vérifié si l'agitation de la solution permettait d'améliorer la dégradation du glyphosate. Une série d'expériences a été réalisée en agitant les solutions de glyphosate à 500 tr/mn pendant leurs interactions avec la birnessite. Nous avons choisi une concentration élevée en glyphosate (440 μmol/L) et la température de 25°C car dans ces conditions, le taux de dégradation est faible (56%) même si la quantité dégradée est importante ( $\approx 250$  μmol/L) et le taux de minéralisation est de l'ordre de 25% en considérant la production des ions phosphate après 48 heures (voir figure III.15B).

Si on considère le taux de dégradation du glyphosate, on constate que l'agitation de la solution a un effet important aux temps d'interaction courts et moins marqué aux temps d'interactions longs : ainsi, à 3 heures, le taux de dégradation a doublé avec l'agitation mais au bout de 48 heures, ce taux de dégradation augmente légèrement de 56% à 63% avec l'agitation. On

obtient ainsi une concentration équivalente à celle dégradée à 50°C ( $\approx 290 \mu\text{mol/L}$ ) (Figures III.17A et III.17B). De plus, la minéralisation est légèrement supérieure car elle passe de 25% sans agitation à 32% avec agitation.

Il semble donc que l'agitation améliore la diffusion des espèces et la dégradation du glyphosate car elle conduit à une production plus importante des sous-produits et une minéralisation légèrement supérieure.

L'influence de l'oxygène a également été étudiée dans le but de mettre en évidence son rôle dans la dégradation du glyphosate (figure III.17C). Les solutions de glyphosate ont été préalablement dégazées avant d'être mises en contact avec les échantillons de birnessite, eux-mêmes conservés dans un pilulier à l'abri de l'oxygène de l'air (dégazage). Le dégazage a été ensuite maintenu dans la solution pendant toute la durée des interactions ce qui a entraîné une légère agitation de la solution.

On montre que la birnessite est capable de dégrader le glyphosate en absence d'oxygène. La dégradation est donc bien liée à la birnessite qui transfère les électrons au glyphosate, l'oxygène n'étant pas nécessaire au mécanisme d'oxydation dans les conditions étudiées. Ce résultat a également été obtenu lors de travaux portant sur la décoloration de l'indigo carmine par la birnessite en présence ou en absence d'oxygène (Zaied, Chutet et al., 2011). Ce résultat concorde aussi avec celui obtenu par Barrett qui observe également une dégradation du glyphosate par la birnessite en conditions anoxiques (Barrett et McBride, 2005).

Il est à noter que les quantités des sous-produits formés sont équivalentes en présence ou en absence d'oxygène signifiant qu'il n'y a pas une rupture préférentielle (liaison C-P ; liaison C – N).

Même si l'agitation semble améliorer la dégradation du glyphosate, il reste une quantité importante d'AMPA produit. Etudier la dégradation de ce composé à la surface des films de birnessite pourrait nous permettre de mieux comprendre le mécanisme global de dégradation du glyphosate.

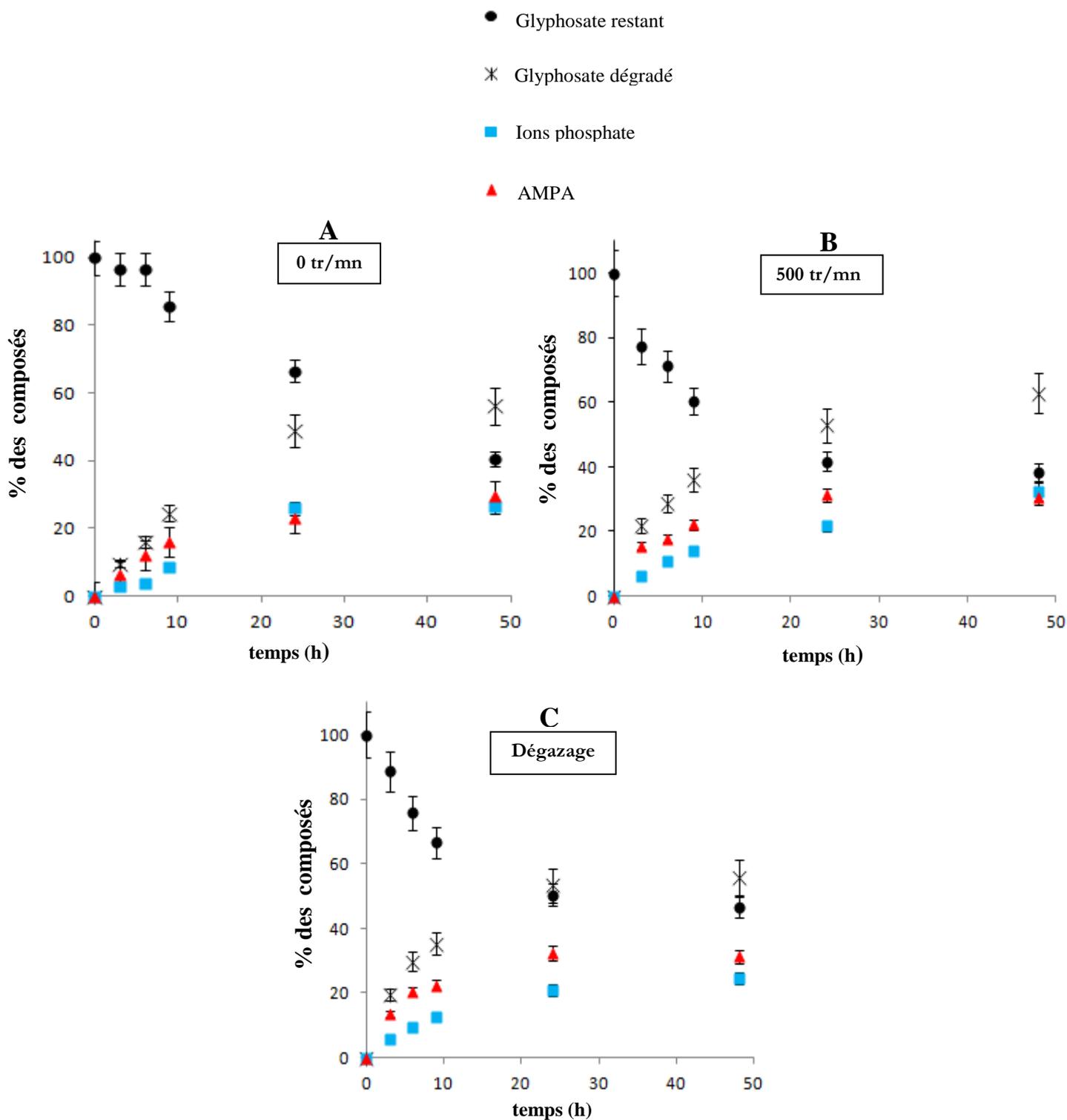


Figure III.17: Influence de l'agitation et de l'oxygène sur la dégradation du glyphosate par la birnessite  $[\text{glyphosate}]_i = 440 \mu\text{mol/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , (A) sans agitation, (B) agitation de la solution (500 tr/mn), (C) dégazage de la solution

### III.7 ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'AMPA PAR LA BIRNESSITE

Etudier la dégradation de l'AMPA par la birnessite doit conduire à des informations complémentaires, utiles à la compréhension du mécanisme de dégradation du glyphosate. Compte tenu de la structure chimique de l'AMPA (figure III.18), les sous-produits à rechercher sont les ions phosphate, les ions nitrate et ammonium et le formaldéhyde.

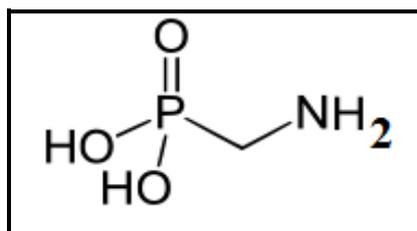


Figure III.18 : Structure chimique de l'AMPA

Ces sous-produits ne sont ni absorbés ni dégradés par le verre des piluliers ou le dioxyde d'étain sur lequel est déposée la birnessite (cf. paragraphe III. 6.1). Le protocole expérimental suivi et les méthodes d'analyses mises en œuvre sont les mêmes que ceux utilisés avec le glyphosate.

#### III.7.1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les études ont porté sur deux températures : 25°C et 50°C ; les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants : 15 mL de solution d'AMPA (110 µmol/L), 5.6 mg de birnessite (quatre échantillons électrodéposés sur SnO<sub>2</sub>) introduite dans la solution de glyphosate à t<sub>0</sub>.

La figure II.19 suivante montre l'évolution des sous-produits et de l'AMPA au cours de sa dégradation par le glyphosate. La concentration des ions phosphates augmente avec le temps ainsi que celle du formaldéhyde dans une moindre mesure. Les concentrations des ions nitrate et ammonium restent faible vraisemblablement à cause de l'adsorption et/ou l'insertion de ces ions dans la birnessite (paragraphe III.6.2).

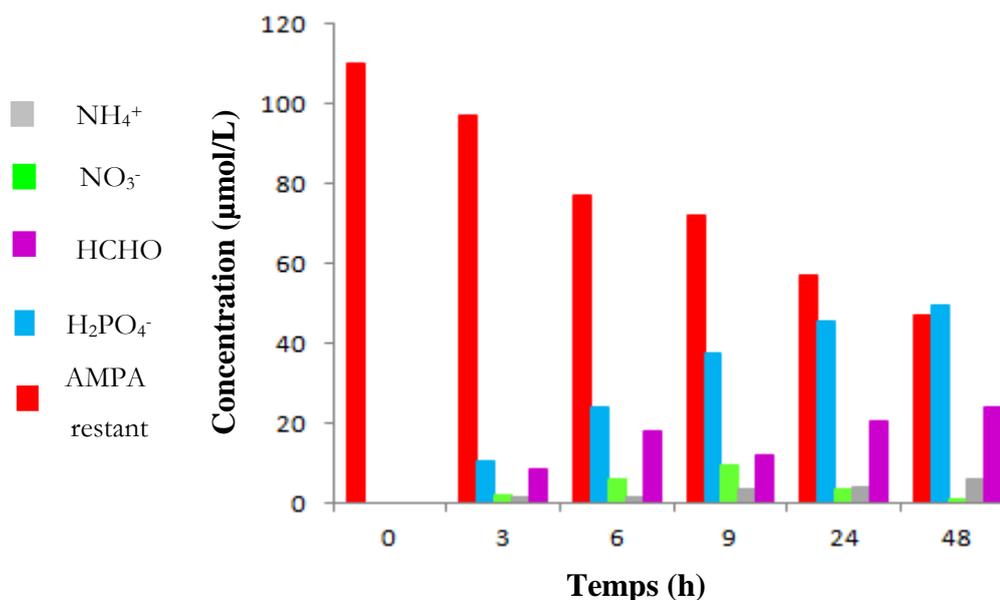


Figure III.19 : Evolution des concentrations de l'AMPA et des sous-produits en fonction du temps à  $T = 50^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{AMPA}]_i = 110 \mu\text{mol/L}$

Dans des conditions identiques (concentration initiale de  $110 \mu\text{mol/L}$ , temps de réaction de 48 heures), on montre que l'AMPA n'est quasiment pas dégradé à  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 50\%$  à  $50^{\circ}\text{C}$ ) alors que le taux de dégradation du glyphosate s'élève à  $80\%$  à  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 100\%$  à  $50^{\circ}\text{C}$ ). Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de la littérature qui soulignent la forte persistance de l'AMPA dans l'environnement par rapport à sa molécule mère (Araùjo, Monteiro et al., 2003 ; Gimsing, Borggaard et al., 2004 ; Prata, Lavorenti et al., 2005).

### III.7.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AMPA

Les études ont porté sur deux concentrations d'AMPA:  $55 \mu\text{mol/L}$  et  $440 \mu\text{mol/L}$  (figure III.20) ; les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants : 15 mL de solution d'AMPA, 5.6 mg de birnessite (quatre échantillons électrodéposés sur  $\text{SnO}_2$ ) et introduite dans la solution de glyphosate à  $t_0$ ,  $T = 50^{\circ}\text{C}$

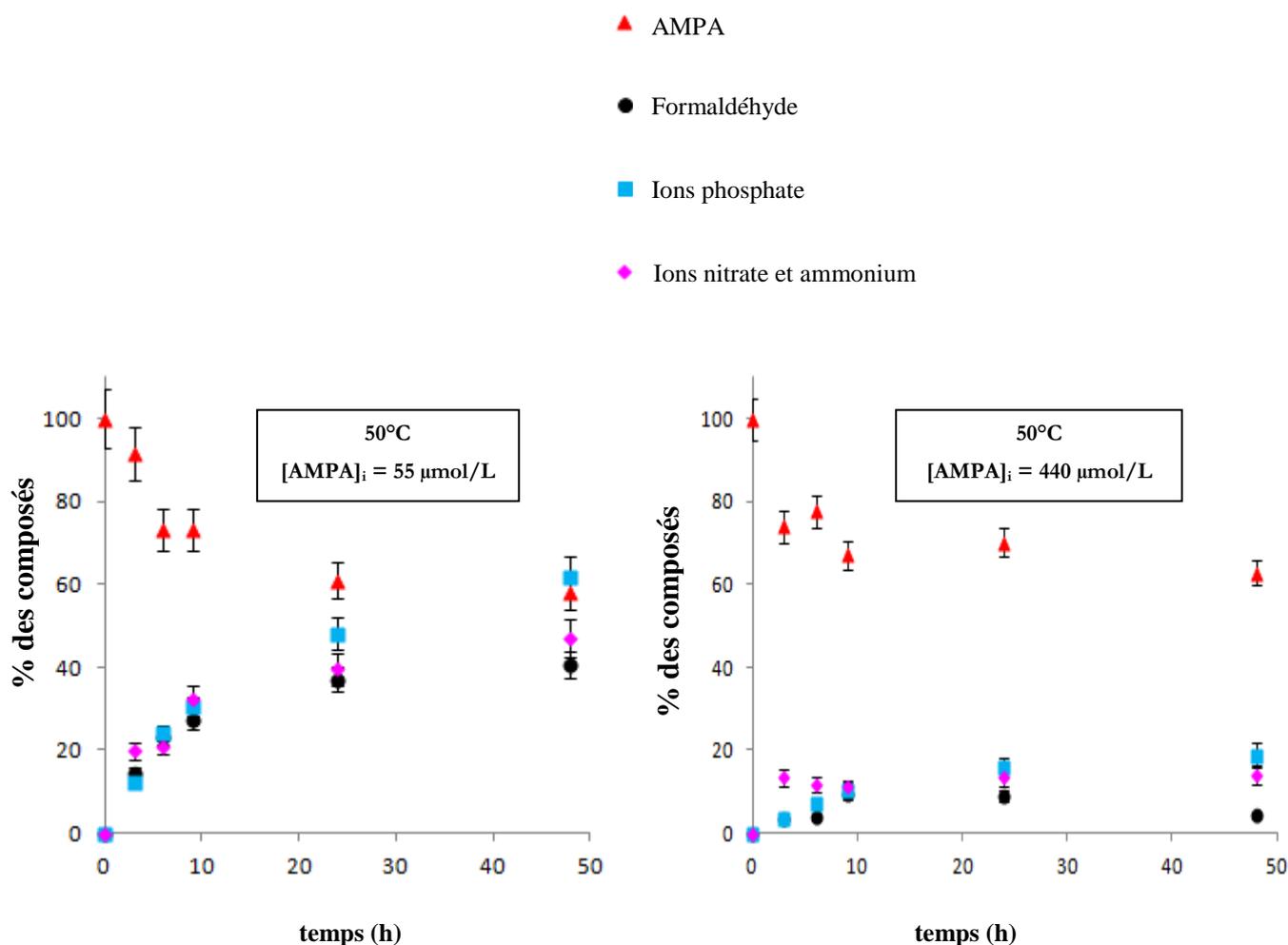


Figure III.20 : Evolution des % d'AMPA et des sous-produits au cours du temps pour deux concentrations initiales d'AMPA à 50°C.

L'examen de la figure III.20 montre que la proportion d'AMPA non dégradé est relativement élevée : 63% pour 440 µmol/L et 58 % pour 55 µmol/L. Ces taux sont proches mais si on rapporte en concentration, on note que 280 µmol/L d'AMPA sont dégradés pour une concentration initiale de 440 µmol/L contre 32 µmol/L dégradés pour une concentration initiale en AMPA de 55 µmol/L.

On montre également que la dégradation de l'AMPA débute dès la mise en contact avec la birnessite car les sous-produits sont détectés au bout de trois heures. Par contre, quelle que soit la concentration initiale d'AMPA, on constate un quasi arrêt de la dégradation car les pourcentages d'AMPA et des sous-produits formés évoluent très peu. Ce phénomène intervient d'autant plus

rapidement que la concentration initiale d'AMPA est élevée soit autour de 24 heures avec 55  $\mu\text{mol/L}$  et 10 heures pour 440  $\mu\text{mol/L}$ . Il serait lié à la présence des ions phosphate qui sont produits massivement ou à une limitation de l'apport de matière ou de l'oxygène à la surface de birnessite.

### **III.7.3 INFLUENCE DE L'AGITATION**

Afin de vérifier que l'apport de matière à la surface de la birnessite est suffisant, nous avons refait l'expérience de dégradation de l'AMPA à la concentration de 110  $\mu\text{mol/L}$  et à 50°C en agitant la solution (figure III.21). Au bout de 48 heures, la production d'ions phosphate, et donc la minéralisation, est plus importante avec agitation ( $\approx 62\%$ ) que sans agitation (45%). Comme pour le glyphosate, l'agitation est un moyen efficace pour améliorer la réaction de dégradation.

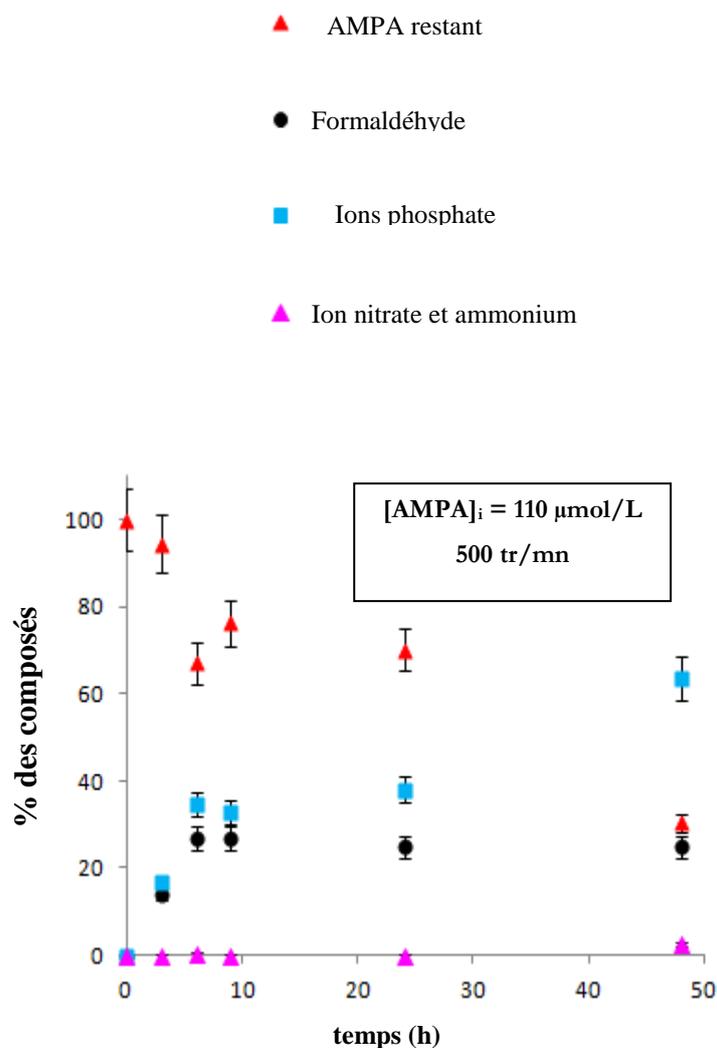


Figure III.21 : Influence de l'agitation sur la dégradation de l'AMPA ; T = 50°C

### III.8 DEVENIR DE LA BIRNESSITE

Les plaques de birnessite ont été examinées après les expériences d'interaction avec le glyphosate ou l'AMPA et des dosages de Mn(II) dans les solutions ont été effectués afin de valider leur présence.

### III.8.1 ANALYSE DES FILMS DE BIRNESSITE APRES INTERACTION

Les plaques de birnessite ont été caractérisées par MEB et DRX après interaction afin de vérifier si la dégradation du glyphosate ou de l'AMPA s'accompagne de changements de texturation et/ou de structure des plaques de birnessite. Les caractérisations des plaques avant interaction ont été données dans le chapitre II.

Le diffractogramme présente uniquement les raies caractéristiques de la birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , fiche JCPDS 23-1239) (figure III.22). Cela signifie qu'il n'y a pas formation d'autres composés cristallisés au cours de la dégradation tels que la feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ), ou l'hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), composés que l'on a identifiés lors de la réduction de la birnessite selon la quantité d'ion  $\text{Mn(II)}$  présents en solution (voir Chapitre II).

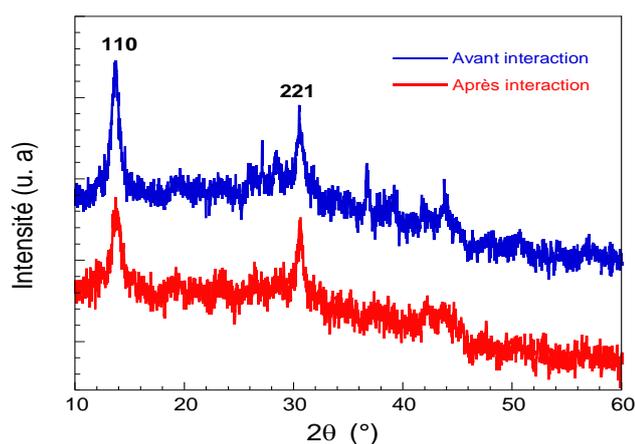


Figure III.22 : Caractérisation DRX des films de birnessite avant et après interaction avec le glyphosate ( $440 \mu\text{mol/L}$ ) ;  $T = 50^\circ\text{C}$  ; temps d'interaction = 48 h

Ce résultat suggère donc les deux hypothèses suivantes : la dégradation ne se fait qu'à la surface de la birnessite ou la birnessite est régénérée par l'oxygène au cours de la réaction de dégradation car on travaille à l'air libre. Ces deux hypothèses ont déjà été évoquées pour la dégradation de colorants organiques par la birnessite (Zaied, Peulon et al., 2011 ; Zaied, Chutet et al., 2011).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) montre qu'il n'y a pas de changement de texturation de la birnessite après interaction : la forme et la taille des cristaux sont conservés (figure III.23). Ceci est en accord avec les analyses DRX et les hypothèses faites ci-dessus.

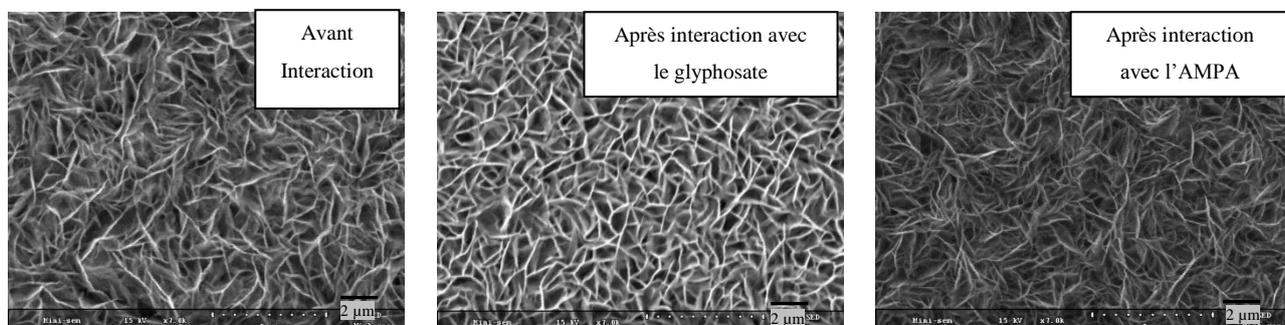


Figure III.23 : Image MEB des films de birnessite avant et après interaction avec le glyphosate et l'AMPA ; 30kV ; x 7000 ; [glyphosate]<sub>i</sub> = [AMPA]<sub>i</sub> = 440 µmol/L; T = 50°C ; temps d'interaction = 48 h

### III.8.2 DOSAGE DE Mn(II)

D'une manière générale, les polluants organiques réagissent avec les oxydes de manganèse via les ions Mn(IV) qui sont réduits en Mn(II) en une seule étape (Li, Lee et al., 2003 ; Zhang, Huang et Suib, 2003 ; Xu, Xu et al., 2008) ou par l'intermédiaire d'un composé de type Mn(III) (Nowack et Stone, 2003).

