



UNIVERSITE ABDOU MOUMOUNI, NIAMEY-NIGER

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

THESE

Pour obtenir le Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABDOU MOUMOUNI DE NIAMEY

Discipline/Spécialité: Chimie-Physique *option* Photochimie Analytique

Présentée par

Rabani ADAMOU

Docteur 3^{ème} Cycle de L'Université Cheikh Anta Diop (UCAD) de Dakar/Sénégal

Soutenue le 27 /01/ 2012

Etude de la rémanence des insecticides pyréthrinoïdes utilisés dans la lutte contre le paludisme en Afrique Subsaharienne et utilisation de matériaux argileux du Niger dans la décontamination des eaux polluées.

MEMBRES DU JURY :

| | |
|--|--------------------|
| MM. Atanasse COLY, Professeur, Université Cheikh Anta Diop (SENEGAL) | Rapporteur |
| Dominique SOHOUNHLOU, Professeur, Université d'Abomey Calavi (BENIN) | Rapporteur |
| Habib BELARBI, Professeur, Université Ibn Khaldoun - Tiaret (ALGERIE) | Examineur |
| Khalid IKHIRI, Professeur, Université Abdou Moumouni (NIGER) | Examineur |
| Alassane ABDOULAYE, Maître de Conférences, Université Abdou Moumouni (NIGER) | Directeur de Thèse |

DEDICACES

*Cette thèse est dédiée
A ma Fille Maïssane*

REMERCIEMENTS

Remerciements

Voici venu le moment de remercier toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à l'idée de cette thèse, à son déroulement et à son aboutissement. C'est aussi l'occasion de dire toute notre gratitude aux institutions qui par leurs soutiens financier et/ou matériel ont rendu possible sa réalisation.

Je tiens tout d'abord à remercier :

- le Docteur Alassane ABDOULAYE, Maître de Conférences au Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques (FAST) de l'Université Abdou Moumouni (UAM) de Niamey, mon Directeur de Thèse qui m'a fait découvrir et aimer les matériaux argileux, vaste terrain encore inexploré au Niger. Je lui exprime ma profonde reconnaissance ;
- le Professeur Atanasse COLY du Département de chimie de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de l'Université Cheikh Anta Diop (UCAD) de Dakar (Sénégal) qui m'a outillé lors de ma thèse de troisième cycle pour emprunter avec assurance les labyrinthes de la photochimie analytique. Je l'assure de toute ma gratitude pour avoir accepté d'être Rapporteur de cette Thèse ;
- le Professeur Dominique SOHOUNHLOUE, Faculté des Sciences de l'Université d'Abomey Calavi (UAC) pour l'honneur qu'il me fait également d'être Rapporteur de ce travail et de participer à ce jury.

C'est le moment de remercier :

- le Professeur Habib BELARBI, Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (Algérie) pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail ;
- le Professeur Khalid IKHIRI, Département de Chimie, FAST, UAM de Niamey pour tant d'estimables avis et conseils qu'il m'a prodigué pendant toute la durée de mes travaux et pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail.

Par la même occasion, je tiens à remercier profondément Dr Gemma TURNES PALOMINO (*La Chef*), Maître de Conférences au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université des îles Baléares (UIB) Palma Mallorca (Espagne) qui malgré ses charges académiques et administratives était toujours là au Laboratoire pour répondre à nos multiples sollicitations. Merci La Chef pour

REMERCIEMENTS

les nombreuses heures de discussion sur les analyses DRX, MEB, ATD/ATG et IR mais aussi pour les moyens mis à notre disposition pour la bonne conduite de nos travaux. Je tiens également à exprimer mon profond respect et ma gratitude au Dr Paolo RUMORI (*The Black tinted in white*) pour les discussions, les conseils et aussi pour les matchs récréatifs de volley Ball en compagnie des autres « Frenches » de Palma. Je n'oublie pas les Doctorants Carlos (*Carlito*), Jasmin (*Miss Foforo*) et Biel (*El marinero*). Je ne ferme pas la parenthèse Palma sans exprimer mes sincères remerciements à la famille Palomino, ma famille adoptive.

Je voudrais exprimer ma gratitude au Dr Paul P. SAVADOGO et à toute l'équipe du Laboratoire Sol Eau Plante de l'Institut de l'Environnement et de Recherches Agricoles (INERA) du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Ouagadougou (Burkina Faso) pour leur soutien et accompagnement dans la mise en place et le suivi de l'étude de la biodégradation.

Je tiens à remercier Monsieur Moussa Konaté et Monsieur Moussa Harouna du Département de Géologie (FAST-UAM) pour avoir parcouru une bonne partie du grand Niger à la recherche des matériaux argileux qui ont servi à cette étude.

Mes remerciements et ma gratitude vont également aux Responsables des :

- Laboratoire de Photochimie et d'Analyse (LPA/UCAD) ;
- Laboratoire Sol Eau Plante (INERA/CNRST) ;
- Laboratoire de Chimie Inorganique (UIB) ;
- Laboratoire des Sols (ICRISAT).

Pour m'avoir facilité les conditions de travail dans leurs centres

Ma reconnaissance va aussi à mes collègues de laboratoire (Maazou et Mme Salifou), à tous mes autres collègues enseignants et aux personnels techniques et administratifs du Département de Chimie (FAST) pour m'avoir manifesté beaucoup de sympathie et de compréhension.

Ma profonde gratitude va à ma femme Aïssatou (maman Maïssane), qui m'a soutenu et qui a supporté sans faiblir mes longues heures de travail (sorry !!!).

Je remercie enfin l'UAM, l'UIB et La Coopération Technique Belge (CTB/Niger) pour leur soutien financier dans le cadre de la réalisation de ce travail.

RESUME

RESUME

Les insecticides pyréthrinoïdes sont massivement utilisés en Afrique subsaharienne pour lutter contre le paludisme. Ces substances foudroyantes pour les insectes ne sont pas sans risque pour les personnes exposées et leur environnement. La persistance réelle de ces produits toxiques est fonction du milieu. Beaucoup d'auteurs ont étudié le devenir des pesticides dans le monde, mais peu se sont intéressés à la rémanence des pyréthrinoïdes dans les conditions environnementales et climatiques propres au continent africain. Le but de ce travail est d'une part de mieux comprendre leur devenir dans le milieu nigérien et d'autre part de disposer d'un adsorbant naturel à la fois disponible et économique, capable de décontaminer les eaux de consommation polluées. Ainsi, la dégradation abiotique et la biodégradation des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes les plus utilisés dans la sous-région furent évaluées respectivement dans des eaux naturelles et des sols du Niger. La dégradation des pyréthrinoïdes qui est rapide dans l'eau distillée est relativement lente dans les eaux du fleuve Niger et d'une de ses mares avoisinantes. La simulation de leur biodégradation dans deux types de sols a montré que ces insecticides sont plus rémanents dans les sols argileux riches en matières organiques. Dans les différents sols, leur durée de vie dépend fortement de l'humidité du milieu. Pour la décontamination des eaux de consommation, les argiles, matériaux naturels abondants au Niger, pourraient servir d'adsorbant. Ce sont des phyllosilicates dotés d'une grande capacité d'adsorption des molécules organiques en général et des polluants organiques en particulier. L'analyse de la fraction argileuse de quelques échantillons de trois régions du Niger (Maradi, Tahoua et Tillabery) par la diffraction des rayons X, la MEB/EDAX, l'ATG/ATD et l'IR révèle que tous les échantillons sont constitués essentiellement de Kaolinite. Une argile brute du Liptako (Tillabery) a été utilisée avec succès dans la décontamination d'eaux du fleuve Niger et de la mare «Bangabana» fortifiées de pyréthrinoïdes. Enfin, les résultats encourageants enregistrés en matière de réduction de la morbidité et de la mortalité palustres en Afrique subsaharienne ne doivent pas cacher les risques environnementaux et sanitaires potentiels relatifs à l'utilisation extensive incontrôlée des pyréthrinoïdes. La compréhension de leur devenir sur le continent, aiderait à les utiliser plus efficacement et à prévenir leurs impacts écologiques.

Mots clés : *Paludisme, Insecticides pyréthrinoïdes, rémanence, matériaux argileux, kaolinite, dépollution, Afrique.*

ABSTRACT

Pyrethroid insecticides are massively used in sub-Saharan Africa to combat malaria. These toxic substances are harmful for exposed persons and their environment. Indeed, pyrethroid insecticides are found to be very toxic for non-targeted insects and downstream food chain aquatic animals. Pyrethroid substances real persistence is medium dependant. Many authors have studied pesticides behavior in the world, but few were interested to synthesized pyrethroid persistence under African environmental and climatic specific conditions. The Aim of this work is (i) to better understand pyrethroid insecticides behavior in Niger environmental matrices and (ii) to get cheaper and commercially available natural adsorbent that is able to decontaminate polluted consumption waters. Thus, the bio- and abiotic degradation of the five (5) most used pyrethroids in West Africa were evaluated respectively in Niger soils and natural waters. Pyrethroid degradation which is fast in distilled water seems to be relatively slow in Niger River and surrounding ponds waters. The simulation of their biodegradation in Niger sandy and clay soils has showed that these insecticides are more persistent in argillaceous soils rich in organic matters compared to sandy soils. The measured lifetime in the two soils depends strongly to the medium moisture. To respond to consumption water contamination, natural clay materials (abundant in Niger), could be used as adsorbent. Clay materials are phyllosilicates with a great adsorption capacity of organic molecules and others pollutants. Hence, some clay samples issued from three zones in Niger (Maradi, Tahoua and Tillabery) were investigated. The x-rays diffraction, MEB/EDAX, ATG/ATD and IR analysis performed on their argillaceous fraction revealed that these fractions are mainly constituted of Kaolinite. A white Liptako (Tillabery) clay sample was successfully used to decontaminate Niger River and surrounding water ponds (case of "Bangabana") fortified with pyrethroids. Therefore, the benefit in malaria vector control must not hide pyrethroid insecticides environmental and human health potential risks. Understanding, pyrethroids behavior in sub-Saharan Africa malarial zones will help to use them more efficiently and to prevent their ecological impact.

Key words: *Malaria, pyrethroid insecticides, persistence, clay materials, kaolinite, decontamination, Africa.*

LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CETTE THESE

PUBLICATIONS

| | |
|-----|--|
| [1] | Dégradation abiotique de la Deltaméthrine et de l'Etofenprox dans les eaux naturelles du Niger. <i>J. Soc. Ouest-Afr. Chim.</i> , (2010) ; 029, 45 – 54. Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Idrissa Moussa, Atanasse Coly, Alphonse Tine, Khalid Ikhiri. |
| [2] | Dégradation chimique et photochimique de la Cyfluthrine dans des eaux naturelles du Niger. <i>J. Soc. Chim. Tunisie</i> , (2011) ;13, 75 - 83. Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Idrissa Moussa, Atanasse Coly, Alphonse Tine, Khalid Ikhiri. |
| [3] | Photochemically-induced fluorescence dosage of non-fluorescent pyrethroid (Etofenprox) in natural water using a cationic micellar medium. <i>J. Fluoresc.</i> , (2011); 21, 1409 - 1415. Rabani Adamou , Atanasse Coly, Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Idrissa Moussa, Khalid Ikhiri, Alphonse Tine. |
| [4] | Study of deltamethrin persistence in soil microcosm, by simulating arid, semi-arid and soudano-sahelian malarial zones. <i>Research J. Science and Tech.</i> , (2011); 3(6), 318 – 323. Rabani Adamou , Paul W. Savadogo, Alassane Abdoulaye, Alice Naré, Maimouna Soumaila, Idrissa Moussa, Michel P. Sedogo, Khalid Ikhiri. |
| [5] | Abiotic degradation simulation of pyrethroid insecticides in a sub-Saharan environment: Case of Permethrin and Cypermethrin in Niger River and surrounding pond waters. <i>Journal Société Algérienne de Chimie (accepté, 2011)</i> . Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Idrissa Moussa, Atanasse Coly, Alphonse Tine, Khalid Ikhiri. |
| [6] | Utilisation des matériaux argileux du Niger dans la dépollution des eaux contaminées par les insecticides pyréthrinoïdes. <i>J. Soc. Ouest-Afr. Chim.</i> , (Soumis, 2011). Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Maman A. Maazou, Moussa Konaté, Moussa Harouna, Idrissa Moussa, Khalid Ikhiri. |

COMMUNICATIONS

| | |
|-----|---|
| [1] | Devenir des insecticides pyréthrinoïdes utilisés pour combattre le paludisme en Afrique subsaharienne. 13 ^{ème} journée de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM), 2-6 août 2010, Niamey-Niger. Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Atanasse Coly, Paul W. Savadogo, Alice Naré, Maimouna Soumaila, Michel P. Sedogo, Alphonse Tine, Khalid Ikhiri. |
| [2] | Utilisation des matériaux argileux du Niger dans la dépollution des eaux contaminées par les insecticides pyréthrinoïdes. 2 ^{ème} Atelier sous régional sur les matériaux locaux, Bobo-Dioulasso (Burkina Faso), 31 octobre - 03 novembre 2011, Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM). Rabani Adamou , Alassane Abdoulaye, Maimouna Soumaila, Maman A. Maazou, Moussa Konaté, Moussa Harouna, Idrissa Moussa, Khalid Ikhiri. |

TABLE DES MATIERES

| | |
|------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | XV |
|------------------------------------|-----------|

Première Partie

1. Etude de la rémanence des insecticides pyréthrinoïdes

| | |
|---|-----------|
| 1.1. GENERALITES SUR LES PESTICIDES | 1 |
| 1.1.1. Historique des pesticides | 1 |
| 1.1.2. Classification des pesticides | 2 |
| 1.1.3. Transfert des pesticides dans l'environnement | 3 |
| 1.1.3.1. Contamination des matrices environnementales | 3 |
| 1.1.3.1.1. Etat de la contamination de l'air | 4 |
| 1.1.3.1.2. Etat de la contamination des eaux naturelles | 5 |
| 1.1.3.1.2.1. La première phase de la contamination | 6 |
| 1.1.3.1.2.2. La seconde phase de la contamination | 7 |
| 1.1.3.1.3. Etat de la contamination et pollution des sols | 8 |
| 1.1.3.2. Devenir des pesticides dans l'environnement | 9 |
| 1.1.3.2.1. Rétenion des pesticides sur les sols et les sédiments | 9 |
| 1.1.3.2.1.1. Influence du pH du milieu sur la rétenion | 9 |
| 1.1.3.2.1.2. Influence de la composition des sols sur la rétenion | 11 |
| 1.1.3.2.2. Dégradation des pesticides | 11 |
| 1.1.4. Impacts des pesticides sur les écosystèmes | 12 |
| 1.1.4.1. Impacts des produits phytosanitaires | 12 |
| 1.1.4.1.1. Impacts sur les écosystèmes terrestres | 12 |
| 1.1.4.1.2. Impacts sur les écosystèmes aquatiques | 13 |
| 1.1.4.2. Impacts spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes | 14 |
| 1.2. MATERIELS ET METHODES | 15 |
| 1.2.1. Polluants étudiés | 15 |
| 1.2.1.1. Deltaméthrine ($C_{22}H_{19}BR_2NO_3$) | 15 |
| 1.2.1.2. Etofenprox ($C_{25}H_{28}O_3$) | 15 |
| 1.2.1.3. Perméthrine ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$) | 16 |
| 1.2.1.4. Cyperméthrine ($C_{22}H_{19}Cl_2O_3$) | 17 |
| 1.2.1.5. Cyfluthrine ($C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$) | 17 |
| 1.2.2. Méthode de suivi de la dégradation des polluants | 17 |
| 1.2.2.1. Instrumentation d'analyse | 17 |
| 1.2.2.2. Suivi par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible | 18 |
| 1.2.2.2.1. Dispositif expérimental | 18 |
| 1.2.2.2.2. Principe de la méthode spectrophotométrique | 19 |
| 1.2.2.2.3. Procédure analytique pour le suivi de la dégradation | 20 |
| 1.2.2.2.4. Courbe de calibration | 21 |
| 1.2.2.3. Suivi de la dégradation par HPLC | 22 |
| 1.2.3. Réactifs et solvants utilisés | 23 |
| 1.2.4. Matrices de l'étude | 24 |
| 1.2.4.1. Matrice de simulation de l'hydrolyse et de la photolyse | 24 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1.2.4.2. Matrice de simulation de la biodégradation | 25 |
| 1.2.5. Mode opératoire | 26 |
| 1.2.5.1. Etude de l'hydrolyse des insecticides pyréthrinoïdes | 26 |
| 1.2.5.2. Etude de la photolyse des insecticides pyréthrinoïdes | 27 |
| 1.2.5.3. Etude de la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes | 27 |
| 1.2.5.3.1. Simulation de la pluviométrie au Sahel | 28 |
| 1.2.5.3.1.1. Incubation du sol..... | 28 |
| 1.2.5.3.1.2. Extraction de la matière active insecticide des sols | 28 |
| 1.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 30 |
| 1.3.1. Dégradation chimique et photochimique des pyréthrinoïdes | 30 |
| 1.3.1.1. Dégradation chimique | 30 |
| 1.3.1.1.1. Test préliminaire d'hydrolyse | 30 |
| 1.3.1.1.2. Test d'hydrolyse de longue durée | 32 |
| 1.3.1.1.2.1. Influence de la nature de l'eau sur l'hydrolyse | 34 |
| 1.3.1.1.2.2. Influence du pH du milieu sur l'hydrolyse | 36 |
| 1.3.1.2. Dégradation photochimique des pyréthrinoïdes | 37 |
| 1.3.1.2.1. La photolyse par lampe néon | 37 |
| 1.3.1.2.1.1. Influence du milieu sur la photolyse | 39 |
| 1.3.1.2.2. La photolyse par le simulateur solaire..... | 41 |
| 1.3.2. Biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans le sol | 42 |
| 1.3.2.1. Suivi analytique de la biodégradation | 43 |
| 1.3.2.2. Biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes au Sahel | 45 |
| 1.3.2.2.1.1. Simulation de la biodégradation | 46 |
| 1.3.2.2.1.2. Impact de la teneur insecticide du sol sur la biodégradation | 48 |
| 1.4. CONCLUSION..... | 50 |
| 1.5. REFERENCES..... | 51 |

Deuxième Partie

2. Caractérisation de quelques matériaux argileux du Niger

| | |
|---|-----------|
| 2.1. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ARGILEUX..... | 57 |
| 2.1.1. Les phyllosilicates | 57 |
| 2.1.2. L'espace interfeuille des phyllosilicates | 60 |
| 2.1.3. La classification des phyllosilicates..... | 61 |
| 2.1.4. Les matériaux argileux..... | 61 |
| 2.1.5. Méthodes d'analyse physico-chimique des matériaux argileux..... | 63 |
| 2.1.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) | 63 |
| 2.1.5.2. Microscopie à balayage électronique (MEB)..... | 63 |
| 2.1.5.3. Analyses thermiques | 64 |
| 2.1.5.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG) | 64 |
| 2.1.5.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD) | 65 |
| 2.1.5.4. Spectrométrie infrarouge (IR) | 65 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 2.2. MATERIELS ET METHODES..... | 66 |
| 2.2.1. Caractérisation physico-chimique de matériaux argileux locaux..... | 66 |
| 2.2.1.1. Analyse physico-chimique préliminaire..... | 66 |
| 2.2.1.2. Analyse minéralogique | 66 |
| 2.2.1.2.1. Extraction et purification de la fraction argileuse | 66 |
| 2.2.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 69 |
| 2.2.1.2.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie ATD/ATG..... | 70 |
| 2.2.1.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 71 |
| 2.2.1.2.5. Spectrométrie d'absorption infrarouge (IR) | 71 |
| 2.3. RESULTATS ET DISCUSSION | 72 |
| 2.3.1. Analyse physico-chimique préliminaire | 72 |
| 2.3.2. La caractérisation des fractions argileuses | 73 |
| 2.3.2.1. Diffraction des Rayons X..... | 73 |
| 2.3.2.2. Analyse thermique des échantillons | 77 |
| 2.3.2.3. Microscopie et microanalyse des échantillons..... | 82 |
| 2.3.2.3.3. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 87 |
| 2.4. CONCLUSION..... | 89 |
| 2.5. REFERENCES..... | 90 |

Troisième Partie

| | |
|--|------------|
| 3. Utilisation des matériaux argileux dans la décontamination des eaux polluées | |
| 3.1. GENERALITES SUR LES APPLICATIONS DES MATERIAUX ARGILEUX..... | 93 |
| 3.1.1. Pollution des eaux naturelles | 93 |
| 3.1.2. Techniques de décontamination des eaux polluées..... | 94 |
| 3.1.3. Interactions matériaux argileux et polluants organiques | 95 |
| 3.1.3.1. Adsorption des molécules organiques sur les argiles..... | 95 |
| 3.1.3.2. Mécanisme de l'adsorption des molécules organiques | 96 |
| 3.1.3.2.1. Mécanisme d'adsorption par échange d'ions | 96 |
| 3.1.3.2.2. Mécanisme d'adsorption par protonation..... | 96 |
| 3.1.3.2.3. Mécanisme d'adsorption par interaction ion-dipôle | 97 |
| 3.1.3.2.4. Mécanisme d'adsorption par liaison hydrogène | 97 |
| 3.1.3.2.5. Mécanisme d'adsorption par un doublet π | 97 |
| 3.1.3.2.6. Mécanisme d'adsorption par les forces dispersives | 98 |
| 3.1.3.2.7. Mécanisme d'adsorption par interactions hydrophobes | 98 |
| 3.1.3.3. Généralités sur la dépollution par les matériaux argileux..... | 98 |
| 3.1.3.3.1. Décontamination des polluants organiques par l'argile..... | 98 |
| 3.1.3.3.2. Elimination des polluants par l'argile modifiée | 100 |
| 3.1.3.3.2.1. Complexes organo-argileux (COA) | 100 |
| 3.1.3.3.2.2. Complexes inorgano-argileux (CIO) | 101 |
| 3.1.3.3.2.3. Complexes inorgano-organo-argileux (CIOA)..... | 102 |
| 3.1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption des polluants..... | 102 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|------------|
| 3.1.4.1. Cinétique et isotherme d'adsorption | 103 |
| 3.1.4.2. Cinétique d'adsorption des polluants sur les argiles | 103 |
| 3.1.4.3. Isotherme d'adsorption des polluants sur les argiles | 103 |
| 3.1.4.3.1. Isothermes de type S | 104 |
| 3.1.4.3.2. Isothermes de type L | 105 |
| 3.1.4.3.3. Isothermes de type H | 105 |
| 3.1.4.3.4. Isothermes de type C | 105 |
| 3.2. MATERIELS ET METHODES..... | 106 |
| 3.2.1. Polluants étudiés | 106 |
| 3.2.2. Préparation des solutions d'insecticide..... | 106 |
| 3.2.3. Choix de l'adsorbant | 106 |
| 3.2.4. Simulation de la décontamination des eaux polluées | 108 |
| 3.2.4.1. Préparation des solutions de travail | 108 |
| 3.2.4.2. Procédure analytique | 108 |
| 3.2.4.2.1. Elaboration de la courbe de calibration | 109 |
| 3.2.4.2.2. Détermination des quantités d'insecticides adsorbés..... | 110 |
| 3.2.5. Cinétique d'adsorption..... | 111 |
| 3.2.6. Isothermes d'adsorption..... | 112 |
| 3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 113 |
| 3.3.1. Optimisation des paramètres analytiques..... | 113 |
| 3.3.1.1. Optimisation du temps d'agitation | 113 |
| 3.3.1.2. Optimisation de la teneur de l'adsorbant | 114 |
| 3.3.1.3. Effet de la concentration des polluants..... | 115 |
| 3.1.1.1. Effet du pH du milieu sur le taux d'adsorption | 116 |
| 3.3.2. Application sur les eaux naturelles fortifiées d'insecticides | 118 |
| 3.3.2.1. Cinétique d'adsorption des polluants sur l'argile | 118 |
| 3.3.2.2. Isotherme d'adsorption des polluants sur l'argile..... | 119 |
| 3.1.1.1.1. Modèle de Langmuir..... | 120 |
| 3.3.2.2.2. Modèle de Freundlich..... | 121 |
| 3.3.2.2.2.3. Simulation de la décontamination des eaux naturelles | 122 |
| 3.4. CONCLUSION..... | 123 |
| 3.5. REFERENCES..... | 124 |
| CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES | 134 |
| ANNEXES..... | 138 |