Si le glyphosate est dégradé partiellement en AMPA (équation (3)) ou minéralisé totalement avec ou sans formation d'AMPA (équations (4) et (5)), alors en parallèle la birnessite doit se réduire avec production d'ions Mn(III) et/ou Mn(II) (équations (6) et (7)) :



L'oxydation totale et directe d'1 mole de glyphosate nécessite 10 moles de Mn(IV) et produit 10 moles de Mn(II) si on se base sur l'équation (5) et l'équation (7). Avec un nombre initial de moles de glyphosate de 6,6  $\mu\text{mol}$  ( $C = 440 \mu\text{mol/L}$  et  $V = 15 \text{ mL}$ ), on devrait produire avec une oxydation et minéralisation totale du glyphosate, 66  $\mu\text{mol}$  de Mn(II) soit une concentration de 242 mg/L de Mn(II).

Les expériences (figure III.13B) montrent que la minéralisation n'est que de 18 % après 6 heures et 23% après 24 heures, ce qui conduit à des concentrations théoriques en Mn(II) de 44 mg/L et 56 mg/L respectivement.

La minéralisation n'est pas totale et il y a formation d'AMPA (de l'ordre de 25% environ à 6 et 24 heures, soit 110  $\mu\text{mol/L}$  (figure III.13B)) ; il faut donc prendre en compte l'équation (3) ce qui conduirait à la formation de 6 mg/L de Mn(II) en plus.

Nos calculs montrent, en se basant sur nos résultats d'analyses du glyphosate restant et des sous-produits, que la concentration de Mn(II) totale produite devrait être de 50 mg/L après 6 heures, et 62 mg/L après 24 heures. Les concentrations trouvées par le dosage sont environ de 4% (6 heures) et de 10 % (24 heures) du Mn(II) total attendu.

Cet écart est attribuable à divers phénomènes :

- 1- Une précipitation du manganèse en présence des ions phosphate et/ou carbonate produits
- 2- Une adsorption et/ou insertion du Mn(II) produit
- 3- Une production majoritaire de Mn(III).
- 4- Une ré-oxydation de Mn(II)/Mn(III) par l'oxygène sous forme de birnessite

S'il y avait précipitation importante à la surface de la birnessite des Mn(II) formés avec les ions phosphate ou les ions carbonate également formés par dégradation du glyphosate, il est vraisemblable que la structure et/ou la texturation de la birnessite auraient été modifiées ce qui est en contradiction avec les caractérisations DRX et/ou MEB (paragraphe III.8.1).

L'adsorption/insertion de Mn(II) à la surface de la birnessite est à exclure car celui-ci est instable et est facilement réoxydé (Barrett et McBride, 2005 ; Zaied, Chutet et al., 2011).

Le déficit de Mn(II) est enfin justifiable si la réduction de la birnessite se fait majoritairement avec transfert d'un seul électron, c'est à dire avec formation d'ions Mn(III). Ces ions ont la possibilité de former des complexes organiques en surface qui inhiberaient alors la production d'ions Mn(II) (Banerjee et Nesbitt, 2001), ce qui provoquerait alors un blocage de la réactivité de la birnessite. Le fait que l'agitation de la solution puisse améliorer le rendement de la réaction de dégradation laisse penser que cette hypothèse est peu probable.

En fait, nous pensons que les Mn(II) et Mn(III) sont instables dans la mesure où nous travaillons à l'air libre et qu'ils sont ré-oxydés rapidement en Mn(IV) avec régénération de la surface de birnessite. Ceci est en bon accord avec une amélioration du taux de dégradation avec l'agitation de la solution qui améliore le départ des produits mais aussi l'apport des réactifs dont l'oxygène.

### III.9 SCHEMA DE DEGRADATION – DISCUSSION

Comme la plupart des oxydes de manganèse, la birnessite oxyde les polluants organiques via un échange électronique qui se produit au niveau de la surface (Shin, Buzgo et al., 2000 ; Barrett et McBride, 2005). La birnessite ( $Mn_7O_{13}, 5H_2O$ ) contient du manganèse avec deux degrés d'oxydation ( $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$ ) mais c'est  $Mn^{4+}$  espèce la plus oxydante qui est supposée réagir préférentiellement avec les polluants (Zaied, Peulon et al., 2011 ; Zaied, Chutet et al., 2011).

A partir de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous pouvons proposer un schéma de dégradation du glyphosate et de l'AMPA par la birnessite. La réaction de dégradation du glyphosate implique la rupture des liaisons C – P et C – N, étant donné qu'il y a production simultanée de tous les sous-produits : les ions phosphate, nitrate et ammonium, l'AMPA, et le formaldéhyde. La figure III.24 résume le mécanisme de dégradation proposé, en accord avec les études similaires retrouvées dans la littérature (Barrett et McBride, 2005 ; Zaied, Peulon et al., 2011 ; Zaied, Chutet et al., 2011).

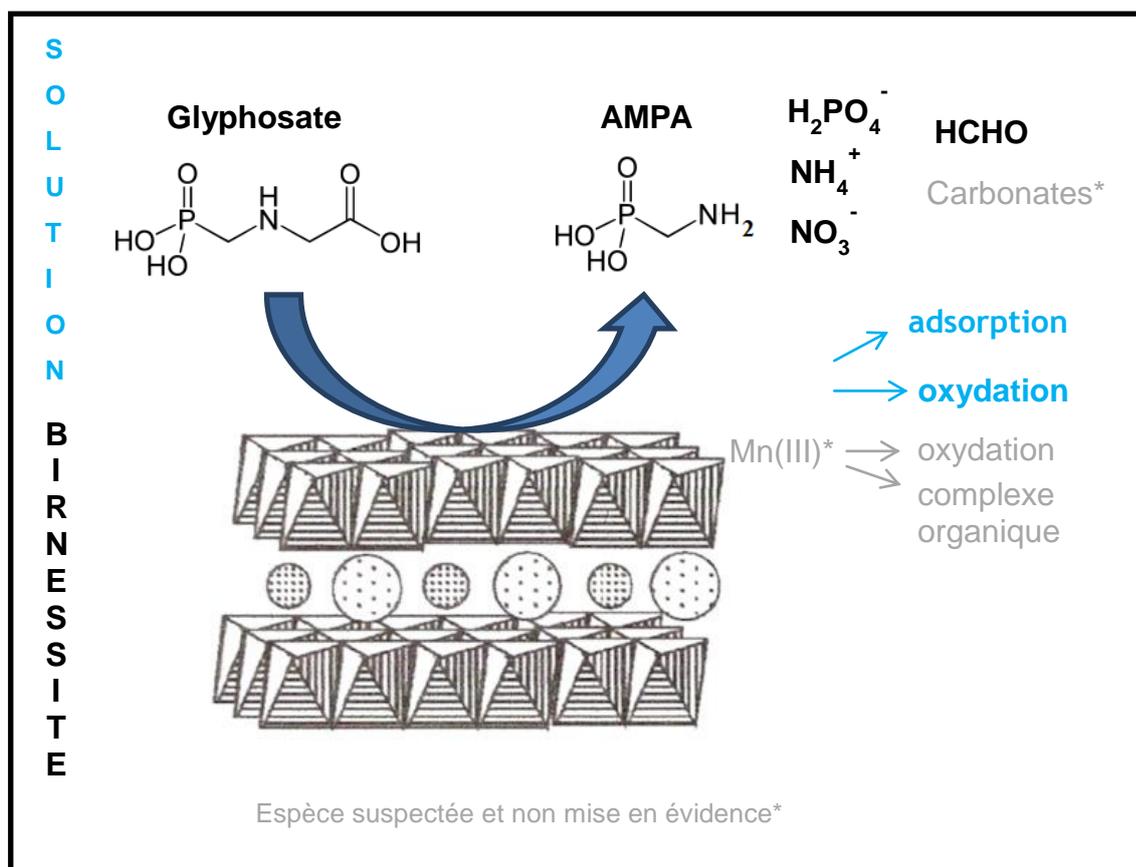


Figure III.24 : Schéma décrivant la dégradation du glyphosate par la birnessite

Un schéma équivalent peut être proposé pour la dégradation de l'AMPA par la birnessite (figure III.25).

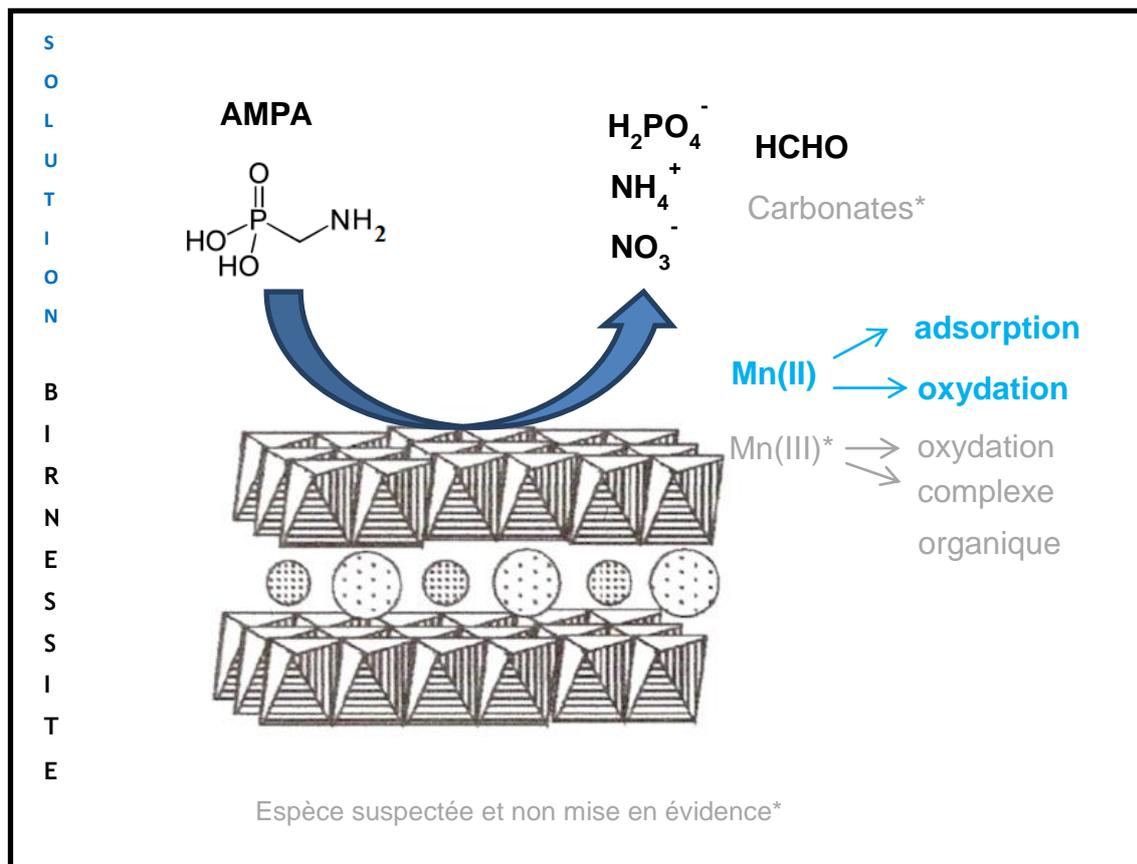


Figure III.25 : Schéma décrivant la dégradation de l'AMPA par la birnessite

Nous avons constaté que la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par la birnessite est très rapidement bloquée dans la mesure où les pourcentages de formation des sous-produits sont quasi constants après 9 heures de réaction. Nous avons attribué ce blocage à deux phénomènes : soit les sous-produits formés sont en concurrence avec la molécule mère pour réagir avec la birnessite et alors leur production ralentit la dégradation, soit le blocage se fait au niveau de la surface de la couche de birnessite (présence éventuelle de complexes organiques Mn(III) ou déficit de sites oxydants Mn(IV)).

Afin de valider si les sous-produits de la réaction interfèrent dans la réaction de dégradation, nous avons testé l'influence de la présence des ions phosphate en solution sur la dégradation du glyphosate et de l'AMPA. Les ions phosphate ont été testés en premier car il est rapporté dans la

littérature que le glyphosate et les phosphates inorganiques interagissent de manière très similaire, et qu'ils peuvent entrer en compétition pour les mêmes sites d'adsorption.

Pour ces tests, la concentration choisie en ions phosphate dans les solutions de glyphosate est équivalente à celle produite au bout de 48 heures de réaction ( $[\text{glyphosate}]_i = 110 \mu\text{mol/L}$  ;  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (figure II.26). Les résultats obtenus montrent que la dégradation du glyphosate est ralentie mais elle est toujours quasi totale au bout de 48 heures avec ou sans ions phosphate ajoutés dans la solution. La formation d'AMPA semble par contre plus faible en présence d'ions phosphate dans la solution. Des expériences complémentaires seraient à mener pour valider ces conclusions.

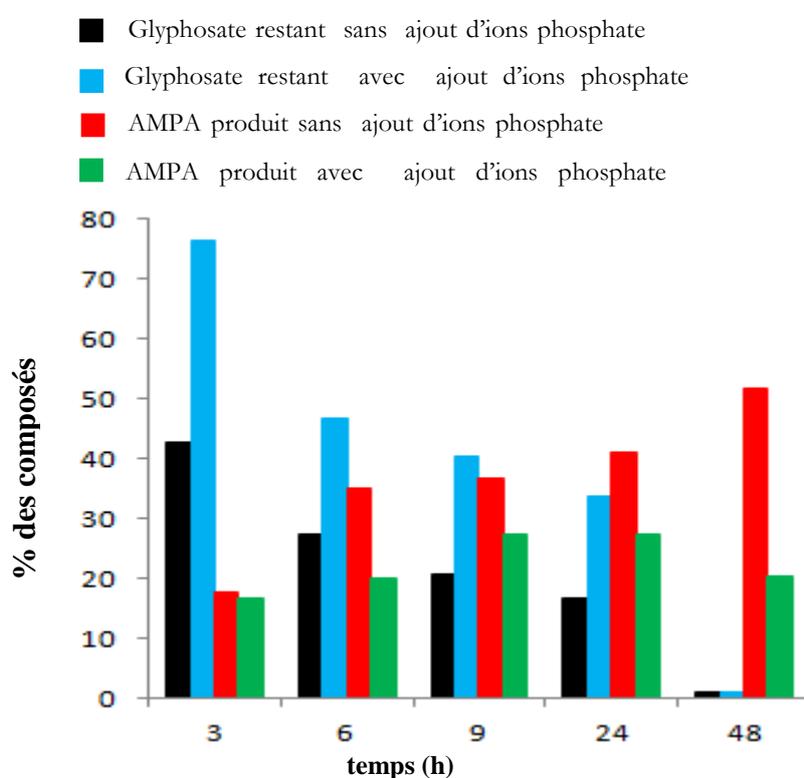


Figure III.26: Influence des ions phosphate sur la dégradation du glyphosate par la birnessite  
 $[\text{glyphosate}]_i = 110 \mu\text{mol/L}$  ;  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Ions phosphate ajoutés}] = 55 \mu\text{mol/L}$

Nous avons gardé la même valeur de concentration ( $55 \mu\text{mol/L}$ ) pour étudier l'influence des ions phosphate sur la dégradation de l'AMPA. Leur influence a également été étudiée pour une concentration plus élevée ( $110 \mu\text{mol/L}$ ) et pour des temps longs (24 et 48 heures) (figure III.27). Les résultats obtenus montrent que la présence des ions phosphate n'a pas d'influence sur la

dégradation de l'AMPA. Ce résultat est en accord avec la littérature qui ne rapporte pas de phénomène de compétition entre les ions phosphate et l'AMPA.

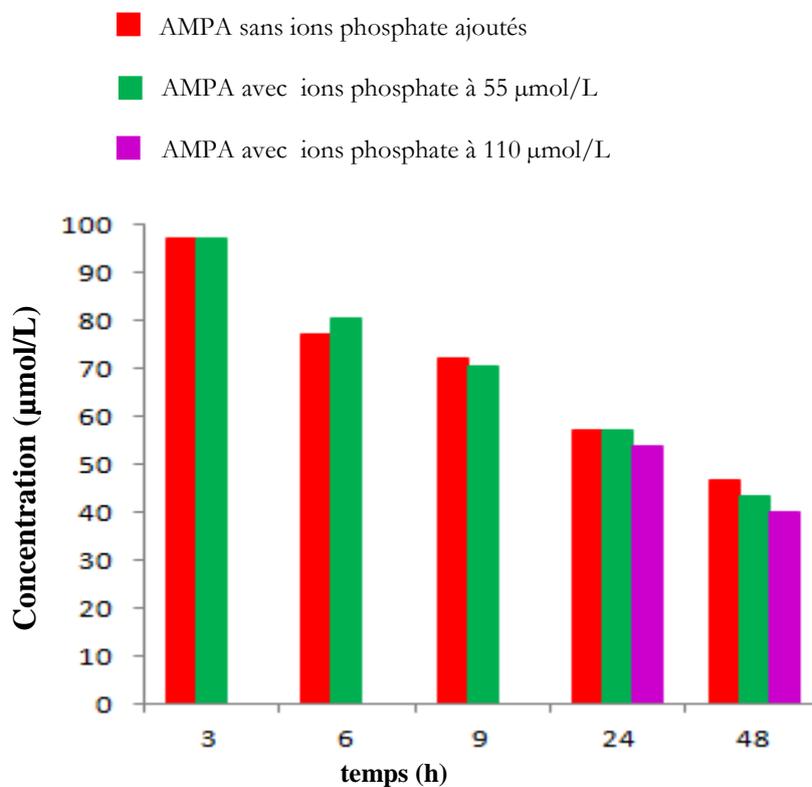


Figure III.27 : Influence des ions phosphate sur la dégradation de l'AMPA par la birnessite  
 $[AMPA]_i = 110 \mu\text{mol/L}$  ;  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Une autre série d'expériences de dégradation du glyphosate a été faite avec des plaques de birnessite préalablement immergées pendant 24 heures dans une solution d'ions phosphate de concentration  $55 \mu\text{mol/L}$ . Durant la période d'immersion, les ions phosphate étaient les seules espèces susceptibles d'interagir avec les surfaces de birnessite. Aucune modification significative de la dégradation n'a été observée avec la birnessite préalablement au contact d'ions phosphate.

L'autre hypothèse évoquée pour justifier la limitation de la réaction de dégradation est un blocage de la surface de birnessite. Afin de valider ce point, nous avons remplacé les plaques de birnessite au bout de 24 heures de contact avec une solution de glyphosate par 4 nouvelles plaques

de birnessite (figure III.28). La dégradation du glyphosate est plus importante dans ces conditions dans la mesure où près de 90% du glyphosate sont dégradés ( $\approx 400 \mu\text{mol/L}$ ) au lieu de 65 % environ sans changement de plaques.

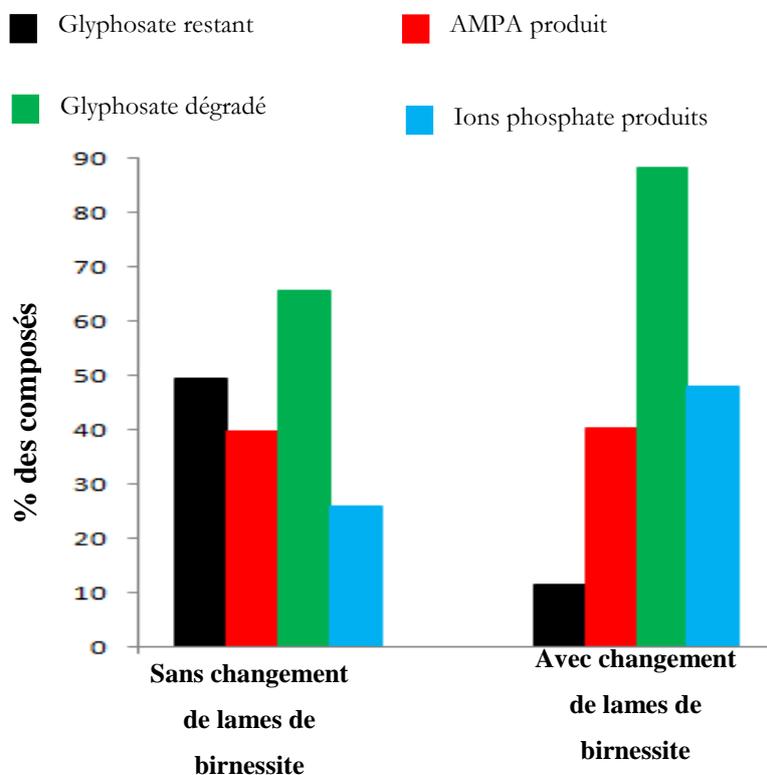


Figure III.28 : Influence du changement des plaques de birnessite au cours de la dégradation du glyphosate par la birnessite.  $[\text{glyphosate}]_i = 440 \mu\text{mol/L}$  ;  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 48\text{h}$

L'hypothèse que la surface de la birnessite puisse être bloquée par la présence de complexes organiques Mn(III) en extrême surface est envisageable mais il est également possible que le remplacement des plaques de birnessite contribue à remettre en excès des sites oxydants (Mn(IV)), beaucoup plus rapidement que via la ré-oxydation des ions Mn(III) ou Mn(II) produits au cours de la réaction de dégradation.

En effet, la quantité d'ions Mn(IV) dans 5,6 mg de birnessite (formule  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) est de l'ordre de  $40 \mu\text{mol}$  et celle des ions Mn (III)  $16 \mu\text{mol}$  (soit environ  $60 \mu\text{mol}$  de manganèse). Bien que l'on ait supposé que le glyphosate réagissait préférentiellement avec Mn(IV) car il est plus oxydant, il n'est pas exclu qu'il puisse réagir aussi avec le Mn(III). Lorsque la concentration en glyphosate est de  $440 \mu\text{mol/L}$ , le rapport molaire (glyphosate/Mn) est tout juste de 10 ce qui peut

justifier, après un certain temps, le blocage de la réaction, la régénération de la surface ayant lieu mais avec une cinétique trop lente. L'ajout de nouvelles plaques permet ainsi de rendre particulièrement efficace la réaction de dégradation et de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA dans des conditions simples.

Le changement des plaques de birnessite a été aussi effectué au cours de la dégradation de l'AMPA (figure III.29). Ce changement provoque comme pour le glyphosate, une augmentation de la dégradation avec une minéralisation plus importante.

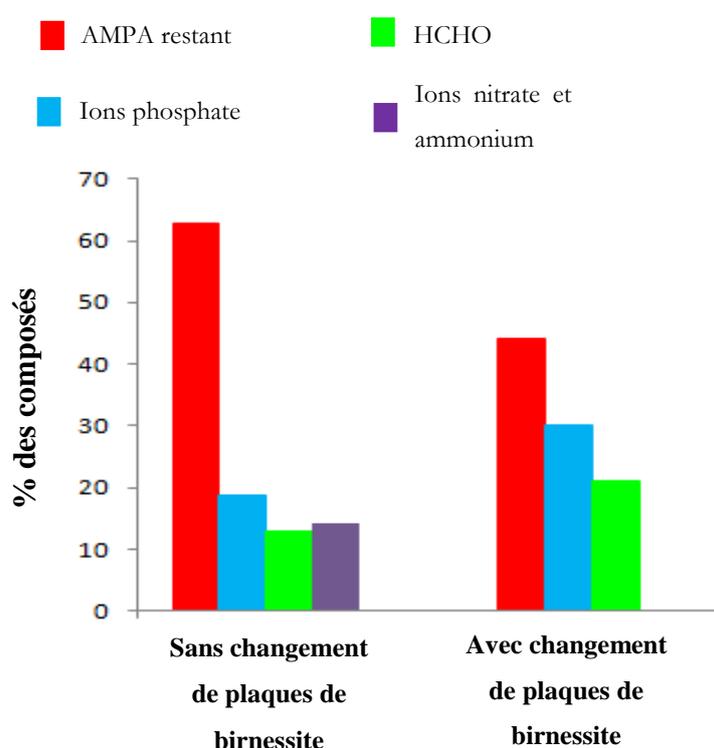


Figure III.29 : Influence du changement des plaques de birnessite au cours de la dégradation de l'AMPA par la birnessite.  $[AMPA]_i = 440 \mu\text{mol/L}$  ;  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 48\text{h}$

Pour avoir une compréhension plus fine du blocage de la surface de la birnessite, des caractérisations de la birnessite à l'aide des techniques telles que l'XPS ou bien l'EXAFS sont à envisager. La compréhension de ce blocage permettrait sans doute de proposer des solutions pour accélérer la régénération de la surface via la réoxydation des Mn(III) produits, ou pour déstabiliser

les complexes organiques formés avec le Mn(III). Une de ces solutions pourrait être une activation électrochimique de la birnessite.

### **III.10 APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX ?**

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude permettent d'envisager une nouvelle méthode d'élimination du glyphosate et de l'AMPA, simple à mettre en œuvre et peu consommatrice en énergie, basée sur l'utilisation de la birnessite sous forme de plaques. En effet, les concentrations en glyphosate ou AMPA que nous avons testées sont largement supérieures à celles rencontrées dans des eaux naturelles polluées, voire même dans les concentrats d'usines de traitement ou dans les eaux de rinçage de récipients ayant contenu des solutions de glyphosate.

Les principaux procédés actuels pour éliminer les pesticides tels que le glyphosate et l'AMPA afin de rendre les eaux potables sont : l'oxydation par l'ozone, les techniques d'adsorption, le traitement physico-chimique par coagulation-floculation-décantation, les systèmes membranaires.

Les concentrats membranaires renferment les mêmes herbicides que les eaux mais à des concentrations 5 à 7 fois plus importantes. Des voies de traitement pour ces concentrats ont été étudiées (Kenna et Zander, 2000). En particulier, une étude de Anjou Recherche (2007) a testé, à l'échelle du laboratoire, différents procédés pour éliminer les pesticides contenus dans des concentrats provenant des usines d'eau potable de Méry Sur Oise, de Pont Ar Bled (Finistère) et d'Yffiniac (Côtes d'Armor). Les pesticides ciblés sont ceux le plus fréquemment trouvés dans les eaux de surface parmi lesquels le glyphosate et l'AMPA (Ifen, 2007).

L'étude d'Anjou Recherche montre que le glyphosate et l'AMPA sont au mieux éliminés à 70% et 50% respectivement en présence de 150 ppm de coagulant  $\text{FeCl}_3$ . L'herbicide et son métabolite sont faiblement adsorbés sur du charbon actif en poudre à 50 ppm. Par contre, les résultats obtenus montrent que le glyphosate et l'AMPA sont totalement éliminés à partir d'une dose de 3 et 12 ppm d'ozone respectivement, pour un temps de contact de 10 minutes.

Les concentrations de glyphosate de notre étude - de l'ordre de 9 mg/L, 18 mg/L et 75 mg/L - sont donc largement supérieures à celles présentes dans les concentrats ce qui peut justifier nos temps d'interactions plus longs. Il serait donc intéressant de tester les échantillons de birnessite sur des solutions avec des concentrations en pesticides plus représentatives de celles rencontrées dans l'environnement afin d'évaluer leur intérêt.

D'autres études de la littérature présentent des résultats de traitements des eaux contenant du glyphosate à des concentrations proches de celles de cette étude en utilisant la photocatalyse ou l'électro-oxydation.

La photocatalyse a été testée avec  $\text{TiO}_2$  (Shifu et al., 2008), le système Fe(III)-oxalate (Chen, Wu et al., 2008), ou sans support mais en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Manassero, Passalia et al., 2010). Il n'est pas toujours aisé de comparer directement nos résultats à ces études. Des résultats légèrement inférieurs aux nôtres ont été obtenus dans le système Fe(III)-oxalate. Les auteurs ont travaillé avec de petits volumes (10 mL) et des concentrations plus faibles de glyphosate comprises entre 1 et 5 mg/L. Le taux de production d'ions phosphate est de l'ordre de 62% dans les meilleures conditions après 3 heures d'irradiation. En présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il y a dégradation partielle du glyphosate (60%). Il faut souligner que la photocatalyse est une méthode assez gourmande en énergie et qui nécessite surtout un réacteur spécifique.

Des méthodes d'électro-oxydation ont été également testées, notamment par électro-fenton en présence de Mn(II) comme catalyseur (Balci et al., 2009). La dégradation du glyphosate n'est pas toujours totale : les auteurs n'arrivent pas à obtenir des valeurs de carbone organique total (TOC) nulles à la fin de leurs expériences faites dans des conditions très gourmandes en énergie (plusieurs centaines de mA pendant plusieurs heures). De même, la nature de l'électrode sur la dégradation du glyphosate a fait l'objet d'une étude qui rapporte des conditions dures (solutions chargées en ion chlorure (2000 mg/L), intensité de 50 mA/cm<sup>2</sup>) (Aquino Neto et De Andrade, 2009). Cependant, la nature des oxydes utilisés étant assez complexe, il apparaît difficile de pouvoir développer leurs résultats à l'échelle industrielle.

On voit donc qu'il n'existe pas encore de méthode « idéale » pour éliminer le glyphosate et l'AMPA des solutions. Les études réalisées avec la birnessite, comparées aux travaux de la

littérature, montrent qu'elles sont tout à fait intéressantes du point de vue énergétique et simplicité du dispositif.

### **III.11 CONCLUSION**

Cette étude a permis de démontrer la capacité de la birnessite à dégrader spontanément, sans apport d'énergie, des polluants organiques tels que le glyphosate et l'AMPA. La dégradation de ces composés a été suivie par différentes techniques analytiques (spectrophotométrie UV-Visible, spectrométrie de masse, chromatographie HPLC) qui ont permis de mettre en évidence la disparition du glyphosate d'une part et l'apparition des sous-produits d'autre part. Un mécanisme réactionnel a été proposé.

La birnessite, préalablement synthétisée par électrodépôt sur SnO<sub>2</sub> à température ambiante et en présence de l'oxygène de l'air est susceptible de dégrader des quantités importantes de glyphosate et d'AMPA. L'élévation de la température de réaction, l'agitation de la solution et surtout le changement de plaques de birnessite au cours de la réaction augmente significativement la dégradation et notamment la minéralisation de ces deux composés.





## **Conclusion Générale**



La birnessite est un composé qui suscite l'intérêt de nombreux scientifiques du fait de ses propriétés redox, de ses capacités d'échange cationique et d'adsorption. Aussi, le présent travail a eu pour but d'apporter des connaissances supplémentaires sur ce composé et de compléter ainsi les nombreuses études retrouvées dans la littérature.

L'électrochimie est la méthode de synthèse que nous avons choisie car elle présente des avantages par rapport à d'autres voies de synthèse. En effet, elle requiert des conditions expérimentales simples avec des temps de réaction courts (de quelques minutes à quelques heures), elle ne nécessite pas d'étapes supplémentaires de traitement à la fin de la synthèse. De plus, l'obtention de la birnessite sous forme de films minces facilite sa caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) ou encore par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'électrodépôt de la birnessite par voie électrochimique a été réalisé par oxydation d'une solution d'ions Mn(II) en milieu sulfate aéré. Cette étude a permis d'identifier, pour la première fois dans la littérature, la formation *in situ* d'un précurseur, en fonction du cation électrolytique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Pour obtenir ces résultats, il a été nécessaire de mettre au point une cellule électrochimique spéciale permettant notamment de réaliser *in situ* des caractérisations DRX, sous rayonnement synchrotron. Cette cellule électrochimique, utilisée ici avec succès, pourrait servir à d'autres mesures, et notamment au cours des interactions birnessite/polluants.

Le comportement en réduction de la birnessite a également été étudié. Il est influencé par les conditions expérimentales choisies (agitation, présence ou non d'ions Mn(II) en solution, pH, potentiel réducteur choisi et temps de réaction). La détermination des composés issus de la réduction électrochimique de la birnessite a été possible grâce à une approche couplant méthodes électrochimiques et caractérisation DRX. La réduction électrochimique de la birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) n'est possible qu'en présence d'ions Mn(II) en solution et à pH acide. La réduction électrochimique de la birnessite en feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) est observée à un potentiel très réducteur ( $E = -0,6 \text{ V}/E_{\text{réf.}}$ ) et pourrait se faire selon une réaction topotactique. Il était intéressant d'étudier le comportement redox de la birnessite pour prévoir son comportement au cours d'interactions avec des polluants, mais ces résultats peuvent également être pertinents pour les problèmes de stockage de l'énergie au vu des applications de la birnessite dans les batteries.

La suite de ce travail a été consacrée à l'étude de la réactivité de la birnessite vis-à-vis du glyphosate, composé que nous avons choisi dans le cadre de cette thèse. Herbicide le plus utilisé dans le monde, le glyphosate est commercialisé pour la première fois en 1974 par Monsanto sous le nom de « Round-Up ». Son utilisation a dépassé largement le cadre de l'agriculture et touche l'entretien d'espaces verts ou jardins (publics ou privés), de routes et des voies ferrées.

La réaction de dégradation a été réalisée en immergeant des films minces de birnessite, préalablement électrodéposés sur du dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), dans des solutions de glyphosate. La disparition du glyphosate d'une part et l'apparition des sous-produits de dégradation d'autre part ont été mises en évidence par les techniques analytiques telles que la spectrométrie de masse, la chromatographie HPLC et la spectrophotométrie UV-Visible. Les sous-produits obtenus sont : les ions phosphate, nitrate et ammonium, le formaldéhyde et l'AMPA (acide amino-méthyl-phosphonique). Ici également, les paramètres expérimentaux ont une influence sur la réaction. En fonction des conditions, il a été possible d'obtenir une dégradation quasi-totale du glyphosate et/ou l'élimination de quantités importantes de l'herbicide.

Comme mentionné dans la littérature, la réaction semble être surfacique, car bien que l'oxydation du glyphosate s'accompagne de la réduction de la birnessite, une faible quantité d'ions Mn(II) ayant été mise en évidence, l'analyse des films par DRX et MEB montre que macroscopiquement, les échantillons ne sont pas modifiés, soit parce que la birnessite ne réagit pas dans sa totalité au cours des réactions, soit parce qu'elle est régénérée en continue.

L'AMPA (acide amino-méthyl-phosphonique), principal métabolite du glyphosate et retrouvé simultanément à sa molécule mère dans l'environnement, a également été dégradé par la birnessite, dans les mêmes conditions expérimentales. Il apparaît que le processus de dégradation de l'AMPA est similaire à celui du glyphosate, mais le métabolite est moins bien dégradé que sa molécule mère, ce qui concorde avec les résultats retrouvés dans la littérature. Les sous-produits obtenus lors des interactions AMPA/birnessite sont, comme dans le cas du glyphosate, les ions phosphate, nitrate, ammonium et le formaldéhyde.

Le glyphosate et son métabolite l'AMPA figurent parmi les pesticides les plus détectés dans les eaux de surface, souvent à des concentrations supérieures aux limites fixées par les normes réglementaires. Cela pose un problème de qualité dans la mesure où ces eaux sont utilisées pour

produire de l'eau destinée à la consommation humaine. Il paraît donc nécessaire de développer des techniques d'élimination de ces composés complémentaires à celles existant actuellement.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude peuvent permettre d'envisager une nouvelle méthode d'élimination du glyphosate et de l'AMPA, simple à mettre en œuvre et peu consommatrice en énergie, basée sur l'utilisation de la birnessite sous forme de films minces. Des expériences complémentaires seront nécessaires telles que le remplacement des solutions pures de glyphosate par des échantillons réels d'eaux de surface contenant l'herbicide et/ou des solutions contenant la formulation commerciale complète (« Round-Up »). Cela permettra d'évaluer les capacités d'oxydation de la birnessite en présence d'autres éléments présents. A long terme, pour envisager une application de cette étude dans la filière de traitement des eaux, il faut que les échantillons de birnessite aient été au préalable synthétisés dans des dimensions appropriées, c'est-à-dire à une échelle supérieure à celle du laboratoire. Cela suppose une réflexion et des études de génie des procédés sur un nouveau montage (cellule électrochimique et électrodes) pour l'électrodépôt de la birnessite.

L'efficacité de la birnessite pour dégrader des herbicides mais aussi pour des colorants utilisés dans l'industrie (bleu de méthylène et indigo carmine) a été démontrée au laboratoire et il est probable, compte tenu des propriétés redox et des capacités d'adsorption de cet oxyde de manganèse que son utilisation peut être étendue à d'autres polluants.







## **Références Bibliographiques**



- Aarab, Lemaire-Gony et al., 2006 N. AARAB, S. LEMAIRE-GONY, E. UNRUH, P. D. HANSEN, B. K. LARSEN, O. K. ANDERSEN, J. F. NARBONNE "Preliminary study of responses in mussel (*Mytilus Edilus*) exposed to biphenol A, diallyl phthalate and tetrabromodiphenyl ether", *Aquatic toxicology*, June, 2006, Vol. 78, Supplement pp S86-S92.
- Adriano, 1986 Domy C. ADRIANO "*Trace Elements in Terrestrial Environments : Biogeochemistry, bioavailability, and Risks of Metals*", Springer-Verlag, 1986.
- Aisha, Qamruzzaman et Rafiquee, 2011 U. AISHA, QAMRUZZAMAN, M. Z. A. RAFIQUEE "Kinetics of Reduction of Colloidal MnO<sub>2</sub> by Glyphosate in Aqueous and Micellar Media" *International Journal of Inorganic Chemistry*, November, 2011.
- Albers, Banta et al., 2009 C. N. ALBERS, G. T. BANTA, P. E. HANSEN, O. S. JACOBSEN "The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil - Comparing different soils and humic substances", *Environmental Pollution*, April, 2009, Vol. 157, pp 2865–2870.
- Allard, Gunten et al., 2009 Sébastien ALLARD, Urs Von GUNTEN, Elisabeth SAHLI, Rudy NICOLAU, Hervé GALLARD "Oxidation of iodide and iodine on birnessite (d-MnO<sub>2</sub>) in the pH range 4–8", *Water Research*, 2009, Vol. 43, pp 3417-3426.
- Al-Rajab et Schiavon, 2010 Abdul Jabbar AL-RAJAB, Michel SCHIAVON "Degradation of 14C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils", *Journal of Environmental Sciences*, January, 2010, Vol. 22, pp 1374–1380.
- Anjou Recherche, 2008 ANJOU RECHERCHE "*Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires*", 2008.
- Antony, Peulon et al., 2004 H. ANTONY, S. PEULON, L. LEGRANG, A. CHAUSSE "Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate - EQCM, IRRAS, SEM and XRD study", *Electrochimica Acta*, December, 2004, Vol. 50, pp 1015-1021.
- Aquino Neto et De Andrade, 2009 S. AQUINO NETO, A. R. DE ANDRADE "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect", *Electrochimica Acta*, 2009, Vol. 59, pp 2039-2045.
- Araujo, Monteiro et Abarkeli, 2003 A. S. F. ARAUJO, R. T. R. MONTEIRO, R. B. ABARKELI "Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils", *Chemosphere*, February, 2003, Vol. 52, pp 799–804.
- Bach, Henry et al., 1990 S. BACH, M. HENRY, N. BAFFIER, J. LIVAGE "Sol-Gel Synthesis of Manganese Oxides", *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, Vol. 88, pp 325-333.
- Balci et al., 2009 B. BALCI, M. A. OTURAN, N. OTURAN, I. SIREŞ "Decontamination of Aqueous glyphosate, (Aminomethyl)phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn<sup>2+</sup> as the Catalyst", *J Agric Food Chem*, 2009, Vol. 57, pp 4888-4894.

- Banerjee et Nesbitt, 2001 D. BANERJEE, H. NESBITT "XPS study of dissolution of birnessite by humate with constraints on reaction mechanism", *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, Vol. 65, pp 1703-1714.
- Barrett et McBride, 2005 K. A. BARRETT, M. McBRIDE "Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide", *Environ. Sci. Technol.*, October, 2005, Vol. 39, pp 9223-9228.
- Barrett et McBride, 2006 K. A. BARRETT, M. McBRIDE "Trace Element Mobilization in Soils by Glyphosate", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, September, 2006, Vol. 70, pp 1882-1888.
- Barriuso, Calvet et al., 1996 E. BARRIUSO, R. CALVET, M. SCHIAVON, G. SOULAS "*Les pesticides et les polluants organiques dans les sols : Transformation et dissipation*" Unité de Sciences de Sol, INRA, 1996, pp 279-296.
- Battaglin, Kolpin et al., 2005 William A. BATTAGLIN, Dana W. KOLPIN, Elizabeth A. SCRIBNER, Kathryn M. KUIVILA, Mark W. SANDSTROM "Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002", *Journal of the American water resources association*, April, 2005, Vol. 41, pp 323-332.
- Bauer et al., 1999 K. H. BAUER, T. P. KNEPPER, A. MAES, V. SCHATZ, M. VOIHSEL "Analysis of polar organic micropollutants in water with ion chromatography-electrospray mass spectrometry", *J Chromatogr A*, 1999, Volume 837, pp 117-128.
- Baylis, 2000 Alan D. BAYLIS "Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects", *Pest Management Science*, Vol. 56, 2000, pp 299-308.
- Bernards, Thelen et al., 2005 M. L. BERNARDS, K. D. THELEN, R. B. MUTHUKUMARAN "Glyphosate interaction with manganese in tank mixtures and its effect on glyphosate absorption and translocation", *Weed Science*, November, 2005, Vol. 53, pp 787-794.
- Binimelis, Pengue et Monterroso, 2009 R. BINIMELIS, W. PENGUE, I. MONTERROSO "Transgenic treadmill: Responses to the emergence and spread of glyphosate-resistant johnsongrass in Argentina", *Geoforum*, March, 2009.
- Botta, Lavison et al., 2009 F. BOTTA, G. LAVISON, G. COUTURIER, F. ALLIOT, E. MOREAU-GUIGON, N. FAUCHON, B. GUERY, M. CHEVREUIL, H. BLANCHOU "Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems" *Chemosphere*, May, 2009, Vol. 77, pp 133-139.
- Brule, Brown et al., 1979 D. G. BRULE, J. R. BROWN, G. M. BANCROFT, W. S. FYFE "Cation adsorption by hydrous manganese dioxide : a semi quantitative X-Ray photoelectron spectroscopic (ESCA) study" *Chemical Geology*, September, 1979, Vol. 28, pp 331-339.
- Chamlin, PhD, 2003 E. CHAMLIN, PhD "*Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paleolithique supérieur*", November, 2003.

- Chen, Wu et al. 2008 Y. CHEN, F. WU, Y. LIN, N. DENG, N. BAZHIN, E. GLEBOV "Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 148, pp 360-365.
- Shifu et al., 2008 C. SHIFU, Z. SUJUHAN, L.WEI, Z. WEI "Preparation and Activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO<sub>2</sub>", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 155, pp 320-326.
- Ching, Hugues et al., 2004 S. CHING, S. M. HUGUES, T. P. GRAY, E. J. WELCH "Manganese oxide thin films prepared by nonaqueous sol-gel processing: preferential formation of birnessite", *Microporous and Mesoporous Materials*, October, 2004, Vol. 76, pp 41-49.
- Clarke, Browning et Donne, 2006 C. CLARKE, G. BROWNING, S. W. DONNE "An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese oxide", *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 51, pp 5773-5784.
- Cornell et Giovanoli, 1988 R. M. CORNELL, R. GIOVANOLI "Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media", *Clays and Clay Minerals*, 1988, Vol. 36, pp 249-257.
- Couture, Legris et Langevin, 1995 Gisèle COUTURE, Jean LEGRIS, Robert LANGEVIN "Evaluation des impacts du glyphosate utilisé dans le milieu forestier", Ministère des Ressources naturelles, September, 1995 Quebec.
- Daniele, De Stefano et al., 1997 Pier G. DANIELE, Concetta DE STEFANO, Enrico PRENESTI, Silvio SAMMARTANO "Copper(II) complexes of N-(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric study" *Talanta*, May, 1997, Vol. 45, pp 425-431.
- De Jonge et De Jonge, 1999 H. DE JONGE et L. W. DE JONGE "Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraeto to a sandy loam soil" *Chemosphere*, 1999, Vol. 39, pp. 753-763.
- Dick et Quinn, 1995 R. E. DICK, J. P. QUINN "Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1995, Vol. 43, pp 545-550.
- Donne, Lawrence et Swinkels, 1997 S. W. DONNE, G. A. LAWRENCE, D. A. SWINKELS "Redox Processes at the Manganese Dioxide Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Volume 144, pp 2961-2966.
- Duchaufour, 1984 P. DUCHAUFOR "Abrégés de pédologie" Editions Masson, 1984.
- Echavia, Matzusawa et Negishi, 2009 G. R. M. ECHAVIA, F. MATZUSAWA, N. NEGISHI "Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO<sub>2</sub> immobilized on silica gel" *Chemosphere*, 2009, Vol. 76, pp 595-600.
- Eker, Ozturk et al., 2006 S. EKER, L. OZTURK, A. YAZICI, B. ERENOGLU, V. ROMHELD, I. CAKMAK

- “Foliar-Applied Glyphosate Substantially Reduced Uptake and Transport of Iron and Manganese in Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Plants”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, August, 2006.
- Eren, Gumus et Sahiran, 2011 E. EREN, H. GUMUS, A. SAHIRAN “Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples” *Desalination*, 2011.
- Feng et al., 2005 X. FENG, W. TAN, F. LIU, Q. HUANG, X. LIU “Pathways of birnessite formation in alkali medium”, *Science in China Ser. D Earth Sciences*, April, 2005, Vol.48, pp 1438-1451.
- Feng, Zhai et al., 2007 X. H. FENG, L. M. ZHAI, W. F. TAN, F. LIU, J. Z. HE “Adsorption and reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals”, *Environmental Pollution*, 2007, Vol. 147, pp 366-373
- Forlani, Mangiagalli et al., 1999 G. FORLANI, A. MANGIAGALLI, E. NIELSEN, C. M. SUARDI “Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganisms”, *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, Vol. 31, pp 991-997.
- Gaillot, PhD, 2002 Anne-Claire GAILLOT, PhD “*Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse*”, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2002.
- Gatignol et Etienne, 2010 Claude GATIGNOL, Jean-Claude ETIENNE *Rapport sur Pesticide et Santé*, Présidence de l’Assemblée Nationale, Avril 2010.
- Gimsing, Borggaard et al., 2004 A. L. GIMSING, O. K. BORGGGAARD, O. S. JACOBSEN, J. AAMAND, J. SORENSEN “Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils”, *Applied Soil Ecology*, May, 2004, Vol. 27, pp. 233–242.
- Goodwin, Startin et al., 2003a L. GOODWIN, J. R. STARTIN, D. M. GOODALL, B. J. KEELY “Negative ion electrospray mass spectrometry of aminomethylphosphonic acid and glyphosate : elucidation of fragmentation mechanisms by multistage mass spectrometry incorporating in-source deuterium labelling”, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 2004, Vol. 18, pp 37-43.
- Goodwin, Startin et al., 2003b L. GOODWIN, J. R. STARTIN, B. J. KEELY, D. M. GOODALL “Analysis of glyphosate and glufosinate by capillary electrophoresis-mass spectrometry utilizing a sheathless microelectrospray interface”, *J Chromatogr A*, 2003, Vol. 1004, pp 107-119.
- Gordon, Brown et Calas, 2011 E. GORDON, Jr. BROWN, G. CALAS “Environmental mineralogy - Understanding element behavior in ecosystems”, *Comptes Rendus Geoscience*, 2011, Vol. 343, pp 90-112.
- Hiera Da Cruz et al., 2007 L. HIERA DA CRUZ, H. DE SANTANA, C. T. BUSSAMRA, V. ZAIA, D. A.