LISTE DES FIGURES

FIGURES

| | |
|---|----|
| Fig. 1.1a : Structure chimique de la deltaméthrine | 15 |
| Fig. 1.1b : Structure chimique de l'étofenprox | 16 |
| Fig. 1.1c : Structure chimique de la perméthrine | 16 |
| Fig. 1.1d : Structure chimique de la cyperméthrine | 17 |
| Fig. 1.1e : Structure chimique de la cyfluthrine..... | 17 |
| Fig. 1.2a: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau | 19 |
| Fig. 1.2b : Absorption de la lumière par la solution à analyser | 20 |
| Fig. 1.3: Spectre d'absorption UV-Visible de la perméthrine dans un solvant eau : acétonitrile (v :v, 9 :1)..... | 21 |
| Fig. 1.4: Chromatogramme de la photolyse de la perméthrine (25 ppm)..... | 22 |
| Fig. 1.5: Test préliminaire d'hydrolyse des insecticides pyréthrinoides | 31 |
| Fig. 1.6: Hydrolyse des cinq (5) insecticides pyréthrinoides étudiés à différents pH dans l'eau distillée, l'eau du fleuve Niger et l'eau de la mare «Bangabana»..... | 33 |
| Fig. 1.7: Durée de vie hydrolytique des insecticides pyréthrinoides dans l'eau distillée et les eaux naturelles du Fleuve Niger et de la mare « Bangabana ». | 35 |
| Fig. 1.8: Etude de la photolyse des insecticides pyréthrinoides dans l'eau | 37 |
| Fig. 1.9: Durée de vie photolytique des insecticides pyréthrinoides dans l'eau | 38 |
| Fig. 1.10a: Spectres de l'absorbance de la deltaméthrine en fonction de la concentration | 44 |
| Fig. 1.10b: Courbe de calibration pour le dosage de la deltaméthrine | 45 |
| Fig. 1.11: Etude de la biodégradation des cinq (5) insecticides pyréthrinoides étudiés en milieux sablonneux (a) et argileux (b). | 47 |
| Fig. 2.1a: Tétraèdre SiO_4^{4-} | 57 |
| Fig. 2.1b: Partage d'un oxygène du plan entre deux tétraèdres SiO_4^{4-} | 57 |
| Fig. 2.1c: Structure tétraédrique de base des phyllosilicates | 58 |
| Fig. 2.2: Différentes combinaisons octaédriques dans les phyllosilicates | 59 |
| Fig. 2.3: Empilement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. | 59 |
| Fig. 2.4: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite | 62 |
| Fig. 2.5: Diffraction des rayons X illustrant la loi de Bragg | 63 |
| Fig. 2.6 : Schéma de principe de la MEB | 64 |
| Fig. 2.7 : Choix du programme d'acquisition des diffractogrammes | 70 |
| Fig. 2.8: Diffractogramme de la Kaolinite de référence | 74 |
| Fig. 2.9: Diffractogrammes des matériaux argileux des Goulbis (Maradi) | 74 |
| Fig. 2.10: Diffractogrammes des matériaux argileux de l'Ader (Tahoua)..... | 75 |
| Fig. 2.11: Diffractogrammes des matériaux argileux du bassin versant du fleuve Niger | 75 |
| Fig. 2.12: Diffractogrammes des échantillons G6 et G6 saturé au Mg^{2+} | 76 |
| Fig. 2.13: Analyse thermique de l'échantillon de référence (RefK) | 77 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|-----|
| Fig. 2.14: Courbes ATD/ATG/BTG d'un échantillon de la région de Maradi | 78 |
| Fig. 2.15: Courbes ATD/ATG/BTG d'un échantillon de Tahoua | 79 |
| Fig. 2.16: Courbes ATD/ATG/BTG d'un échantillon de la vallée du fleuve Niger | 79 |
| Fig. 2.17: Courbes ATD/ATG/BTG d'un échantillon du Liptako | 80 |
| Fig. 2.18 : Image MEB de la kaolinite de référence brute | 82 |
| Fig. 2.19 : Spectre de la microanalyse de la kaolinite de référence à la sonde EDAX | 83 |
| Fig. 2.20 : Images MEB comparatives des échantillons G4 (Maradi), K8 (Tahoua), T10 (Tillabery). | 84 |
| Fig. 2.21: Spectres IR de la kaolinite RefK (a) et d'un échantillon de Tillabery (b) | 87 |
| Fig. 2.22: Zoom sur les spectres IR de la kaolinite RefK (a) et d'un échantillon de Tillabery (b) | 88 |
| Fig. 3.1: Principaux types d'adsorption des molécules organiques en solution liquide | 104 |
| Fig. 3.2: Diffractogrammes comparés de la kaolinite de référence et de l'échantillon du Liptako | 107 |
| Fig. 3.3 : Allure des spectres d'absorption de la perméthrine | 109 |
| Fig. 3.4 : Courbe de calibration comparative pour le dosage de la perméthrine | 110 |
| Fig. 3.5: Détermination de la concentration de l'insecticide résiduelle (Perméthrine) | 111 |
| Fig. 3.6: Adsorption des insecticides pyréthrinoïdes en fonction du temps d'agitation | 114 |
| Fig. 3.7: Optimisation de la concentration de l'adsorbant | 115 |
| Fig. 3.8: Impact de la concentration du polluant sur l'adsorption de l'argile | 116 |
| Fig. 3.9: Etude de la cinétique d'adsorption des insecticides pyréthrinoïdes sur l'argile du Liptako dans les eaux du fleuve Niger (a) et de la mare « Bangabana » (b). | 118 |
| Fig. 3.10: Isotherme d'adsorption de l'Etopenprox sur l'argile brute du Liptako | 120 |
| Fig. 3.11: Isotherme de Langmuir | 121 |
| Fig. 3.12: Isotherme de Freundlich | 122 |

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tab. 1.1 : Description des groupes chimiques des pesticides classés par priorité | 2 |
| Tab. 1.2: Teneurs en DDT dans les plantes et animaux de l'Afrique du Sud | 8 |
| Tab. 1.3a: Rétention des pesticides acides en fonction du pH. | 10 |
| Tab. 1.3b: Rétention des pesticides basiques en fonction du pH. | 10 |
| Tab. 1.4 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles utilisées..... | 24 |
| Tab. 1.5: Caractéristiques physico-chimiques des sols (0-20 cm) | 26 |
| Tab. 1.6: Constante cinétique de photodégradation (k), coefficient de régression linéaire (r^2) et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) des cinq (5) insecticides pyréthrinoides dans différentes eaux. | 41 |
| Tab. 1.7: Taux restants des insecticides pyréthrinoides dans les sols sablonneux NY et argileux TY en zones aride, semi-aride et soudano-sahélienne après 3 mois. | 49 |
| Tab. 2.1 : Nature de l'espace interfoliaire de quelques phyllosilicates..... | 60 |
| Tab. 2.2 : Classification des phyllosilicates..... | 61 |
| Tab. 2.3 : Liste des échantillons d'argiles étudiés | 67 |
| Tab. 2.4 : Résultats de l'analyse physico-chimique préliminaire | 72 |
| Tab. 2.5 : Résultats de l'analyse granulométrique de quelques échantillons | 73 |
| Tab. 2.6: Caractéristiques minéralogique de la kaolinite de référence | 78 |
| Tab. 2.7: Données de l'analyse thermique des matériaux argileux des Goulbis | 80 |
| Tab. 2.8 : Données de l'analyse thermique des matériaux argileux de l'Ader | 81 |
| Tab. 2.9: Données de l'analyse thermique des matériaux argileux de Tillabery | 81 |
| Tab. 2.10: Résultat du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX (Goulbis) | 85 |
| Tab. 2.11: Résultat du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX (Ader) | 86 |
| Tab. 2.12: Résultats du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX | 86 |
| Tab. 3.1: Synthèse des conditions analytiques optimales | 117 |
| Tab. 3.2: Impacts du pH sur la capacité de décontamination des eaux du fleuve Niger..... | 117 |
| Tab. 3.3: Paramètres physico-chimiques des eaux naturelles utilisées..... | 123 |

LISTE DES ACRONYMES

ACRONYMES

AASQUA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air
ATD : Analyse Thermique Différentielle
ATG : Analyse Thermique Gravimétrique
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry (USA)
CEC : Capacité d'Echange Cationique
CEE: Communauté des Etats Européens
CL50 : Concentration Létale tuant 50% d'une population donnée
CNRST : Centre National de la Recherche Scientifique et Technique
CO : Carbone Organique
COA : Complexes Organo-Argileux
CIO: Complexes Inorgano-Argileux
CIOA: Complexes Inorgano-Organo-Argileux
DL50 : Dose Létale tuant 50% d'une population donnée
DMN: Direction de la Météorologie Nationale
DRX: Diffraction des Rayons X
DTG : Dérivée de la courbe ATG
EDAX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy Analysis
EXTOXNET: Extension Toxicology Network
FAO: Food and Agriculture Organization
HDTMA: Hexadecyltrimethylammonium
HPLC : High-performance Liquid Chromatography
ICRISAT : International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics
IFEN : Institut Français de l'Environnement
INERA : Institut de l'Environnement et de Recherches Agricoles
IPCS : International Programme on Chemical Safety
IR : Infra Rouge
LOD /ALOD: Limit of Detection / Absolute Limit of Detection
LOQ: Limit of Quantification
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MO: Matière Organique
MOD: Matière Organique Dissoute
OECD: Organization for Economic Co-operation and Development
ONG: Organisation Non Gouvernementale
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement
ppb: Parti par billion
ppm: Parti par million
R² : Coefficient de Corrélation
RBM: Roll Back Malaria
RSD: Relative Standard Deviation
SDS : Sodium Dodecyl Sulfate
t_{1/2} : temps de demi-vie
USEPA: US Environmental Protection Agency
UE: Union Européenne

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le paludisme est un problème majeur de santé publique dans le monde avec environ 3,3 milliards de personnes à risques. Chaque année, on compte plus de 300 millions de malades aiguës avec environ un million de décès dont les 90% ont lieu en Afrique. En effet, chaque 30 s le paludisme tue un enfant en Afrique subsaharienne (WHO, 2011; RBM, 2001). En l'absence d'un vaccin, la lutte chimique est unanimement reconnue comme le moyen de prévention le plus efficace. Ainsi, pour faire reculer la maladie sur le continent africain, l'organisation mondiale de la santé a vivement recommandé, ces dernières années, l'utilisation des insecticides pyréthrinoïdes dans la lutte contre le paludisme (WHO, 2001, 2002, 2003). A dose relativement faible, ces insecticides sont dotés d'une action répulsive et/ou foudroyante (Dariat *et al.*, 2004). Ils sont utilisés individuellement ou par combinaison pour :

- traiter les gîtes des moustiques afin de contrôler le développement du stade larvaire ;
- traiter les habitations afin de réduire la population des moustiques qui s'y trouvent ;
- imprégner les moustiquaires afin de protéger la population, notamment les enfants de moins de cinq (5) ans et les femmes enceintes.

Concernant le dernier point, des centaines de millions de moustiquaires sont ainsi imprégnés chaque année dans le cadre de la lutte contre le paludisme en Afrique Subsaharienne. Les matières actives couramment utilisées sont la deltaméthrine (55 mg/m²), l'étofenprox (200 mg/m²), la perméthrine (1 000 mg/m²), la cyperméthrine (80 mg/m²) et la cyfluthrine (100 mg/m²) (WHO, 2002). Ce qui représente plusieurs centaines de tonnes de substances actives toxiques et l'équivalent d'un milliard de sachets plastiques (fibres de moustiquaire) qui sont libérés chaque année dans la nature. Le renforcement de la lutte préventive ces cinq dernières années par l'accroissement de la couverture en moustiquaires imprégnées (l'objectif visé est de couvrir 80% de la population afin d'arriver à rompre le cycle de la transmission), accroîtra la contamination des matrices environnementales du continent. A la pollution issue de la lutte contre le paludisme, s'ajoutent aussi celles issues de l'agriculture et de la lutte contre les autres maladies vectorielles. En effet, les pyréthrinoïdes de synthèse

INTRODUCTION GENERALE

sont également utilisés contre les ennemis des cultures et pour prévenir et/ou freiner les épidémies de fièvre du Nil, dengue, chikungunya, etc. Dans ce cadre, une quantité importante de deltaméthrine (2g/ha) est ainsi épandue chaque année sur les zones à risques (Weiling, 2006). Toutes ces contaminations feront que ces substances toxiques et leurs métabolites majeurs se retrouveront dans les différents compartiments environnementaux du continent.

La raison du choix des insecticides pyréthrinoïdes dans la lutte contre le paludisme réside d'une part dans leur grande efficacité insecticide et d'autre part dans leur durée de vie supposée relativement courte dans les matrices environnementales (Yin Tan, 1983 ; Leheat, 1985 ; Kah, 2007 ; Carnavale *et al.*, 1988 ; Tyler *et al.*, 2000 ; WHO, 2003; Langeler, 2004 ; Dariet *et al.*, 2007). En effet, dans les conditions appropriées, les pesticides en général et les pyréthrinoïdes en particulier subissent de manière générale une dégradation d'origine microbienne (Grant *et al.*, 2003), une dégradation chimique (hydrolyse et/ou oxydation) (Dariet *et al.*, 2007 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011) et une dégradation photochimique (Katagi, 1991 ; Dureja et Chattopadhyay, 1995 ; Tajeddine, 2010 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011) sous l'effet des radiations solaires pour conduire le plus souvent à des métabolites moins toxiques. Toutefois, la rémanence d'un polluant organique en général et d'un insecticide en particulier est intimement liée aux caractéristiques environnementales et climatiques (eaux, sols, température, humidité relative, insolation, etc.) des milieux qui les hébergent (El-Azzouzi *et al.*, 1999 ; Grant *et al.*, 2003). Dans les cours d'eaux naturelles, la durée de vie d'un insecticide peut être fortement influencée par le pH, la teneur en matière organique dissoute (MOD) et les autres caractéristiques du milieu. En effet, suivant le pH, un insecticide peut se trouver sous formes moléculaire ou ionisée. Ces deux formes peuvent avoir des comportements hydrolytique et photolytique très différents (Dureja et Chattopadhyay, 1995 ; El-Azzouzi *et al.*, 1999 ; Vulliet *et al.*, 2007 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011). Par ailleurs, les molécules insecticides peuvent se fixer par adsorption sur la MOD, les sédiments et l'argile du milieu, ce qui peut les mettre à l'abri des différents processus de dégradation (Katagi, 1991 ; El-Azzouzi *et al.*, 1999).

De nombreuses études ont porté sur la dégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans les différentes matrices environnementales (Yin Tan, 1983 ;

INTRODUCTION GENERALE

Leahey, 1985 ; Tyler *et al.*, 2000 ; Dariet *et al.*, 2004 ; Navarro *et al.*, 2007 ; Kah, 2007). La cinétique de leur dégradation est fonction des caractéristiques du milieu et des facteurs climatiques. Les métabolites formés peuvent se dégrader à leur tour ou réagir entre eux ou avec les autres molécules du milieu pour donner d'autres produits. Toutefois, une potentielle persistance des insecticides pyréthrinoïdes avait déjà été relatée dans des travaux antérieurs (Weston *et al.*, 2004 ; Gan *et al.*, 2005). Les demi-vies mesurées vont de 8 à 17 mois et de 65 à 70 mois respectivement à 20° et 4°C, quand ils sont adsorbés sur les sédiments (Gan *et al.*, 2005). Le pH et la teneur en matières organiques du milieu influencent ici également la persistance. La demi-vie hydrolytique des insecticides pyréthrinoïdes peut atteindre 80 mois dans une eau naturelle riche en matière organique (Adamou *et al.*, 2010 ; 2011). De même, l'absence ou la présence de nutriments dans le milieu, affecte aussi la durée de vie des pyréthrinoïdes (Wang, 1991a ; 1991b). Ainsi, lorsqu'un sol minéralisé est amendé de deltaméthrine (1mg matière active par kg de sol), 52% de la deltaméthrine utilisée est récupérée intacte après une incubation de 8 semaines. Dans la même période, dans un sol riche en matières organiques, jusqu'à 74% de la quantité utilisée a été récupérée (Ortiz *et al.*, 2005 ; Munoz *et al.*, 2009).

Plusieurs travaux ont également porté sur leur dégradation dans l'organisme des mammifères (Tyler *et al.*, 2000 ; Kah, 2007 ; Fortin *et al.*, 2008, 2009). Les pyréthrinoïdes de synthèse sont très lipophiles, donc dotés d'une grande capacité de pénétrer l'organisme (Tyler *et al.*, 2000). Heureusement, ils ne sont que très peu bio-accumulables car ils sont vite métabolisés dans l'organisme pour conduire à des dérivés moins toxiques (Fortin *et al.*, 2009). Les métabolites majeurs issus de leur dégradation sont les acides trans- et cis-dichloro et cis-dibromo vinyl-diméthylcyclopropanoïque, les acides phénoxy- et fluoro-phénoxy- benzoïque et l'acide chrysantémum dicarboxyliques (Fortin *et al.*, 2009). Toutefois, les pyréthrinoïdes et leurs métabolites ne sont pas sans risques pour les personnes exposées et leurs milieux. Ils sont 100 à 1 000 fois plus toxiques que les pesticides organochlorés (Thybaud, 1990). Les pyréthrinoïdes perturbent le bon fonctionnement du canal sodique entraînant ainsi un dérèglement du système nerveux central des êtres exposés (Dariet *et al.*, 2007 ; Saha et Kaviraj, 2008). Par ailleurs, ces substances présentent aussi une

INTRODUCTION GENERALE

certaine biodisponibilité chez les enfants et des risques de troubles de la reproduction (Anadon *et al.*, 1996). Les impacts environnementaux indirects sont effroyables à très faibles doses, ils concernent les insectes non-cibles et les animaux en aval de la chaîne alimentaire (Dariat *et al.*, 2007 ; Weling, 2006).

Dans la nature, les insecticides pyréthrinoïdes s'adsorbent solidement aux éléments du sol (argiles, matières organiques et sédiments). Ils sont par la suite entraînés par ruissellement et/ou par infiltration des eaux de pluie et/ou d'irrigation dans les cours d'eau (Weston *et al.*, 2004 ; Gan *et al.*, 2005). Ainsi, l'utilisation massive des pyréthrinoïdes dans la lutte contre le paludisme contribuera sans nul doute dans les années à venir à une contamination importante des eaux de surface, destinées à la consommation. La rémanence potentielle de ces molécules dans certaines eaux (Weston *et al.*, 2004 ; Gan *et al.*, 2005 ; Adamou *et al.* 2010, 2011) et la présence de leurs produits dérivés dans le milieu font que le traitement naturel des eaux par la bioremédiation, l'hydrolyse et la photo-transformation des polluants ne permettent pas d'éliminer ces contaminants des eaux de consommation.

Pour traiter plus efficacement les eaux polluées, de nombreuses techniques sont employées à travers le monde. Il s'agit principalement de la décontamination par des adsorbants, de la bioremédiation par les plantes, du photo-traitement par la lumière et de la dégradation avancée des polluants par les oxydants forts (Vajpayee *et al.*, 1995 ; Verdin *et al.*, 2004 ; Polubesova *et al.*, 2004 ; Balestoros *et al.*, 2009 ; Oturan *et al.*, 2011). Pour les eaux destinées à la consommation, la technique d'adsorption est la plus appropriée. A cet effet, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le monde (Errais, 2011). Toutefois, cet adsorbant, importé dans la plus part de nos pays, est très onéreux et nécessite une régénération complexe et coûteuse (Errais, 2011). Le charbon actif présente également une performance limitée face aux polluants organiques polaires et leurs métabolites (Kohei, 1966 ; Leclerc, 1990 ; Polubesova *et al.*, 2004). Il serait donc souhaitable de disposer d'un adsorbant naturel localement disponible pour le traitement des eaux naturelles polluées par les insecticides pyréthrinoïdes.

Au Niger, l'adsorbant naturel le plus disponible et le plus accessible à tous est l'argile. Les matériaux argileux sont des aluminosilicates constitués par un empilement de feuillets élémentaires séparés par un espace interfoliaire (Caillère *et al.*, 1982 ;

INTRODUCTION GENERALE

Moore et Reynolds, 1997). La composition et la structure de ces matériaux leur confèrent la capacité d'adsorber les polluants par physi- et chimisorption (Bradley, 1945 ; Mortland, 1970 ; Kowalska *et al.*, 1994 ; Cornejo *et al.*, 2008). Ainsi, les matériaux argileux ont servi pour la décontamination d'eaux polluées par les métaux lourds (Mathes *et al.*, 1999) et les substances organiques toxiques telles que les hydrocarbures et certains pesticides (Richard *et al.*, 1988 ; Keeran *et al.*, 1990).

De nombreux travaux ont concerné l'adsorption des pesticides rémanents organochlorés, organophosphorés et sulphonylurées sur les argiles (Huang et Liao, 1970 ; Eric *et al.*, 2003 ; Cornejo *et al.*, 2008). En revanche, les chercheurs se sont peu intéressés aux pesticides dit non-persistants comme les insecticides pyréthri-noïdes.

Au vu des risques sanitaires et environnementaux potentiels et de la toxicité élevée des insecticides pyréthri-noïdes, le recours massif et exclusif ces dernières années à ces produits interpelle les chercheurs à approfondir la connaissance de leur devenir dans le milieu subsaharien. Cela permettra de prévenir la pollution des matrices environnementales du continent et les risques potentiels à moyen et long terme. En effet, les résultats de simples enquêtes de terrain effectuées en Afrique et de simulation de laboratoire réalisée le plus souvent dans des sols et eaux de pays à climat tempéré ne permettent pas de saisir avec précision le devenir de ces molécules en Afrique. Surtout quand on sait qu'au delà de la différence du climat, que le sol est le résultat d'interactions diverses entre le monde minéral, organique et les êtres vivants (animaux et végétaux) sous l'influence des conditions climatiques. Cela lui confère une importante variabilité, spatiale et temporelle (Hubert, 2008). Par conséquent, les résultats obtenus en matière de lutte contre le paludisme ne doivent pas cacher les risques environnementaux et sanitaires potentiels relatifs à l'utilisation massive, extensive et incontrôlée des insecticides pyréthri-noïdes.

C'est pour répondre en partie à cette préoccupation et dans le souci de décontaminer les eaux de consommation polluées que nous avons entrepris ce travail. Les objectifs assignés à cette étude est : (i) d'évaluer la rémanence des insecticides pyréthri-noïdes dans notre environnement et (ii) de disposer de matériaux locaux disponibles et bon marché capables de servir à la décontamination des eaux naturelles polluées. La démarche scientifique adoptée était de simuler au Laboratoire, dans nos

INTRODUCTION GENERALE

conditions environnementales (sols et eaux naturelles) et climatiques (température et pluviométrie) propres, le devenir des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes les plus utilisés en Afrique Subsaharienne dans la lutte contre le paludisme. Ensuite, quelques matériaux argileux locaux issus de trois régions du Niger (Maradi, Tahoua et Tillabery) ont été caractérisés en vue de leur utilisation dans la décontamination des eaux polluées par les insecticides pyréthrinoïdes. Ainsi, ce travail a principalement porté sur : (i) le suivi de la dégradation chimique et photochimique et de la biodégradation des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes respectivement dans les eaux naturelles du fleuve Niger et d'une de ses mares avoisinantes (la mare « Bangabana ») et dans deux types de sols de l'ouest du Niger (sablonneux et argileux) ; (ii) la caractérisation physico-chimique des matériaux argileux locaux et (iii) la simulation de la décontamination des eaux naturelles du fleuve Niger et de la mare « Bangabana » fortifiées de pyréthrinoïdes.

Ce mémoire est structuré principalement en trois grandes parties.

a) La première partie est consacrée à l'étude de la rémanence des insecticides pyréthrinoïdes dans notre milieu. Ainsi, après un rappel de l'histoire et de la classification des pesticides, le transfert des pesticides dans les différentes matrices environnementales et leur impact sur les écosystèmes terrestres et aquatiques ont été abordés. Après cette étude bibliographique, nous avons présenté dans la section 2, les techniques d'analyse et les modes opératoires utilisés pour la simulation du devenir des insecticides pyréthrinoïdes. Enfin, la troisième section, contient une discussion des résultats expérimentaux relatifs à la dégradation abiotique et à la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes respectivement dans des eaux naturelles et des sols du Niger. L'étude de la biodégradation a été effectuée dans les conditions des zones climatiques propres au Sahel (désertique, sahélo-soudanienne et soudanienne).

b) La deuxième partie de ce travail est relative à la caractérisation physico-chimique de quelques matériaux argileux du Niger. Dans le volet bibliographique, nous avons traité des phyllosilicates en général et des matériaux argileux en particulier avant de donner un aperçu des différentes techniques d'analyse physico-chimique pour la caractérisation des matériaux argileux. Dans le deuxième volet de cette partie, nous avons présenté les modes opératoires pour les analyses physico-chimiques

INTRODUCTION GENERALE

préliminaires (pH, CEC, détermination des bases échangeables et granulométrie) et minéralogiques (DRX, ATG/ATD, MEB/EDAX et IR) pour la caractérisation des argiles étudiées. La section résultats et discussion de cette partie a porté sur l'identification des différentes phases cristallines présentes dans les échantillons analysés, leur degré de pureté et leur composition chimique.

c) Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons évalué la capacité de décontamination des eaux du fleuve Niger et d'une de ses mares avoisinantes par des matériaux argileux locaux. Nous avons tout d'abord effectué l'état de la littérature sur la pollution des eaux naturelles; les différentes techniques utilisées pour la décontamination des eaux polluées ; les interactions argile-polluants à l'origine des propriétés adsorbantes des matériaux argileux et les facteurs capables d'influencer la capacité d'élimination des polluants par les matériaux argileux. Ensuite, nous avons décrit les modes opératoires choisis pour l'optimisation de l'élimination des insecticides pyréthrinoïdes des eaux naturelles, par un échantillon témoin. Enfin, furent présentés, les résultats d'optimisation des paramètres analytiques de l'adsorption des polluants et l'application de la méthode de décontamination obtenue sur des échantillons d'eaux naturelles brutes et/ou fortifiées d'insecticides.

Références bibliographiques

Adamou R., Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Coly A., Tine A., Ikhiri K., (2010) Dégradation abiotique de la Deltaméthrine et de l'Etofenprox dans les eaux naturelles du Niger. J. Soc. Ouest-Afr. Chim., 029, 45-54.

Adamou R., Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Coly A., Tine A., Ikhiri K., (2011) Dégradation chimique et photochimique de la cyfluthrine dans des eaux naturelles du Niger. J. Soc. Chim. Tunisie, 13, 75-83.

Anadon A., Martinez-Larranaga M.R., Fernandez-Cruz M.L., Diaz M.J., Fernandez M.C., Martinez M.A., (1996) Toxicokinetics of Deltamethrin and Its 4'-HO-Metabolite in the Rat. J. Toxicol Appl Pharmacol., 141, 8-16.

Bradley W.F., (1945) Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. J. Amer. Chem. Soc., 67, 975-981.

Caillière S., Hénin S., Rautureau M., (1982) Minéralogie des argiles. Classification et nomenclature. Edition Masson.

INTRODUCTION GENERALE

Carnevale P., Robert V., Boudin C., Halna J.M., Pazart L., Gazin P., Richard A., Mouchet J., (1988) La lutte contre le paludisme par des moustiquaires imprégnées de pyrèthrinoides au Burkina Faso. *Bull. Soc. Pathol. Exot.*, 81, 832-846.

Cornejo J., Celis R., Pavlovic I., Ulibarri M.A., (2008) Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Miner.*, 43, 155-175.

Darriet F., Marcombe S., Corbel V. Saisine n° 2006/007 (2007); Avis Afsset P 16-61. <http://www.afsset.fr>

Dureja P., Chattopadhyay S., (1995) Photodegradation of pyrethroid insecticide flucythrinate in water and on soil surface. *J. Environ. Toxicol. Chem.*, 52(1), 97-102.

El Azzouzi M., mountacer H., Mansour M., (1999) Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution. *Fresen. Environ. Bull.*, 8(11-12), 709-717.

Eric J., Davies D., (2003) The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. Part 2. Atrazine. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 46(1-2), 57-64.

Errais E., (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etudes de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat de l'université de Strasbourg, France.

Fortin M.C., Bouchard M., Carrier G., Dumas P., (2008) Biological monitoring of exposure to pyrethrins and pyrethroids in a metropolitan population of the Province of Quebec. Canada. *Environ. Res.*, 107, 343-350.

Fortin M.C., Bouchard M., Carrier G., (2009) Comparaison de l'excrétion urinaire de biomarqueurs d'exposition aux pyrèthrinoides et aux pyrèthrines chez les résidents de régions urbaine et rurale de la Province de Québec, Canada. *Rev. Epidém. santé Publique*, 57(6), 395-401.

Gan J., Leea S.J., Liub W.P., Haverc D.L., Kabashimac J.N., (2005) Organic Compounds in the Environment. Distribution and Persistence of Pyrethroids in Runoff Sediments. *J. Environ. Qual.*, 34, 836-841.

Grant R.J., Betts W.B., (2003) Biodegradation of the synthetic pyrethroid cypermethrin in used sheep dip. *Lett. Appl. Microbiol.*, 36(3), 173-176.

Huang J.C., Liao C.S., (1970) Adsorption of pesticides by clay minerals. *J. Saint. Eng. Div. ASCE*, 96(5), 1057-1078.

Hubert F., (2008) Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implication minéralogique et pédologique. Thèse de l'Université de Poitiers, France.

Kah M., (2007) Behavior of ionisable pesticides in soils. PhD thesis, Environment Department, University of York, UK.

INTRODUCTION GENERALE

Katagi T.J., (1991) Photodegradation of the pyrethroid insecticide esfenvalerate on soil, clay minerals, and humic acid surfaces. *J. Agric. Food Chem.*, 39(7), 1351-1356.

Keeran R. S., Fogler S., (1990) Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters; adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clay. Clay Miner.*, 38: 287-293.

Kohei U., (1966) Water reuse with granular activated carbon. *Desalination* 23 (1-3), 533-540.

Kowalska M., Güller H., Cocke D.L., (1994) Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Sci. Total Environ.*, 141, 223-240.

Leahet JP., (1985) Metabolism and environmental degradation. In Leahy JP, Ed, *The pyrethroid insecticides*. Taylor & Francis, London, UK, pp 236-342.

Leclerc O., (1990) Les techniques électrolytiques de dépollution des effluents industriels. *Revue l'eau, l'industrie, les nuisances*, 136, 33-36.

Lengeler C., (2004) Insecticide-treated bed nets and curtains for preventing malaria, *Cochrane Database of Systematic Reviews*. Issue 2, Art. No.: CD000363.

Matthes W., Madsen F.T., Kahr G. (1999) Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clay. Clay Miner.*, 47, 617-629.

Moore D. M., Reynolds jr R. C., (1997) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd ed. Oxford University Press, Inc. 198 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Mortland M. M., (1970) Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.*, 22, 75-117.

Munoz L. B., Garbisu C., Antiguada I., Alonso M., Alonso R.M., Ruiz-Romera E., (2009) Deltamethrin Degradation and Soil Microbial Activity in a Riparian Wetland Soil. *Soil Sci.*, 174 (4), 220-228.

Navarro S., Vela N., Navarro G., (2007) Review. An overview on the environmental behavior of pesticide residues in soils. *Spanish J. Agric. Res.*, 5(3), 357-375.

Ortiz-Pérez M.D., Torres-Dosal A., Batres L.E., López-Guzmán O.L., Grimaldo M., Carranza C., Pérez-Maldonado I.N., Martínez F., Pérez-Urizar J., Díaz-Barriga F., (2005) Environmental Health Assessment of Deltamethrin in a Malarious Area of Mexico: Environmental Persistence, Toxicokinetics, and Genotoxicity in Exposed Children. *J. Environ. Health Perspect.*, 113(6), 782-786.

Oturan M.A., Oturan N., Edalahi M.C., Podvorica F.I., El Kacemi K., (2011) Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced

INTRODUCTION GENERALE

oxidation processes. *J. Chem. Eng.*, 171(1): 127-135.

Polubesova T., Nir S., Zadaka D., Rabinovitz O., Serban C., Groisman L., Rubin B., (2005) Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems. *Environ. Sci. Technol.*, 39(7): 2343-2348.

RBM, (2001) 2001 – 2010 décennies des Nations Unies pour faire reculer le paludisme. Le paludisme en Afrique. Accessible à :
http://www.rbm.who.int/cmc_upload/0/000/015/370/RBMInfosheet_3fr.htm

Richard C., Zielke R.C., Pinnavaia T.J., (1988) Modified clays for the adsorption of environmental toxicants; binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. *Clay. Clay Miner.*, 36: 403-408.

Saha S., Kaviraj A., (2008) Acute toxicity of synthetic pyrethroid cypermethrin to some freshwater organisms. *Bull. environ. Contam. toxicol.*, 80(1), 49-52.

Tajeddine L., (2010) La photodégradation des pesticides irradiés sur les argiles. Etude de la phototransformation de l'orthophénylphénol et du monuron adsorbés sur des argiles extraites des sols Marocaine. Editions Universitaires Européennes, Allemagne.

Thybaud E., (1990) Ecotoxicologie du lindane et de la deltaméthrine en milieu aquatique. *J. Water Sci.*, 3(2), 195-209.

Tyler C.R., Beresford N., Van Der Woning M., Sumpter J.P., Thorpe K., (2000) Metabolism and environmental degradation of pyrethroid insecticides produce compounds with endocrine activities. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19(4), 801-809.

Vajpayee P., Rai U. N., Sinha S., Tripathi R.D., Chandra P., (1995) Bioremediation of tannery effluent by aquatic macrophytes. *Bull. Environ. Contam. toxicol.*, 55(4), 546-553.

Verdin A., Lounes-Hadj Sahraoui A., Durand R., (2004) Les agents de la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures polycycliques aromatiques. *Déchets sciences & techniques*, 36, 30-37.

Vulliet E., Chaabane H., Joux F., Couper J-F., Coste C-M., (2007) Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, ISBN 978-2-85978-431-7 ; pesticides impacts environnementaux, gestion et traitements P 167-176.

Wang W.W., (1991a) Aerobic soil metabolism of ¹⁴Cdeltamethrin, Xenobiotics Laboratories Inc. DT EC EPSM 91 XENO A1 US89097, A47917, 1991a.

Wang W.W., (1991b) Anaerobic soil metabolism of ¹⁴Cdeltamethrin, Xenobiotics Laboratories Inc. DT EC EPSM 91 XENO A1 US8909B, A47918, 1991b.

Weinling D., (2006) Les précautions environnementales prises dans le cadre de la lutte antivectorielle contre le chikungunya. Disponible à :
www.reunion.ecologie.gouv.fr/FCKeditorFiles/File/Actualites/CHIK/Precautions_environnementales_CHIK.pdf

INTRODUCTION GENERALE

Weston D.P., You J., Lydy M., (2004) Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in agriculture-dominated water bodies in California's Central Valley. J. Environ. Sci. Technol., 38, 2752-2759.

WHO, (2011) World Malaria 2011 day. <http://www.euro.who.int/fr/what-we-do/health-topics/communicable-diseases/malaria/news2/news/2011/8/world-malaria-day-2011-success-and-challenges-in-the-fighting-against-malaria-disease-in-tajikistan>

WHO, (2001) Recommended Insecticides for Indoor Residual Spraying against Malaria Vectors. Geneva: World Health Organization (WHO).

WHO, (2002) Report of the Sixth WHOPES Working Group Meeting. Geneva:World Health Organization (WHO).

WHO, (2003) Insecticide-Treated Mosquito Net Intervention. A Manual for National Central Programme Managers. Geneva:World Health Organization (WHO).

Yin Tan C.S, (1983) Analysis, persistence and degradation of the synthetic pyrethroid insecticides permethrin and fenvalerate. Master of Science Thesis, Brock University, St. Catharines, Ontario Canada.

Première Partie

**ETUDE DE LA REMANENCE DES INSECTICIDES
PYRETHRINOÏDES UTILISES DANS LA LUTTE CONTRE LE
PALUDISME EN AFRIQUE SUBSAHARIENNE**

1.1. GENERALITES SUR LES PESTICIDES

1.1.1. Historique des pesticides

Les pesticides sont des substances chimiques largement utilisées en agriculture, dans l'élevage et en santé communautaire (Yin Tan, 1983; Aubertot *et al.*, 2005). Cela a permis d'une part d'augmenter la productivité et d'autre part de combattre plus efficacement les maladies d'origine vectorielle contribuant ainsi à une amélioration de la qualité et de l'espérance de vie des populations (Aubertot *et al.*, 2005).

L'utilisation des substances chimiques comme produit pesticide datait de la Grèce Antique où le soufre et le chlorure de sodium servaient déjà à lutter contre les insectes et les plantes nuisibles (Wade, 1976 ; Yin Tan, 1983). Par la suite, les insecticides naturels, extraits de plantes fut découverts. Les substances actives naturelles les plus efficaces contre les insectes étaient les pyréthrines issus des fleurs du *Chrysanthemum cinerarioefolium* (Yin Tan, 1983). Malheureusement, leur efficacité dans le temps est limitée car ils sont dotés d'une courte durée de vie dans l'environnement à cause de leur photo-instabilité élevée. Dans les années 1800, suivront l'utilisation d'autres substances naturelles comme la nicotine. La fin du 19^{ème} siècle et le début du 20^{ème} siècle ont vu naître les pesticides poisons comme les dérivés cyanurés, les arséniate de cuivre et de fer et les nombreux dérivés du mercure (Yin Tan, 1983). Ces substances peu efficaces se sont même révélées nocives à l'écosystème à cause de leur rémanence importante. La deuxième moitié du 20^{ème} siècle a vu l'explosion de la chimie de synthèse et avec elle les pesticides de synthèse notamment les insecticides organochlorés, organophosphorés, carbamates et pyréthrinoïdes. Le premier composé organique pesticide de synthèse est le potassium dinitro-ortho-cresylate, longuement utilisé comme insecticide et herbicide (Wade, 1976).

Pour ce qui concerne les pyréthrinoïdes de synthèse, ce sont des composés semi-synthétiques issus de la dérivation des acides chrysantémum (Metcalf, 1971; Tyler *et al.*, 2000 ; Kah, 2007). Ils agissent comme les pyréthrines mais ils sont relativement plus stables dans l'environnement, d'où leur grand intérêt en agriculture et en lutte antivectorielle.

1.1.2. Classification des pesticides

Les pesticides ou produits phytosanitaires sont le plus souvent classés selon leurs impacts ou selon leur groupe chimique. Dans le premier cas, la classification est simple. On a principalement les familles insecticides, fongicides, herbicides, nématocides et acaricides qui sont des substances ayant des effets spécifiques respectivement sur les insectes, champignons, herbes, nématodes et mites. Dans la seconde classification, pour les molécules dotées d'un seul groupement chimique, le nom du pesticide dérive du nom de ce groupe chimique. Par contre lorsqu'il y a plusieurs groupements chimiques, l'ordre de priorité est décrit dans le **Tableau 1.1**.

Tab. 1.1 : Description des groupes chimiques des pesticides classés par priorité

(Source : <http://www.mddep.gouv.qc.ca/pesticides/guide/index.htm>)

| | |
|---|-----------------------------------|
| 1- Acide benzoïque et dérivés (BZQ) | 24- Hydrocarbures (HYD) |
| 2- Acide phtalique et dérivés (PHA) | 25- Hydrocarbures halogénés (HYH) |
| 3- Acides gras et surfactants (GRA) | 26- Indanedione (IND) |
| 4- Acides organiques halogénés et dérivés (ACT) | 27- Inorganiques (INO) |
| 5- Alcools (ALC) | 28- Nitrobenzènes (NBZ) |
| 6- Amides (AMI) | 29- Organochlorés (ORC) |
| 7- Ammoniums quaternaires (AMM) | 30- Organométalliques (ORM) |
| 8- Anilines (ANI) | 31- Organophosphorés (ORP) |
| 9- Aryloxyacides et dérivés (ANI) | 32- Oxathiines (OXA) |
| 10- Autres (XXX) | 33- Oximes-carbamates (OXC) |
| 11- Autres acides organiques (AAO) | 34- Phénols (PHE) |
| 12- Azoles, oxazoles et thiazoles (AZO) | 35- Phosphates (PHO) |
| 13- <i>Bacillus thuringiensis</i> (BTV) | 36- Phosphoramidothioates (PAT) |
| 14- Benzonitriles (BNZ) | 37- Pyréthrinoïdes (PYT) |
| 15- Biscarbamates (BCA) | 38- Pyridines (PYR) |
| 16- Carbamates (CAR) | 39- Quinoxalines (QUI) |
| 17- Chlorophenols (CPH) | 40- Sulphonylurées (SUR) |
| 18- Chroménones (CHR) | 41- Thiocarbamates (TCA) |
| 19- Cyclohexanedione-oximes (CYO) | 42- Thiophosphates (TPH) |
| 20- Diazines (DIA) | 43- Triazines et tétrazines (TRI) |
| 21- Dithiocarbamates (DTC) | 44- Triazoles (TRO) |
| 22- Guanidines (GUA) | 45- Urées (URE) |
| 23- Huiles minérales et végétales (HUI) | |

1.1.3. Transfert des pesticides dans l'environnement

L'utilisation massive des pesticides dans l'agriculture et en santé communautaire (lutte antivectorielle) a fait que ces produits se sont de plus en plus retrouvés dans l'environnement (Aubertot *et al.*, 2005). Sur le continent européen, l'application de la directive CEE 80-778 relative à l'eau potable avait permis d'entreprendre de nombreux travaux scientifiques afin de mieux comprendre le mécanisme de contamination des matrices environnementales et le devenir des polluants qui s'y trouvent. Les résultats de ces travaux ont permis d'alerter les opinions nationales et internationales par rapport aux dangers environnementaux et sanitaires de ces substances. Cela a rendu possible une mobilisation des associations et organisations non gouvernementales (ONGs) du secteur et la prise de conscience générale des décideurs politiques du monde dans les années 90. Des mesures importantes de préservation de l'environnement furent ainsi prises (Stockholm, 2001 ; PNUE, 2002). Il s'agit entre autres de la réduction et/ou de l'élimination des polluants organiques persistants dont notamment quelques pesticides organochlorés et de la surveillance de la qualité des matrices environnementales (air, eau et sol). Toutefois, si les mesures de surveillance sont appliquées dans les pays développés, d'énormes efforts restent encore à fournir en Afrique subsaharienne.

1.1.3.1. Contamination des matrices environnementales

Un rapport d'expertise scientifique réalisé en 2005 par une trentaine de chercheurs à la demande des ministères français en charge de l'agriculture et de l'environnement sur la question « *Pesticides, agriculture et environnement : comment réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux* » définissait la « *contamination* » comme la présence anormale de substances, micro-organismes... dans un compartiment de l'environnement (Aubertot *et al.*, 2005). A la lumière de cette définition et des résultats de la surveillance des matrices environnementales, on peut donc parler d'une contamination généralisée par les pesticides de l'air, des eaux et des sols dans le monde (PNUE, 2002 ; Aubertot *et al.*, 2005). Pour le cas particulier des sols, le fait que la présence des pesticides y est attendue et volontaire n'empêche pas de traiter de la question car l'objectif recherché est d'évaluer le niveau de la contamination (pollution), c'est-à-dire la présence de

substances pesticides au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire.

L'écrasante majorité des travaux de suivi de la contamination et de la pollution des matrices environnementales a porté sur les pays développés. Ainsi, les résultats disponibles sont le plus souvent relatifs à des régions comme l'Europe, l'Amérique du nord et une partie de l'Asie (Kah, 2007 ; Aubertot *et al.*, 2005 ; Yahyaoui, 2009). Sur le continent africain, on note un manque criard de données (PNUE, 2002). L'absence d'une masse critique de chercheurs sur la question, le manque de moyen financier et de logistique et les difficultés méthodologiques nombreuses (difficultés d'analyses, normes de prélèvement, interprétations des résultats, etc.) plombent encore le développement de la recherche dans ce secteur. Les rares travaux portent généralement sur les polluants organiques persistants (POPs) (PNUE, 2002). Là aussi, le rapport régional élaboré dernièrement sur la contamination du continent par les POPs pêche par l'absence de données tant qualitatives que quantitatives de terrain. En effet, les rares analyses circonstanciées, réalisées dans le cadre du projet sont incomplètes et très insuffisantes pour décrire le degré de pollution du continent africain. A notre connaissance en dehors de ce dernier projet, il n'existe aucun programme de surveillance de la qualité des matrices environnementales à l'échelle du continent.

1.1.3.1.1. Etat de la contamination de l'air

Lors des traitements des champs par les pesticides, une partie est directement entraînée dans l'air pendant l'application, une autre fraction regagnera l'air par évaporation au fil du temps (Aubertot *et al.*, 2005 ; PNUE, 2002). Les résultats des travaux scientifiques réalisés sur la question ont confirmé la présence de molécules pesticides dans les différentes couches de l'atmosphère (Yahyaoui, 2009).

En Europe, notamment en France, les teneurs de pesticides dans l'air sont mesurés par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Malheureusement, les campagnes de suivi sont ponctuelles dans le temps et dans l'espace et les molécules concernées sont limitées. Il n'existe pas non plus de normes réglementaires pour les pesticides de l'air (Aubertot *et al.*, 2005). Toutefois, des études de longue durée ont indiqué la présence de traces de pesticides dans l'air toute l'année (Yahyaoui, 2009). La concentration des contaminants est fonction des saisons

et des zones. A la contamination chronique de l'atmosphère s'ajoute une contamination épisodique plus importante pendant les périodes d'épandage.