- MOROZIN ZAIA “Adsorption of Glyphosate on Clays and Soils from Paraná State: Effect of pH and Competitive Adsorption of Phosphate”, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, May, 2007, Vol.50, pp 385-394.
- Huang, Peng et al., 2003 W. HUANG, P. PENG, Z. YU, J. FU “Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments” *Appl.Geochem.*, 2003, Vol. 18, pp 955-972.
- Hudzin et al., 2002 Z. H. HUDZIN, D. K. GRALAK, J. DRABOWICZ, J. LUCZAK, “Novel approach for the simultaneous analysis of glyphosate and its metaboltes”, *J Chromatogr A*, 2002, Vol. 947, pp 129-141
- IFEN, 2007 IFEN “*Les pesticides dans les eaux, données 2005*”, 2007, Numéro D9., p 43.
- Ithurbide, Peulon et al., 2011 A. ITHURBIDE, S. PEULON, F. MISERQUE, C. BEAUCAIRE, A. CHAUSSE, Ch. POINSSOT “Electrophoretic deposition of siderite thin layers: Influence of electrode potential and deposition time”, *Thin Solid Films*, March, 2011, Vol. 518, pp 2644-2648.
- Kankou, PhD, 2004 M. KANKOUPHd “*Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides*”, 2004.
- Kenna et Zander, 2000 E. A. KENNA, A. K. ZANDER Livre “*Current Management of Membrane Plant Concentrate*”, American Water Works Association, 2000.
- Kishore et Jacob, 1987 G. M. KISHORE, G. S. JACOB “Degradation of Glyphosate by *Pseudomonas* sp. PG2982 via a Sarcosine Intermediat”, *The Journal of Biological Chemistry*, February, 1987, Vol. 262, pp 12164-12168.
- Kolpin, Thurman et al., 2005 D. W. KOLPIN, M. THURMAN, E. A. LEE, M. T. MEYER, E. T.FURLONG, S. GLASSMEYER “Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States”, *Science of the Total Environment*, 2005, Vol. 354, pp 191– 197.
- Lacroix, 2006 A. LACROIX Rapport de stage “*Synthèses et caractérisations de composés de manganèse déposés en couches minces par électrochimie*”, 2006.
- Lancaster, Hollister et al., 2010 S. H. LANCASTER, E. B. HOLLISTER, S. A. SENSEMAN, T. J. GENTRY “Effects of repeated glyphosate applications on soil microbial community composition and the mineralization of glyphosate”, *Pest Manag, 2010, Vol. 66*, pp 59–64.
- Lanson, Drits et al., 2000 B. LANSON, V. A. DRITS, E. SILVESTER, A. MANCEAU “Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH”, *American Mineralogist*, 2000, Vol. 85, pp 826-838
- Larabi-Gruet, Peulon et al., 2008 N. LARABIT-GRUET, S. PEULON, A. LACROIX, A. CHAUSSE “Studies on electrodeposition from Mn(II) species of thin layers of birnessite onto transparent semiconducteur”, *Electrochimica Acta*, October, 2008, Vol. 53, pp 7281-7287.
- Li, Lee et al., 2003 H. LI, L. S. LEE, D. G. SCHULZE, C. A. GUEST “Role of Soil Manganese in the

- Oxidation of Aromatic Amines”, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, Vol. 37, pp 2686-2693.
- Liu, Ma et al., 2007 Z. LIU, R. MA, Y. EBINA, K. TADAKA, T. SASAKI “Synthesis and Delamination of Layered Manganese Oxide Nanobelts”, *Chem. Mater.*, September, 2007, Vol. 19, pp 6504–6512.
- Liu, McLean et al., 1991 C. M. LIU, P. A. McLEAN, C. C. SOOKDEO, F. C. CANNON “Degradation of the Herbicide Glyphosate by Members of the Family Rhizobiaceae”, *Applied and Environmental Microbiology*, April, 1991, Vol. 57, pp 1799-1804.
- Luo, Zhang et Suib, 2000 J. LUO, Q. ZHANG, S. L. SUIB “Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite”, *Inorg. Chem.*, April, 2000, Vol. 39, pp 741-747.
- Ma, Luo et Suib, 1999 Y. MA, J. LUO, S. L. SUIB “Syntheses of Birnessites Using Alcohols as Reducing Reagents: Effects of Synthesis Parameters on the Formation of Birnessites”, *Chem. Mater.*, May, 1999, Vol. 11, pp 1972-1979.
- Manassero, Passalia et al., 2010 A; MANASSERO, C. PASSALIA, A. C. NEGRO, A. E. CASSANO, C. S. ZALAZAR “Glyphosate degradation in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process”, *Water research*, 2010, Vol. 44, pp 3875-3882.
- Manceau et Charlet, 1992 Alain MANCEAU, Laurent CHARLET “X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-Water Interface”, *Journal of Colloids and Interface Science*, 1992, Vol. 148.
- Maqueda, Morillo et al., 1998 C. MAQUEDA, E. MORILLO, T. UNDABEYTIA, F. MARTIN “Sorption of glyphosate and Cu(II) on a natural fulvic acid complex : mutual influence”, *Chemosphere*, March, 1998, Vol. 37, pp 1063-1072.
- Martins-Junior et al., 2009 H. A. MARTINS-JUNIOR, D. T. LEBRE, A. Y. WANG, M. A. PIRES, O. V. BUSTILLOS “An alternative and fast method for determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in soybean using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry”, *Rapid Communications in mass spectrometry*, January, 2009, Vol. 23, pp 1029-1034.
- Mercedes De Andrea et al., 2003 M. MERCEDES DE ANDREA, T. B. PERES, L. C. LUCHINI, S. BAZARIN, S. PAPINI, M. B. MATALLO, V. L. T. SAVOY “Influence of repeated applications of glyphosate on its persistence and soil bioactivity”, *Pesq. Agropec. Bras., Brasília*, August, 2003, Vol. 38, pp 1329-1335.
- Moore, Walker et Hayes, 1990 J. N. MOORE, J. R. WALKER, T. H. HAYES “Reaction Scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite” *Clays and Clay Minerals*, 1990, Vol. 38, pp 549-555.
- Morales, Sanchez et al., 2002 J. MORALES, L. SANCHEZ, S. BACH, J. P. PEREIRA-RAMOS “Synthesis of LixMnOy\_nH<sub>2</sub>O birnessite oxide by the hydrothermal method”, *Materials Letters*, 2002, Vol. 56, pp 653– 659.

- Morillo, Undabeytia et al., 2000 E. MORILLO, T. UNDABEYTIA, C. MAQUEDA, A. RAMOS “Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition”, *Chemosphere*, 2000, Vol. 40, pp 103-107.
- Nakayama, Kanaya et al., 2008 M. NAKAYAMA, T. KANAYA, J. W. LEE, B. N. POPOV “Electrochemical synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for rechargeable lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, 2008, Vol. 179, pp 361–366.
- Nakayama, Konishi et al., 2005 M. NAKAYAMA, S. KONISHI, H. TAGASHIRA, K. OGURA “Electrochemical Synthesis of Layered Manganese Oxides Intercalated with Tetraalkylammonium Ions”, *Langmuir*, 2005, Vol. 21, pp 354-359.
- Ndjeri, Peulon et al., 2011a M. NDJERI, S. PEULON, M. SCHLEGEL, A. CHAUSSE “In situ grazing-incidence X-ray diffraction during electrodeposition of birnessite thin films : Identification of solid precursors” *Electrochemistry Communications*, February, 2011, Vol.13, pp 491- 494.
- Ndjeri, Peulon et al., 2011b M. NDJERI, S. PEULON, S. BACH, A. CHAUSSE “Studies on the reduction of birnessite thin layers: Influence of medium”, *Electrochimica Acta*, October, 2011, Vol. 56, pp 8564-8570.
- Nesbitt, Canning et Bancroft, 1998 H. W. NESBITT, G. W. CANNING, G. M. BANCROFT “XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, with constraints on reaction mechanism”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, March, 1998, Vol. 62, pp 2097–2110.
- Nowack et Stone, 2003 B. NOWACK, Alan T. STONE “Manganese-catalyzed degradation of phosphonic acids”, *Environ Chem Lett*, 2003, Vol. 1, pp 24–31.
- Ocko, Wang et al., 1990 B. M. OCKO, J. WANG, A. DAVENPORT, H. ISAACS “In situ X-ray reflectivity and diffraction studies of the Au(001) reconstruction in an electrochemical cell”, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, Vol. 65, pp 1466-1469.
- Park, Dec et Bollag, 1999 J. J. PARK, J. K. DEC, J. BOLLAG “Effect of Humic Constituents on the Transformation of Chlorinated Phenols and Anilines in the Presence of Oxidoreductive Enzymes or Birnessite”, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, Vol. 33, pp 2028-2034.
- Peulon, Baraize et Chausse, 2007 S. PEULON, Q. BARAIZE, A. CHAUSSE “Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterisation by UV–vis spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, October, 2007, Vol. 52, pp 7681-7688.
- Peulon, Antony et al., 2004 S. PEULON, H. ANTONY, L. LEGRANG, A. CHAUSSE “Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour”, *Electrochimica Acta*, July, 2004, Vol. 49, pp 2891-2899.
- Peulon, Legrand et al., 2003 S. PEULON, L. LEGRAND, H. ANTONY, A. CHAUSSE “Electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate”, *Electrochemistry Communications*, March, 2003, Vol. 5, pp 208-213.

- Piccolo, Celano et Conte, 1996 A. PICCOLO, G. CELANO, P. CONTE “Adsorption of Glyphosate by Humic Substances”, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, Vol. 44, pp 2442-2446.
- Pipke, Amrhein et al., 1987 R. PIPKE, N. AMRHEIN, G. S. JACOB, J. SCHAEFER, G. M. KISHORE “Metabolism of glyphosate in an *Arthrobacter* sp. GLP-1”, *Eur. J. Biochem.*, 1987, Vol. 165, pp 267-273.
- Post, 1999 J. POST “Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, Vol. 96, pp 3447–3454.
- Post et Veblen, 1990 J. POST, D. VEBLÉN “Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method”, *American Mineralogist*, 1990, Vol. 75, pp 477- 489.
- Potter et Rossman, 1979 R. M. POTTER, G. R. ROSSMAN “The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy”, *American Mineralogist*, 1979, Vol. 64, pp 1199-1218.
- Pourbaix, 1963 M. POURBAIX “*Atlas d'équilibres électrochimiques*”, Gauthier-Villars, paris, 1963.
- Prata, Lavorenti et al., 2005 F. PRATA, A. LAVORENTI, J. B. REGITANO, H. VEREECKEN, V. L. TORNISIELO, A. PELISSARI “Glyphosate behavior in a rhodic oxisol under no-till and conventional agricultural systems”, *R. Bras. Ci. Solo*, 2005, Vol. 21, pp 61-69.
- Rafiei Keshteli et al., 2011 RAFIEI KESHTELI, M. FARAHBAKHS, G. R. SAVAGHEBI “Adsorption behavior of glyphosate in some citrus garden soils of IRAN” *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2011, Vol. 10, pp 1943-1951, 2011.
- Ratcliff, Busse et Shestak, 2006 A.; W. RATCLIFF, M. D. BUSSE, C. J. SHESTAK “Changes in microbial community structure following herbicide (glyphosate) additions to forest soils”, *Applied Soil Ecology*, 2006, Vol. 34, 114–124.
- Ribeaucourt, Chassaing et al., 2001 L. RIBEAUCOURT, E. CHASSAING, G. SAVIDAND, D. LINCOT “Synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber using one-step electrodeposition of Cu–In–Ga precursor”, *Thin Solid Films*, 2011, Vol. 519, pp 7241-7244.
- Rouiller-Fabre et al., 2008 V. ROUILLER-FABRE, R. LAMBROT, V. MUCZYNSKI, H. COFFIGNY, C. LECUREUIL, C. PAIRAULT, M. BAKALSKA, A. M. COURTOT, R. FRYDMAN, R. HABERT “Development and Regulations of testicular functions in the human foetus”, *Gynécologie Obstétrique et Fertilité*, Semptember, 2008, Vol. 36, pp 898-907.
- Ruestchi et Giovanoli, 1988 P. RUESTCHI, R. GIOVANOLI “Cation Vacancies in MnO<sub>2</sub> ant Their Influence on Electrochemical Reactivity”, *J. Electrochemistry Soc.*, 1988, Vol. 135, pp 2663-2669.
- Sailaja et Satyaprasad, 2006 K. K. SAILAJA, K. SATYAPRASAD “Degradation of Glyphosate in Soil and its Effect on Fungal Population”, *Journal of Environ. Science & Eng.*, July, 2006, Vol. 43.
- Scott et Morgan, 1996 M. J. SCOTT, J. J. MORGAN “Reactions at Oxide Surfaces. 2. Oxidation of Se(IV) by

- Synthetic Birnessite”, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, Vol. 30, pp 1990-1996.
- Shaughnessy, Nitsche et al., 2003 D. A. SHAUGHNESSY, H. NITSCHKE, C. H. BOOTHE, D. K. SHUH, G. A. WAYCHUNAS, R. E. WILSON, H. GILL, K. J. CANTRELL, R. J. SERNE “Molecular Interfacial Reactions between Pu(VI) and Manganese Oxide Minerals Manganite and Hausmannite”, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, Vol. 37, pp 3367-3374.
- Sheals, Granstrom et al., 2003 J. SHEALS, M. GRANSTROM, S. SJOBERG, P. PERSSON “Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite ( $\alpha$ -FeOOH) interface: molecular structures from FTIR and EXAFS measurements”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 262, pp 38–47.
- Shin, Buzgo et Cheney, 2000 J. Y. SHIN, C. M. BUZGO, M. A. CHENEY “Mechanochemical degradation of atrazine adsorbed on four synthetic manganese oxides”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2000, Vol. 172, pp 113–123.
- Spicak, Sedlarikova et al., 2010 P. SPICAK, M. SEDLARIKOVA, M. ZATLOUKAL, V. NOVAK, J. KAZELLE, J. VONDRAK “Preparation and properties of manganese dioxide studied by QCM”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, Vol. 14, pp 2139-2144.
- Sprankle, Meggitt et Penner, 1975a Paul SPRANKLE, W. F. MEGGITT, Donald PENNER “Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil”, *Weed Science*, May, 1975, Vol. 23, pp 229-234.
- Sprankle, Meggitt et Penner, 1975b Paul SPRANKLE, W. F. MEGGIT, Donald PENNER “Rapid Inactivation of Glyphosate in the Soil”, *Weed Science*, May, 1975, Vol. 23, pp 224-228.
- Tremel-Schaub et Feix, 2005 Anne TREMEL-SCHAUB, Isabelle FEIX Livre “Contamination des sols : Transfert des sols vers la plante” Editions EDP Sciences, 2005, p.10.
- Veillerette, 2002 François VEILLERETTE Livre “Pesticides, le piège se referme” Editions Terre Vivante. 159 p, 2002.
- Vereecken, 2005 H. VERECKEN “Mobility and leaching of glyphosate: a review”, *Pest Manag Sci*, 2005, Vol. 61, pp 1139–1151.
- Vol’khin et al., 2002 V. V. VOL’KHIN, O. A. POGODINA, G. V. LEONT’EVA “Nonstoichiometric Compounds Based on Manganese(III,IV) Oxides with the Birnessite Structure”, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, Vol. 72, pp 173-177.
- Vreeken, Speksnijder et al., 1998 R. J. VREEKEN, P. SPEKSNIJDER, I. BOBELDIJK-PASTOROVA, T. NOIJ- “Selective Analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry”, *J. Chromatogr.A*, 1998, Vol. 794, pp 187-199.
- Weaver, Krutz et al., 2007 M. A. WEAVER, L. J. KRUTZ, R. M. ZABLOTOWICZ, K. N. REDDY “Effects of

- glyphosate on soil microbial communities and its mineralization in a Mississippi soil”, *Pest Manag Sci*, 2007, Vol. 63, pp 388–393.
- Xu, Xu et al., 2008 L. XU, C. XU, M. ZHAO, Y. QIU, G. D. SHENG “Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides”, *Water research*, 2008, Vol. 42, pp 5038-5044.
- Yang, Zhu et Cheng, 2007 L. X. YANG, Y. J. ZHU, G. F. CHENG “Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent”, *Materials Research Bulletin*, 2007, Vol.42, pp 159–164.
- Zablotowicz, Accinelli et al., 2009 R. M. ZABLOTOWICZ, C. ACCINELLI, L. J. KRUTZ, K. N. REDDY “Soil Depth and Tillage Effects on Glyphosate Degradation”, *J. Agric. Food Chem.*, 2009, Vol. 57, pp 4867–4871.
- Zaied, Chutet et al., 2011 M. ZAIED, E. CHUTET, S. PEULON, N. BELLAKHAL, B. DESMAZIERES, M. DACHRAOUI, A. CHAUSSE “Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental*, August, 2011, Vol. 107, pp 42-51.
- Zaied, Peulon et al., 2011 M. ZAIED, S. PEULON, N. BELLAKHAL, B. DESMAZIERES, A. CHAUSSE “Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental*, January, 2011, Vol. 101, pp 441-450.
- Zaied, PhD, 2012 M. ZAIED, PhD, Université d’Evry Val d’Essonne, 2012
- Zanello, 2003 P. ZANELLO “*Inorganic Electrochemistry : Theory, Practice and application*”, Royal Society of Chemistry, 2003
- Zhang et Huang, 2003 H. ZHANG, C. H. HUANG “Oxidative Transformation of Triclosan and Chlorophene by Manganese Oxides”, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, Vol. 37, pp 2421-2430.





## **Annexes**



## Annexe n° 1 : ELECTRODEPOT DE LA BIRNESSITE

L'électrodépôt de la birnessite a été réalisée dans une cellule électrochimique avec comme électrodes auxiliaire, de référence et de travail respectivement : un fil de platine (références), Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé (*électrode REF621 Radiometer Analytical, E = 0,656 V/ENH*) et une lame de verre sur laquelle a été déposé une fine couche d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) (*SOLEMS, 120 Ω/cm<sup>2</sup>, dimensions 15 mm x 60 mm*) (figure 1). Avant utilisation, le fil de platine a été enroulé en forme de spirale dans le but d'augmenter sa surface. Les lames de SnO<sub>2</sub> ont été utilisées telles que reçues. Lors de l'électrodépôt de la birnessite sur du SnO<sub>2</sub>, la surface de dépôt a été délimitée en utilisant du scotch : S = 3 cm<sup>2</sup>.

L'électrolyte support est une solution de sulfate de sodium de concentration 0,4 mol/L préparée à partir du composé commercial acheté sous forme de poudre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O (*réactif ACS Sigma-Aldrich*). De même, la solution utilisée de manganèse (II) à 1,610<sup>-3</sup> mol/L a été préparée à partir du composé commercial acheté sous forme de poudre MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (*réactif ACS Aldrich*).

Pour réaliser la synthèse électrochimique, les trois électrodes (auxiliaire, de travail et de référence) ont été reliées à un microautolab potentiostat/galvanostat (*Eco Chemie*) piloté par un ordinateur utilisant le logiciel GPES (version 4).



Figure A : Montage électrochimique utilisé pour la synthèse de la birnessite

Lors de l'électrodépôt de la birnessite sur du SnO<sub>2</sub>, la surface de dépôt a été délimitée en utilisant du scotch. Des tests ont été réalisés dans le but de vérifier son éventuelle interférence lors des études d'interaction avec le glyphosate et l'AMPA. Pour cela, on a fait réagir du glyphosate avec 4 lames de birnessite marquées au scotch. Ces tests ont montré que le scotch crée une interférence en spectrométrie de masse (apparition d'un pic avec une intensité significative à  $m/z = 137$ ), et lors de la plupart des dosages réalisés en spectrophotométrie UV-Visible, ce qui aboutit à des valeurs fausses d'absorbance. C'est pourquoi, le scotch a été systématiquement enlevé après synthèse des échantillons de birnessite et avant la mise en contact de ces derniers avec les solutions de glyphosate.

## Annexe n° 2 : DIFFRACTION DES RAYONS X

### Généralités

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des méthodes les plus courantes pour accéder à la structure de phases inconnues. Comme sa longueur d'onde est comparable à la distance inter-réticulaire dans un cristal, le rayonnement X est très approprié pour étudier les caractéristiques cristallographiques des échantillons.

La DRX est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans réticulaires  $\{hkl\}$  des structures cristallines. L'état cristallin est caractérisé par la répartition dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h,k,l\}$ . Les distances inter-réticulaires dépendent de la position et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$n$  : ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : distance entre deux plans réticulaires

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance inter-réticulaire.

Pour l'identification des pics observés sur les diffractogrammes, nous avons utilisé les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard Card).

Trois appareils différents pour les caractérisations DRX ont été utilisés en fonction des études.

1- Pour les caractérisations dites « classiques », nos mesures ont été effectuées avec un diffractomètre INEL. Le principal avantage de cet appareil est que le détecteur est courbe permettant ainsi une acquisition simultanée du diffractogramme dans la gamme  $0^\circ - 110^\circ$  avec un pas de  $0,03^\circ$ . Une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 30 mA ont été appliquées. Deux sources différentes ont été utilisées en fonction des études :

- $\text{Co-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$  : Chapitre II, partie II.2, et Chapitre III (CEA – Saclay). Une durée d'acquisition de 30 minutes a été fixée.
- $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  : Chapitre II, partie II.4 (ICMPE – Thiais). Une durée d'acquisition de 2 heures a été fixée.

Pour éviter toute confusion, l'anticathode est précisée dans la légende de chaque figure.

2- Pour les caractérisations faites à l'ESRF de Grenoble (Chapitre II, partie II.3), les mesures ont été réalisées sur la ligne 32 de l'ESRF de Grenoble. A l'ESRF, la lumière synchrotron couvre un spectre d'énergies très large, allant des micro-ondes jusqu'aux rayons gamma mais avec une spécialisation dans la production de rayons X très durs, dont l'énergie va de 10 à 100 keV. Pour les expériences de cette étude, nous avons travaillé avec une énergie de 20 keV ( $\lambda = 0,6192 \text{ \AA}$ ). Le faisceau a été collimaté horizontalement de 0,5 mm. La taille verticale du faisceau a été restreinte à 0,05 mm en utilisant des fentes. Le faisceau arrive à la surface de l'échantillon avec un angle de  $0,25^\circ$  par rapport à la surface plane horizontale. Ainsi la taille du faisceau sur l'échantillon est de 11,5 X 0,5 mm. La diffraction a été faite avec un détecteur rapide à scintillation (NaI) à bas bruit de fond. Pendant les mesures électrochimiques, des mesures systématiques *in situ* ont été enregistrées à des temps donnés. Les mesures *ex situ* ont été faites dans la cellule à l'air (même géométrie de mesure).

---

## Annexe n° 3 : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

### Généralités

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet diverses analyses physiques et chimiques. L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon. Sous l'impact des électrons, celui-ci émet en réponse plusieurs types de rayonnements correspondants à plusieurs phénomènes :

- Les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible, et quasiment rebondissent à la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon.
- Les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage, les électrons émis par la source arrachent des électrons de l'échantillon observé sans que les atomes qui le composent ne subissent des modifications notables. Ces électrons (secondaires) fournissent ainsi une information sur la topographie et la structure du matériau au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Un balayage sur l'objet à examiner permet d'obtenir une image globale de la surface.

Les observations ont été effectuées sur un JEOL JSM-6100 (CEA – Saclay) directement sans préparation de la surface car les échantillons étaient suffisamment conducteurs. La tension d'accélération appliquée a été fixée à 15 kV.

---

## Annexe n° 4 : SPECTROMETRIE DE MASSE

### Généralités

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électrique (ou électromagnétique) sur une particule chargée, afin d'en déterminer le rapport masse/charge ( $m/z$ ). Cette technique permet l'identification de molécules d'intérêt par transformation des molécules en ions (gazeux).

Un spectromètre de masse est composé de différents éléments : la source d'ionisation, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur. La source permet de volatiliser ou sublimer l'analyte puis de l'ioniser. Les ions gazeux sont ensuite transférés vers l'analyseur. Ce dernier trie ensuite les ions en fonction de leur rapport  $m/z$ . Enfin, le détecteur détecte les ions en sortie de l'analyseur en leur associant un rapport  $m/z$  et une intensité. L'enregistreur permet de traiter le signal et de convertir les informations en spectres de masse.

L'appareil utilisé (API 2000 de marque PE SCIEX) est un triple quadripôle muni d'une source TurboIonspray. La méthode d'ionisation utilisée est l'électrospray (ESI). Les échantillons ont été préalablement dilués dans un mélange eau/méthanol (30/70) avant d'être injectés. Le débit choisi est de 10 $\mu$ L/min.

---

## Annexe n° 5 : CHROMATOGRAPHIE HPLC

### Généralités

La chromatographie HPLC est un procédé de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange à l'aide d'un solvant ou mélange de solvants (appelé phase mobile) qui les entraîne à travers une colonne remplie d'une phase stationnaire. Chaque constituant adopte une vitesse de migration qui lui est propre en fonction de sa solubilité dans la phase mobile et de son affinité pour la phase fixe qui tend à le retenir.

Dans des conditions chromatographiques données, le temps de rétention caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté, si une droite d'étalonnage reliant l'intensité (ou l'aire) du pic à une concentration a été établie.

### Paramètres expérimentaux choisis

HPLC : Thermo Spectra series P100

Colonne : polymérique Altech Jordi gel DVB C18 - 500Å (taille des pores) - 15cm (longueur de la colonne) X 4,6 mm I.D (diamètre interne de la colonne) (colonne classique C18 - supporte les pH extrêmes)

Phase mobile :  $[H_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-3}M$  - mode isocratique (pas de gradient).

Détecteur : Réfractomètre (waters Differential refractometer R401).

Il mesure la variation de l'indice de réfraction entre l'éluant pur et l'éluant en sortie de colonne. La présence d'un analyte modifie l'indice de réfraction et le composé peut être détecté. Il est pratiquement universel mais très peu sensible. Il est de plus sensible aux variations de températures. Il est inutilisable en mode gradient sauf si les solvants utilisés ont des indices de réfraction très proches. Les pics obtenus peuvent être positifs (mode positif) ou négatifs selon que l'indice de réfraction augmente ou diminue. Dans notre cas, les pics étaient positifs.

Débit= 0,5ml/min (débit normal)

P = 28bar (relevé)

T four = 60°C

### Droites d'étalonnage

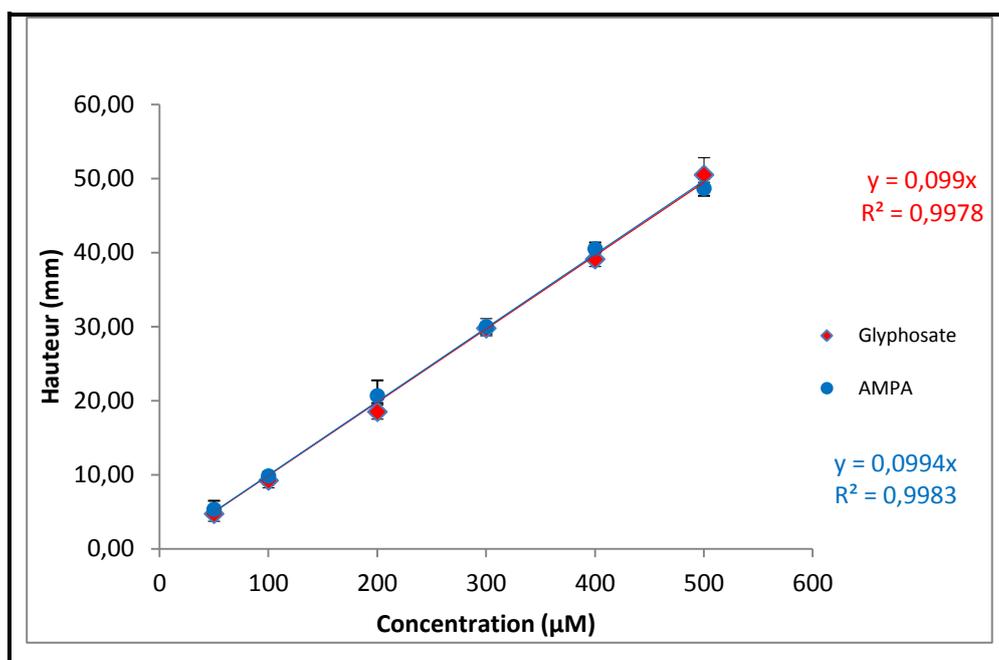


Figure B : Droites d'étalonnage du glyphosate et de l'AMPA dosés par HPLC

Les valeurs de concentrations sont données avec une précision de  $\pm 10 \mu\text{mol/L}$ .

---

## Annexe n° 6 : SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration.

$$A = \varepsilon.l.c$$

A : absorbance ou densité optique (DO)

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

l : largeur de la cuve (ici 1 cm)

c : concentration (mol/L)

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier. Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV.

Plusieurs facteurs peuvent dégrader la loi de Beer-Lambert et limiter la validité de la spectrophotométrie :

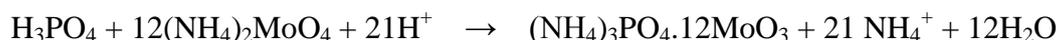
- plusieurs aberrations optiques liés à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure ;
- les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux substances absorbantes peuvent interférer ;
- plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec des fortes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière

transmise et l'instrument indique faussement une absorbance plus élevée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ .

**Spectrophotomètre UV-Visible utilisé :** Il s'agit d'un CARY 50 Scan (Varian). Il intègre une lampe flash au xénon et numérise sur une large gamme allant de 190 à 1100 nm.

## Annexe n° 7 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS PHOSPHATE

Le dosage des ions phosphate repose sur la formation d'un complexe bleu en présence d'une solution de molybdène. En milieu acide, les ions phosphates forment avec le Mo(IV) un complexe coloré jaune selon l'équation suivante :



Le Mo(VI) dans le phosphomolybdate  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  est partiellement réduit en Mo(V) par l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ . Il en résulte un complexe bleu appelé « bleu de molybdène » dont la coloration est due au transfert de charge entre Mo(VI) et Mo(V). Son absorption est maximale à 400 nm. L'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique est oxydé en acide 1,2-naphtaquinose-4-sulfonique. Pour effectuer ce dosage, une solution de molybdate et une solution réductrice ont préalablement été préparées.

### Préparation de la solution de molybdate (S1) :

- Dans une fiole jaugée de 250 mL, introduire 50 mL d'eau ultra pure et ajouter lentement, sous agitation, 34 mL d'une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98% (*réactif ACS Sigma-Aldrich*). Refroidir cette solution à température ambiante.
- En parallèle, peser 6,25g de molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*réactif ACS Sigma-Aldrich*) et auxquels on ajoute 100 mL d'eau ultra pur pour dissoudre ce sel.
- Verser cette solution de molybdate dans le ballon contenant la solution d'acide sulfurique et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure (250 mL). Bien mélanger.

La solution de molybdate ainsi préparée se conserve 15 jours au frigo.

**Préparation de la solution réductrice (S2):**

- Dans une fiole jaugée de 250 mL, dissoudre 25,7 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (*réactif ACS Sigma-Aldrich*) dans environ 60 mL d'eau ultra pure.
- Ajouter 12,8 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*réactif ACS Sigma-Aldrich*) et 0,47 g d'acide 1-amino-2-naphtho-4-sulfonique (*réactif ACS Sigma-Aldrich*), puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.
- Agiter pendant 3 heures puis filtrer sous vide sur verre fritté (porosité 40 à 100  $\mu\text{m}$ ).

La solution réductrice se conserve 15 jours au frigo.

**Droite d'étalonnage**

- Dans un premier tube de 15 mL (« blanc »), verser 8,6 mL d'eau ultra pure. Ajouter ensuite 1 mL de solution de molybdate (**S1**).
- Par ailleurs, à partir d'une solution commerciale d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 98% (*réactif ACS Sigma-Aldrich*), préparer, une solution mère de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de concentration  $10^{-3}$  mol/L.
- Prélever successivement 250  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{L}$ , 750  $\mu\text{L}$  et 1000  $\mu\text{L}$  de la solution mère de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à introduire respectivement dans 4 tubes différents de 15 mL.
- Ajouter ensuite dans chacun des 4 tubes respectivement 8,35 mL, 8,1 mL, 7,85 mL et 7,6 mL d'eau ultra pure, de façon à compléter à 8,6 mL, puis ajouter 1 mL de solution de molybdate (**S1**).
- A  $t = 0$ , introduire 400  $\mu\text{L}$  de solution réductrice (**S2**) dans le premier tube (« blanc ») puis agiter manuellement. De même, introduire 400  $\mu\text{L}$  de solution réductrice dans chacun des 4 autres tubes à des temps bien précis. Bien mélanger (manuellement).
- Laisser la coloration bleue se développer pendant 15 minutes.
- Régler le zéro du spectrophotomètre avec la solution du premier tube (« blanc »).

Effectuer le dosage à  $\lambda = 400$  nm.

	Volume de la solution mère de $\text{H}_3\text{PO}_4$ ( $10^{-3}$ mol/L) à prélever ( $\mu\text{L}$ )	Volume d'eau (mL)	Volume de solution de molybdate (mL)	Volume de solution réductrice ( $\mu\text{L}$ )	Volume total (mL)	D.O. (à 400 nm)
Flacon 1 (« blanc »)	0	8,6	1	400	10	0
Flacon 2	250	8,35	1	400	10	0,0763
Flacon 3	500	8,1	1	400	10	0,1570
Flacon 4	750	7,85	1	400	10	0,2329
Flacon 5	1000	7,6	1	400	10	0,31174

Tableau A : Données pour établir la droite d'étalonnage D.O. (400 nm) = f([Ions phosphate])

On obtient ainsi une droite d'étalonnage d'équation  $y = 0,0031x$

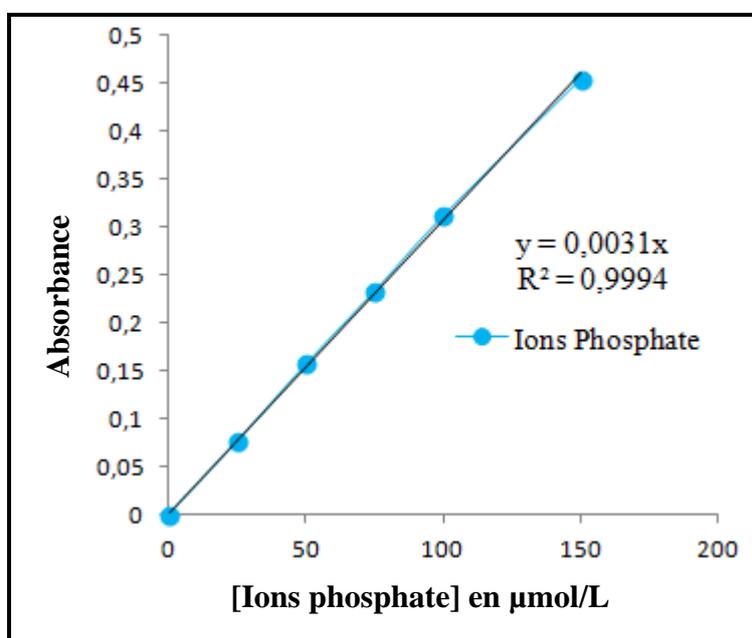


Figure C : Droite d'étalonnage établie pour le dosage des ions phosphate.

Les valeurs de concentrations déterminées par ce dosage sont données avec une précision de  $\pm 2 \mu\text{mol/L}$ .

Le dosage des ions phosphate contenus dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA après interaction avec la birnessite a été réalisé selon ce protocole expérimental : le volume d'échantillon prélevé est de 8,6 mL.

---

## Annexe n° 8 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS NITRATE

Les ions nitrate sont dosés par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant un kit de détection (*Kits Spectroquant de Merck, 1.09713.0002*). Le dosage des ions nitrate repose sur la formation d'un composé aromatique en solution acide et incolore. Dans une solution sulfurique et phosphorique, les ions nitrate forment avec le diméthyl-2,6-phénol (DMP), le nitro-4-diméthyl-2,6-phénol qui est dosé à 335 nm (longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale). Ce kit permet en fait de doser l'élément azote contenu dans les ions nitrate. Une fois la concentration de cet élément ( $[N-NO_3^-]$ ) déterminée à partir de la droite d'étalonnage préalablement tracée, on peut en déduire la concentration des ions nitrate ( $[NO_3^-]$ ) contenue dans l'échantillon à doser.

### Droite d'étalonnage

Contrairement au dosage précédent, il n'est pas nécessaire ici de préparer les réactifs, ceux-ci sont fournis prêts à l'emploi dans le kit, à l'exception des solutions étalons d'ions nitrate. La droite d'étalonnage a été réalisée comme suit :

- Préparer une solution mère de nitrate de potassium  $KNO_3$  de concentration  $1,65 \cdot 10^{-3}$  mol/L à partir du composé  $KNO_3$  (*réactif ACS Sigma-Aldrich*) acheté sous forme de poudre.
- A partir de la solution mère de  $KNO_3$ , préparer des solutions filles d'ions nitrate  $NO_3^-$  de concentration respectives 0,85 mg/L, 1,70 mg/L, 3,41 mg/L, 5,11 mg/L, 6,82 mg/L, 13,64 mg/L et 27,28 mg/L. Ces concentrations en ions nitrate ( $NO_3^-$ ) sont équivalentes à des concentrations en (N- $NO_3^-$ ) de 0,19 mg/L, 0,38 mg/L, 0,77 mg/L, 1,15 mg/L, 1,54 mg/L, 3,08 mg/L et 6,16 mg/L respectivement.
- En parallèle, dans 7 tubes de 10 mL, introduire 4,5 mL de réactif n°1 (constitué d'un mélange d'acide sulfurique et phosphorique). Ajouter ensuite une dose (mesurée avec la spatule fournie) de réactif n° 2.
- A  $t = 0$ , introduire dans le « blanc » 0,5 mL d'eau ultra pure puis agiter vigoureusement. De même, dans les 7 flacons, introduire à des temps précis respectivement 0,5 mL de chaque solution fille d'ions nitrate et agiter vigoureusement.

- Laisser la réaction se dérouler pendant 27 minutes pour chaque tube
- Régler le zéro du spectrophotomètre à l'aide du premier tube « blanc ». Effectuer le dosage à  $\lambda = 335 \text{ nm}$ .
- 

Concentration des solutions de $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	Concentration des solutions de $\text{NO}_3^-$ (mg/L)	Concentration équivalente en $\text{N-NO}_3^-$ (mg/L)	D.O. (à 335 nm)
0 (« blanc »)	0	0	0
13,75	0,85	0,19	0,0094
27,50	1,70	0,38	0,0222
55	3,41	0,77	0,0473
82,5	5,11	1,15	0,0709
110	6,82	1,54	0,0944
220	13,64	3,08	0,1759
440	27,28	6,16	0,3426

Tableau B : Données pour établir la droite d'étalonnage D.O. (335 nm) =  $f([\text{N-NO}_3^-])$

Comme indiqué précédemment, ce protocole expérimental permet de doser l'élément azote contenu dans les ions nitrate et de déterminer la concentration  $[\text{N-NO}_3^-]$  en mg/L contenue dans l'échantillon. La concentration en ions nitrate  $[\text{NO}_3^-]$  en mg/L est alors déduite en utilisant le rapport des masses molaires (62/14) :

Par exemple,  $[\text{N-NO}_3^-] = 0,31 \text{ mg/L} \rightarrow [\text{NO}_3^-] = 0,31 \times (62/14) = 1,37 \text{ mg/L}$ .

La concentration en ions nitrate  $[\text{NO}_3^-]$  est ensuite exprimée en  $\mu\text{mol/L}$ .

On obtient ainsi une droite d'étalonnage d'équation  $y = 0,0564x$ .

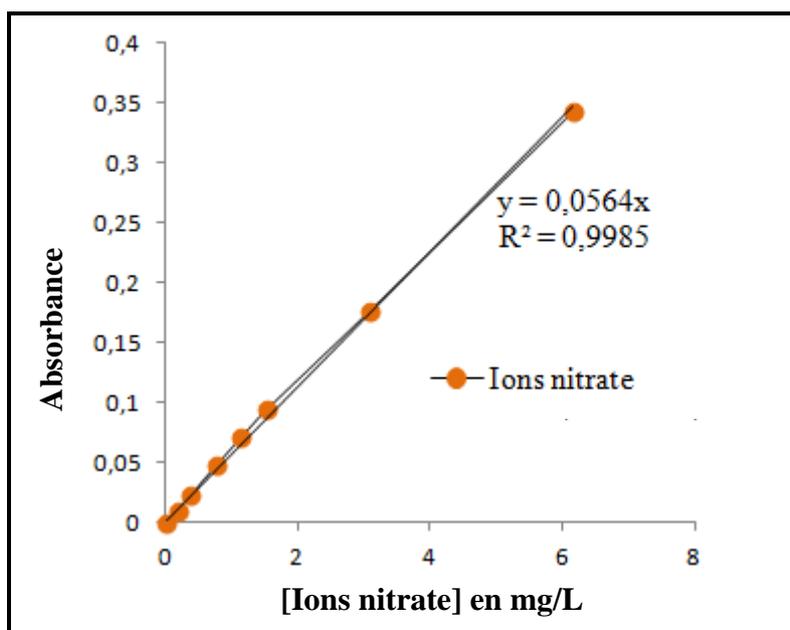


Figure D : Droite d'étalonnage établie pour le dosage des ions Nitrate.

Les valeurs de concentrations sont données avec une précision de  $\pm 5 \mu\text{mol/L}$ .

Le dosage des ions nitrate contenus dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA après interaction avec la birnessite a été réalisé selon ce protocole expérimental, avec un volume d'échantillon prélevé de 0,5 mL. Après usage, les réactifs constituant le kit sont conservés à température ambiante.

---

## Annexe n° 9 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES IONS AMMONIUM

Le dosage des ions ammonium est basé sur la formation d'un dérivé de l'indophénol en milieu fortement alcalin. L'azote ammoniacal se présente sous la forme d'ions ammonium et sous la forme d'ammoniaque. Il existe un équilibre dépendant du pH entre ces deux formes. Dans une solution fortement alcaline ne contenant pratiquement que de l'ammoniaque, ce dernier réagit avec un agent de chloration pour donner de la monochloramine. Celle-ci forme avec du thymol un dérivé d'indophénol qui est dosé à 690 nm (longueur d'absorption maximale). Dans ce cas également, c'est l'élément azote des ions ammonium ( $\text{N-NH}_4^+$ ) qui est dosé. En absence de  $\text{NH}_4^+$ , les solutions dosées sont jaunes tandis qu'en leur présence, les solutions dosées deviennent vertes, la coloration verte devenant de plus en plus intense lorsque les solutions sont de plus en plus concentrées en ions ammonium.

### Droite d'étalonnage

Ici également, les réactifs ont été fournis prêts à l'emploi, à l'exception des solutions étalons d'ions ammonium qui ont été préparées.

- Préparer une solution mère de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à  $1,65 \cdot 10^{-3}$  mol/L à partir du composé  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (*réactif ACS Sigma-Aldrich*) acheté sous forme de poudre.
- En utilisant la solution mère de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , préparer des solutions filles d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  de concentration respectivement 0,072 mg/L, 0,18 mg/L, 0,9 mg/L, 1,98 mg/L et 2,7 mg/L. Ces concentrations en ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sont équivalentes à des concentrations en ( $\text{N-NH}_4^+$ ) respectivement de 0,056 mg/L, 0,14 mg/L, 0,7 mg/L, 1,54 mg/L et 2,1 mg/L.
- Parallèlement, dans 5 tubes de 10 mL, introduire 4,5 mL de réactif n°1 (contenant une solution alcaline). Ajouter en plus 0,5 mL de chaque solution fille d'ions  $\text{NH}_4^+$  respectivement dans chacun des 5 tubes, puis une dose (mesurée avec la spatule fournie) de réactif n° 2.
- Agiter vigoureusement et laisser la réaction se dérouler pendant 5 minutes.

- Dans un autre tube correspondant au « blanc », suivre le même protocole expérimental, mais en introduisant 0,5 mL d'eau ultra pure à la place de la solution fille d'ions ammonium. Respecter également 5 minutes de temps de réaction.
- A  $t = 0$ , ajouter 3 gouttes de réactif n° 3 dans le « blanc ». De même, dans les 5 tubes, introduire 3 gouttes de réactif n° 3 et agiter vigoureusement.
- Laisser la coloration verte se développer pendant 10 minutes
- Régler le zéro du spectrophotomètre avec le « blanc ».
- Effectuer le dosage à  $\lambda = 690$  nm.

Comme indiqué précédemment, ce protocole expérimental permet de doser l'élément azote contenu dans les ions ammonium et de déterminer la concentration  $[\text{N-NH}_4^+]$  en mg/L contenue dans l'échantillon. La concentration en ions ammonium  $[\text{NH}_4^+]$  en mg/L est alors déduite en utilisant le rapport des masses molaires (18/14) :

Par exemple,  $[\text{N-NH}_4^+] = 0,056$  mg/L  $\rightarrow$   $[\text{NH}_4^+] = 0,056 \times (18/14) = 0,072$  mg/L.

La concentration en ions nitrate  $[\text{NH}_4^+]$  est ensuite exprimée en  $\mu\text{mol/L}$ .

Concentration des solutions de $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	Concentration des solutions de $\text{NH}_4^+$ (mg/L)	Concentration équivalente en $\text{N-NH}_4^+$ (mg/L)	D.O. (à 690 nm)
0	0	0	0
4	0,072	0,056	0,0204
10	0,18	0,14	0,0555
50	0,9	0,7	0,2594
110	1,98	1,54	0,5800
150	2,7	2,1	0,7869

Tableau C : Données pour établir la droite d'étalonnage D.O. (690 nm) =  $f([\text{N-NH}_4^+])$

On obtient ainsi une droite d'étalonnage d'équation  $y = 0,3751 x$ .

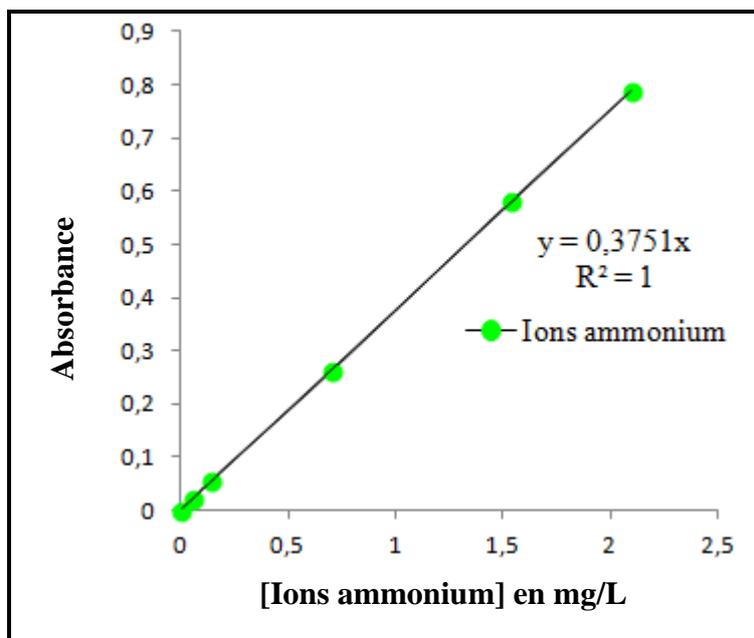


Figure E : Droite d'étalonnage établie pour le dosage des ions Ammonium

Les valeurs de concentrations sont données avec une précision de  $\pm 5 \mu\text{mol/L}$ .

Le dosage des ions ammonium contenus dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA dégradés a été réalisé selon ce protocole expérimental. Après usage, les réactifs constituant le kit sont conservés à température ambiante.

---

## Annexe n° 10 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DES AMINES PRIMAIRES

La présence d'une amine primaire dans une solution peut être mise en évidence en dosant cette solution par l'acide 2,4,6-trinitrobenzène-sulfonique (TNBS) (*réactif ACS Sigma-Aldrich*). En effet, le TNBS réagit avec les amines primaires en générant un composé coloré dont la concentration, directement proportionnelle à la teneur en amine primaire en solution, peut être quantifiée par spectrophotométrie UV-Visible à 335 nm.

### Droite d'étalonnage

- A partir d'une solution commerciale de TNBS à 5 % dans le méthanol (*réactif ACS Sigma-Aldrich*), préparer, dans du méthanol, 5 mL d'une solution mère de TNBS à 1 %.
- Dans une fiole jaugée de 500 mL, préparer une solution tampon de  $\text{NaHCO}_3$  de concentration 0,1 mol/L.
- Préparer ensuite la solution de travail en prélevant 2 mL de solution mère de TNBS à 1 % qu'on dilue dans 200 mL de la solution tampon de  $\text{NaHCO}_3$ .
- Par ailleurs, à partir du composé AMPA acheté sous forme de poudre (*réactif ACS Sigma-Aldrich*), préparer des solutions d'AMPA de concentrations 13,75  $\mu\text{mol/L}$ , 27,50  $\mu\text{mol/L}$ , 55  $\mu\text{mol/L}$ , 82,50  $\mu\text{mol/L}$  et 110  $\mu\text{mol/L}$  respectivement.
- Dans 5 flacons de 5 mL, introduire 2 mL de chaque solution d'AMPA.
- De même, préparer le « blanc » en introduisant 2 mL d'eau ultra pure dans un flacon de 5 mL.
- Le temps  $t = 0$  correspond à l'ajout de 1 mL de la solution de travail dans le « blanc ».
- Faire chauffer immédiatement le « blanc » dans une étuve à 50 °C pendant 60 minutes pour que la coloration jaune – orangée puisse se développer. Ensuite laisser refroidir le flacon à température ambiante pendant 15 minutes. Finalement le dosage est effectué à la longueur d'onde  $\lambda = 335 \text{ nm}$  75 minutes après l'ajout du millilitre de la solution de travail.
- De même, ajouter 1 mL de la solution de travail respectivement dans chacun des 5 flacons à des temps bien précis. Faire chauffer également à 50 °C pendant 63 minutes, puis laisser refroidir à température ambiante pendant 15 minutes avant d'effectuer le dosage.

Concentration de la solution d'AMPA préparée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Volume de solution d'AMPA prélevé (mL)	Volume de solution de travail ajouté (mL)	Volume total (mL)	D.O. (à 335 nm)
0 (« blanc »)	2 mL d'eau	1	3	0
13,75	2	1	3	0,0916
27,50	2	1	3	0,17
55	2	1	3	0,3247
82,50	2	1	3	0,4842
110	2	1	3	0,6294

Tableau D : Données pour établir la droite d'étalonnage  $D.O. (335 \text{ nm}) = f([R-NH_2])$

On obtient ainsi une droite d'étalonnage d'équation  $y = 0,0058x$ .

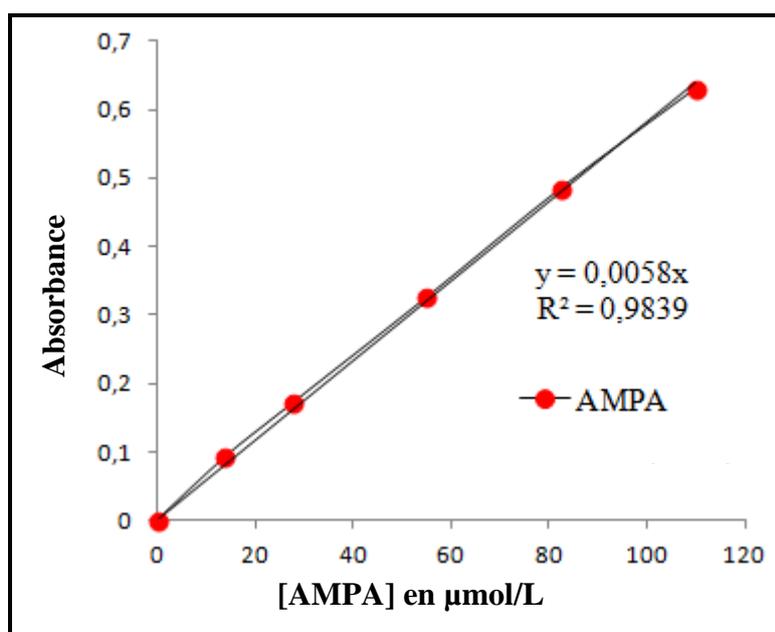


Figure F : Droite d'étalonnage établie pour le dosage des Amines primaires

Les valeurs de concentrations sont données avec une précision de  $\pm 10 \mu\text{mol/L}$ .