Sur le continent Africain, il y a d'énormes lacunes sur les données relatives à la contamination de l'air (PNUE, 2002). Pour palier en partie à cette insuffisance, un projet de mesure des polluants organiques persistants en Afrique de l'ouest a été mis en place en 2008 avec le soutien du Programme des Nations Unies pour l'Environnement. Ce projet qui rentre dans le cadre de la convention de Stockholm a pour but de déterminer les teneurs des principaux POPs dans l'air, le sang et le lait maternel. Les résultats obtenus indiquent une contamination généralisée de l'air des quatre pays investigués (Ghana, Mali, République Démocratique du Congo et Nigéria) et des liquides physiologiques des populations (Heidelore, 2008). Cette étude qui est très limitée dans l'espace et dans le temps, n'a concerné malheureusement que quelques pesticides organochlorés (aldrin, chordane, DDT, dieldrine, endrin, hexachlorobenzene, heptachlore et mirex). L'absence de données bibliographiques propres au continent a beaucoup handicapé ce projet (Traoré, 2009).

1.1.3.1.2. Etat de la contamination des eaux naturelles

La contamination des eaux superficielles et souterraines se fait principalement par ruissellement et/ou par infiltration. En effet, les molécules de pesticides qui sont fixées sur le sol et/ou sur les sédiments sont entraînées vers les cours d'eau par le ruissèlement des eaux de pluie et/ou d'irrigation (Leahet, 1985 ; Aubertot *et al.*, 2005). Ces molécules peuvent aussi être entraînées dans le sol par l'infiltration des mêmes eaux pour regagner la nappe souterraine. L'effort d'analyse des pesticides dans les eaux de surface et du sous-sol est très inégal dans les différentes régions du globe. En effet, les travaux de recherche sont beaucoup plus concentrés au Nord.

En Europe, l'application de la directive CEE 80-778 relative à la potabilité de l'eau a fait en sorte que les chercheurs européens se sont beaucoup intéressés à l'analyse des pesticides dans le milieu aquatique (Aubertot *et al.*, 2005). En France, les données trouvées montrent une contamination quasi-généralisée des eaux douces (surface et souterraines) (IFEN, 2003 ; IFEN, 2004). Pour prendre en charge cette nouvelle donne, la directive CEE 80-778 qui datait de 1980 a été revue en 1998. Une nouvelle directive 98/83/EC sur la qualité de l'eau requise pour la consommation humaine fut mise en application le 3 novembre 1998. Elle fut élaborée en se basant sur

l'ancienne directive et en prenant en compte là où il était nécessaire les résultats relatifs aux dernières avancées scientifiques sur les effets des différentes substances sur l'homme. Ainsi, pour les pesticides, les valeurs des substances individuelles ainsi que celles des pesticides totaux ont été maintenues respectivement à 0,1 µg/L et 0,5 µg/L. Toutefois pour certains pesticides spécifiques (toxiques et rémanents), des valeurs plus strictes ont été instaurées (0,03 µg/L) (Normes, OMS 1993 et UE 1998). Il est à noter qu'au sein même de l'Europe, l'effort d'analyse des eaux est inégalement reparti entre les différents pays (IFEN, 2004 ; Aubertot *et al.*, 2005).

En Afrique, aux voies traditionnelles de contamination des cours d'eau (ruissellement et infiltration) s'ajoute l'introduction directe des pesticides dans le milieu aquatique pour lutter contre les grandes endémies telles que le paludisme, l'onchocercose et la trypanosomiase (Dejoux, 1985). L'infiltration et le ruissèlement drainent aussi vers les eaux de surface et/ou souterraines, les pesticides issus de l'agriculture. Ici, l'arsenal des produits est très vaste et les quantités utilisées sont très élevées. En effet, d'importantes quantités de pesticides sont utilisées sur le continent pour protéger les cultures de rentes, les céréales et le bois (Dejoux, 1985 ; PNUE, 2002). A titre d'exemple, les estimations des importations annuelles en pesticides POPs dans simplement 3 pays de l'Afrique Subsaharienne (Afrique du Sud, Zimbabwe et Ethiopie) s'élèvent à plus de 2 300 tonnes (PNUE, 2002). Toutefois, le manque de données de simulation sur le devenir de ces produits dans l'environnement subsaharien ne permet pas d'estimer les quantités qui atteignent réellement les milieux aquatiques. Pour ce qui concerne, l'utilisation des pesticides en santé communautaire on note principalement deux grandes phases de leur introduction sur le continent (Dejoux, 1985 ; Adamou *et al.*, 2010).

1.1.3.1.2.1. La première phase de la contamination

Elle va du début des années 70 à l'an 2000 et est relative aux traitements des cours d'eau stagnantes par des substances insecticides, larvicides et molluscicides (DDT, Téméphos, Chlophoxim, Malathion, Dieldrin, Endosulfan, Niclosamide, N. tritylmorpholine, etc.) (Dejoux, 1985). Parmi ces pesticides couramment utilisés, le DDT et le Dieldrin sont deux molécules rémanentes capables de rester intactes dans l'eau pendant plus de cents ans (PNUE, 2002). Les quantités de pesticides utilisés dans les cours d'eau de l'Afrique Subsaharienne dans cette phase sont astronomiques. A titre

d'exemple, les matières actives insecticides utilisées dans 29 pays africains sont de 317 tonnes en 1978. En 1982, ce chiffre atteignait 2 600 tonnes et plus de 3 000 tonnes pour 1984 dont les 2 200 tonnes sont constituées exclusivement de DDT (Dejoux, 1985). En plus, cette substance fut longtemps utilisée sur le continent pour le contrôle des chironomides sur le Nil. Le DDT a ainsi été employé jusqu'aux années 90 dans les eaux stagnantes d'Afrique de l'Ouest, du centre (Kenya) et en Afrique du Sud contre les larves de *Simulium damnosum* s.l, vecteur de l'onchocercose. Dans le cadre du contrôle de cette maladie, le téméphos fut également utilisé de 1974 à 1994 en très grande quantité en Afrique de l'Ouest. Ainsi, 300 000 litres de concentré émulsionnable à 20% de matière active sont hebdomadairement épandus comme larvicides sur des milliers de kilomètres à une concentration de 0,05 mg.L⁻¹ en saison des pluies et 0,1 mg.L⁻¹ en saison sèche (Dejoux, 1985). Compte tenu des résultats bénéfiques enregistrés dans la lutte contre l'onchocercose, le traitement pesticide est allé au-delà des 20 ans prévus pour le projet. L'utilisation prolongée du téméphos a entraînée la naissance d'une résistance au niveau des larves. Pour juguler cette difficulté, le chlorphoxim, nettement plus toxique est épandu par voie aérienne dans les eaux à raison d'une concentration de 0,025 mg.L⁻¹. Par ailleurs, d'autres molécules ont été aussi utilisées sur le continent africain (PNUE, 2002). Il s'agit essentiellement du malathion à 400 g/ha, de la dieldrin à 900 g/ha et de l'endosulfan à 100 g/ha. A plus petite échelle, le fenitrothion, le fenthion, le chorpyriphos ethyl et la deltaméthrine étaient aussi concernés. Ainsi, la deltaméthrine fut utilisée à une concentration de 12,5 g/ha dans les mêmes eaux (Dejoux, 1985).

1.1.3.1.2.2. La seconde phase de la contamination

Elle va de 2000 à aujourd'hui (WHO, 2001 ; 2002, 2003 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011a). En effet, pour faire reculer le paludisme sur le continent, les chefs d'État et de gouvernement des pays africains se sont engagés en avril 2000 à Abuja (Nigéria) à mettre en œuvre dans leurs pays respectifs, des mesures appropriées de lutte afin de réduire de moitié la mortalité due au paludisme avant 2010. Avec le soutien des partenaires au développement, d'importantes mesures de prévention et de prise en charge des malades étaient adoptées dans de nombreux pays. Sur le plan de la prévention, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé cette fois-ci, l'utilisation des insecticides pyréthrinoïdes (Langler, 2004 ; Dariet, 2007 ; WHO, 2001,

2002 ; WHO, 2003 ; Adamou *et al.*, 2010). Les objectifs fixés pour 2010 n'ayant pas été pleinement atteints, l'engagement des Chefs d'Etat et de Gouvernement du continent fut prorogé. La nouvelle mesure phare de lutte préventive contre le paludisme est de couvrir au moins 80% de la population de l'Afrique subsaharienne en moustiquaires imprégnées d'insecticides afin de rompre le cycle de transmission de la maladie.

1.1.3.1.3. Etat de la contamination et pollution des sols

La contamination des sols se fait directement par le traitement des champs par les pesticides et/ou indirectement par la voie aérienne (vent et pluie), le ruissellement des eaux de pluies et d'irrigation ou lors des crues des cours d'eau (Galiulin *et al.*, 2002 ; Mast *et al.*, 2003). Les pesticides les plus rencontrés dans le sol sont les organochlorés, les organophosphorés et surtout les substances à base de cuivre (Aubertot *et al.*, 2005 ; Savadogo *et al.*, 2008, 2009). En Europe, dans les régions viticoles, les concentrations en cuivre des sols varient de 100 à 1 500 g/kg (Brun *et al.*, 2001 ; Chaignon *et al.*, 2003).

Malgré les apports importants en pesticides sur le continent africain, il n'existe pratiquement pas de programme d'évaluation de la qualité des sols. Les rares études effectuées sont limitées dans le temps et dans l'espace. Elles ont été initiées par la FAO dans les années 1990 (Osibanjo *et al.*, 1994) et le Programme des Nations Unies pour l'environnement autour des années 1980, 1990 et 2002 (PNUE, 2002). Les résultats obtenus portent le plus souvent sur les pesticides organochlorés persistants. Ces résultats indiquent la présence de ces produits dans les sols, eaux mais aussi dans les végétaux et animaux (PNUE, 2002). A titre illustratif, les données relatives au DDT en Afrique du sud sont représentées dans le **Tableau 1.2**.

Tab. 1.2: Teneurs en DDT dans les plantes et animaux de l'Afrique du Sud

(Source : PNUE/GEF, 2002)

| Périodes | Plantes (ng/g) | Animaux* (ng/g) |
|-------------|----------------|-----------------|
| 1970 à 1979 | 97 - 540 | 1 - 25900 |
| 1980 à 1989 | **ND - 233 | 0,5 - 221797 |
| 1990 à 2002 | 3,2 – 88.2 | 19 - 11065 |

* animaux terrestres et aquatiques ; ** non-déterminée

Au vu de la toxicité importante du DDT et de sa capacité de bioaccumulation, ces résultats sont très inquiétants. La contamination induite pour les eaux de surface en

Afrique du Sud varie respectivement pour les trois périodes de 200 à 300 ng/L, ND à 400 ng/L et ND à 1266 ng/L de DDT. La norme OMS pour les substances individuelles des eaux naturelles (100 ng/L) est largement dépassée pour ce pesticide. En plus du DDT, d'autres pesticides (dieldrin, endosulfan, lindane, aldrine, etc.) sont aussi présents à des concentrations similaires (PNUE, 2002). Pour ce qui concerne, les pesticides de nouvelles générations (pyréthrinoïdes) qui sont largement utilisés à partir des années 2000 dans le cadre de la lutte contre le paludisme, il n'existe aucune information permettant de servir de ligne de base pour le suivi de l'évolution de la concentration de ces polluants dans l'environnement subsaharien. Des analyses sur des eaux naturelles et des sols des rives du fleuve Niger montrent que les teneurs en résidus pyréthrinoïdes seraient inférieures au ppm (Adamou *et al.*, 2011a).

1.1.3.2. Devenir des pesticides dans l'environnement

Dans les différentes matrices environnementales, les pesticides peuvent :

- rester liés aux sédiments (rétention),
- se dissoudre dans l'eau,
- passer dans la chaîne alimentaire,
- regagner l'atmosphère,
- se dégrader au fil du temps.

La rétention et la dégradation des molécules pesticides dans les différentes matrices environnementales sont les deux phénomènes qui gouvernent leur caractère polluant (Barriuso *et al.*, 2005 ; Savadogo *et al.*, 2008, 2009).

1.1.3.2.1. Rétention des pesticides sur les sols et les sédiments

La rétention des pesticides aux sols et/ou aux sédiments est le résultat global d'un ensemble de processus élémentaires liés aux interactions polluant-molécules organiques et/ou minérales du milieu (Aubertot *et al.*, 2005). Le pH et les constituants du milieu peuvent influencer sensiblement ces processus élémentaires (Kah, 2007; Adamou *et al.*, 2010 ; 2011a).

1.1.3.2.1.1. Influence du pH du milieu sur la rétention

L'impact du pH du milieu sur l'adsorption des pesticides a été reporté dans plusieurs études (Barriuso et Calvet, 1992 ; Kah, 2007 ; Adamou *et al.*, 2010 ; 2011b).

Pour ce qui concerne les sols, il avait été constaté que la rétention des pesticides est fonction de la composition du sol et des propriétés intrinsèques des molécules pesticides. Ainsi, l'impact du pH est intimement lié aux formes, ionique et/ou neutre du pesticide, qui sont présentes aux différents pH (Kah, 2007 ; Adamou *et al.*, 2010). Dans les **Tableau 1.3a** et **Tableau 1.3b** sont représentées les différentes formes des pesticides acides et basiques, leur comportement et leur mécanisme d'adsorption (rétention) en fonction du pH du milieu (Wauchope *et al.*, 2002).

Tab. 1.3a: Rétention des pesticides acides en fonction du pH.

(adapté de Wauchope *et al.*, 2002 et Kah, 2007)

| | | | |
|------------------------|---|--|--|
| pH | Acidité croissante | | |
| Composés acides | | | |
| pKa | pKa >10 | 3 < pKa < 10 | pKa < 3 |
| Formes majoritaires | AH | Ratio A ⁻ /AH | A ⁻ |
| Comportement | Comme un composé neutre sauf en milieu très alcalin | Mobilité, solubilité et volatilité, sensible au pH | Grande mobilité dans le sol jusqu'à complexation |
| | | Sols tampons | |
| Mécanisme d'adsorption | Avec la MO et l'argile du sol : -interactions hydrophobes ; -interactions de Van Der Waals ; -liaison hydrogène. | | -Répulsion anionique avec les charges négatives de l'adsorbant ou des molécules d'eau ; -liaison hydrogène ; -transfert de charge avec la MO ; -interactions de Van Der Waals avec la MO. |

AH et A⁻ sont l'acide faible et sa base conjuguée

Tab. 1.3b: Rétention des pesticides basiques en fonction du pH.

(adapté de Wauchope *et al.*, 2002 et Kah, 2007)

| | | | |
|--------------------------|--|---|---|
| pH | Basicité décroissante | | |
| Composés Basiques | | | |
| pKa | pKa >10 (pKb <4) | 3 < pKa < 10 (4 < pKb < 11) | pKa < 3 (pKb > 11) |
| Formes majoritaires | *BH ⁺ ou B ⁺ | Ratio BH ⁺ /B ou B ⁺ /B(OH) | *B ou B(OH) |
| Comportement | Adsorption très forte avec généralement une dégradation lente | Très sensible au pH L'adsorption forte des cations produit un effet d'acidité de surface sur le sol. | Se comporte comme un composé neutre à l'exception des milieux très acides. |
| | | Sols tampons | |
| Mécanisme d'adsorption | -Echange de cations avec la MO et l'argile; -charge transfert avec la MO. | | Avec la MO et l'argile du sol : -Répartition hydrophobiques; -interactions de Van Der Waals. Avec la MO : -Charge transfert, cas des pesticides électron-donneur. |

B et BH⁺ sont la base faible et son acide conjugué

1.1.3.2.1.2. Influence de la composition des sols sur la rétention

De nombreux modèles ont été élaborés à partir des propriétés physico-chimiques des sols afin de prévoir la rétention des molécules organiques dans le sol (Hamaker et Thomson, 1972 ; Kharickhof *et al.*, 1981; Weber *et al.*, 2004 ; Kah, 2007). Cela, permettrait de réduire le temps et le coût des analyses fastidieuses. De tous les constituants des sols, la matière organique (MO) et le carbone organique (CO) des sols sont les paramètres qui corrèlent mieux avec la capacité de rétention des polluants organiques neutres sur le sol (Hamaker et Thomson, 1972). Pour ce qui concerne les pesticides ioniques, la MO ou le CO n'influence pas beaucoup sur la rétention sur l'adsorbant. En effet, cela dépend plus du pH du milieu et des interactions avec les cations métalliques de la fraction argileuse du sol (Von Open *et al.*, 1991). Compte tenu des spécificités des différents milieux, un modèle théorique idéal n'existe pas (Kah, 2007). Il n'y a donc pas encore d'alternative théorique efficace qui permettrait d'égaliser en précision les analyses fastidieuses de laboratoire et/ou de terrain.

1.1.3.3. Dégradation des pesticides

La dégradation est le processus principal qui empêche la bioaccumulation des polluants dans l'environnement. C'est la résultante d'un ensemble de processus de dissipation qui sont fonction des caractéristiques physico-chimiques (pH, teneur en MO, oxydes, argile, etc.) et biologiques (espèces microbiologiques en présence et leur répartition) du milieu et des conditions climatiques qui contrôlent l'irradiation, la température et l'humidité du sol. Ainsi, la dégradation des molécules pesticides peut se faire par voies chimique (hydrolyse, oxydation, etc.), photochimique (irradiation solaire) ou par la flore microbienne (biodégradation) (Katagi, 1991 ; Grant *et al.* 2003 ; Kah, 2007; Savadogo *et al.*, 2009 ; Adamou *et al.*, 2010). Comme la rétention, la dégradation des pesticides est aussi intimement liée aux caractéristiques physico-chimiques et à la composition du sol (Aubert, 2005 ; Kah, 2007 ; Adamou *et al.*, 2010). Le pH du milieu peut favoriser ou s'opposer aux mécanismes d'adsorption des pesticides sur le sol. Ce qui peut faciliter la dégradation des molécules pesticides adsorbées. Le pH peut aussi booster l'activité de la microflore. En effet, de nombreuses études ont montré que l'acidité a un effet positif sur l'activité de la flore microbienne (Price *et al.*, 2001 ; Walker *et al.*, 2001 ; Kah, 2007). Par contre, pour certains pesticides comme les sulphonylurées, c'est un effet négatif de l'acidité qui est observé : ils sont plus dégradés

quand l'alcalinité du milieu augmente (Hultgren *et al.*, 2002). Toutefois, il existe des molécules pesticides qui résistent aux différentes voies de dégradation et restent longtemps dans les matrices environnementales. Elles sont dites rémanentes ou persistantes ; c'est le cas des pesticides organochlorés indexés dans la convention de Stockholm (PNUE, 2002).

1.1.4. Impacts des pesticides sur les écosystèmes

Ces dernières années, l'utilisation systématique des pesticides est remise en question, avec la prise de conscience croissante sur les risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement, voire pour la santé des personnes (Kah, 2007 ; Aubertot *et al.*, 2005). En effet, les pesticides sont des substances chimiques très toxiques.

1.1.4.1. Impacts des produits phytosanitaires

1.1.4.1.1. Impacts sur les écosystèmes terrestres

Les conséquences du traitement des terrains par les pesticides dans le cadre de l'agriculture ou en santé communautaire ne se limitent malheureusement pas uniquement aux zones traitées. Les résidus de pesticides « voyagent » par le vent, la pluie, les animaux, les insectes, etc. Des résidus de pesticides sont trouvés jusqu'aux pôles. Dans plusieurs régions, les eaux de pluie sont chargées de résidus de pesticides de l'ordre de 1 µg/L (Unsworth *et al.*, 1999 ; Aubertot *et al.*, 2005). En considérant une pluie de 20 mm, la quantité de pesticide déposée est de l'ordre de 0,2 g à l'hectare. A cette dose, des effets indirects peuvent être observés sur les organismes du sol pour les substances les plus toxiques (Aubertot *et al.*, 2005 ; Weinling, 2006). Ainsi, la contamination directe et indirecte des sols font que l'ensemble des organismes du sol sont soumis aux effets des pesticides. Les impacts seront fonction de la nature des polluants et surtout de la sensibilité de chaque organisme.

La faune des sols à savoir les microorganismes (bactéries, champignons, protozoaires, nématodes, mycorrhiziens, rotifères et tardigrades), la mésofaune (enchytréides, collembolles, acariens, protoures et diploures) et la macrofaune (gastéropodes, lombrics, arachnides, isopodes, myriapodes, diptères (larves), lépidoptères (larves), coléoptères (larves et adultes)) subissent de plein fouet les effets des pesticides (Hole *et al.*, 2005 ; Aubertot *et al.*, 2005). Ces organismes ont pourtant un rôle important dans le sol. Il s'agit entre autres du recyclage de la matière organique,

le maintien du cycle biogéochimique des éléments et des qualités physico-chimiques des sols, l'autoépuration des sols, etc. (Cortet *et al.*, 2002). La pollution aux pesticides peut avoir donc comme conséquence, l'extinction de la faune sensible des sols, le développement anarchique de celle résistante c'est-à-dire capable de dégrader les substances pesticides concernées entraînant ainsi un déséquilibre de la biodiversité des sols et les conséquences associées (Johnsen *et al.*, 2001 ; Savadogo *et al.*, 2008 ; 2009). Les impacts sont aussi ressentis sur les oiseaux et les insectes non-cibles notamment les pollinisateurs. Les impacts néfastes sur les abeilles ont fait que des mesures particulières notamment les types de molécules et/ou le calendrier d'épandage des pesticides sont prises en compte dans certaines régions du globe (Stoate *et al.*, 2001; Aubertot *et al.*, 2005). Pour ce qui concerne, les oiseaux, il est clairement indiqué que la population des oiseaux associée aux terres cultivées a décliné en Europe de l'Ouest (Tucker et Heath, 1994). Cette régression est estimée à entre 50 et 80% selon les espèces (Gregory *et al.*, 2000). Des effets non moins négligeables sont aussi observés sur les mammifères (souris, rats et autres petits rongeurs, alligators, tortues, etc.), les reptiles (Guillette, 2000) mais aussi sur la flore (Stoate *et al.*, 2001 ; Bernhart et Ruck, 2004). Ainsi, il a été constaté dans certains pays, une diminution de la biodiversité des espèces mammifères et végétales.

1.1.4.1.2. Impacts sur les écosystèmes aquatiques

Les organismes aquatiques ne sont pas exposés de la même façon. Le niveau d'exposition est fonction des caractéristiques anatomiques, physiologiques et écologiques (Aubertot *et al.*, 2005). Des travaux ont montré que les concentrations de pesticides dans les eaux de surface à travers le monde peuvent être supérieures à 10 µg/L (Shultz, 2004). En Afrique, malgré le traitement important des cours d'eau principalement par les pesticides organochlorés dans le cadre de la lutte contre les maladies vectorielles, il n'existe ni de données sur le niveau de pollution des cours d'eau du continent ni sur la faune aquatique des régions traitées (Dejoux, 1985 ; UNEP, 2002). Toutefois, au vue des concentrations importantes de pesticides utilisées et la sensibilité des espèces aquatiques, une grande partie des invertébrés aquatiques, des macro-crustacés et des poissons du continent serait décimée (Dejoux, 1985). La mise en place d'un vaste programme de surveillance des eaux du continent aiderait à avoir

une idée exacte de l'étendue des dégâts afin de prendre les meilleures dispositions de gestion durable de l'environnement.