Le dosage des amines primaires contenues dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA après interaction avec la birnessite a été réalisé selon ce protocole expérimental. Après usage, les différents réactifs préparés sont conservés au frigo.

---

## Annexe n° 11 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE

Le formaldéhyde est un composé facilement mis en évidence par dosage UV-Visible en utilisant un kit spécifique (*Kits Spectroquant de Merck, 1.14678.0001*). Dans une solution sulfurique, il forme avec l'acide chromotropique un colorant violet dont l'absorption est maximale à 580 nm.

### Droite d'étalonnage

Pour ce dosage, les réactifs utilisés ont été fournis prêts à l'emploi, à l'exception des solutions étalons de formaldéhyde qui ont été préparées.

- A partir d'une solution commerciale de formaldéhyde HCHO à 37% (*réactif ACS Sigma-Aldrich*), préparer une solution mère de HCHO à  $1,65 \cdot 10^{-3}$  mol/L, qui elle-même servira à préparer 5 solutions filles de formaldéhyde de concentrations respectives 13,75  $\mu\text{mol/L}$ , 27,50  $\mu\text{mol/L}$ , 55  $\mu\text{mol/L}$ , 82,50  $\mu\text{mol/L}$  et 110  $\mu\text{mol/L}$ .
- Par ailleurs, dans 5 tubes de 10 mL, introduire 0,5 mL du réactif n° 1 (contenant de l'acide sulfurique). Ajouter ensuite 4 mL de réactif n° 2 respectivement dans chaque tube.
- Parallèlement, préparer le « blanc » en introduisant successivement, dans un tube de 10 mL, 0,5 mL du réactif n° 1 et 4 mL de réactif n° 2.
- Le temps  $t = 0$  correspond à l'ajout de 3 mL d'eau ultra pure dans le « blanc ». De même, ajouter 3 mL de chaque solution fille de formaldéhyde dans chacun des 5 tubes et à des temps précis.
- Laisser la coloration violette se développer pendant 27 minutes.
- Régler le zéro du spectrophotomètre avec le « blanc ». Effectuer le dosage à 580 nm.

Concentration des solutions de formaldéhyde ( $\mu\text{mol/L}$ )	Volume de solution de formaldéhyde prélevé (mL)	Volume total après ajout des réactifs (mL)	D.O. (à 580 nm)
0 (« blanc »)	3 mL d'eau	7,5	0
13,75	3	7,5	0,0974
27,5	3	7,5	0,2211
55	3	7,5	0,4158
82,5	3	7,5	0,6100
110	3	7,5	0,8121

Tableau E : Données pour établir la droite d'étalonnage D.O. (580 nm) = f([HCHO])

On obtient ainsi une droite d'étalonnage d'équation  $y = 0,0074x$

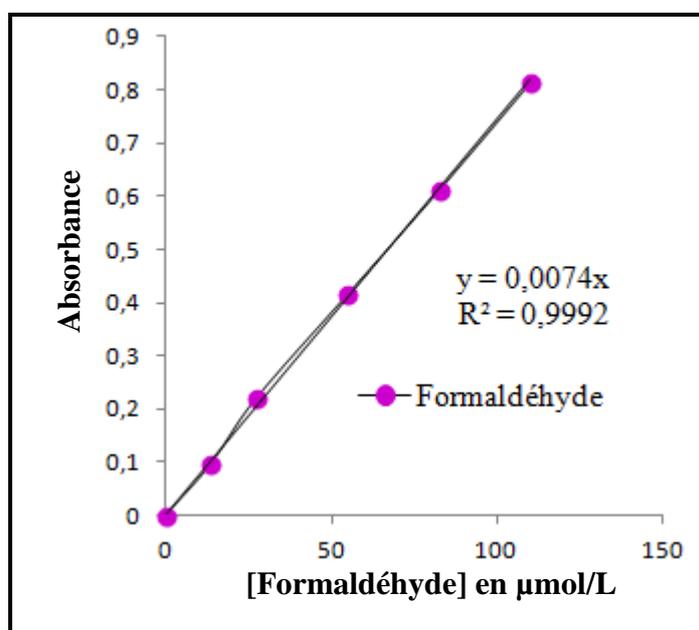


Figure G : Droite d'étalonnage établie pour le dosage du Formaldéhyde

Les valeurs de concentrations sont données avec une précision de  $\pm 5 \mu\text{mol/L}$ .

Le dosage du formaldéhyde contenu dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA après interaction avec la birnessite a été réalisé selon ce protocole expérimental. Après usage, les réactifs constituant le kit sont conservés à température ambiante.

---

## Annexe n° 12 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DE LA SARCOSINE

La mise en évidence de la sarcosine a été faite en utilisant un kit de détection enzymatique (*Kit Sarcosine Biovision, K636-100*). La sarcosine est spécifiquement oxydée pour générer un composé capable de colorer en rouge une sonde initialement incolore. Les solutions, devenant rouges en présence de sarcosine, sont dosées à 570 nm.

Le dosage utilise une solution mère étalon de sarcosine, une solution tampon, une sonde et une enzyme. La droite d'étalonnage a été établie à partir du protocole expérimental suivant :

- Apprêter l'enzyme (fournie dans le kit) en la dissolvant dans 220  $\mu\text{L}$  de solution tampon fournie également dans le kit et prête à l'emploi.
- Apprêter également la solution mère étalon de sarcosine (fournie dans le kit) en la dissolvant dans 100  $\mu\text{L}$  d'eau ultra pure.
- Préparer la solution de travail en diluant 10  $\mu\text{L}$  de solution mère étalon de sarcosine dans 990  $\mu\text{L}$  de solution tampon. On obtient ainsi une solution de travail de concentration 1 nmol/ $\mu\text{L}$ .
- Préparer des solutions filles étalons de sarcosine en prélevant successivement 0  $\mu\text{L}$ , 2  $\mu\text{L}$ , 4  $\mu\text{L}$ , 6  $\mu\text{L}$ , 8  $\mu\text{L}$  et 10  $\mu\text{L}$  de solution de travail qu'on introduit respectivement dans 6 microtubes. Compléter les volumes des solutions filles étalons à 50  $\mu\text{L}$  avec la solution tampon. On obtient ainsi des solutions filles de concentrations respectives de 0 nmol/  $\mu\text{L}$  (« blanc »), 0,04 nmol/  $\mu\text{L}$ , 0,08 nmol/  $\mu\text{L}$ , 0,12 nmol/  $\mu\text{L}$ , 0,16 nmol/  $\mu\text{L}$  et 0,2 nmol/  $\mu\text{L}$ .
- Par ailleurs, préparer 6 solutions constituées chacune d'un mélange de 46  $\mu\text{L}$  de solution tampon à 2  $\mu\text{L}$  d'enzyme et 2  $\mu\text{L}$  de sonde, soit un volume total de 50  $\mu\text{L}$ .
- Le temps  $t = 0$  correspond à l'ajout du mélange de 50  $\mu\text{L}$  dans le premier microtube correspondant au « blanc ». De même, ajouter le mélange de 50  $\mu\text{L}$  dans les autres solutions filles étalons de sarcosine à des temps précis.
- Les solutions filles étalons sont incubées à 37 °C pendant 1h. Le dosage est effectué à 570 nm.

Le dosage de la sarcosine contenue dans les échantillons de glyphosate et d'AMPA après interaction avec la birnessite a été réalisé en suivant ce protocole expérimental. Mais à la place des solutions filles étalon de sarcosine, on prélève 50  $\mu\text{L}$  d'échantillon auxquels on ajoute 50  $\mu\text{L}$  de mélange. Après usage, les réactifs constituant le kit sont conservés à une température de  $-6^{\circ}\text{C}$ .

---

## **Annexe n° 13 : LA SPECTROMETRIE D'EMISSION AU PLASMA ICP/OES**

### **Généralités**

La spectrométrie d'émission par torche à plasma ICP/OES (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse globale qui permet de doser pratiquement toute la classification périodique. Le « plasma à couplage inductif » associé à la spectrométrie d'émission atomique utilise comme source d'ionisation un plasma. La détection des éléments présents dans l'analyte se fait par émission.

L'échantillon à analyser se présente sous forme liquide. L'analyte est entraîné par une pompe péristaltique et est nébulisé. L'aérosol ainsi obtenu est alors transporté dans le plasma où il est désolvaté, puis vaporisé et ionisé. Le retour à un état d'énergie plus bas s'accompagne de l'émission de radiations caractéristiques des éléments analysés. Un monochromateur permet la séparation des différentes longueurs d'ondes. Elles sont transformées en différents signaux électroniques qui sont convertis en informations.

L'ICP permet le dosage de la plupart des éléments de la classification périodique à part les halogènes très légers tels que le chlore et le fluor, les alcalins lourds, le carbone et l'azote car ces deux derniers sont présents dans l'air. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises est proportionnelle à la concentration des éléments dans la solution.

Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre ACTIVA M (Horiba Jobin Yvon) et des analyses complètes du spectre d'émission ont été faites. Les raies d'émissions sont repérées par le logiciel et quantifiées. Les teneurs en Mn ont été déterminées directement à partir de gammes étalons.

---

# Annexe n° 14 : PUBLICATION “*IN SITU* GRAZING INCIDENCE X-RAY DIFFRACTION DURING ELECTRODEPOSITION OF BIRNESSITE THIN FILMS : IDENTIFICATION OF SOLID PRECURSORS”

M. Ndjeri<sup>a</sup>, S. Peulon<sup>a</sup>, M. L. Schlegel<sup>a,b</sup>, A. Chaussé<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE), CNRS-CEA-Université d'Evry, Bd François Mitterrand 91025 Evry Cedex, France

<sup>b</sup> CEA, DEN ; Laboratoire Réactivité des Surfaces et des Interfaces, CEA Saclay, 91191 Gif Sur Yvette Cedex, France

Received 18 January 2011. Revised 24 February 2011. Accepted 24 February 2011. Available online 3 March 2011.

## **Abstract**

A special electrochemical flow-cell allowing *in situ* grazing-incidence X-ray diffraction during electrodeposition of thin films has been successfully developed. This original setup is very simple and permits characterisations by reflection onto large surfaces by using an X-ray transparent window used also as a counter electrode. This cell was tested by studying the electrodeposition of birnessite thin films as a function of background electrolytes. In Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, busierite was identified as the only *in situ* solid precursor. Its dehydration into birnessite was monitored in real time and was complete in few minutes. In K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerated solution, birnessite was electrodeposited directly as very small crystals. This demonstrates the usefulness of this electrochemical flow-cell for characterising compounds during electrochemical measurements.

## **Research highlights**

► Development of a very simple electrochemical cell for *in situ* XRD characterisation. ► Determination of precursor compounds during electrodeposition of birnessite film. ► Importance of electrolyte background on *in situ* precursor compound. ► Highlighting of *in situ* XRD characterisation interests during electrochemistry.

## **Keywords**

Layered manganese oxides ; Busierite ; Sodium ; Potassium ; Dehydration

## **1. Introduction**

The main goal of this paper is to report the successful characterisation of thin films of materials during their electrodeposition by *in situ* grazing-incidence X-ray diffraction using synchrotron radiation. For that, we developed a special electrochemical flow-cell. Our cell differs from previous setups [1], by its very simple design allowing *in situ* XRD characterisations by reflection onto great surface electrodes, due to the fact that an X-ray transparent window was also used as the counter electrode.

In fact, the use of *in situ* cells for synchrotron XRD goes back at least 1990 [2]. But, the main problem is that the counter electrode was off the side of the sample, so the current density was not well-controlled. This point is particularly important for electrodeposition because it has been well established that for obtaining homogeneous electrodeposit onto great surfaces, the counter electrode must have also great surface and must be placed in parallel position to the working electrode [3]. Moreover, in a cell presenting such geometry, the resistance stays very low.

Moreover, with our special cell, the working electrodes can be exchanged without unmounting the cell, thus keeping beam alignment. As far as we know, no equivalent electrochemical cell was described in the literature.

This cell was tested by studying the electrodeposition of birnessite thin films with the aim of identifying precursor compounds as a function of the background electrolyte. Birnessite is a ubiquitous Mn mineral phase in environment, and can scavenge significant amounts of trace metals due to its very open layered structure [4] and [5]. This compound can readily participate in oxidation–reduction reactions via surface mechanisms [6], [7] and [8]. That is why, birnessite continues to attract considerable scientific interest as an inexpensive and non-toxic material for hazardous waste remediation [8], [9] and [10], rechargeable battery technology [11] and [12] or chemical sensors [13].

Very few studies report the electrodeposition of birnessite thin films [14] and [15], although these layers present potential applications regarding redox transformations [8] and [16]. We previously reported successful electrodeposition of thin films of various compounds [17], [18], [19] and [20] and birnessite in particular, in very soft conditions (without deaeration) [21].

According to the literature, the nature of birnessite powder (Na-Birnessite, H-Birnessite) greatly depends on the solution (pH and cation), and its formation is a very complex process [22] and [23]. That is why, our study focused on the influence of medium (pH and background electrolytes) on the nature of *in situ* precursor compounds in the case of the electrodeposition of birnessite thin films.

## **2. Experimental**

The electrochemical flow-cell, specially developed for synchrotron measurements in our laboratory, contains three electrodes. The reference electrode is an Ag/AgCl homemade microelectrode (3 mm;  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ ,  $E_{\text{ref}} = 0.29 \text{ V}/E_{\text{ESH}}$ ). All potential values are referred to this reference electrode. The counter electrode is a film of carbon-doped kapton (Goodfellow,  $370 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ) which is transparent to X-rays. The working electrode is a glass plate covered with tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) (SOLEMS,  $120 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ) used as received. The surface in contact with electrolyte was equal to  $3 \text{ cm}^2$ .

Reagents ( $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ACS Reagent Aldrich),  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ACS Reagent Sigma),  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (99% ACS Reagent Sigma),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , standard solution, Riedel-de-Haën)) were used without further purification. Solutions ( $1.6\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$  in  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  or  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ ) were prepared just before experiments with  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  Milli-Q water. The initial pH was measured with a combined pH electrode (WTW SenTix

97/T; pH-meter WTW-Multiline P4), and adjusted by addition of  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$  if necessary. For all experiments, the solutions were used without deaeration.

The cell volume was evaluated to  $\sim 2 \text{ mL}$ . The solution was introduced by using a piloted piezo-electric micropump (mp5 and extended micropump control, Bartels Microtechnik) and circulated in continuous flow during electrochemical measurements. The best parameters to obtain reproducible flows were: sine signal form, 20 Hz, 250 V. In these conditions, the flow rate was estimated to  $\sim 1.25 \text{ mL}/\text{mn}$ .

All electrochemical measurements were performed at room temperature using a Microautolab potentiostat/galvanostat system (Eco Chemie) controlled by a computer using the GPES software package (version 4.9). *In situ* X-ray diffraction data were collected on the BM 32 beamline (ESRF-Grenoble). The measurements were made at 20 kV ( $\lambda_{\text{ESRF}} = 0.6192 \text{ \AA}$ ). The beam was collimated horizontally to 0.5 mm. The vertical size of the beam was restricted to 0.05 mm using slits, and the beam impinged on the sample surface at an angle of  $0.25^\circ$  with respect to the surface plane. Thus the beam foot on the sample was  $11.5 \times 0.5 \text{ mm}$ . The diffraction was made using a low background and fast NaI scintillation detector.

During electrodeposition, systematic XRD measurements were recorded at given times. The *ex situ* measurements were made in the cell in the air (same geometry).

### **3. Results and discussion**

#### 3.1 Preliminary measurements

The electrochemical cell is schematised on Fig. 1A. To assess the impact of the aqueous solution on XRD signal, we monitored the amplitude of  $\text{SnO}_2$  diffraction peaks (JCPDS card 41-1445) in the air inside the cell, and when the electrolyte solution was recirculated (not shown). In the air, diffraction peaks had significant intensities. The presence of aqueous solution (around 1 mm thickness) degrades the signal, as expected, but the main peaks were always detected, meaning that XRD signals of crystallised compounds can be detected with this setup.

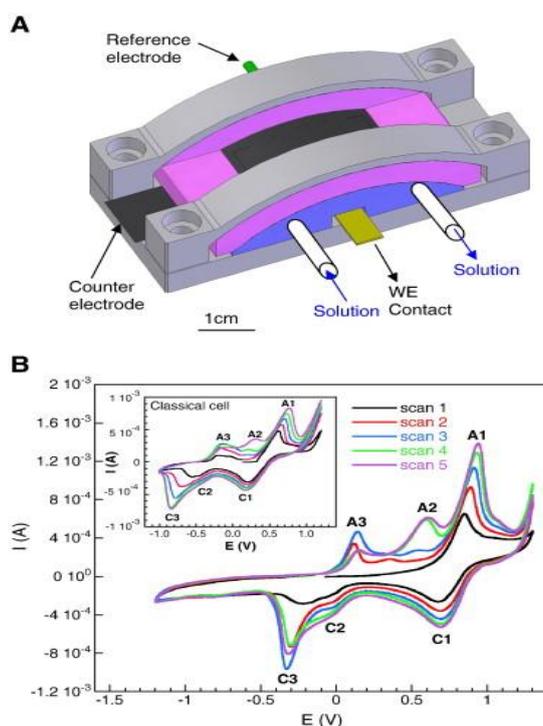


Fig. 1. 1A: Overview of the special electrochemical flow-cell. 1B: cyclic voltammetry made in the special electrochemical cell with circulation of solution ( $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{ini}} = 5.3$ ) during measurement. Inset: cyclic voltammetry made in a classical cell (same conditions).

We validated by a cyclic voltammetry study the electrochemical response of this cell compared to a classical one (Fig. 1B). Similar results were obtained, demonstrating the perfect electrochemical response of this setup (e.g. low resistance).

### 3.2 Electrodeposition of birnessite thin films in presence of $\text{Na}^+$

Thin films of pure birnessite were electrodeposited in standard conditions by chronoamperometry at  $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.3$  ( $E = 0.9 \text{ V}$ ). Indeed, according to our previous paper, the solid formed at this value of potential, and in presence of dissolved oxygen, was identified by *ex situ* XRD as birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [21]. The charge amount ( $Q$ ) increased linearly with time suggesting that the electro-oxidation of  $\text{Mn}(\text{II})$  ions is a homogeneous process due to a good electronic conduction of the electrodeposited thin layer [21].

Fig. 2A presents systematic XRD measurements recorded during electrodeposition in this setup. After 1700 s ( $Q = 0.34 \text{ C}$ ), a peak at  $3.51^\circ 2\theta$  ( $d_{\text{cal}} = 10.285 \text{ \AA}$ ) appeared. This peak could be attributed to the main diffraction peak of buserite ( $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ), a  $10 \text{ \AA}$  hydrous phyllosilicate with a layered structure similar to that of birnessite but with two inserted molecules of water in the interlayer (JCPDS card 32-1128)[24]. However, buserite and birnessite are highly variable in terms of the contents of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  states and vacancy content allowing a possible variation of their formulae [22] and [23].

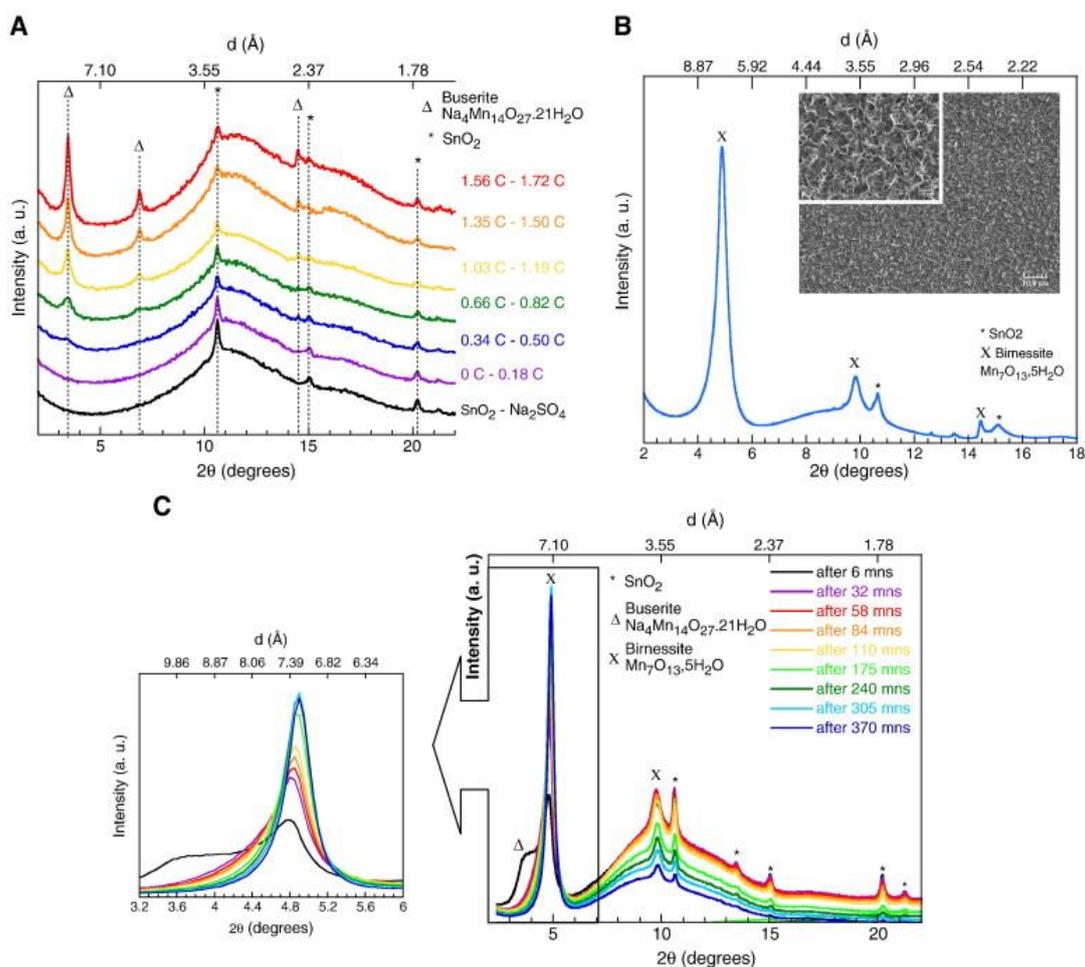


Fig. 2. 2A: *In situ* grazing-incidence X-ray diffraction during electrodeposition in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.3$  ( $Q_f = 1.88$  C after 10600 s), step:  $0.05^\circ$ , 2 s/step. 2B: *Ex situ* grazing-incidence X-ray diffraction of the same sample after 48 h in the air, step:  $0.05^\circ$ , 3 s/step. Inset: SEM characterisation ( $\times 1000$  and  $\times 5000$ ). 2C: Monitoring in real time during dehydration of buserite by *ex situ* XRD characterisation.

After 5200 s ( $Q = 1.0$  C), other peaks that can be also attributed to buserite appear ( $6.85^\circ$ – $14.47^\circ$   $2\theta$ ). The peak amplitudes increase with time ( $Q$ ) and become significant at the end of synthesis. In contrast, the intensity of the  $\text{SnO}_2$  peaks decreases due to the covering thin layer. Indeed, a very homogeneous and adherent black film was formed, similar to the thin films obtained in a classical cell, as illustrated by pictures of deposits [8].

According to Manceau et al., the variation of initial pH, even by one unit, can greatly affect the crystal chemistry of synthesised birnessite [23]. Thus thin layers were electrodeposited in the same conditions but at  $\text{pH}_{\text{initial}} = 4.2$ . The characteristic peaks of buserite were also detected (not shown) meaning that buserite is the single intermediary compound during the electrodeposition of thin layers of birnessite in aerated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions.

This compound was already identified as an intermediary compound during formation of birnessite powder [25], however, to our knowledge, this is the first time that this compound was identified during electrodeposition of birnessite thin films.

According to the literature, buserite is an unstable manganese compound that dehydrates to Na-birnessite or H-birnessite [23] and [25]. To assess this point, a freshly synthesised sample, characterised previously *in situ*, was exposed

without drying for 48 h to the air and then characterised by XRD. The stronger intensities observed in the air are due to the absence of X-ray absorption by water. The obtained diffractogram clearly shows characteristic peaks at  $d = 7.272 \text{ \AA}$ ,  $3.614 \text{ \AA}$  and  $2.463 \text{ \AA}$  corresponding to H-birnessite (JCPDS card 23-1239) rather than Na-birnessite (JCPDS card 23-1046), Fig. 2B. This result seems in good agreement with Manceau et al. who have reported equivalent experimental values of  $d$  at  $\text{pH} = 5$ , and have suggested the transformation of Na-Buserite into H-Birnessite at this  $\text{pH}$ , [23]. The *ex situ* SEM characterisation of birnessite electrodeposited in the cell shows a similar morphology already observed previously on samples obtained in a classical cell (inset Fig. 2B) [21].

The delay required for buserite dehydration into birnessite was also evaluated in real time. For that, a thin layer of electrodeposited buserite rinsed with milli-Q water was progressively contacted with the air by removing the kapton film while the cell was not emptied. The dehydration seems relatively faster compared to the literature which report results by freeze-drying (some hours) [25], because both buserite and birnessite were detected after only six minutes. After twenty minutes, the reaction was completed Fig. 2C.

### 3.3 Electrodeposition of birnessite thin films in presence of $\text{K}^+$

Thin films of birnessite were electrodeposited in the same conditions but in a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.3$ ). The cell and all materials were rinsed with milli-Q water and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution, and a new kapton window was used, prior to these experiments.

In addition to the substrate signal, only two small peaks at around  $4.79^\circ 2\theta$  (very broad), and at  $14.51^\circ 2\theta$  (well defined), attributed to H-birnessite were observed during electrodeposition. The peak intensities remained low, even for  $Q > 1.40 \text{ C}$ , hence only the last scan is displayed for illustration (Fig. 3A).

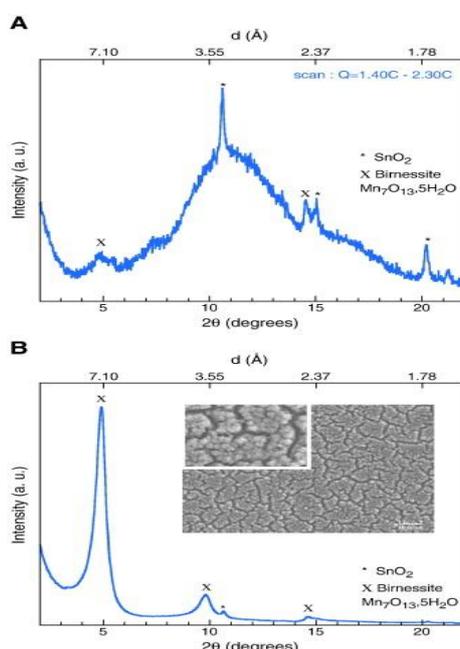


Fig. 3. 3A: *In situ* grazing-incidence X-ray diffraction during electrodeposition in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.3$  ( $Q_f = 2.30 \text{ C}$  after 15,360 s), step:  $0.05^\circ$ , 6 s/step. 3B: *Ex situ* grazing-incidence X-ray diffraction of the same sample in the air, step:  $0.05^\circ$ , 1 s/step. Inset: SEM characterisation ( $\times 1000$  and  $\times 5000$ ).

An *ex situ* diffractogram was recorded in the air on the very homogeneous black thin layer (Fig. 3B). The three peaks can be attributed to H-Birnessite. The SnO<sub>2</sub> peaks have almost disappeared due to a covering film thick enough to attenuate the incident and diffracted X-rays. The *ex situ* SEM characterisation shows very smaller crystals (some hundred nanometers) compared to those obtained in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution [21].

These observations show that birnessite was directly formed *in situ* without intermediary compound during electrodeposition in aerated K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Other syntheses gave similar results. The absence of busserite intermediate could be explained by the difference of hydration between Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> cations.

#### **4. Conclusion**

For the first time, the intermediate compound was determined during the electrodeposition of birnessite thin films. In aerated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, and at low pH<sub>ini</sub>, busserite is electrodeposited as an *in situ* intermediary compound. The dehydration of busserite into birnessite is relatively rapid in the air and takes less than 30 min. In aerated K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, birnessite is directly electrodeposited without intermediary compound. These first experiments confirm that this special electrochemical flow-cell appears as a successful tool for characterising compounds during electrochemical measurements.

#### **Acknowledgements**

We thank ESRF for provision of beamtime and the CRG-IF for their assistance during data acquisition. Thanks go to Cécile Blanc and Alex Chénrière (CEA Saclay, Department of Physics and Chemistry) for their help with the SEM pictures

#### **References**

- [1] R. De Marco, J.-P. Veder, Trends in Anal. Chem., 29 (2010), p. 528
- [2] B.M. Ocko, J. Wabg, Phys. Rev. Lett., 65 (1990), p. 1466
- [3] A. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons (1980)
- [4] J.E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci., 96 (1999), p. 3447
- [5] D. Frias, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, T. Lopez, M.A. Centeno, Mater. Charact., 58 (2007), p. 776
- [6] X.H. Feng, L.M. Zhai, W.F. Tan, F. Liu, J.Z. He, Environ. Poll., 147 (2007), p. 366
- [7] B.M. Tebo, J.R. Bargar, B.G. Clement, G.J. Dick, K.J. Murray, Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 32 (2004), p. 287
- [8] M. Zaied, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, A. Chaussé, Appl. Catal. B: Environmental, 101 (2011), p. 441
- [9] R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, J. Environ. Radioact., 93 (2007), p. 127
- [10] R. Jothiramalingam, M.K. Wang, J. Hazard. Mater., 147 (2007), p. 562
- [11] L. Mao, K. Arihara, T. Sotomura, T. Ohsaka, Electrochim. Acta, 49 (2004), p. 2515
- [12] E. Machefaux, A. Verbaer, D. Guyomard, J. Pow. Sources, 157 (2006), p. 443
- [13] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne, Mater. Sci. Eng. C, 26 (2006), p. 186
- [14] Y.K. Zhou, M. Toupin, D. Bélanger, T. Brousse, F. Favier, J. Phys. Chem. Solids., 67 (2006), p. 1351
- [15] M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, Chem. Letters., 33 (2004), p. 670

- 
- [16] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, C.D. Lokhande, *J. Electroanal. Chem.*, 647 (2010), p. 60
- [17] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (3) (1998), p. 864
- [18] S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, Annie Chaussé, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003), p. 208
- [19] S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chaussé, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), p. 2891
- [20] S. Peulon, Q. Baraize, A. Chaussé, *Electrochim. Acta*, 52 (2007), p. 2891
- [21] N. Larabi-Gruet, S. Peulon, A. Lacroix, *Electrochim. Acta.*, 53 (2008), p. 7281
- [22] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov, A. Manceau, *American Mineralogist*, 82 (1997), p. 946
- [23] B. Lanson, V.A. Drits, E. Silvester, A. Manceau, *American Mineralogist*, 85 (2000), p. 826
- [24] R.G. Burns, V.M. Burns, H.W. Stockman, *American Mineralogist*, 68 (1983), p. 972
- [25] X. Feng, W. Tan, F. Liu, Q. Huang, X. Liu, *Science in China Ser D Earth Sciences*, 48 (2005), p. 1438

---

## Annexe n° 15 : PUBLICATION “STUDIES ON THE REDUCTION OF BIRNESSITE THIN LAYERS : INFLUENCE OF MEDIUM”

Marthe Ndjeri<sup>a</sup>, Sophie Peulon<sup>a</sup>, Stéphane Bach<sup>b,c</sup>, Annie Chausse<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CNRS-Université d'Evry-CEA, «Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement», UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard François Mitterrand, 91025, Evry, France

<sup>b</sup> Université d'Evry Val d'Essonne, Bd F. Mitterrand, Département Chimie, 91025 Evry, Cedex, France

<sup>c</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, ICMPE/GESMAT, UMR 7182 CNRS, France

Received 11 february 2011. Revised 13 july 2011. Accepted 13 july 2011. Available online 23 july 2011.

### **Abstract**

This paper describes studies on the reduction of birnessite thin layers electrodeposited onto a cheap transparent semiconductor substrate, tin dioxide (SnO<sub>2</sub>), in neutral sulphate solutions. A coupled approach based on electrochemical measurements (cyclic voltammetry and chronoamperometry) and X-ray diffraction (XRD) characterisation allowed us to give information about reduction mechanism of birnessite in presence or absence of Mn(II) in solution. In absence of Mn(II), birnessite is reduced only at low potential ( $E = -0.6$  V) into  $\beta$ -MnOOH (feitknechtite), if  $Q_{\text{reduction}}$  is lower than  $Q_{\text{synthesis}}$ , and in amorphous Mn(II) compound, if  $Q_{\text{reduction}}$  is equal to  $Q_{\text{synthesis}}$ . In presence of Mn(II) in solution, hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was detected, and even at high potentials ( $E = 0.15$  V). These results signify that a complex between Mn(III), coming from the reduction of Mn(IV) species, and Mn(II) present in solution, can be formed near the surface and leads to the formation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a very resistive compound. These results are important for studies devoted to environmental applications, chemical sensors and also for energy storage.

### **Highlights**

► Determination of compounds during reduction of birnessite layer. ► Importance of Mn(II) ions in solution on the nature of resulting compounds. ► Proposition of reduction mechanisms of birnessite thin films. ► Interests of XRD characterisation coupled to electrochemistry.

### **Keywords**

Layered manganese oxide ; Mn<sub>7</sub>O<sub>13</sub> ; Feitknechtite ; Hausmannite ; XRD characterization

## **1. Introduction**

Manganese compounds widely exist in soils and sediments in small amounts but with a co-existence of different phases. They participate readily in a variety of oxidation–reduction and cation-exchange reactions or catalysis, due to their low point of zero charge, their large surface area, their strong acid sites and their easily changeable valent states [1] and [2]. Among these compounds, birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) is a major Mn mineral phase in many soils, in desert varnishes and other coatings, and in ocean nodules [3]. Birnessite is a poorly crystallised form of manganese dioxide characterised by a two-dimensional layered structure that consists of edge shared MnO<sub>6</sub> octahedra, with hydrated cations in the interlayer that compensate the small overall negative charge [4] and [0025]. Birnessite is represented by a generalised elemental formula,  $A_x\text{MnO}_{2-y}(\text{H}_2\text{O})_z$  in which A is an alkaline cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) and the average oxidation state of mixed-valence normally falls between 3.6 and 3.8, which represents a predominance of Mn(IV) with minor amounts of Mn(III) or Mn(II). The alkaline cations are naturally inserted into the structure of the birnessite in the environment. But, birnessite-type compounds undergo important cation-exchange reactions, due to their very open structure, and exhibit the largest adsorption capacity on heavy metals than other manganese compounds [6].

Moreover, birnessite-type compounds, due to their microporous nature and/or an irregular stacking of these layers, readily participate in oxidation–reduction reactions via a surface mechanism [7], [8] and [0045]. For these reasons, birnessite attracts always considerable scientific interests as an inexpensive and non-toxic material for potential applications in hazardous waste remediation [10], [11], [12] and [13], rechargeable battery technology [14], [15] and [16] or chemical sensors [17] and [18].

In the past few years, many efforts have been made on the preparation of nanostructured manganese dioxides. These compounds with different morphologies, including nanoparticles, nanowires, and nanosheets have been successfully prepared [19], [20], [21], [22], [23] and [24]. At contrary, very few studies report the synthesis of birnessite-type compounds as thin films, by oxidation of Mn(II) cations by  $\text{KMnO}_4$  [25] and [26], by sol–gel process [27] and [28] and by electrochemical synthetic procedures [29] and [30], while layers directly deposited on current collectors present some attractive applications. For example, MnO<sub>2</sub>-based thin films grown electrochemically have recently attracted increased interest as redox supercapacitors because of their superior electrochemical performance, environmentally friendly nature, and low cost [31]. Moser et al. demonstrate the feasibility of a transparent electrochemical capacitor using symmetrical electrodeposited MnO<sub>2</sub> thin film electrodes design with an appropriate gel-type electrolyte [32]. Recently, we have shown also the good reactivity of birnessite thin layers, electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>, to degrade phenothiazine dyes (methylene blue, azure B, azure A, azure C and Thionin) allowing potential applications in hazardous water remediation [10].

Previously, we have reported with success electrodeposition of thin layers of various compounds [33], [34] and [35] and birnessite in particular [36]. Electrochemistry is a very well adapted method to synthesise adherent, well crystallised and very homogeneous thin layers onto great surfaces, with a good control of the amount and/or the thickness of the layer [37] and [38]. Moreover, the experimental conditions are generally very soft because the electrodeposition can be made in aqueous solutions at ambient temperature with short duration (from few minutes to some hours). Furthermore, none post-treatment is generally required, in comparison to other methods (e.g. sol–gel).

To the best of our knowledge, the mechanism concerning the redox process, such as the mechanism of electron transfer and the nature of compounds formed during the reduction of thin layers of birnessite made by electrodeposition, has not

attracted much attention so far [39], [40] and [41]. Moreover, these few works have been done in basic media (KOH from 1 M to 9 M), in absence of oxygen and without studied the influence of Mn(II) ions in solution.

In this work, a research relevant to this field will be described and investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry in a medium slightly acidic (pH = 4–6) and in presence of oxygen. The influence of the presence or absence of Mn(II) in solution on the reduction of birnessite will be also studied. In addition, these results will be discussed in relation with the structural properties of the material.

## **2. Experimental**

Reagents,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ACS Reagent Aldrich),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ACS Reagent Sigma Aldrich),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95–97%, Sigma Aldrich) were used without further purification.

80 mL of a solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4 M;  $[\text{MnSO}_4] = 1.6 \times 10^{-3}$  M) prepared just before experiments with 18 M $\Omega$  cm Milli-Q water was introduced into the electrochemical cell. The pH was measured with a combined pH electrode (WTW SenTix 97/T; pH-meter WTW-Multiline P4), and adjusted, if necessary, by small aliquots of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (0.1 M). For all electrochemical experiments, solutions were used without deaeration. For cyclic voltammetry studies, the solutions were not stirred, but for electrodeposition and reduction experiments, the solutions were gently stirred.

The electrochemical cell was classical with three electrodes. The reference electrode was a MSE electrode (Mercurous Sulfate Electrode REF621 Radiometer analytical,  $E_{\text{ref}} = 0.656$  V/SHE). All potential values cited in the text are referred to this reference electrode. The counter electrode was a platinum wire, which has been twisted as a “pigtail” to increase its surface. The working electrode was a glass plate covered with tin dioxide (SOLEMS, 120  $\Omega$  cm<sup>-2</sup>, 15 × 60 mm) used as received; the surface in contact with electrolyte was delimited by an adhesive mask (surface  $S = 3$  cm<sup>2</sup>).

All electrochemical measurements were performed at room temperature using a microautolab potentiostat/galvanostat system (Eco Chemie) controlled by a computer using the GPES software package (version 4.9). After electrodeposition, thin layers were rinsed with Milli Q water and dried in ambient air.

The X-ray powder diffraction experiments were performed with an Inel diffractometer using the Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). The surface morphology was observed by a scanning electronic microscopy (SEM) JEOL JSM-6100 directly without preparation.

## **3. Results and discussion**

### 3.1 Cyclic Voltammetry studies

#### 3.1.1 Oxidation of Mn(II) in neutral aerated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution : importance of scan direction

In order to identify the electrochemical conditions of electron transfer of Mn(II) in neutral sulphate solution, a cyclic voltammetry (CV) study was previously performed on SnO<sub>2</sub> substrate [36]. Dissolved oxygen in solution did not modify significantly the shape of cyclic voltammograms compared to in absence of oxygen, but it affects only the peak intensities [36]. The potential scans were initiated in the anodic direction from the rest potential ( $E_i = 0.12$  V). In these conditions, a well-defined current appeared corresponding to the oxidation of  $\text{Mn(II)}_{\text{soluble}}$  to a visible brown solid onto

SnO<sub>2</sub>. The second and third scans have shown the presence of various electrochemical systems. But, it was worthy to note that during the first anodic scan, no peak was visible between 0.1 V and 0.5 V indicating that the electrochemical response was certainly due to the solid present onto SnO<sub>2</sub>[36].

To assess this point, a cyclic voltammetry was done with an inversion of the scan direction, and was initiated in the cathodic direction, Fig. 1. The obtained curve during the scan 1 confirms the importance of the brown solid present onto the working electrode. Indeed, the electrode remained uncoloured and no peak was visible during the first scan. But, just after the formation of the solid, at the potential A1, reduced peaks (C1, C2 and C3) and oxidised peaks (A3, A2) were present again, confirming that all electrochemical peaks observed on the cyclic voltammetry curve are linked to the solid present onto the working electrode.

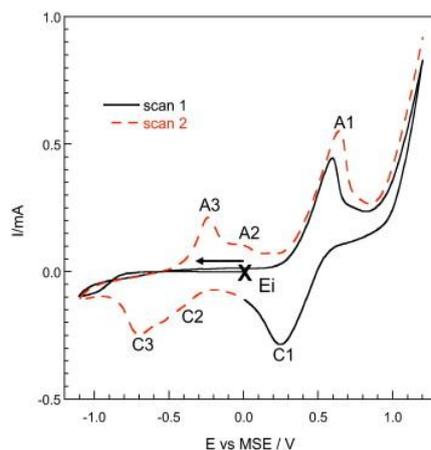


Fig. 1. Cyclic voltammetry initiated in the cathodic direction from  $E_i$ , obtained on SnO<sub>2</sub> electrode, in aerated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 M–MnSO<sub>4</sub>  $1.6 \times 10^{-3}$  M solution, pH free (5.3–5.6), no stirring of solution,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.1.2 Comparison of a classical cyclic voltammetry and a cyclic voltammetry made with interruption

From these results, it appears very interesting to study the possibility to synthesise a solid onto SnO<sub>2</sub> during a first scan in the aim to determine the influence of the medium on its electrochemical response, and to understand its redox behaviour. But, it was important to control before the feasibility of this experimental method in standard conditions. That is why, we compared in a first step, and before studying various parameters, a classical cyclic voltammetry and a cyclic voltammetry made with interruption.

For that, a first scan (called “scan 0”) was made in an aerated sulphate solution from  $E_i = 0.1 \text{ V}$  to  $E_{\text{final}} = 0.85 \text{ V}$  ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; [MnSO<sub>4</sub>] =  $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ –[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.4 M) leading to a brown solid onto SnO<sub>2</sub>, inset Fig. 2. After a meticulous rinse, this solid was used to make another cyclic voltammetry, which started at 0.85 V, in a new solution ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; [MnSO<sub>4</sub>] =  $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ –[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.4 M) Fig. 2. This procedure did not modify the electrochemical response of the solid because the same systems, situated at the same values of potentials (cathodic peaks: C1, C2, C3, and anodic peaks A3, A2, A1), were observed.

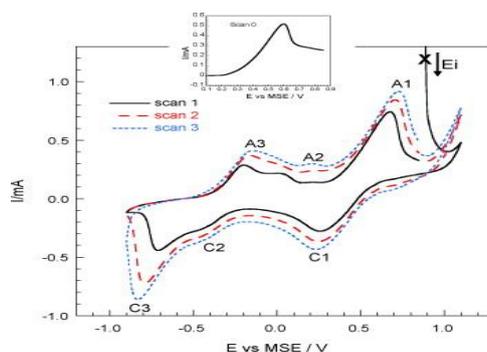


Fig. 2. Typical cyclic voltammograms made in two steps ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ). Inset: A first scan, called “scan 0” was made in an aerated sulphate solution ( $[\text{MnSO}_4] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ – $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ , pH free (5.3–5.6)) from  $E_i = 0.1 \text{ V}$  to  $E_{\text{final}} = 0.85 \text{ V}$ . The brown solid was used to make another cyclic voltammetric study, started at 0.85 V, in a new solution (same conditions).

The “scan 0” could be attributed to the formation of a Mn(III)–Mn(IV) solid. Indeed, according our previous paper, the solid formed, at this value of potential, was identified by XRD characterisation of thin layers electrodeposited onto  $\text{SnO}_2$  as birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [36]. This new and original approach, as far as we know, was validated in standard conditions and can be applied for studying various parameters.

### 3.1.3 Influence of the concentration of Mn(II) on the cyclic voltammetry

With the aim of studying the influence of the presence of Mn(II) ions in solution, on the reduction of the solid obtained in the “scan 0”, cyclic voltammetry has been performed by varying the concentration of Mn(II) in solution, Fig. 3. In every case, the “scan 0” was performed in identical conditions. The blank corresponds to measurements made on  $\text{SnO}_2$  alone in a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution.

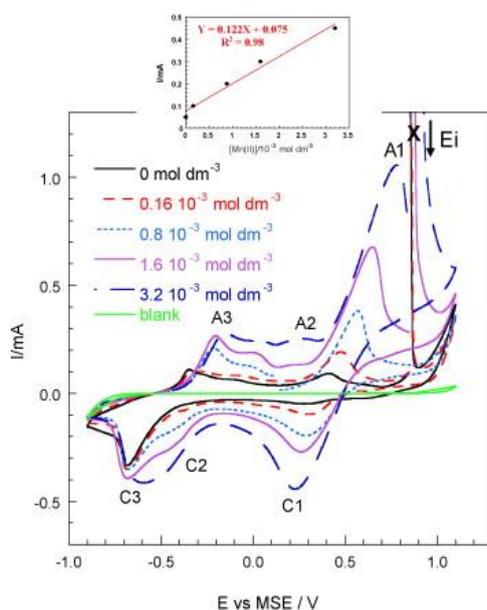


Fig. 3. Influence of the concentration of Mn(II) on cyclic voltammetry, started at 0.85 V, ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $[\text{MnSO}_4]$ : variable– $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ , pH free (5.3–5.6)) made on the solid obtained during the “scan 0”. Inset: Linear relation between current (mA) and concentration of Mn(II) in solution.

The intensity of the cathodic peak C1 located at 0.25 V linearly increases with the concentration of Mn(II) ions in solution, inset Fig. 3, showing that the current at this potential is limited by the diffusion of species present in solution, in good agreement with the equation of Randles-Sevcik [42]:

(1)

$$i_p = 0.4463n FSC \left( \frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

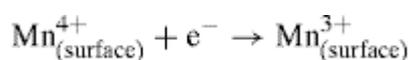
with

 $i_p$ : current maximum (A); $n$ : number of electrons transferred; $S$ : electrode area (cm<sup>2</sup>); $F$ : Faraday constant (C mol<sup>-1</sup>); $D$ : diffusion coefficient (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>); $C$ : concentration (mol cm<sup>-3</sup>); $v$ : scan rate (V s<sup>-1</sup>); $R$ : 8.314472 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; $T$ : temperature (K).

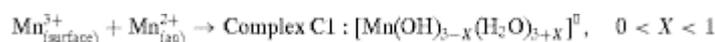
From the slope, an apparent diffusion coefficient can be determined and evaluated around to  $0.6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, which is in good agreement with the literature [43] and [44].

This result arises when the solution contains Mn(II) cations. In this case, a redox process may occur at the surface of the solid, which is not stoichiometric, with numerous defaults [45], [46] and [47], in which  $\text{Mn}_{(\text{surface})}^{4+}$  are being reduced to  $\text{Mn}_{(\text{surface})}^{3+}$  (where (surface) signifies at the surface of the oxide). In a second step,  $\text{Mn}_{(\text{surface})}^{3+}$  reacts with  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  leading to a formation of a complex C1 with the general formula  $[\text{Mn}(\text{OH})_{3-X}(\text{H}_2\text{O})_{3+X}]^0$  with  $0 < X < 1$ , corresponding to a mixture of Mn(II) and Mn(III) ions in different proportions [48], [49] and [50]. The increase of the concentration of Mn(II) ions in solution during the cyclic voltammetry allows probably to form more and more complex. Finally the process that corresponds to the cathodic peak C1 can be schematised as:

(2)



(3)

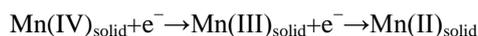


The linear variation of the intensity of the cathodic peak C1 as a function of the concentration in Mn(II) shows a “residual” current of the peak C1 in absence of Mn(II) ions in solution, inset Fig. 3. It can be due to the presence of Mn(II) ions adsorbed at the surface of the solid and/or inserted into the structure of the material during the formation of the birnessite. Indeed, Giovanelli et al. described the birnessite compound as a lamellar phase with the following formula  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (with average degree of Mn oxidation: 3.68) [45]. This structure consists of single sheets of water molecules between layers of edge-sharing octahedra, with  $\text{Mn}^{3+}$  ions and/or  $\text{Mn}^{2+}$  ions located between the water layer and oxygen of the  $\text{MnO}_6$  layer.