1.1.4.2. Impacts spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes

Les pyréthrinoïdes et leurs métabolites ne sont pas sans risques pour les personnes exposées et leur milieu. Les pyréthrinoïdes ont une toxicité à l'immédiat 100 à 1 000 fois plus importante que les pesticides organochlorés (Thybaud, 1990). Ils perturbent le bon fonctionnement du canal sodique entraînant ainsi un dérèglement du système nerveux central des personnes exposées (Dariat, 2007; Saha et Kaviraj, 2008). Dans les cas d'intoxications graves, les pyréthrinoïdes peuvent entraîner des conséquences sanitaires sévères (dépression sensorielle, hypothermie, insuffisance respiratoire, etc.) qui peuvent conduire à la mort. Ces substances présentent aussi une biodisponibilité importante chez les enfants et des risques tels que des troubles de la reproduction, l'obésité et la mortalité des petits de mammifères exposés (Anadon *et al.*, 1996). Les impacts environnementaux indirects concernent les animaux en aval de la chaîne alimentaire (Dariat, 2007 ; Weling, 2006). Par exemple, la deltaméthrine, pyréthrinoïde largement utilisé est extrêmement toxique pour les poissons (1 µg/l tue un poisson sur deux en 3 jours), les abeilles (0,05 µg tue une abeille sur deux en 2 jours). Pour les reptiles, les amphibiens et les invertébrés aquatiques, la dose létale est de l'ordre du ppb.

1.2. MATERIELS ET METHODES

Dans cette partie, nous allons présenter les techniques analytiques et les modes opératoires utilisés dans l'étude de la dégradation chimique, photochimique et de la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes.

1.2.1. Polluants étudiés

Les molécules insecticides étudiées sont au nombre de cinq (5). Elles sont de la famille des pyréthrinoïdes de synthèse. Ces molécules sont recommandées par l'OMS dans la lutte préventive contre le paludisme en Afrique subsaharienne (WHO, 2001, 2002, 2003). Les molécules concernées sont : **la deltaméthrine, l'étofenprox, la perméthrine, la cyperméthrine et la cyfluthrine.**

1.2.1.1. Deltaméthrine (C₂₂H₁₉BR₂NO₃)

C'est une substance active qui est utilisée principalement comme insecticide et/ou répulsif dans l'agriculture et en santé communautaire. Ce produit est indiqué comme toxique et dangereux pour l'environnement dans le système de signalisation des substances dangereuses (Directive 67/548/CEE). La DL₅₀ en solution non-aqueuse est faible, 12,50 mg/kg par voie orale chez la souris et environ 130 mg/kg chez le rat, alors qu'elle est très importante en suspension aqueuse (4 000 mg/kg). La structure de la deltaméthrine est représentée sur la **Figure 1.1a** suivante.

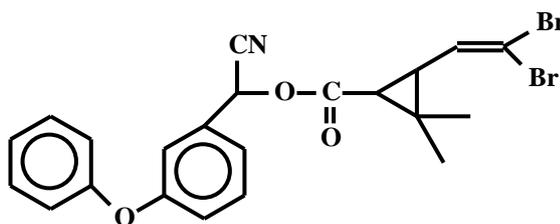


Fig. 1.1a : Structure chimique de la deltaméthrine

1.2.1.2. Etofenprox (C₂₅H₂₈O₃)

Au regard de sa structure, l'étofenprox est un faux pyréthrinoïde. Toutefois, son mécanisme d'action insecticide est identique aux vrais pyréthrinoïdes d'où son classement dans cette famille. Il est aussi très toxique et dangereux pour

1.2.1.4. Cyperméthrine ($C_{22}H_{19}Cl_2O_3$)

Comme la perméthrine, cette molécule est aussi très efficace contre les insectes. La cyperméthrine est aussi toxique, irritante, sensibilisante, narcotique et très dangereuse pour le milieu aquatique en particulier et pour l'environnement en général (Directive/67/548/CEE). La CL_{50} pour les poissons est de l'ordre de 0,5 $\mu\text{g/L}$. La structure de la cyperméthrine est représentée sur la **Figure 1.1d**.

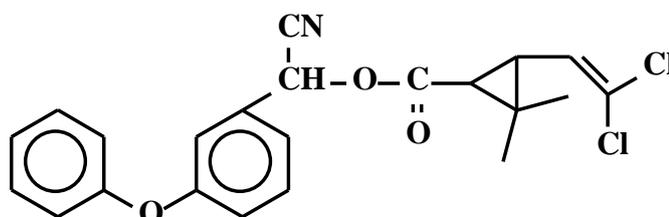


Fig. 1.1d : Structure chimique de la cyperméthrine

1.2.1.5. Cyfluthrine ($C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$)

Comme les quatre autres pyréthrinoïdes, la cyfluthrine est une substance active insecticide qui est utilisée principalement dans l'agriculture et en santé communautaire. Elle est aussi considérée comme toxique et dangereuse pour l'environnement (Directive 67/548/CEE). Comme les autres pyréthrinoïdes, elle est très toxique pour les animaux aquatiques, sa CL_{50} est par exemple de 0,2 $\mu\text{g/L}$ pour les poissons et 0,1 $\mu\text{g/L}$ pour les dauphins. La structure de la cyfluthrine est représentée sur la **Figure 1.1e** ci-dessous.

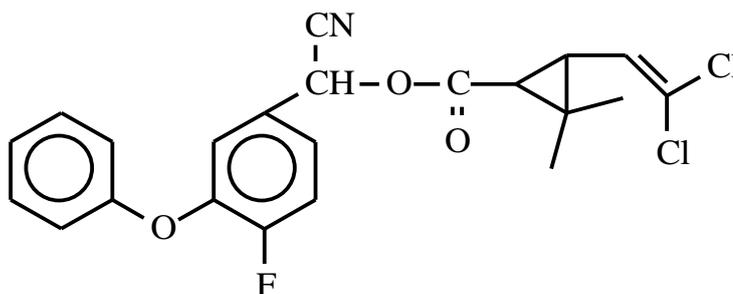


Fig. 1.1e : Structure chimique de la cyfluthrine

1.2.2. Méthode de suivi de la dégradation des polluants

1.2.2.1. Instrumentation d'analyse

Le suivi de la dégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans le temps a été assuré avec un spectrophotomètre hélios α (ThermoSpectronic). Une chaîne HPLC

Varian équipée d'une colonne en phase inversée C18 (250 mm x 4,6 mm ; tailles des particules 5 μm , débit 1,1 mL/min) a été utilisée en appoint pour vérification. La phase mobile utilisée est constituée de l'acétonitrile (90%) et de l'eau bi-distillée (10%) et le détecteur UV-Visible est fixé au pic maximum d'absorption préalablement identifié par spectrophotométrie simple.

La photolyse des solutions insecticides a été réalisée d'une part avec un dispositif d'irradiation (SiBalec) constitué de 3 lampes en néon (domaine de longueur d'onde λ : 280-315 nm ; puissance 18 W) et d'autre part avec un simulateur solaire (Oriol) équipé d'une lampe haute pression HBO Osram (domaine de λ : 250-600 nm ; puissance 200 W) simulant le spectre solaire.

1.2.2.2. Suivi par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est fondée sur la base du changement de l'absorbance d'une solution en fonction de sa concentration en soluté. L'absorption de la lumière est liée à la présence de groupements chromophores (groupement insaturé) sur l'analyte. On détermine la concentration d'un analyte en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'un étalon de concentration connue. Pour réduire les erreurs de mesure, on utilise le plus souvent une courbe de calibration Absorbance = f(Concentration), préalablement établie à l'aide de différentes concentrations de l'étalon. La lumière utilisée est sensiblement monochromatique et est du domaine ultraviolet (200 à 400 nm) ou du visible (400 à 750 nm). L'avantage de l'analyse spectrophotométrique résulte du fait qu'elle est très pratique, moins coûteuse, non destructif vis-à-vis de l'échantillon et permet de travailler sur des concentrations d'analytes relativement faibles (ordre ppm).

1.2.2.2.1. Dispositif expérimental

Un spectrophotomètre UV-Visible est composé de quatre (4) parties :

- la source lumineuse, elle est constituée d'une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine 190 à 400 nm (UV) et d'une lampe à filament de tungstène pour le domaine du visible ;

- le monochromateur, il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie. Son rôle est d'isoler la radiation monochromatique sur laquelle la mesure est effectuée ;
- la cuve, elle contient soit l'échantillon à analyser soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations d'étude. Par exemple en UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique ;
- le détecteur, son dispositif central est un semi-conducteur (photodiodes) qui crée les électrons à partir de la lumière reçue. Les barrettes de diodes permettront une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre et les photomultiplicateurs contribueront à l'amplification du signal.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre Hélios Alpha à deux faisceaux et des cuves en quartz d'épaisseur 1 cm. Le principe de son fonctionnement est indiqué sur la **Figure 1.2a**.

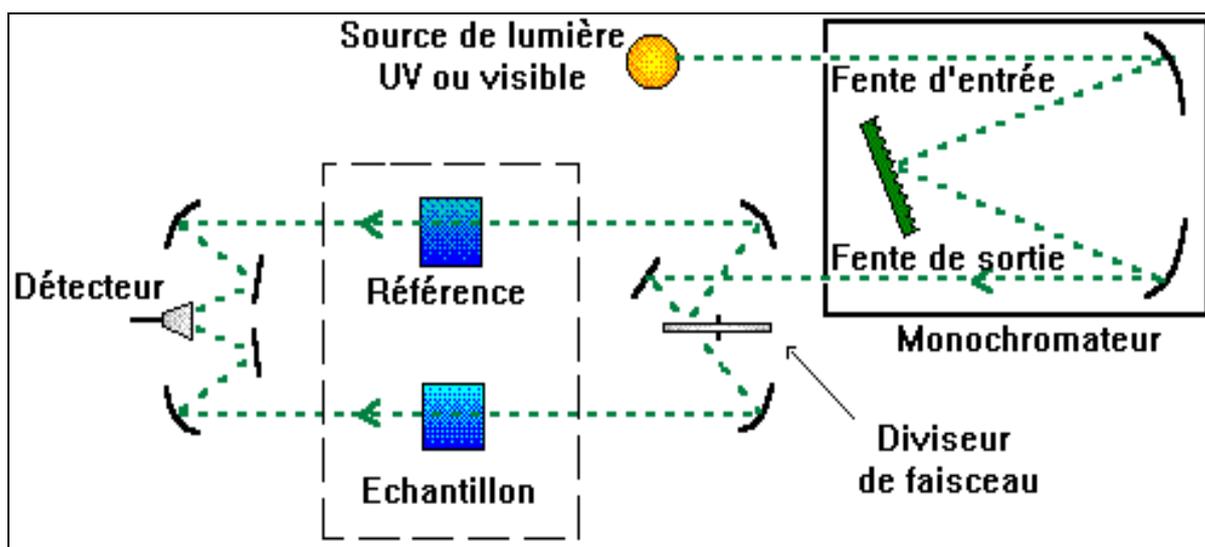


Fig. 1.2a: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

(Dalmeida, 1998)

1.2.2.2.2. Principe de la méthode spectrophotométrique

Lorsqu'une lumière de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse un milieu transparent (**Figure 1.2b**), son intensité subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue l et de la concentration C de l'espèce absorbante qui se trouve dans le milieu.

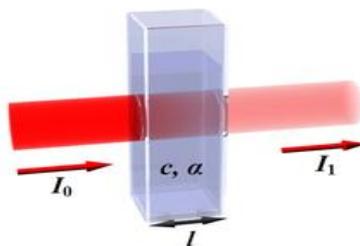


Fig. 1.2b : Absorption de la lumière par la solution à analyser

L'expression de l'intensité est donné par l'équation suivante appelée loi de Beer-Lambert:

$$I_1(\lambda, l) = I_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{Eq. 1. 1})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

I_1 est l'intensité de la lumière sortante

α est le coefficient d'absorption (en cm^{-1})

l est la longueur du trajet optique (en cm)

C est la concentration de l'espèce absorbante (mol/L)

1.2.2.2.3. Procédure analytique pour le suivi de la dégradation

Dans la cuve de référence on introduit le blanc et dans l'autre cuve l'échantillon à analyser. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse un milieu homogène est isotrope, le coefficient d'absorption α est égale à $\varepsilon(\lambda) \times C$. $\varepsilon(\lambda)$ en mol^{-1}cm est le coefficient d'extinction molaire, une fonction de la longueur d'onde. En remplaçant α par $\varepsilon(\lambda) \times C$, la loi de Beer-Lambert s'écrira sous la forme :

$$I_1(\lambda, l) = I_0 e^{-\varepsilon l C} \quad (\text{Eq. 1. 2a})$$

Ou sous la forme de :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \varepsilon l C \quad (\text{Eq. 1. 2b})$$

A désigne l'absorbance de la solution. Pour chaque insecticide, la longueur d'onde de mesure est fixée au maximum d'absorption (λ_{max}). Le spectrophotomètre permet d'accéder à la valeur de l'absorbance A . Ainsi, à titre d'exemple dans le cas de la perméthrine, le spectre d'absorption obtenu est représenté sur la **Figure 1.3** suivante.

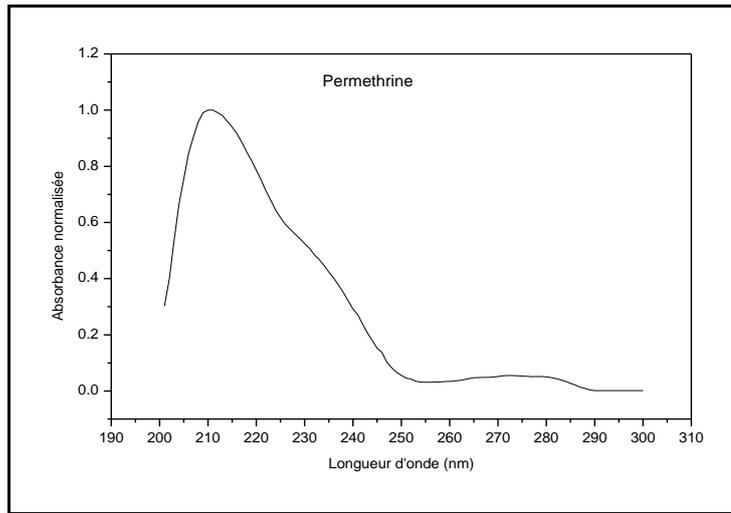


Fig. 1.3: Spectre d'absorption UV-Visible de la perméthrine dans un solvant eau : acétonitrile (v :v, 9 :1).

Si pour un échantillon de concentration inconnue C_i , l'absorbance mesurée est A_i , il suffit d'utiliser un étalon de concentration connue C_0 (absorbance A_0) pour accéder à la valeur de C_i car le coefficient d'extinction molaire est identique (mêmes analytes) et l'épaisseur de la cuve est la même.

$$\frac{A_i}{A_0} = \frac{\epsilon l C_i}{\epsilon l C_0} = \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Afin de minimiser les erreurs sur les valeurs de l'absorbance, pour chaque insecticide, une courbe de calibration est préalablement établie pour la détermination de la concentration des échantillons inconnus. Cela se fait dans le domaine de linéarité de cette courbe.

1.2.2.2.4. Courbe de calibration

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est la spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons d'abord préparé plusieurs tampon phosphate à pH = 3, 5, 7 et 9 dans l'eau distillée, l'eau de fleuve et l'eau de mare. Pour chaque insecticide pyréthriinoïde, une courbe de calibration de la dégradation a été tracée (Adamou *et al.*, 2010, 2011a, 2011b). L'équation est :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Avec C_0 la concentration initiale de l'insecticide, C la concentration au temps t (durée d'hydrolyse ou durée de photolyse) et k la pente de la courbe.

L'application de la loi de Beer-Lambert dans le domaine de linéarité de la courbe de calibration permettra d'obtenir les valeurs de C_0 et C à partir des absorbances A_0 et A mesurées respectivement à $t = 0$ min et à l'instant t (Adamou *et al.*, 2010, 2011b). Dans les différents milieux prospectés, une calibration linéaire a été obtenue avec un coefficient de corrélation proche de l'unité et un domaine de linéarité relativement large. Les taux de récupération estimés à partir d'au moins trois échantillons fortifiés d'insecticide varient de 90 à 110% dans les différentes eaux. Les taux de dégradation sont déterminés à l'aide de la courbe de calibration à partir des absorbances observées :

$$\text{Le taux de dégradation} = \left(\frac{C}{C_0} \times 100 \right) \quad (\text{Eq. 1.5}).$$

1.2.2.3. Suivi de la dégradation par HPLC

La méthode HPLC a été utilisée dans ce travail en appoint à l'analyse spectrophotométrique au début et à la fin de chaque série d'analyse afin de vérifier l'effectivité de la dégradation subie par l'insecticide.

A titre illustratif, les chromatogrammes du suivi de la dégradation photolytique de la perméthrine sont représentés dans la **Figure 1.4** ci-dessous.

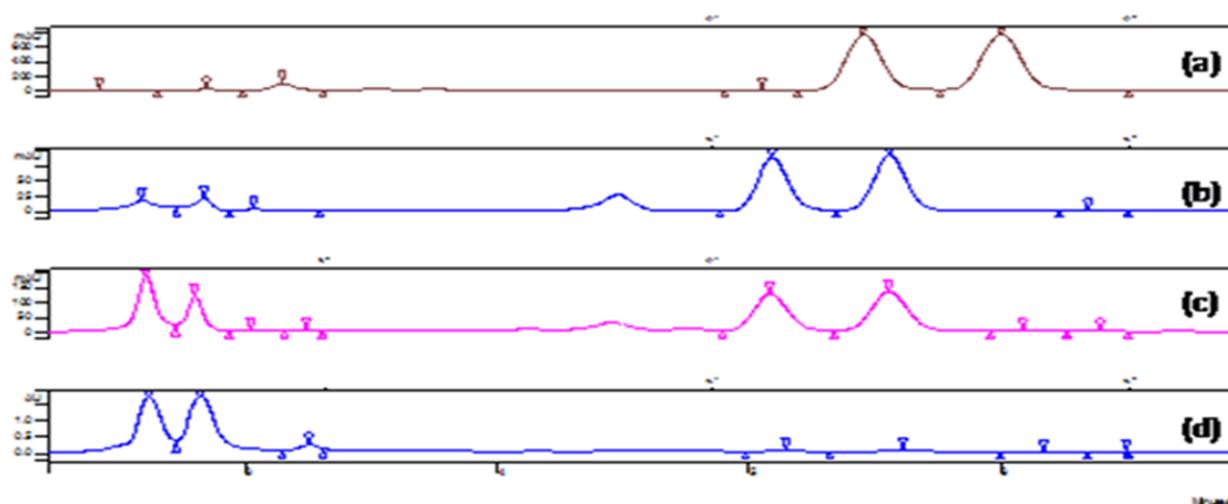


Fig. 1.4: Chromatogramme de la photolyse de la perméthrine (25 ppm)

(a): Solution de travail de perméthrine sans irradiation

(b): Solution de perméthrine dans l'eau de mare après 40 heures d'irradiation sous lampe en néon,

(c): Solution de perméthrine dans l'eau de fleuve après 40 heures d'irradiation sous lampe en néon,

(d): Solution de perméthrine dans l'eau distillée après 40 heures d'irradiation sous lampe en néon.

Les résultats observés confirment ceux obtenus par l'étude spectrophotométrique. En effet, la solution standard de perméthrine (courbe a) est pratiquement dégradée dans la l'eau distillée (courbe d) ; la disparition des pics mère à 5,144 et 5,607 l'atteste. Cela s'est traduit par la formation de ses photoproduits principaux à 2,616 et 2,822. Dans l'eau de fleuve (Courbe c), seule une partie des molécules mères de la perméthrine est dégradée après les 40 heures d'irradiation. Dans l'eau de mare (courbe b), la perméthrine n'est pratiquement pas dégradée.

Un comportement chromatographique similaire est observé dans les différentes eaux pour les quatre autres molécules pyréthrinoïdes. La cyperméthrine (pic mère à 4,407) et la cyfluthrine (pic mère des deux isomères à 4,068 et 4,169), se dégradent pour former le même dérivé qui apparait autour de 2,616. Le produit de dégradation de la deltaméthrine (pic mère à 4,850) apparait aussi dans la même zone (2,620). Pour ce qui concerne, l'étofenprox (pseudo pyréthrinoïde), on constate la formation de six principaux métabolites à 1,609, 2,597, 2,855, 3,105, 3,653 et 4,611. Dans l'eau distillée, le produit dérivé le plus important est celui qui apparait à 2,597, suivi respectivement de ceux à 3,653, 4,611, 2,855, 1,609 et 3,605. Dans l'eau de fleuve les principaux produits de dégradation sont par ordre d'importance apparus à 2,597, 1,609, 3,653 et 4,611. Les produits correspondants aux pics à 2,855 et 3,105 ne sont pas formés. Dans l'eau de mare, les produits de dégradation de l'étofenprox sont principalement ceux à 2,597, 3,653, 2,855 et 4,611. Les produits correspondants aux pics de 1,609 et 3,105 ne sont pratiquement pas formés. Le comportement de cet insecticide dans les différentes eaux, illustre parfaitement l'impact de la spécificité du milieu sur le devenir des pyréthrinoïdes.

1.2.3. Réactifs et solvants utilisés

Les cinq (5) étalons insecticides : deltaméthrine [(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1R, 3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane carboxylate] (99%, m/m), étofenprox [2-(4-ethoxyphenyl)-2-méthylpropyl 3-phenoxybenzyl ether] (99%, m/m), perméthrine [(1RS, 3RS;1RS, 3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylate de (3-phénoxyphényl) méthyle] (99%, m/m), cyperméthrine [3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane carboxylate de alpha-cyano-3-phénoxybenzyle] (99%, m/m) et cyfluthrine [(RS)- α -cyano-4-fluoro-3-

phenoxybenzyl(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate] (99%, m/m), sont issus de Cluzeau Info Labo (CIL).

Les pesticides pyréthrinoïdes sont des composés organiques faiblement solubles dans l'eau (exemple : pH \approx 7, T=25°C ; deltaméthrine 0,2 μ g/L et étofenprox 1 μ g/L). Cette solubilité varie avec le pH et augmente considérablement avec la teneur en MOD du milieu (Weston *et al.*, 2004 ; Gan *et al.*, 2005 ; Adamou *et al.*, 2010). Les solutions mères d'insecticides pyréthrinoïdes (1 g/L) sont préparées dans l'acétonitrile pour spectrophotométrie, 99+ % (m/m) (VWR International SAS). Les solutions filles de travail sont préparées par dilution dans les différents tampons phosphates de manière à ce que la teneur finale en CH₃CN ne dépasse pas 5% (Adamou *et al.*, 2010 ; 2011a, 2011b). Ces solutions sont protégées contre la lumière par du papier aluminium et elles sont placées au réfrigérateur à 4°C.

1.2.4. Matrices de l'étude

1.2.4.1. Matrice de simulation de l'hydrolyse et de la photolyse

Dans le cadre du suivi de la dégradation chimique et photochimique, des tampons phosphates couvrant le domaine des pH environnementaux sont préparés dans de l'eau distillée et dans des eaux naturelles (fleuve et mare). Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux naturelles ont été mesurées *in situ* et au laboratoire. Les mesures *in situ* ont été réalisées à l'aide d'un appareil multi-paramètre HI 9828 (HANNA), pour ce qui concerne le pH, la conductivité, la salinité et l'oxygène dissous. La teneur en MOD des eaux a été déterminée au Laboratoire. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1.4**.

Tab. 1.4 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles utilisées

| Eaux naturelles | fleuve Niger | mare «Bangabana» |
|----------------------------|--------------|------------------|
| pH | 7,7 | 9,2 |
| Conductivité (μ S/cm) | 69 | 406 |
| Oxygène dissous (mg/L) | 5,90 | 0,30 |
| Salinité | 0,03 | 0,19 |
| Teneur en MOD (mg/L) | 5 | 25 |

1.2.4.2. Matrice de simulation de la biodégradation

Pour le suivi de la dégradation des insecticides pyréthrinoïdes sous l'effet de la microflore, les sols utilisés étaient prélevés au Niger en novembre 2008 sur l'horizon 0-20 cm au niveau des sites de Niamey (N 13° 30' 12"; E 02° 05' 55.2") et de Tillabery (N 14° 48' 23.5"; E 01° 52' 51.8"). Le sol nommé "NY" provient du site de Niamey et le "TY" de Tillabery. Ces deux sites ont été choisis afin d'obtenir des sols sablonneux et argileux, propres aux zones aride, semi-aride et soudano-sahélienne. La détermination des caractéristiques physicochimiques des deux sols a eu lieu au Laboratoire des sols de l'International Crops Research for the Semi-aride Tropics (ICRISAT). Il s'agit de :

a) La granulométrie du sol déterminée par la méthode de prélèvement à la pipette de Robinson basée sur le principe de sédimentation (Savadogo *et al.*, 2008, 2009). Une prise d'essai de 25 g est au préalable traitée à l'eau oxygénée au bain-marie pour la digestion de la matière organique et à l'hexamétaphosphate de sodium pour la dispersion des agrégats par agitation mécanique pendant 3 heures. Après les prélèvements de particules fines (argiles et limons), les sables sont obtenus par tamisage à sec à l'aide d'une tamiseuse mécanique.

b) Le pH (eau-KCl) des deux sols mesuré dans une suspension de sol/eau (1/2,5), par la méthode électro-métrique au pH mètre à l'électrode de verre.

c) Le dosage du carbone total et du taux de matière organique effectué par la méthode de Walkley-Black (Savadogo *et al.*, 2008).

d) L'azote et le phosphore total minéralisés par la méthode de Kjeldahl et extraits après digestion à l'acide sulfurique. Le dosage de l'azote et du phosphore a ensuite été effectué par colorimétrie (Savadogo *et al.*, 2008).

e) Les bases échangeables sont déplacées du complexe absorbant par une solution de thio-urée d'argent ($\text{Ag H}_2\text{N-CS-NH}_2$) et dosées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats obtenus pour les deux sols sont regroupés dans le **Tableau 1.5**.

Tab. 1.5: Caractéristiques physico-chimiques des sols (0-20 cm)

| Paramètres | sols | |
|---|------|------|
| | NY | TY |
| Argile (%) | 12,6 | 79,3 |
| Limon (%) | 36,4 | 15,5 |
| Sable (%) | 51 | 5,2 |
| Carbone organique Total (%) | 0,38 | 0,68 |
| Na ⁺ (cmol+/kg) | 0,25 | 0,6 |
| K ⁺ (cmol+/kg) | 0,8 | 0,1 |
| Ca ²⁺ (cmol+/kg) | 4,2 | 4,8 |
| Mg ²⁺ (cmol+/kg) | 1,6 | 2,8 |
| pH(KCl) | 5,2 | 3,6 |
| Capacité maximale de rétention d'eau (mL) | 24 | 60 |
| CEC-Ag (cmol+/kg) | 7,1 | 8,4 |

1.2.5. Mode opératoire

1.2.5.1. Etude de l'hydrolyse des insecticides pyréthrinoïdes

Deux tests d'hydrolyse ont été réalisés en condition stérile afin d'éliminer la flore microbienne susceptible de produire une dégradation supplémentaire des insecticides. Les tests du suivi de la dégradation chimique des insecticides pyréthrinoïdes sont également conduits dans l'obscurité afin d'éviter la photodégradation des molécules par les rayons solaires qui pourraient interférer dans le résultat. Il s'agit d'un test préliminaire d'hydrolyse de courte durée réalisé à l'étuve à 50°C pendant 5 jours et d'un autre test de longue durée réalisé à la température ambiante pendant 5 mois.

Dans les deux expériences, le pH des solutions utilisées est choisi dans l'intervalle pH = 3 à 9 afin de couvrir le domaine de pH des matrices environnementales de la sous région (Adamou *et al.*, 2010). Les différentes solutions ont été préparées dans l'eau distillée, l'eau du fleuve Niger et l'eau de la mare «Bangabana» à l'aide d'un pH mètre Basic-20 (Crisson). Les absorbances des solutions sont mesurées par spectrophotométrie UV-Visible simple. La chromatographie HPLC couplée à un détecteur UV-Visible a été utilisée en appoint pour le suivi de la dégradation des molécules mères.

1.2.5.2. Etude de la photolyse des insecticides pyréthrinoïdes

Les expériences de la dégradation photochimique des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau (photolyse) ont été conduites dans les mêmes conditions de pH et d'eau que l'hydrolyse. Deux types de tests ont été réalisés ici également pour évaluer la dégradation photochimique des insecticides pyréthrinoïdes. Le premier test consistait à suivre grâce à un dispositif d'irradiation constitué de lampes en néon (domaine de longueur d'onde λ : 280-315 nm ; puissance 18 W), la photolyse de la solution insecticide fille, contenue dans une cuve en quartz (Standard Hellma ; section : 1 cm², volume 3 mL). Cette cuve est placée sur un banc optique à 20 cm des lampes. Ce dispositif d'irradiation moins intense, permettrait d'avoir une idée de la photodégradation des insecticides piégés sur les sédiments et/ou dans les profondeurs des eaux (Adamou *et al.*, 2010). Le 2nd test permettra de simuler de manière plus générale la photolyse des insecticides contenus dans les eaux sous l'action des rayons solaires. Ici, la cuve en quartz contenant la solution de travail est placée sur un banc optique à 45 cm d'une lampe haute pression (HBO Osram) dont le domaine de longueur d'onde (λ) varie de 250 à 600 nm et de puissance 200 W, simulant le spectre solaire au niveau de la terre. Cette distance est suffisante pour provoquer la photodégradation des molécules tout en évitant l'effet thermique important de la lampe dans sa proximité (Adamou *et al.*, 2011a, 2011b).

1.2.5.3. Etude de la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes

Dans le cadre du suivi de la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes, des échantillons de 100 g de chaque sol sont préparés. Ces échantillons sont amendés à 0, 10, 20 et 40 mg d'insecticide kg⁻¹ de sol sec. Le mélange a lieu dans l'obscurité dans un flacon en polyéthylène afin d'éviter la photodégradation de la matière active (Savadogo *et al.*, 2008, 2009).

La pluviométrie (humidité), est un facteur climatique important qui pourrait influencer l'activité de la flore microbienne. Pour saisir, l'impact de ce paramètre sur la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes, la pluviométrie de la région sahélienne a été simulée au laboratoire.

1.2.5.3.1. Simulation de la pluviométrie au Sahel

Les précipitations dans les zones aride, semi-aride et soudano-sahélienne sont respectivement autour de 0, 350 et 700 mm (Van Vyve, 2005 ; DMN, 2010). Le mm de pluie est défini comme 1 L de pluie équitablement répartie sur une surface de 1 m² du sol. La simulation de la pluie a été effectuée au “Laboratoire Sol Eau Plante” de l’Institut de l’Environnement et de Recherches Agricoles (INERA-CNRST), Ouagadougou Burkina Faso (Fermanich *et al.*, 1990a, 1990b ; Savadogo *et al.*, 2009). Les résultats obtenus pour nos échantillons de sols contenus dans des flacons en polyéthylène de cinq (5) cm de diamètre sont respectivement de 0, 2,5 et 5 mL d’eau par semaine. Le traitement a duré pendant trois (3) mois, afin de couvrir la durée moyenne de la saison des pluies dans la sous-région.

1.2.5.3.1.1. Incubation du sol

Pour chaque zone pluviométrique, les échantillons de sols correspondant sont conservés dans un incubateur de 25 - 30 °C (Savadogo *et al.*, 2009). Une journée de la semaine est choisie au hasard pour injecter la quantité d’eau correspondante à l’aide d’une seringue. Des échantillons témoins de 0 et 40 mg de matière active/kg de sol sec sont soumis au même traitement de 0 ; 2,5 et 5 mL d’eau distillée/semaine. Parallèlement, pour le suivi de l’impact de l’incubation du sol sur le processus de biodégradation, la matière active insecticide est ajoutée au sol après une incubation préliminaire d’une semaine. Ce sol est préalablement humidifié au 2/3 de sa capacité de rétention d’eau (Savadogo *et al.*, 2009). Les volumes d’eau nécessaires trouvés sont de $\frac{2}{3} \times 24 \text{ mL} = 16 \text{ mL}$ et $\frac{2}{3} \times 60 \text{ mL} = 40 \text{ mL}$ respectivement pour les 100 g de sols NY (sablonneux) et TY (argileux). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour d’autres sols de la sous région (Savadogo *et al.*, 2008, 2009).

1.2.5.3.1.2. Extraction de la matière active insecticide des sols

Pour les échantillons de sol correspondant à la zone aride, dix (10 g) grammes de sol sont prélevés après 0, 2 semaines, 1 mois, 2 mois et 3 mois pour extraire les résidus de l’insecticide correspondant. Pour les échantillons des zones semi-aride et soudano-sahélienne qui sont humidifiés et les échantillons préalablement incubés, la quantité de sol (m_i) prélevée est calculée suivant l’équation suivante :

$$m_i = (m_{ti} - m_0)(10 - i) \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Avec m_{ti} la masse de l'échantillon à $t_i = 0, 2$ semaines, 1 mois, 2 mois et 3 mois; m_0 la masse du flacon vide, déterminée avant la préparation de l'échantillon et $i = 0, 1, 2$ et 3. Les dix (10 g) grammes de sol sec ou les m_i grammes de sols humidifiés sont introduits dans un flacon de 100 mL, puis 50 mL d'une solution mixte de solvant hexane/isopropanol (3/1) sont ajoutés (Savadogo *et al.*, 2008, 2009). Le mélange est ensuite vigoureusement agité pendant 45 min à l'aide d'un agitateur automatique va et vient et laissé à décanter pendant 30 min. Puis 10 mL de surnageant sont prélevés et introduits dans une ampoule à décanter de 500 mL contenant 15 mL d'eau distillée. Après une agitation pendant 2 min et une décantation pendant 30 min, la phase organique est recueillie, séchée à l'aide du sulfate de sodium anhydre et filtrée sur papier Wattman (Savadogo *et al.*, 2008, 2009). Les extraits d'insecticides sont conservés dans des flacons en verre au réfrigérateur à 4°C jusqu'à l'analyse. Ils sont préalablement protégés de la lumière à l'aide de papier d'aluminium.

1.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce travail, nous avons étudié le devenir de cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes : deltaméthrine, étofenprox, perméthrine, cyperméthrine et cyfluthrine; largement utilisés au Niger et dans la sous région pour lutter contre le paludisme. Pour cela, nous avons simulé au laboratoire : (i) la dégradation abiotique (chimique et photochimique) des cinq (5) molécules dans l'eau distillée et dans deux eaux naturelles du Niger (fleuve et mare); (ii) la biodégradation des cinq (5) insecticides dans deux sols (sablonneux et argileux) de la région afin d'évaluer leur rémanence spécifique sous l'influence de la microflore locale.

Ce travail permettra de saisir en partie le devenir des insecticides pyréthrinoïdes dans l'environnement nigérien en particulier et sahélien en général afin de prévenir les risques environnementaux et sanitaires potentiels.

1.3.1. Dégradation chimique et photochimique des pyréthrinoïdes

1.3.1.1. Dégradation chimique

Le test préliminaire d'hydrolyse est préconisé par l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) (OCDE, 2002) afin d'estimer rapidement le comportement d'un polluant organique en milieux aqueux. Si à la fin du test, le taux d'hydrolyse est inférieur à 10%, le polluant est considéré hydrolytiquement stable, donc potentiellement dangereux.

1.3.1.1.1. Test préliminaire d'hydrolyse

Les pourcentages d'hydrolyse obtenus pour les cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes à la fin du test préliminaire d'hydrolyse (T = 50°C, durée = 5 jours) à différents pH sont présentés sur la **Figure 1.5** suivante.

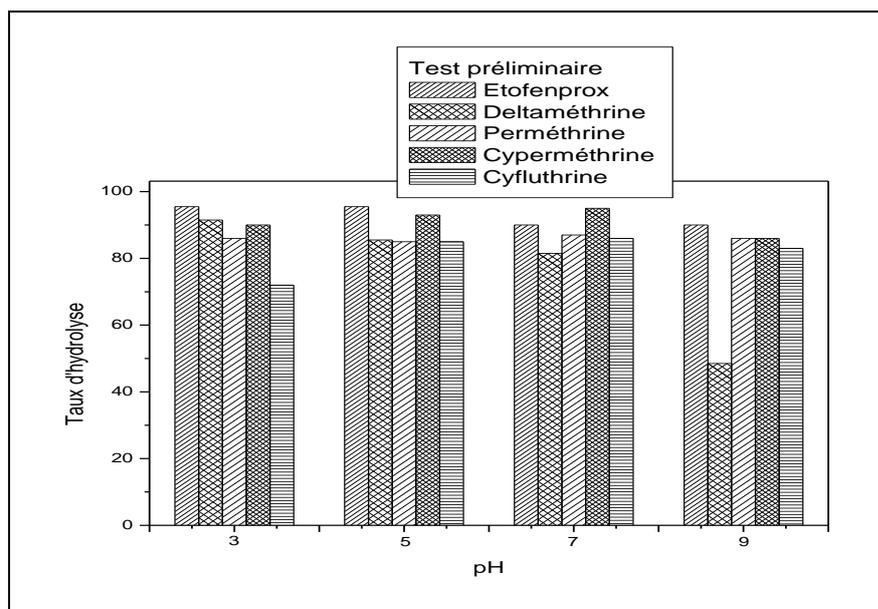


Fig. 1.5: Test préliminaire d'hydrolyse des insecticides pyréthrinoïdes

Aux pH environnementaux, l'hydrolyse des insecticides pyréthrinoïdes est très importante. Les taux d'hydrolyse observés sont supérieurs à : 90% pour l'étofenprox, 48% pour la deltaméthrine, 85% pour la perméthrine, 86% pour la cyperméthrine et 72% pour la cyfluthrine. Pour ce qui concerne la deltaméthrine, son hydrolyse est importante aux différents pH (% hydrolyse >80%) à l'exception du milieu alcalin (pH = 9) où le taux d'hydrolyse est inférieur à 50%. La forme anionique de cet insecticide serait donc relativement plus stable que ses formes cationique et/ou moléculaire qui se forment respectivement en milieux acide et neutre. Contrairement, la cyfluthrine est plus stable en milieu acide (pH = 3) par rapport aux milieux faiblement acide, neutre et alcalin. Dans les mêmes conditions analytiques, l'hydrolyse de la perméthrine est presque insensible aux variations de pH, son taux d'hydrolyse est de l'ordre de 86%. La dégradation de la cyperméthrine est du même ordre en milieu alcalin alors qu'en milieux acide est neutre, elle est plus dégradée ($\geq 90\%$). Le pseudo insecticide pyréthrinoïde, l'étofenprox est fortement dégradée aux différents pH ($\geq 92\%$).

Toutefois, les cinq (5) molécules pyréthrinoïdes sont considérées comme hydrolytiquement instables car leur pourcentage d'hydrolyse aux pH environnementaux étudiés est nettement supérieur à 10%. Ce résultat explique en partie le choix des insecticides pyréthrinoïdes dans la lutte antivectorielle à travers le monde.

Par ailleurs, cette étude nous a permis de saisir que la réactivité hydrolytique de ces molécules varie avec le pH du milieu. La stabilité relative des insecticides

pyréthrinoïdes dans les différentes eaux ne dépend donc pas uniquement de leurs seules propriétés intrinsèques, elle dépend aussi du pH et des autres caractéristiques du milieu. Pour avoir une idée plus précise de la spécificité du milieu sur le devenir hydrolytique de ces insecticides, un test d'hydrolyse de longue durée a été entrepris.

1.3.1.1.2. Test d'hydrolyse de longue durée

Au cours de ce test, les solutions aqueuses d'insecticides (25 mg/L) aux pH environnementaux sont laissées au laboratoire à la température ambiante dans l'obscurité pendant 5 mois. Ces solutions sont préparées dans les tampons phosphates d'eau distillée et d'eaux naturelles. Les résultats obtenus pour les cinq (5) insecticides sont présentés sur la **Figure 1.6**.

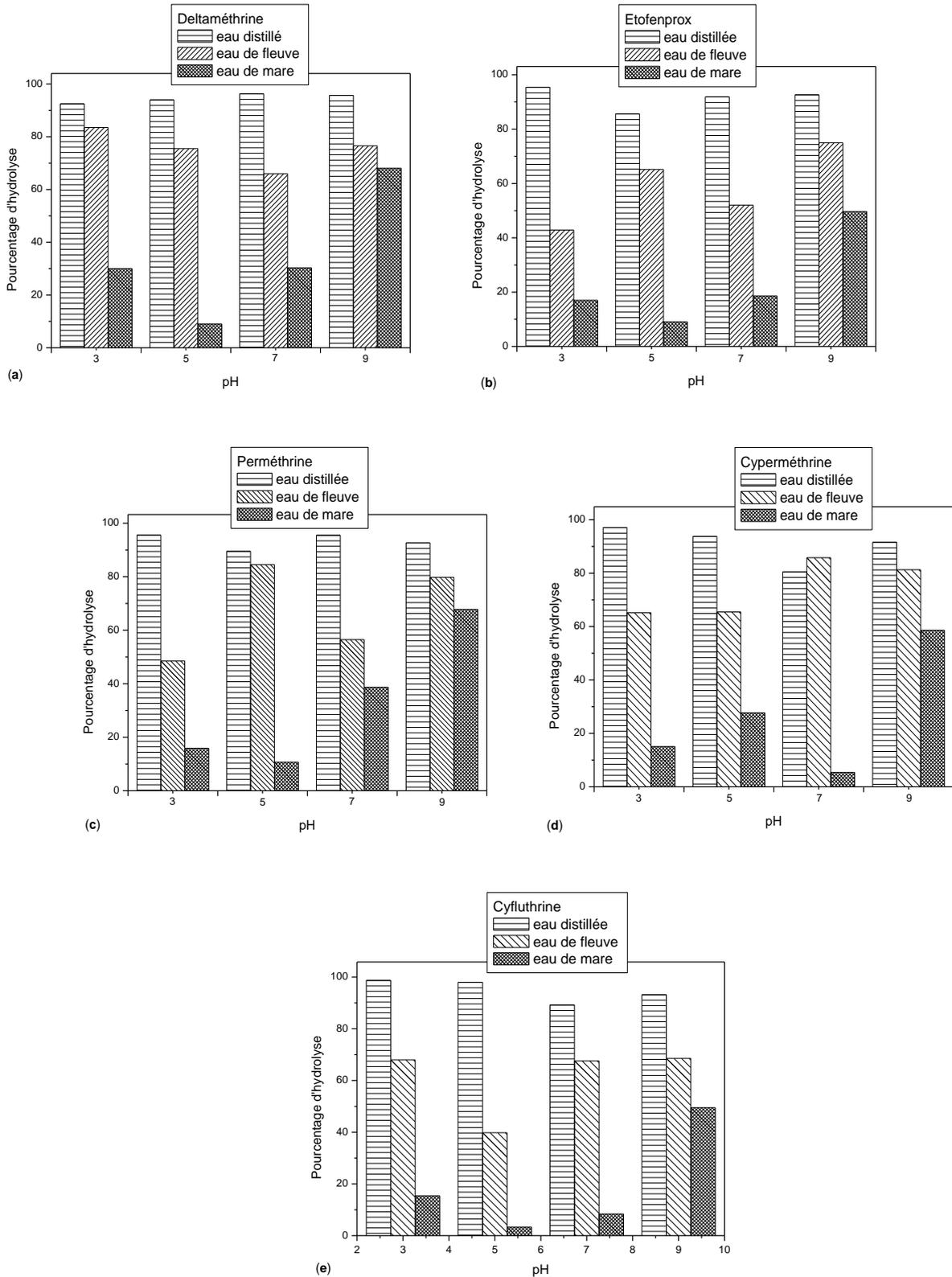


Fig. 1.6: Hydrolyse des cinq (5) insecticides pyréthrinoides étudiés à différents pH dans l'eau distillée, l'eau du fleuve Niger et l'eau de la mare «Bangabana».

1.3.1.1.2.1. Influence de la nature de l'eau sur l'hydrolyse

Dans l'eau distillée, aux pH environnementaux, la deltaméthrine (% d'hydrolyse \geq 90%), l'étofenprox (% d'hydrolyse \geq 85%), la perméthrine (% d'hydrolyse \geq 90%), la cyperméthrine (% d'hydrolyse \geq 85%) et la cyfluthrine (% d'hydrolyse \geq 89%) sont presque totalement dégradés.

Dans l'eau de fleuve, les insecticides pyréthrinoïdes sont aussi relativement hydrolysés. Les taux d'hydrolyse en fonction du pH sont respectivement de 66 à 84% pour la deltaméthrine, 43 à 75% pour l'étofenprox, 48 à 84% pour la perméthrine, 65 à 86% pour la cyperméthrine et 40 à 68% pour la cyfluthrine. Aux différents pH environnementaux, on constate que les cinq polluants organiques sont plus stables dans l'eau de fleuve que dans l'eau distillée. Cela est due probablement au fait que l'eau de fleuve contient plus de la matière organique (MOD = 5 mg/L) par rapport à l'eau distillée, qui adsorberait les molécules insecticides et les mettrait à l'abri des réactions d'hydrolyse (Adamou *et al.*, 2010, 2011a, 2011b).

Dans les mêmes conditions analytiques, dans l'eau de mare plus riche en matière organique (MOD = 25 mg/L), les insecticides pyréthrinoïdes sont hydrolytiquement plus stables. Aux pH étudiés, le taux d'hydrolyse après cinq mois varie de 9 à 68% (deltaméthrine), 9 à 50% (étofenprox), 10 à 68% (perméthrine), 5 à 59% (cyperméthrine) et 3 à 50% (cyfluthrine) (Adamou *et al.*, 2010, 2011b). A l'exception de la cyperméthrine qui est plus stable en milieu neutre, les molécules pyréthrinoïdes étudiées seraient plus stables dans les eaux de mare faiblement acide (pH=5) où le taux d'hydrolyse après 5 mois est inférieur à 10%. Par contre, elles sont relativement moins stables dans les eaux acide (pH = 3) et alcalin (pH = 9) où le taux hydrolyse varie de 15 à 68%.

La dégradation chimique et photochimique des insecticides pyréthrinoïdes en particulier et des pesticides en général suivent le plus souvent une cinétique de premier ordre (Katagi, 1991 ; El-Azzouzi *et al.*, 1999 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011a, 2011b ; Epsy, 2011). Ainsi, l'application d'une cinétique de dégradation de premier ordre à l'hydrolyse des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes dans les différentes eaux donne les temps de demi-vie indiqués sur la **Figure 1.7** de (a) à (e).