The more important ratio of Mn(III) than that Mn(II) ions in the complex is confirmed by the presence of a second cathodic peak C2. Indeed, this peak appears as a shoulder around  $-0.35$  V just as an onset of peak C3 and implies a reduction of Mn(III) of complex C1 in Mn(II). The peak C2 corresponds to the evolution of the composition of the complex C1, but with a lesser quantity of Mn(III). X in  $[\text{Mn}(\text{OH})_3\text{-X}(\text{H}_2\text{O})_{3+\text{X}}]^0$  becomes more and more close to 1.

We notice besides that the intensity of the cathodic peak C3 at  $-0.7$  V does not globally vary with the concentration of Mn(II) in solution. The cathodic peak C3 appears to a more reducing potential, and must correspond to a redox process, which probably implies the reduction of Mn(IV) of the solid birnessite (and not those in surface) into Mn(III) and/or Mn(II) as follows:

(4)



### 3.1.4 Influence of the scan rate on the cyclic voltammetry

We also studied the influence of the scan rate on the reduction of the solid, obtained during the “scan 0”, between 1 and  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , Fig. 4. The experimental results show that the increase of the scan rate promotes the reduction for the three cathodic peaks C1, C2 and C3. On the other hand, at low scan rate, the major phenomena visualised concerns the reduction of the solid with the peak C3 dominating with regard to the two first cathodic peaks C1 and C2. It can be due to the fact that, at low scan rate, we thus favour the reduction in the solid phase.

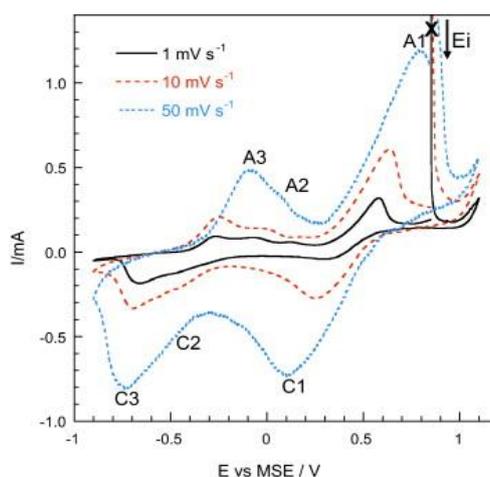


Fig. 4. Influence of the scan rate on the first cyclic voltammetry scan, started at  $0.85$  V, ( $v$ : variable;  $[\text{MnSO}_4] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ – $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ , pH free (5.3–5.6) made on the solid obtained during the “scan 0”.

## 3.2 Reduction of birnessite thin layers : Identification of compounds by XRD characterization

### 3.2.1 Electrodeposition of birnessite thin layers (potential A1)

A complete study concerning the electrodeposition of manganese compounds onto  $\text{SnO}_2$  has been already conducted in our laboratory [36]. From this previous study, pure thin layers of birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13}$ ) can be electrodeposited by

chronoamperometry in neutral aerated solution containing sodium sulphate and manganese sulphate at  $E = 0.6$  V (A1) according to the electrochemical reaction, Eq. (5):

(5)



The birnessite samples were electrodeposited with  $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C onto a surface equal to  $3$  cm<sup>2</sup>. For this value of  $Q$ , the theoretical amount of birnessite is equal to  $n_{\text{birnessite}} = 1.56 \times 10^{-6}$  mol. In these conditions, the experimental quantity of birnessite is close to the theoretical amount [10].

Fig. 5, curve a shows XRD patterns obtained on the very adherent black solid electrodeposited in these conditions. Only the characteristic peaks of birnessite was identified according to JCPDS 23-1239 card ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\circ$  corresponds to  $\text{SnO}_2$ , JCPDS card 41-1445, curve d). They are well defined, indicating a relative good crystallinity.

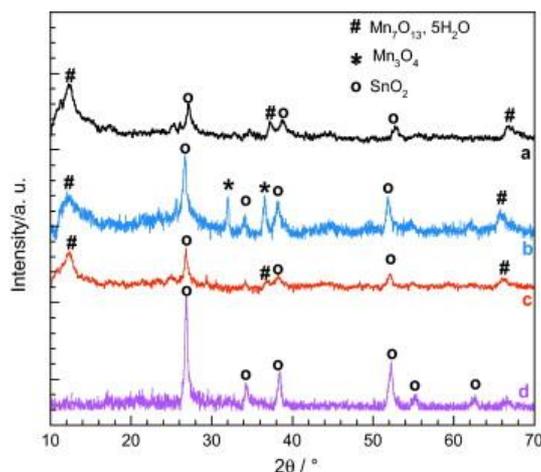


Fig. 5. XRD patterns made on birnessite sample ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C) electrodeposited at potential A1 (a) after synthesis; (b) after reduction at potential C1 ( $Q_{\text{reduction}} = -0.5$  C,  $E_{\text{imposed}} = 0.15$  V,  $\text{pH} = 4$ ,  $100$  tr  $\text{mn}^{-1}$ ) in presence of  $\text{Mn(II)}$  ( $1.6 \times 10^{-3}$  M); (c) after reduction at potential C1 (same conditions) in absence of  $\text{Mn(II)}$ ; (d)  $\text{SnO}_2$  substrate.

Samples were also characterised by scanning electronic microscopy (SEM), and the picture shows a very homogeneous thin layer, with a good coverage and a highly developed surface, Fig. 6a. Nano-sheets with homogeneous grain size (thickness estimated at  $200$ – $300$  nm and length at around  $2$ – $4$   $\mu\text{m}$ ), were observed in good agreement with the typical pseudo-hexagonal platy morphology crystallites of birnessite [51].

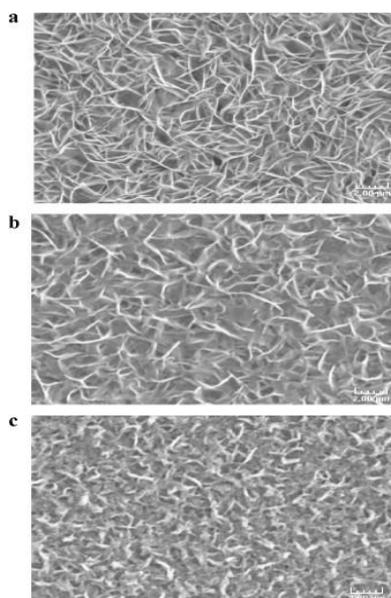


Fig. 6. SEM observations (5000 $\times$ ) of birnessite sample electrodeposited at potential A1 ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80 \text{ C}$ ) (a) after synthesis; (b) after reduction at potential C1 ( $Q_{\text{reduction}} = -0.5 \text{ C}$ ,  $E_{\text{imposed}} = 0.15 \text{ V}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ) in presence of Mn(II) ( $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ); (c) after reduction at potential C3 ( $Q_{\text{reduction}} < -1.80 \text{ C}$ ,  $E_{\text{imposed}} = -0.6 \text{ V}$ ,  $\text{pH}$  free (5.3–5.6),  $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ) in presence of Mn(II) ( $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

### 3.2.2 Reduction of birnessite thin layers at potential C1 : Influence of Mn(II) ions in solution

In the aim to determine the nature of compound formed at the potential C1 and the role of Mn(II) on the reduction of birnessite thin layers electrodeposited onto  $\text{SnO}_2$ , chronoamperometric studies were done, in presence or in absence of Mn(II) ions.

The potential was chosen, in a first step, by a direct reading from the cyclic voltammetry curve ( $E = 0.2 \text{ V}$ ), Fig. 2. But, at this value of potential, the reduction was very slow with small electrical charges ( $Q_{\text{reduction}} \approx -0.2 \text{ C}$  in 4000 s). That is why, a slightly more negative potential was chosen to boost the reduction reaction ( $E = 0.15 \text{ V}$ ). It is important to note that if the potential was  $\geq 0.3 \text{ V}$ , currents were positive.

The stirring rate of the solution seems to play a key role in the reduction reaction. Indeed, if the solution was not stirred, the reaction is very slow, and the solid on the working electrode becomes inhomogeneous, certainly due to a partial reduction. This result suggests that some species coming from the solution are required. If the solution is stirred too vigorously ( $250\text{--}500 \text{ tr mn}^{-1}$ ), the thin layer takes off rapidly from the substrate as fragments, not allowing any XRD characterisations. That is why, the stirring rate was kept fairly low during the reduction ( $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ) to allow addition of species from the solution, and a good adherence of the layers on  $\text{SnO}_2$  at  $E = 0.15 \text{ V}$ .

The electrochemical reaction corresponding to the potential C1 is supposed to be the reduction of Mn(IV) in Mn(III) (Section 3.1.3, Eq. (2)). If we consider a total reduction of Mn(IV) ions present in the birnessite thin layer ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80 \text{ C}$ ,  $n_{\text{birnessite}} = 1.56 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ), the theoretical charge necessary is equal to  $Q_{\text{theo}} = -0.75 \text{ C}$ , according to the theoretical formula of birnessite (with  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

However, the imposed charge during chronoamperometry was chosen inferior:  $Q_{\text{reduction}} = -0.5 \text{ C}$ . Indeed, a whole reduction leads to a total detachment of the solid in fine particles found in solution, not allowing XRD characterisations. This detachment can be justified by the possibility to form Mn(III) soluble species if the reduction is complete.

Independently of the presence of Mn(II) ions in solution, a current is observed during the reduction, Fig. 7, curves a and b. Previously, an electrochemical reaction was made without the brown solid in the aim to confirm its role. If a potential of 0.15 V is imposed to a SnO<sub>2</sub> electrode in the same conditions (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 M, pH = 4, 100 tr mn<sup>-1</sup>), a charge quasi-null is obtained ( $Q_{\text{reduction}} = -0.89 \times 10^{-3}$  C in 14,600 s) Fig. 7, curve c. This result confirms that it is the solid which is well reduced.

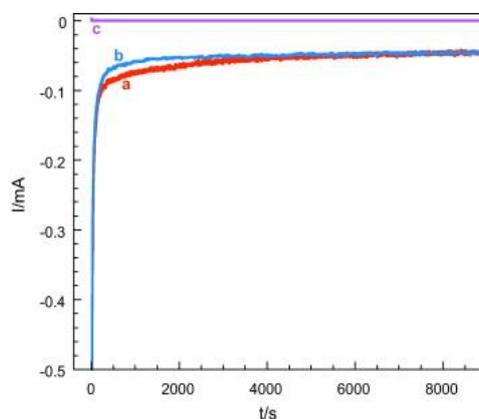


Fig. 7. Chronoamperometry made on birnessite sample ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C) at potential C1 ( $Q_{\text{reduction}} = -0.5$  C, 100 tr mn<sup>-1</sup>, pH = 4,  $E_{\text{imposed}} = 0.15$  V) (a) in presence of Mn(II) ( $1.6 \times 10^{-3}$  M); (b) in absence of Mn(II) in solution; (c) chronoamperometry made in the same conditions on SnO<sub>2</sub> alone in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 M.

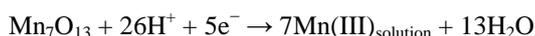
The XRD characterisation of the solid after reduction at C1 ( $Q_{\text{reduction}} = -0.5$  C), in presence of Mn(II) ions in solution ( $1.6 \times 10^{-3}$  M), reports the presence of two compounds: birnessite and hausmannite, Mn(III)–Mn(II) oxide (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, JCPDS card 24-734), Fig. 5, curve b. It was expected to find birnessite because the reaction was not complete ( $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{theo}}$ ), but, it could be surprising to detect hausmannite at this potential ( $E = 0.15$  V). We suppose that during the reduction, the complex, already cited previously (Section 3.1.3: ([Mn(OH)<sub>3</sub>-X(H<sub>2</sub>O)<sub>3+X</sub>])), formed at this potential C1, can precipitate into hausmannite due to a long time of reaction ( $\approx 9400$  s). Clarke et al. have already reported similar hypotheses to form any number of solids manganese oxides, depending on the conditions [44].

The reduction at the potential C1, in absence of Mn(II) ions in solution, was performed in the same conditions on a birnessite thin layer electrodeposited onto SnO<sub>2</sub> ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C). Similar current was observed (Fig. 7, curve b) confirming that a reduction reaction occurred, but the XRD characterisation on the solid after reduction reveals only the presence of birnessite, Fig. 5, curve c. In fact, the reduction of birnessite thin layer must lead to the initial formation of Mn(III) soluble. Mn(III) exists in aqueous solution, as the hexaaquo ion [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>]; however, its longevity is very dependent on pH, since it quite readily undergoes hydrolysis. The hydrolysis product can then quite readily undergo polymerisation and eventually precipitation to form any number of solid manganese oxide depending on the conditions, unless there is a suitable stabilising ligand present [44]. It appears that in our experimental conditions in absence of Mn(II), Mn(III) must react in solution, due to an instability in such medium (aerated, slightly acid), but without any modification of the solid electrode and/or a visible precipitation in the solution.

It is worthy to note the importance of pH. Indeed, at pH free (5.3–6), no reduction current was observed, independently of Mn(II) ions:  $Q_{\text{reduction}} = -5 \times 10^{-2}$  C after around 8000 s. All experiments were performed at pH = 4. So, H<sup>+</sup> is required for this reduction step at potential C1, in good agreement with the reduction reactions proposed below:

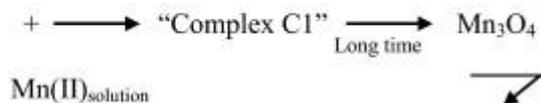
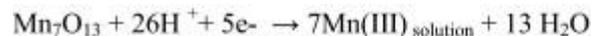
In absence of Mn(II) ions in solution:

(6)



In presence of Mn(II) ions in solution:

(7)



On SEM picture, the solid, after reduction in presence of Mn(II) in solution, seems covered with a thin layer that could be a deposition of hausmannite onto birnessite, Fig. 6b. This compound has a low electrical conductivity [39], [40] and [41], and its presence on birnessite could lead some problems, for example in rechargeable battery technology.

### 3.2.3 Reduction of birnessite thin layers at potential C3 : Influence of Mn(II) ions

The same procedure was applied to determine the nature of compounds formed at the potential C3 and the role of Mn(II) on the reduction.

As previously, the potential was chosen, by a direct reading from the cyclic voltammetry curve ( $E = -0.75$  V), Fig. 2. But, if this value of potential is imposed, the thin layer takes off and no XRD characterisation is possible. That is why, the potential imposed on a birnessite thin layer is  $-0.6$  V.

Two steps, indicated by I ( $Q_{\text{reduction}} \approx -1$  C) and II ( $Q_{\text{reduction}} \approx -1.80$  C) occur during the reduction reaction, Fig. 8. A charge quasi-null is obtained ( $Q_{\text{reduction}} = -0.62 \times 10^{-3}$  C in 5000 s) if a potential of  $-0.60$  V is imposed to a  $\text{SnO}_2$  electrode in the same conditions ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4 M,  $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ) Fig. 8, curve d. This result confirms that it is the solid, which is well reduced.

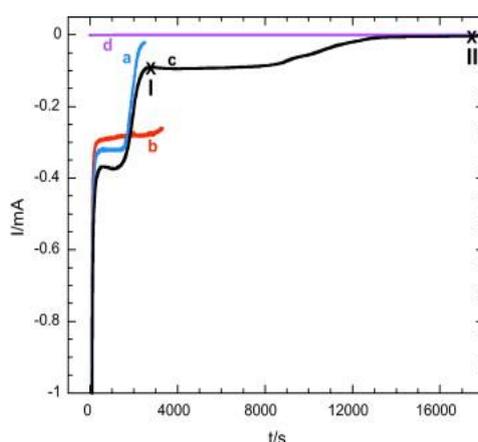


Fig. 8. Chronoamperometry made on birnessite sample ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C) at potential C3 ( $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $E_{\text{imposed}} = -0.6$  V) (a)  $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{synthesis}}$ , in presence of Mn(II) in solution ( $1.6 \times 10^{-3}$  M);

(b)  $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{synthesis}}$ , in absence of Mn(II); (c)  $Q_{\text{reduction}} = Q_{\text{synthesis}}$ , in presence of Mn(II) in solution ( $1.6 \times 10^{-3}$  M); (d) chronoamperometry made in the same conditions on SnO<sub>2</sub> alone in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 M.

The XRD characterisation at the point I reveals the presence of two compounds besides birnessite: hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and feitknechtite (β-MnOOH, JCPDS 18-804 card) Fig. 9, curve a. This latter compound is a manganese oxide containing only Mn(III), with a structure close to that of birnessite [52]. This result confirms that, at C3, Mn(IV)<sub>solid</sub> must be reduced directly into Mn(III)<sub>solid</sub> by certainly a topotactic reaction (Section 3.1.3). This step occurs independently of the pH value in good agreement with such reaction.

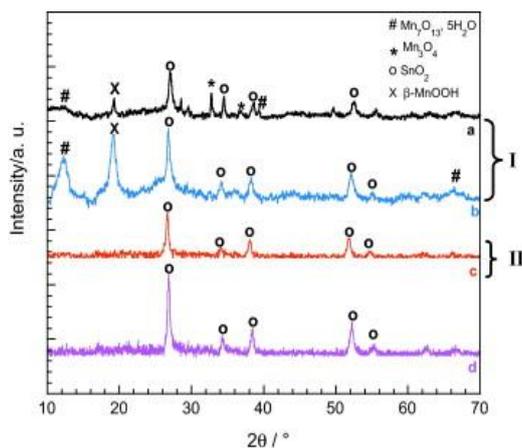


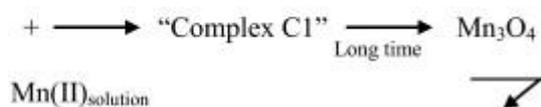
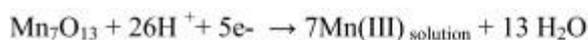
Fig. 9. XRD patterns made on a sample obtained by reduction of birnessite sample ( $Q_{\text{synthesis}} = 1.80$  C) at potential C3 ( $E_{\text{imposed}} = -0.60$  V, pH free (5.3–5.6),  $100 \text{ tr mn}^{-1}$ ) (a)  $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{synthesis}}$  in presence of Mn(II) ( $1.6 \times 10^{-3}$  M); (b)  $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{synthesis}}$  in absence of Mn(II); (c)  $Q_{\text{reduction}} < Q_{\text{synthesis}}$  in presence of Mn(II) ( $1.6 \times 10^{-3}$  M); (d) SnO<sub>2</sub> substrate.

Hausmannite is present, at the step I, only if Mn(II) ions are in solution. In fact, in absence of Mn(II), only feitknechtite was detected Fig. 9, curve b. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was formed certainly according to the same mechanism proposed previously (Section 3.2.2). SEM picture confirms a modification of the morphology of birnessite due to the transformation into hausmannite and feitknechtite after reduction in presence of Mn(II) ions, Fig. 6c.

The XRD characterisation at II reveals the total absence of crystallised compounds Fig. 9, curve c. We suppose an entire reduction of birnessite into an amorphous Mn(II) compound. It would be plausible to expect that the hydrated layered manganese dioxide can be easily reduced to Mn(OH)<sub>2</sub> as they have the same layered structure [39], although it is not detected by XRD [40] and [41].

#### 4. Conclusion

The striking result of the voltammetry study associated to XRD experiments is the formation of manganese complex between the thin layer birnessite present at the electrode and in presence of Mn(II) in solution during the cathodic process. This implies the reaction of complex formation, globally written as:



This reaction takes place during the first stage of the birnessite reduction. Another interesting fact is the formation after a long time of the solid compound  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  acting as a passivating agent with a lower ionic conductivity. At more reducing potential, the formation of feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) followed by the end product in an amorphous  $\text{Mn(II)}$  compound has been evidenced.

Finally, the thin layer of birnessite shows stable voltammograms, which indicates a good rechargeability. From the published data, it appears that the presence of  $\text{Mn(II)}$  in solution endows a rechargeability to birnessite  $\text{MnO}_2$ . This paper demonstrates an interest using the voltammetric technique to obtain thin layer of manganese dioxide for use in chemical sensor and secondary batteries.

### Acknowledgements

Thanks go to Cécile Blanc and Alex Chénrière (CEA Saclay/DEN/DPC/SCP/LRSI) for their help with the SEM pictures.

### References

- [1] B.M. Tebo, J.R. Bargar, B.G. Clement, G.J. Dick, K.J. Murray, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32 (2004), p. 287
- [2] A.T. Stone, *Environ. Sci. Technol.*, 21 (1987), p. 979
- [3] J.E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96 (1999), p. 3447
- [4] D. Frias, S. Nouisir, I. Barrio, M. Montes, T. Lopez, M.A. Centeno, *Mater. Charact.*, 58 (2007), p. 776
- [5] A.C. Gaillot, PhD, University of Grenoble, 2002.
- [6] X.H. Feng, L.M. Zhai, W.F. Tan, F. Liu, J.Z. He, *Environ. Pollut.*, 147 (2007), p. 366
- [7] M.J. Scott, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996), p. 1990
- [8] A. Manceau, L. Charlet, *J. Colloid Interface Sci.*, 148 (1992), p. 425
- [9] P.M. Huang, in: D.L. Sparks, D.L. Suarez (Eds.), *Soils Sci. Soc. Am. Madison, WI*, 1991
- [10] M. Zaied, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, A. Chaussé, *Appl. Catal. B: Environ.*, 101 (2011), p. 441
- [11] R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, *J. Environ. Radioact.*, 93 (2007), p. 127
- [12] L. Al-Attar, A. Dyer, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002), p. 1381
- [13] C.-H. Wu, C.-L. Chang, *J. Hazard. Mater. B*, 128 (2006), p. 265
- [14] L. Mao, K. Arihara, T. Sotomura, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), p. 2515
- [15] E. Machefaux, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Power Sources*, 157 (2006), p. 443
- [16] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, *J. Power Sources*, 159 (2006), p. 361
- [17] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, *Mater. Sci. Eng. C*, 26 (2006), p. 186
- [18] J. Eikenberg, A. Tricca, G. Vezzu, S. Bajo, M. Ruethi, H. Surbeck, *J. Environ. Radioact.*, 54 (2001), p. 109
- [19] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), p. 3568
- [20] X. Wang, Y.D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), p. 2880
- [21] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, *Nanotechnology*, 16 (2005), p. 245

- [22] Y.J. Xiong, Y. Xie, Z.Q. Li, C.Z. Wu, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003), p. 1645
- [23] J. Fei, Y. Cui, X. Yan, W. Qi, Y. Yang, K. Wang, Q. He, J. Li, *Adv. Mater.*, 20 (2008), p. 452
- [24] X.C. Song, Y.F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008), p. 1494
- [25] D.G. Brulé, J.R. Brown, G.M. Bancroft, W.S. Fyfe, *Chem. Geol.*, 28 (1980), p. 331
- [26] H.W. Nesbitt, G.W. Canning, G.M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (1998), p. 2097
- [27] J.W. Long, L.R. Qadir, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), p. 8712
- [28] S. Ching, S. Hughes, T.P. Gray, E.J. Welch, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 76 (2004), p. 41
- [29] M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, *Chem. Lett.*, 33 (2004), p. 670
- [30] Y.K. Zhou, M. Toupin, D. Bélanger, T. Brousse, F. Favier, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006), p. 1351
- [31] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, C.D. Lokhande, *J. Electroanal. Chem.*, 647 (2010), p. 60
- [32] F. Moser, L. Athouël, O. Crosnier, F. Favier, D. Bélanger, T. Brousse, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009), p. 1259
- [33] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (3) (1998), p. 864
- [34] S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chaussé, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), p. 2891
- [35] S. Peulon, L. Legrand, H. Anthony, A. Chaussé, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003), p. 208
- [36] N. Larabi-Gruet, S. Peulon, A. Lacroix, *Electrochim. Acta*, 53 (2008), p. 7281
- [37] D.A. Vermilyea, P. Delahay (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3 Interscience Publishers, New York, London (1963) (Chapter 4)
- [38] S. Peulon, Q. Baraize, A. Chausse, *Electrochim. Acta*, 52 (2007), p. 7681
- [39] K.H.S. Abou-El-Sherbini, M.H. Askar, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, 150 (2002), p. 417
- [40] S.W. Donne, G.A. Lawrance, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), p. 2954
- [41] S.W. Donne, G.A. Lawrance, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), p. 2961
- [42] P. Zanello, *Inorganic Chemistry: Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry (2003)
- [43] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London (1959)
- [44] C.J. Clarke, G.J. Browning, S.W. Donne, *Electrochim. Acta*, 51 (2006), p. 5773
- [45] P. Ruestchi, R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), p. 2657
- [46] P. Ruestchi, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), p. 2664
- [47] R. Giovanoli, E. Stahll, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970), p. 453
- [48] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage, *Solid State Chem.*, 88 (1990), p. 325
- [49] J. Livage, *J. Solid State Chem.*, 64 (1986), p. 322
- [50] A.C. Pierre, *Ceram. Bull.*, 70 (1991), p. 1281
- [51] .E. Post, D.R. Veblen, *Am. Mineral.*, 75 (1990), p. 477
- [52] V.V. Vol'khin, O.A. Podgodina, G.V. Leont'eva, *Russ. J. Gen. Chem.*, 72 (2002), p. 173