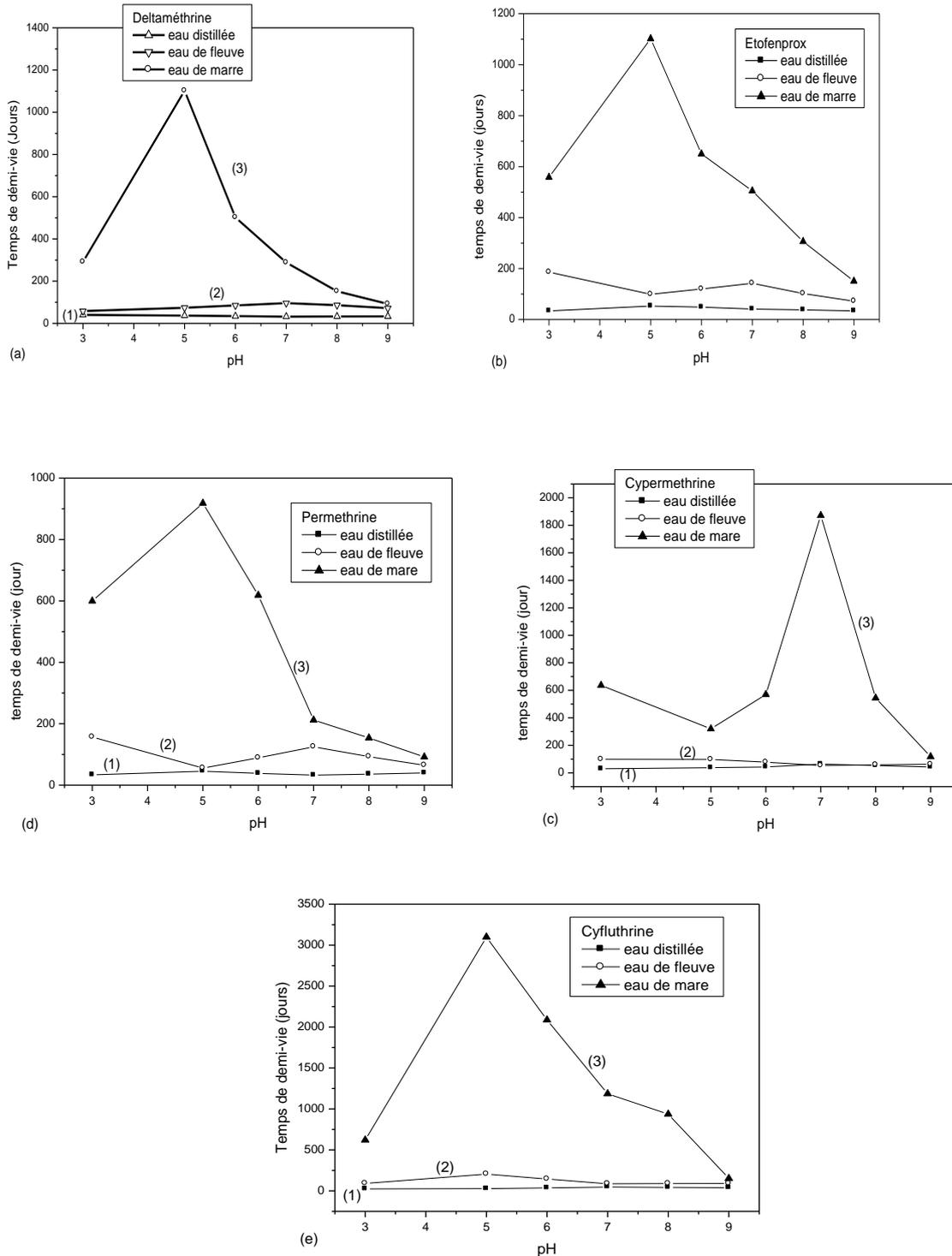


Fig. 1.7: Durée de vie hydrolytique des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau distillée et les eaux naturelles du Fleuve Niger et de la mare « Bangabana ».

On constate que les insecticides pyréthrinoïdes sont hydrolytiquement plus stables dans l'eau de mare par rapport aux autres eaux. Dans ce milieu, les pyréthrinoïdes sont plus rémanents aux pH acide et neutre. Les temps de demi-vie

maximums mesurés sont de 30,6 mois pour la perméthrine, 36,7 mois pour l'étofenprox et la deltaméthrine, 62,4 mois pour la cyperméthrine et 103,3 mois pour la cyfluthrine comme le montrent les courbes 3 de la Figure 1.7. Ce résultat confirme la forte rémanence hydrolytique des pyréthrinoïdes de synthèse dans des conditions climatiques et environnementales particulières. En effet, dans certaines conditions environnementales et climatiques, des temps de demi-vie de l'ordre de 16 à 70 mois sont observés (Gan *et al.*, 2005). Au regard de la toxicité élevée de ces produits, une telle stabilité peut se traduire par une bioaccumulation importante au fil du temps. Cela pourrait avoir des risques environnementaux et sanitaires graves pour les personnes exposées.

1.3.1.1.2.2. Influence du pH du milieu sur l'hydrolyse

Le pH du milieu affecte faiblement la stabilité des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau distillée (Courbe 1, Fig.1.7a à Fig.1.7e). Dans l'eau de fleuve, le pH influence un peu plus la durée de vie des différentes molécules insecticides (Courbe 2, Fig.1.7a à Fig.1.7e). Par contre, le pH influence énormément la stabilité hydrolytique des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau de mare. Ici, la deltaméthrine, l'étofenprox, la cyperméthrine et la cyfluthrine sont relativement rémanents en milieu faiblement acide. La demi-vie hydrolytique de ces molécules en l'absence des autres processus de dégradation (photo et bio-dégradation) serait de 2,5 à 8,5 ans. Pour ce qui concerne la perméthrine, sa rémanence maximale se situe en milieu neutre. Dans les différentes eaux et aux différents pH, la rémanence hydrolytique des insecticides pyréthrinoïdes décroît quand l'acidité ou la basicité du milieu augmente.

La particularité de l'eau de mare s'expliquerait par le fait qu'elle est plus riche en MOD que les autres eaux (Katagi, 1991 ; El-Azzouzi *et al.*, 1999 ; Adamou *et al.*, 2010, 2011a, 2011b). Dans l'eau de mare, l'hydrolyse élevée des insecticides pyréthrinoïdes en milieux acide et alcalin s'explique probablement par le fait que certaines molécules (deltaméthrine, étofenprox, cyperméthrine et cyfluthrine) ne se fixent pas (ou faiblement) sur la MOD, ce qui les expose plus aux processus de dégradation. En milieu faiblement acide et neutre, la stabilité importante de ces insecticides serait donc due à une adsorption plus forte de leurs molécules sur la MOD du milieu qui les protégerait contre les réactions d'hydrolyse.

1.3.1.2. Dégradation photochimique des pyréthrinoïdes

1.3.1.2.1. La photolyse par lampe néon

Les résultats de l'étude de la photolyse sous le dispositif d'irradiation néon pendant 40h aux différents pH environnementaux sont présentés sur la **Figure 1.8**.

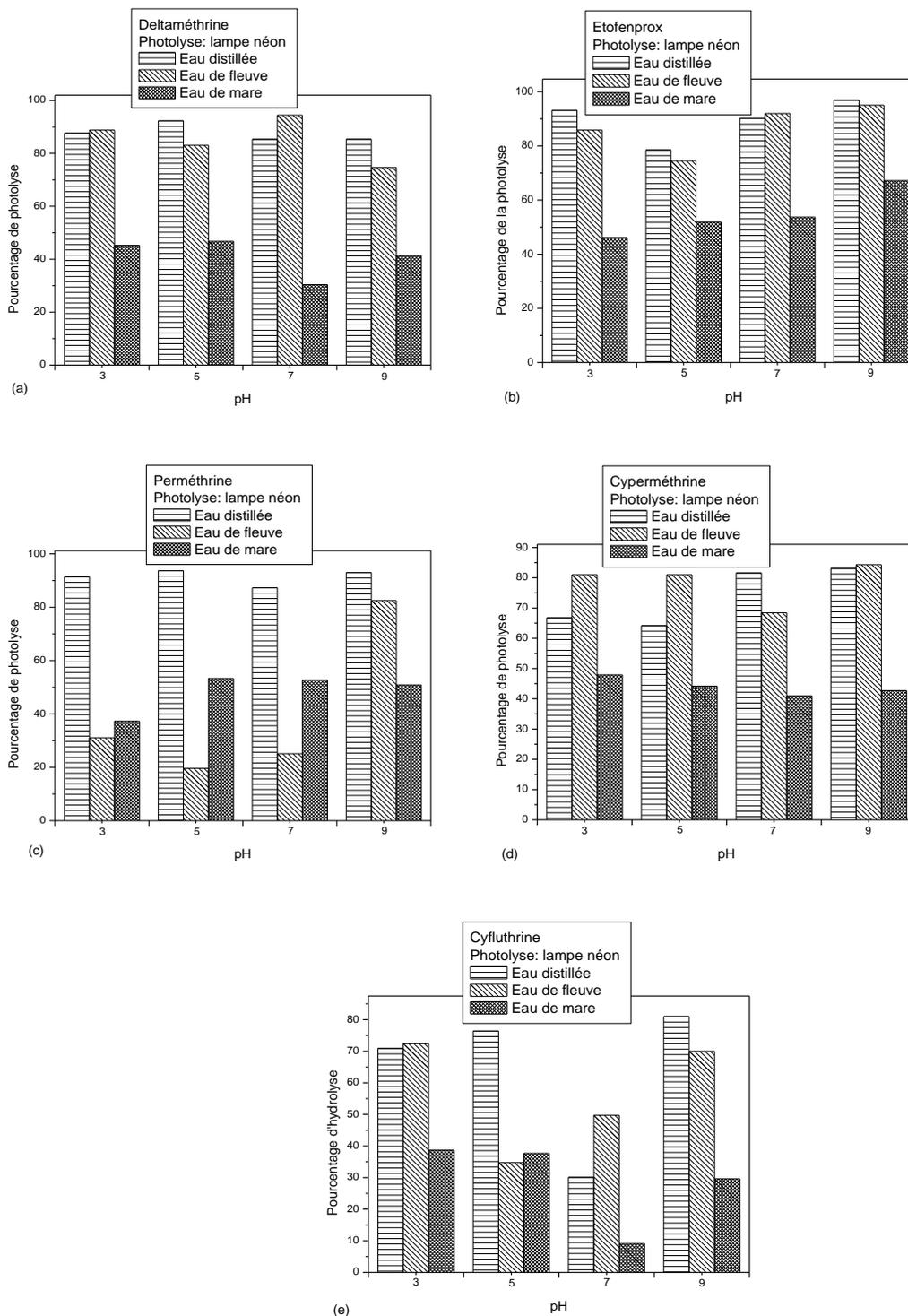


Fig. 1.8: Etude de la photolyse des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau

L'application d'une cinétique de dégradation de premier ordre à la photolyse des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes sous irradiation moins intense dans les différentes eaux donne les temps de demi-vie de la **Figure 1.9**.

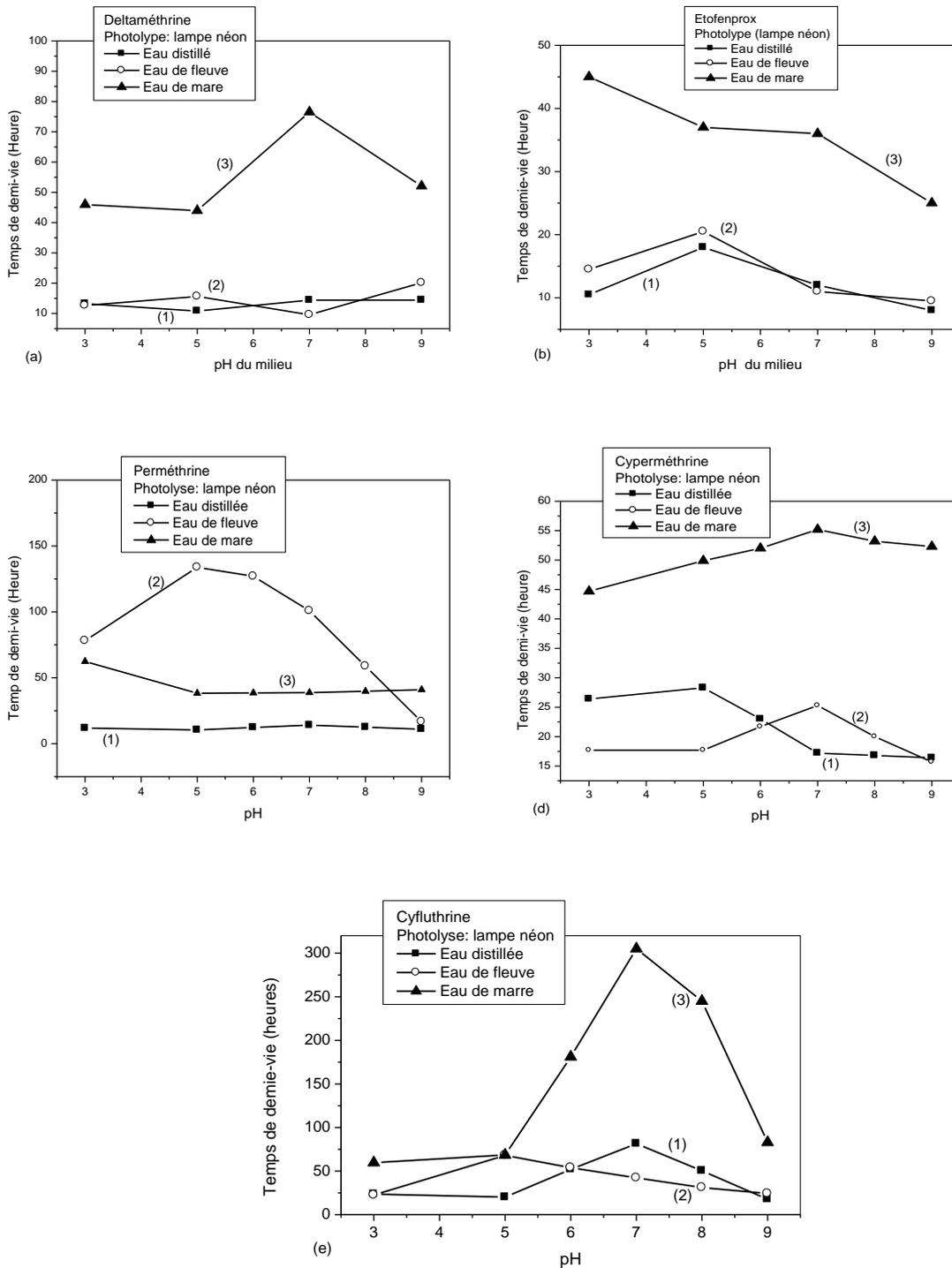


Fig. 1.9: Durée de vie photolytique des insecticides pyréthrinoïdes dans l'eau

1.3.1.2.1.1. Influence du milieu sur la photolyse

On constate que dans tous les milieux prospectés et sur les cinq molécules pyréthrinoïdes concernées, seule la photolyse de la deltaméthrine et de celle de la perméthrine dans l'eau distillée sont faiblement sensibles à la variation du pH (courbe 1 des Fig.1.9a à Fig.1.9e). Les temps de demi-vie de ces deux insecticides dans ce milieu varient de 11 à 14 heures selon le pH. Dans les eaux du fleuve Niger et de celle de la mare «Bangabana», le pH influence beaucoup la photolyse de cinq (5) insecticides.

La photolyse de la deltaméthrine et de l'étofenprox est très importante dans toutes les eaux à l'exception de l'eau de mare. Le pourcentage de photolyse sous irradiation moins intense (lampe en néon) varie entre 75 et 97% dans les différents tampons phosphates d'eau distillée et d'eau de fleuve (Fig.1.8a et Fig.1.8b). Cela explique une durée de vie faible de ces deux insecticides dans les différents milieux ($t_{1/2}$ = 8-20 h suivant le pH) comme le montrent les Figures 1.9a et 1.9b. Dans l'eau de mare, la deltaméthrine est relativement stable, son taux de photolyse aux différents pH varie de 30 à 45%. Elle est faiblement photodégradée en milieu neutre (30%). Cette photodégradation augmente en milieu alcalin (41%) et acide (45%)(Fig.1.8a). Cela a conduit à une stabilité plus importante de la deltaméthrine en milieu neutre ($t_{1/2}$ = 77 h) par rapport aux milieux acides ($t_{1/2}$ = 45 h) et alcalin ($t_{1/2}$ = 52 h) (Fig.1.9a). Pour ce qui concerne l'étofenprox, son pourcentage de photolyse dans l'eau de mare varie de 46 à 67% (Fig.1.8b). On assiste à une augmentation de sa photodégradation quand le pH du milieu croit. Inversement, cette molécule devient plus stable en passant des milieux alcalins aux milieux neutre et acide (Fig.1.9b).

Pour ce qui concerne la perméthrine et la cyperméthrine, elles sont aussi rapidement dégradées dans l'eau distillée. Les taux de photolyse sont respectivement compris entre 87 - 94% et 64 – 83% (Fig.1.8c et Fig.1.8d). Les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) respectifs sont de l'ordre de 10 – 14 heures et 16 – 28 heures dans le domaine des pH environnementaux (Fig.1.9c et Fig.1.9d). Ici, à l'exception du milieu alcalin (pH = 9), la perméthrine est relativement plus stable dans l'eau de fleuve par rapport à l'eau de mare qui est plus riche en MOD. De même, en milieu neutre et basique, la cyperméthrine est plus stable dans l'eau distillée par rapport à l'eau de fleuve plus riche en MOD. Toutefois, la cyperméthrine est photolytiquement plus stable dans l'eau de mare que dans l'eau de fleuve ou l'eau distillée. Son taux de photolyse varie de 41 à

48% dans l'eau de mare et de 64 à 84% dans l'eau distillée et l'eau de fleuve après une irradiation de plus de 40 heures sous 3 lampes en néon.

La cyfluthrine (Fig.1.8e), comme les quatre autres pyréthrinoïdes, a un taux de photolyse très important dans l'eau distillée aux différents pH environnementaux étudiés (photolyse > 70%) à l'exception du milieu neutre où elle n'est dégradée qu'à hauteur de 30%. Dans l'eau de fleuve, la cyfluthrine est moins dégradée en milieu faiblement acide (pH = 5) avec un taux de photolyse de 35% par rapport aux milieux alcalins et acides où le taux de photolyse atteint 70%. Ce qui explique la durée de vie faible dans ces deux milieux comme le montre la Figure 1.9e. Dans l'eau de mare, la cyfluthrine est relativement plus stable, sa photolyse aux différents pH est de 9% en milieu neutre (pH = 7) et varie de 29 à 39% en milieux acide et alcalin. Ce résultat s'est traduit par une stabilité plus importante de la cyfluthrine en milieu neutre ($t_{1/2} = 305$ h) par rapport aux milieux acides ($t_{1/2} = 60 - 69$ h à pH = 3 - 5) et alcalin ($t_{1/2} = 83$ h) comme indiquée sur la Figure 1.9e. Des simulations d'études antérieures ont donné pour la photodégradation de la même molécule des temps de demi-vie de 48 à 72h (USEPA, 1982, 1992; EXTOWNET, 1995).

La particularité de l'eau de mare par rapport aux autres eaux (eau distillée et eau de fleuve) s'expliquerait par sa teneur importante en matière organique (25 mg/L) et par la présence d'autres substances interférentes. En effet, il a été clairement démontré que la matière organique dissoute (MOD) a la capacité d'inhiber ou d'accélérer la photodégradation des polluants organiques (Katagi, 1991 ; El-Azzouzi *et al.*, 1999 ; Epsy *et al.*, 2011). Ainsi, la MOD influence le degré de photolyse des polluants organiques en :

- jouant un rôle de filtre optique qui absorbe les radiations UV-Visibles avant qu'elles n'atteignent les molécules d'insecticides (inhibition) ;
- adsorbant les molécules insecticides, ce qui protège leurs sites sensibles à la photodégradation (inhibition) ;
- produisant des radicaux libres capables d'initier la photodégradation des polluants organiques dans des domaines de longueur d'onde où les molécules d'insecticides n'absorbent pas directement (accélération).

La forte absorbance observée pour la même concentration de matière active dans l'eau de mare par rapport à l'eau de fleuve (≈ 2 fois) et l'eau distillée (≈ 3 fois) et les fortes conductivité et salinité (≈ 6 fois plus que l'eau du fleuve) atteste de la présence de

molécules interférentes (MOD, oxydes métalliques, sels, etc.). Ces molécules absorbent les radiations UV-Visible et agissent comme un filtre optique.

1.3.1.2.2. La photolyse par le simulateur solaire

La photolyse sous simulateur solaire des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes suit une cinétique de premier ordre dans toutes les eaux (eau distillée, eau de fleuve et eau de mare). Les constantes cinétiques de la photodégradation (k), les coefficients de régression linéaire (r^2) des courbes cinétiques de premier ordre et les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) des 5 insecticides sont indiqués dans le **Tableau 1.6**.

Tab. 1.6: Constante cinétique de photodégradation (k), coefficient de régression linéaire (r^2) et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes dans différentes eaux.

| Insecticide | Eau | k (min^{-1}) | r^2 | $t_{1/2}$ (H) |
|---------------|-----------|---------------------------|---------|---------------|
| Deltaméthrine | distillée | 0,00272 | 0,99798 | 1,8 |
| | fleuve | 0,00126 | 0,99539 | 4,0 |
| | mare | 0,00093 | 0,99346 | 5,4 |
| Etofenprox | distillée | 0,00092 | 0,9742 | 5,5 |
| | fleuve | 0,00070 | 0,98023 | 7,2 |
| | mare | 0,00045 | 0,98396 | 11,2 |
| Perméthrine | distillée | 0,00279 | 0,9940 | 4,1 |
| | fleuve | 0,00074 | 0,9950 | 15,6 |
| | mare | 0,00028 | 0,99342 | 41,3 |
| Cyperméthrine | distillée | 0,00162 | 0,98900 | 7,1 |
| | fleuve | 0,00135 | 0,99704 | 8,7 |
| | mare | 0,00071 | 0,99112 | 16,3 |
| Cyfluthrine | distillée | 0,0126 | 0,9965 | 55 |
| | fleuve | 0,0010 | 0,9949 | 695 |
| | mare | 0,0014 | 0,9919 | 495 |

Dans les conditions de l'irradiation par les rayons solaires, les insecticides pyréthrinoïdes sont beaucoup plus stables dans l'eau de mare par rapport à l'eau de fleuve et à l'eau distillée. La deltaméthrine, l'étofenprox, la perméthrine, la cyperméthrine et la cyfluthrine sont respectivement 3, 2, 10, 2,3 et 9 fois plus stables dans l'eau de la mare « Bangabana » que dans l'eau distillée. Par ailleurs, les temps de

demi-vie de la photolyse par une irradiation moins intense en néon de la deltaméthrine (14, 10 et 77 h), l'étofenprox (11, 12, 25 h), la perméthrine (14, 100, 42 h) et la cyperméthrine (17, 25, 53 h) respectivement dans l'eau distillée (pH=7), l'eau du fleuve Niger (pH = 7,7) et l'eau de la mare « Bangabana » (pH=9,2) sont supérieurs à ceux obtenus sous l'irradiation solaire (voir Tab.1.6). L'atténuation de l'intensité des radiations solaires par les molécules interférentes influence la photolyse des polluants organiques dans les eaux naturelles. Les temps de demi-vie de la perméthrine sous simulateur solaire dans les eaux du fleuve Niger ($t_{1/2} = 15 - 41$ h) confirment les valeurs de demi-vie de 19 - 27 h, déjà obtenus pour la perméthrine (Toynton *et al.*, 2009).

Par contre, en comparant les temps de demi-vie de la photolyse de la cyfluthrine sous irradiation en néon (80, 41, 82 h) à ceux obtenus sous simulateur solaire (55, 695 et 495 h) dans les mêmes eaux, seul sa photolyse dans l'eau distillée est similaire à celle des quatre autres insecticides pyréthri-noïdes étudiés. Dans les eaux naturelles (fleuve et mare), la photolyse de la cyfluthrine par l'irradiation moins intense des lampes en néon (18 W) semble être plus efficace que l'irradiation intense (200 W). Cela s'explique probablement par le fait que la dégradation photochimique de cette molécule n'est pas directe. Elle serait induite par la formation d'intermédiaires réactifs issus de l'absorption de radiations efficaces de longueurs d'onde spécifique à la source en néon (280-315 nm) par les molécules interférentes. L'absence de ce phénomène dans l'eau distillée, dépourvue des mêmes molécules interférentes, renforce cette hypothèse. Par ailleurs quand on regarde de près la photolyse sous simulateur solaire, la cyfluthrine est beaucoup plus stable dans l'eau de fleuve ($t_{1/2} = 693$ h) par rapport à l'eau de mare ($t_{1/2} = 495$ h). Nous pensons que l'instabilité de cette molécule dans l'eau de mare par rapport à l'eau de fleuve serait donc liée à une prépondérance des réactions induites par les radicaux libres issus des molécules interférentes.

1.3.2. Biodégradation des insecticides pyréthri-noïdes dans le sol

Les insecticides pyréthri-noïdes s'adsorbent facilement sur les sédiments du sol et s'y enfouissent. Ce qui les met à l'abri des radiations solaires, donc de la dégradation photochimique. De toutes les voies de dégradation des insecticides dans le sol, la biodégradation sous l'influence de la microflore est la plus prépondérante (Katagi, 1991 ; Ortiz-perez *et al.*, 2005 ; Savadogo *et al.*, 2009 ; Tageddine, 2010). Ainsi, la rémanence des insecticides pyréthri-noïdes dans le sol dépend fortement des

caractéristiques physico-chimiques du sol et des conditions climatiques de la région. A titre d'exemple, dans un sol minéralisé amendé de deltaméthrine (1 mg de matière active par kg de sol), 52% de l'insecticide utilisé est récupéré intact après une incubation de 8 semaines. Dans la même période, dans un sol riche en matière organique, jusqu'à 74% de la quantité de matière active utilisée a été récupérée (IPCS, 1990 ; Wang, 1991a ; 1991b ; Ortiz-Perez *et al.*, 2005 ; Munoz *et al.*, 2009).

Les pyréthrinoïdes sont des insecticides de contact très toxiques. En cas d'accumulation dans le sol, leur toxicité élevée et leur effet foudroyant seront très préjudiciables pour l'écosystème (IPCS, 1990; ATSDR, 2001 ; Dariet, 2007 ; Savadogo *et al.*, 2008). Il urge donc de comprendre le comportement de ces substances toxiques dans les sols de l'Afrique subsaharienne. Après l'investigation de la dégradation abiotique des pyréthrinoïdes de synthèse dans les eaux naturelles du Niger, dans cette partie nous évaluerons dans le sol leur biodégradation dans les conditions environnementales et climatiques propres au milieu sahélien. Pour cela, nous avons simulé au laboratoire leur biodégradation dans nos sols sous les conditions climatiques des zones aride, semi-aride et soudano-sahélienne, régions endémiques de paludisme.

1.3.2.1. Suivi analytique de la biodégradation

Le suivi de la biodégradation a été réalisée grâce un spectrophotomètre Hélios Alpha. Les spectres indiquant la variation de l'absorbance de la solution en fonction de la concentration de l'insecticide (deltaméthrine) du milieu sont montrés dans la **Figure 1.10**. Le blanc NY (TY) est obtenu des échantillons témoins respectifs non-amendés d'insecticide. La même procédure d'extraction pour les échantillons de sols amendés est aussi appliquée pour la préparation des blancs. Une méthode spectrophotométrique, simple, précise et reproductible a été préalablement élaborée pour le suivi de la biodégradation de chaque insecticide.

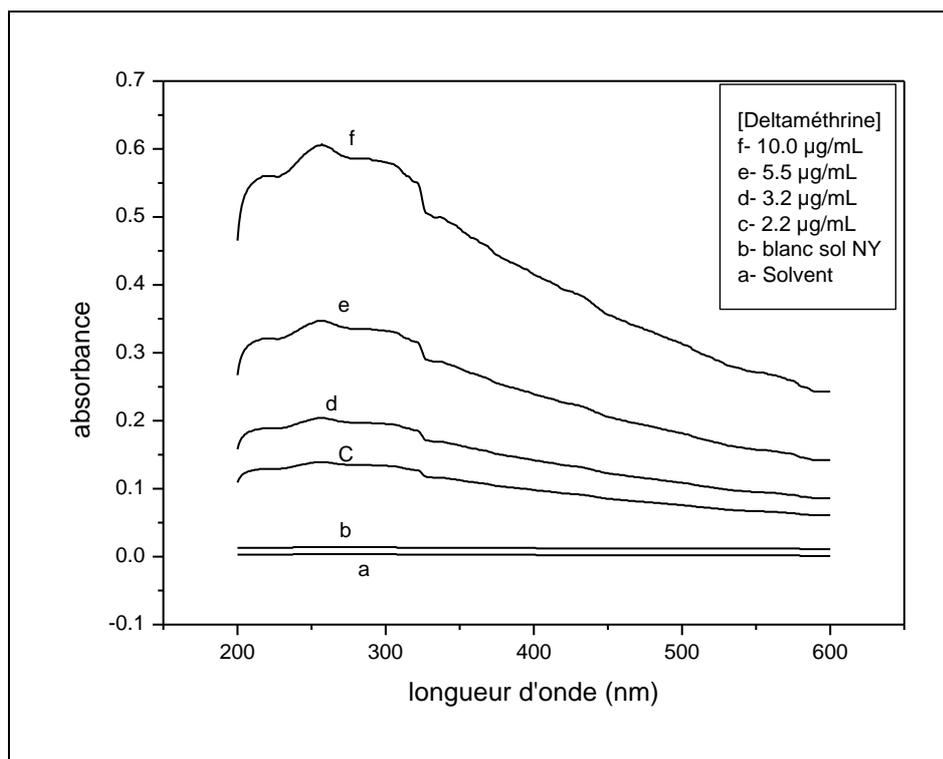


Fig. 1.10a: Spectres de l'absorbance de la deltaméthrine en fonction de la concentration

L'absorbance est mesurée au maximum de la bande d'absorption située entre 200 et 300 nm. Une courbe de calibration montrant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration est ensuite établie. Toutes les absorbances sont corrigées à l'aide du signal du blanc approprié. Les résultats obtenus pour la deltaméthrine sont présentés à titre illustratif dans la **Figure 1.10b**. La longueur d'onde choisie pour la mesure de l'absorbance (λ_{abs}) est 257 nm. La courbe de calibration est quasi linéaire ($R^2 = 0,998$) dans le domaine de concentration de 2,5 à 28,5 mg/L. la limite de détection (LOD) définie comme étant la quantité d'analytes donnant un ratio signal-bruit égal à 3 est de l'ordre de 0,45 mg/L et la limite de quantification de la méthode (LOQ) qui est la quantité d'analytes donnant un ratio signal bruit égale à 10 est de l'ordre de 1,5 mg/L. par ailleurs, la limite de détection absolue (ALOD), calculée sur la base du volume de 2,5 mL de la cellule d'analyse est de 1,125 µg. Afin d'avoir une idée de la précision et de la répétabilité des résultats, la déviation standard relative de la méthode a été calculée sur six mesures %RSD ($n=6$) = 3,3%.

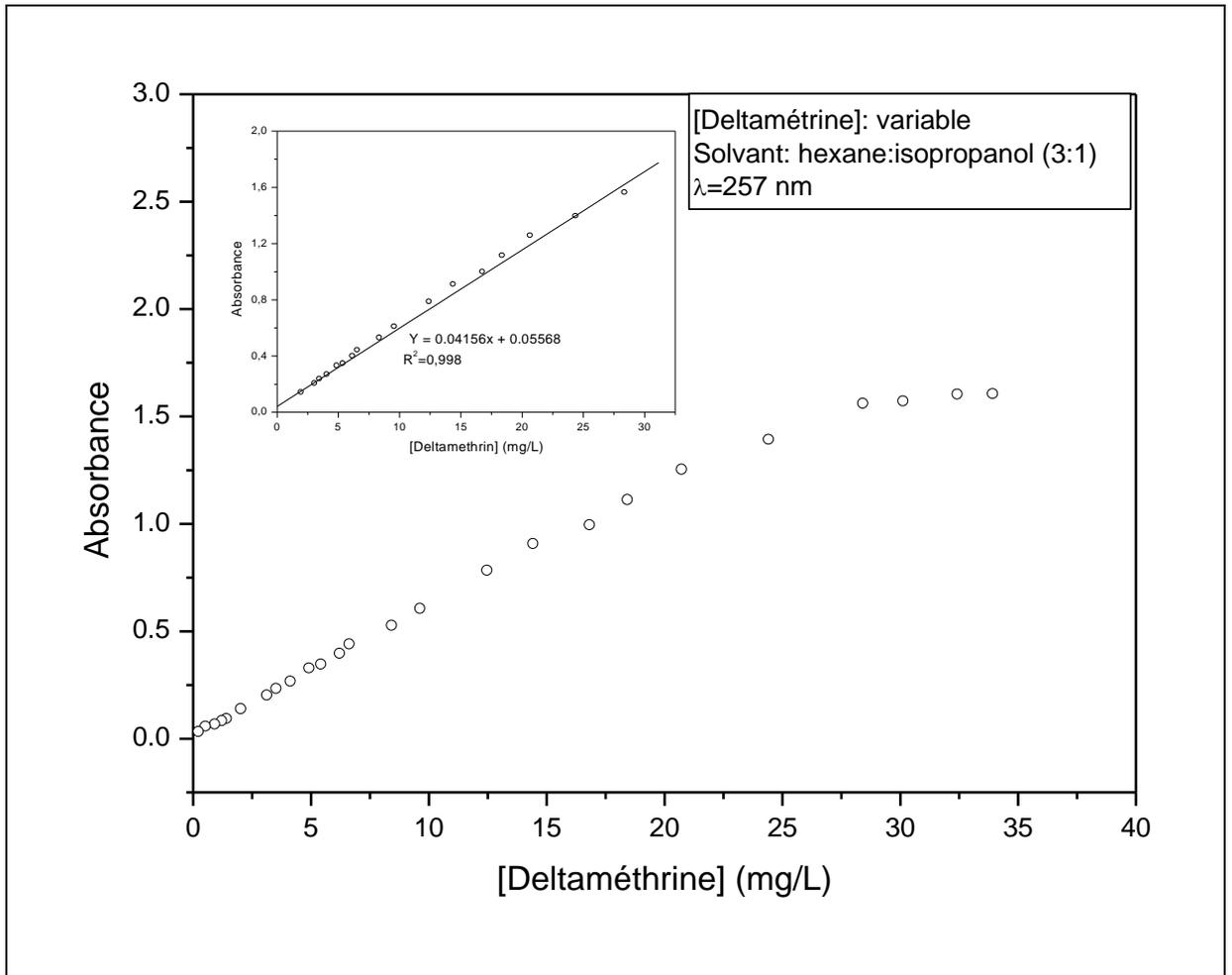


Fig. 1.10b: Courbe de calibration pour le dosage de la deltaméthrine

1.3.2.2. Biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes au Sahel

Les pyréthrinoïdes de synthèse sont des insecticides de large spectre (Munoz *et al.*, 2009 ; Tomlin *et al.*, 2006). Ils sont peu solubles dans l'eau mais ont une capacité d'adsorption très élevée sur la matière organique (K_{OC} élevée). Ce qui fait que ces insecticides, une fois fixés aux sédiments, restent dans le sol et/ou sont entraînés par ruissellement dans les cours d'eau. Aussi bien dans l'eau que dans le sol, quand les insecticides pyréthrinoïdes sont exposés aux radiations solaires, ils sont photodégradés (Adamou *et al.*, 2010 ; 2011a, 2011b). Par contre, dans le sol, en l'absence de la lumière, la biodégradation sous l'influence de la microflore reste la voie principale de leur dégradation (Adamou *et al.*, 2011c). Les caractéristiques du sol et les facteurs climatiques (température et humidité) jouent un rôle déterminant dans ce processus.

1.3.2.2.1.1. Simulation de la biodégradation

La biodégradation de la deltaméthrine a été étudiée dans l'obscurité dans les conditions de température (25 à 30°C) et de pluviométrie des zones aride (0 mm), semi-aride (350 mm) et soudano-sahélienne sans incubation (700 mm/an) et avec incubation préliminaire (700 mm/an) dans un sol sablonneux (sol NY) et argileux (sol TY). Les sols NY et TY ont été incubés conformément à la procédure d'incubation décrite pour les deux sols avant d'ajouter l'insecticide à raison de 40 mg (matière active insecticide) /kg (sol). La dégradation des autres molécules insecticides par la flore microbienne a été étudiée dans les mêmes conditions de sols que la deltaméthrine. Toutefois, pour ce qui concerne la pluviométrie, compte tenu d'une part de la similitude du profil de la biodégradation dans la zone soudano-sahélienne sans et avec incubation et d'autre part du coût de l'analyse, nos investigations se sont limitées sur les zones aride, semi-aride et sahélo-soudanienne avec une incubation préliminaire (700 mm/an). La simulation de la biodégradation de l'insecticide après une incubation préliminaire de la flore microbienne des sols a été retenue pour servir de référence limite à la biodégradation du polluant dans les conditions environnementales et climatiques propres à la région (Adamou *et al.*, 2011c). L'aspect des courbes de biodégradation des cinq (5) molécules étudiées dans les deux sols sont similaires dans les deux sols et dans les trois zones climatiques. Les courbes obtenues pour la deltaméthrine sont représentées à titre d'exemple sur la **Figure 1.11**.

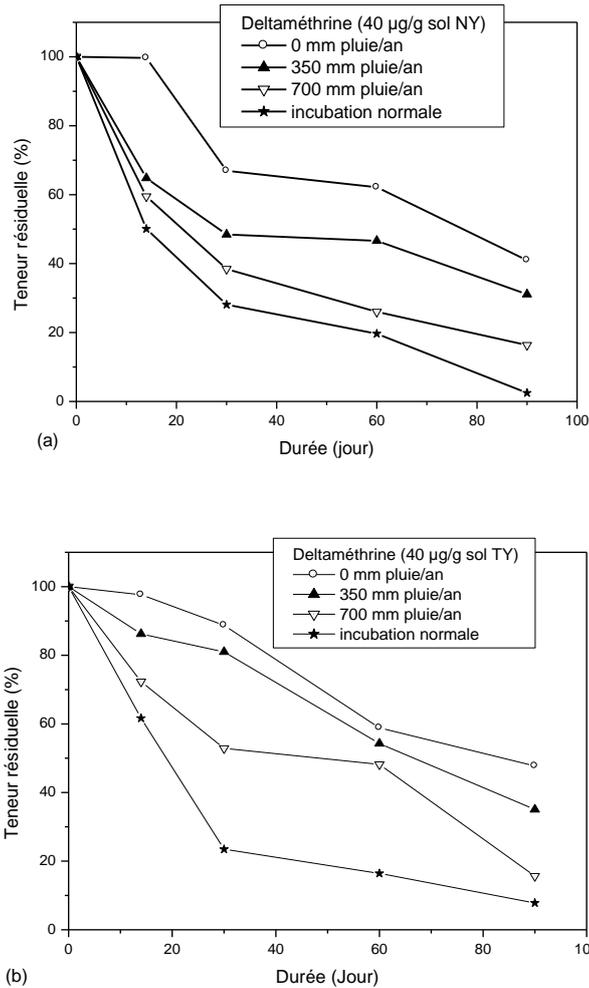


Fig. 1.11: Etude de la biodégradation des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes étudiés en milieu sablonneux (a) et argileux (b).

La dégradation des insecticides serait plus importante en zones humides (semi-aride et soudano-sahélienne) qu'en zone aride (désertique). En effet, à la température ambiante locale, l'humidité est favorable à la multiplication et à l'activité de la flore microbienne (Savadogo *et al.*, 2008 ; 2009). Ce qui expliquerait le taux de biodégradation important dans les deux sols après une incubation préliminaire d'une semaine avant le traitement insecticide. La dégradation des insecticides pyréthrinoïdes est plus importante dans le sol sablonneux (sol NY) que dans le sol argileux (sol TY). Cela est probablement lié à la teneur relativement faible en argile (NY, 12,6% ; TY, 79,3%) et en matière organique (0,38% / NY, 0,68% / TY) de ce sol. En effet, les insecticides pyréthrinoïdes sont hydrophobes et s'adsorbent solidement sur les

matériaux argileux, la matière organique et les sédiments. Cela pourrait affecter de manière drastique leur processus de biodégradation.

Nous avons constaté que la biodégradation de la perméthrine et de l'étofenprox, à la différence de celle des trois autres molécules, est plus importante dans le sol argileux comparativement aux sols sablonneux. Cela s'explique probablement par le fait que ces molécules se lient moins solidement sur les sédiments et argiles du sol comparativement à la deltaméthrine, la cyperméthrine et la cyfluthrine.

1.3.2.2.1.2. Impact de la teneur insecticide du sol sur la biodégradation

L'étude précédente avait montré que l'incubation préliminaire des sols et l'humidité du milieu influencent beaucoup la biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans les zones climatiques du Sahel. Une étude antérieure réalisée sur des sols de la même région avait montré que certains insecticides comme l'endosulfan, inhibe l'activité respiratoire et la multiplication des microorganismes des sols sablonneux des régions cotonnières de Farakoba, Boni et Kaïbo du Burkina Faso (Savadogo *et al.*, 2008 ; 2009). Afin de saisir l'impact de la présence de chaque insecticide étudié dans le sol avant l'incubation, le sol NY (respectivement TY) a été directement amendé de 10, 20 et 40 mg insecticide kg⁻¹ sol sec. Pour les cinq molécules, on constate dans les deux sols que le taux de biodégradation décroît quand la teneur en insecticide dans le milieu augmente. A l'exception de l'étofenprox et de la perméthrine on note que la dégradation est plus importante dans le sol sablonneux par rapport au sol argileux aux différentes concentrations étudiées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 1.7**.

Tab. 1.7: Taux restants des insecticides pyréthrinoïdes dans les sols sablonneux NY et argileux TY en zones aride, semi-aride et soudano-sahélienne après 3 mois.

| Insecticide | Nature du sol | Sol NY | | | Sol TY | | |
|---------------|--|--------|------|------|--------|------|------|
| Deltaméthrine | Pluviométrie (mm) | 0 | 350 | 700* | 0 | 350 | 700* |
| | Taux de dégradation (%) de 40 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 59% | 69% | 95% | 53% | 65% | 92% |
| | Taux de dégradation (%) de 20 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 73% | 81% | >90% | 67% | 74% | >90% |
| | Taux de dégradation (%) de 10 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | >80% | >80% | >80% | 74% | >80% | >80% |
| Etofenprox | Pluviométrie (mm) | 0 | 350 | 700* | 0 | 350 | 700* |
| | Taux de dégradation (%) de 40 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 64% | 81% | 95% | 90% | 95% | >95% |
| | Taux de dégradation (%) de 20 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 76% | 89% | >90% | 94% | >90% | >90% |
| | Taux de dégradation (%) de 10 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% |
| Perméthrine | Pluviométrie (mm) | 0 | 350 | 700* | 0 | 350 | 700* |
| | Taux de dégradation (%) de 40 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 62% | 89% | 95% | 70% | 85% | >95% |
| | Taux de dégradation (%) de 20 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 76% | >90% | >90% | 89% | >90% | >90% |
| | Taux de dégradation (%) de 10 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% |
| Cyperméthrine | Pluviométrie (mm) | 0 | 350 | 700* | 0 | 350 | 700* |
| | Taux de dégradation (%) de 40 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 65% | 70% | 82% | 48% | 86% | 92% |
| | Taux de dégradation (%) de 20 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 78% | 86% | >90% | 69% | >90% | >90% |
| | Taux de dégradation (%) de 10 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% |
| Cyfluthrine | Pluviométrie (mm) | 0 | 350 | 700* | 0 | 350 | 700* |
| | Taux de dégradation (%) de 40 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 72% | 86% | 94% | 65% | 92% | >95% |
| | Taux de dégradation (%) de 20 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | 84% | >90% | >90% | 82% | >90% | >90% |
| | Taux de dégradation (%) de 10 mg ma.kg ⁻¹ de sol amendé | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% | >80% |

*Incubation préliminaire et la zone soudanienne (700 mm/an)

1.4. CONCLUSION

Les résultats de la simulation de la dégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans les eaux naturelles et sols du Niger nous permettent de dresser un premier profil environnemental de ces polluants dans notre milieu. Les pyréthrinoïdes considérés comme instables dans l'eau seraient pourtant hydrolytiquement stables dans les eaux naturelles riches en MOD. En effet, dans l'eau de mare, il est possible d'assister à une bioaccumulation de ces insecticides qui s'adsorbent sur la matière organique, l'argile des fonds et les sédiments en suspension. L'étude de la photolyse a confirmé la sensibilité des insecticides pyréthrinoïdes aux radiations solaires. Toutefois, leur rémanence photolytique est fonction de la nature de l'eau et de leur degré d'exposition aux radiations solaires. Ainsi, les cinq insecticides pyréthrinoïdes étudiés sont plus rémanents dans les eaux naturelles et sous irradiation moins intense. Dans les eaux naturelles (fleuve et mare), la MOD joue le rôle d'un filtre optique qui absorbe une partie des radiations solaires avant qu'elles n'atteignent les molécules insecticides. La biodégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans le sol quant à elle, dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques du milieu, de l'humidité mais aussi de la température ambiante. Les pyréthrinoïdes sont plus dégradées en zone soudano-sahélienne et semi-aride (relativement humide) qu'en zone désertique (sèche). Dans les conditions des zones climatiques étudiées, les insecticides pyréthrinoïdes seraient moins dégradés dans les sols riches en argile et en matière organique. Par ailleurs, l'aspect le plus inquiétant de cette contamination est que la capacité de bioremédiation de la microflore du sol semble diminuer avec l'accumulation de l'insecticide dans le sol.

Il ressort de cette simulation que les insecticides pyréthrinoïdes, substances très toxiques considérées comme instables, pourraient dans certaines conditions climatiques et environnementales particulières propres à notre milieu être relativement stable. La large utilisation des pyréthrinoïdes dans la lutte contre le paludisme en Afrique subsaharienne contribuera sans nul doute à une contamination importante du continent dans les années à venir. Cela nécessiterait la recherche de méthode de décontamination simple et accessible des eaux de boissons afin de préserver la santé des populations.

1.5. REFERENCES

- Adamou R.**, Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Coly A., Tine A., Ikhiri K., (2010) Dégradation abiotique de la Deltaméthrine et de l'Etofenprox dans les eaux naturelles du Niger. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 029, 45-54.
- Adamou R**, Coly A., Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Ikhiri K., Tine A (2011a). Photochemically-induced fluorescence dosage of non-fluorescent pyrethroid (etofenprox) in natural water using a cationic micellar medium. *J. Fluoresc.*, 21, 1409-1415.
- Adamou R.**, Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Coly A., Tine A., Ikhiri K., (2011b), Dégradation chimique et photochimique de la cyfluthrine dans des eaux naturelles du Niger. *J. Soc. Chim. Tunisie*, 13, 75-83.
- Adamou R.**, Savadogo W.P., Abdoulaye A., Nare A., Soumaila M., Moussa I., Sedogp P.M., Ikhiri K., (2011c) Study of deltamethrin persistence in soil microcosm, by simulating arid, semi-arid and soudano-sahelian malarial zones. *Research J. Science and Tech.*, 3(6), 318-323.
- Anadon A.**, Martinez-Larranaga M.R., Fernandez-Cruz M.L., Diaz M.J., Fernandez M.C., Martinez M.A., (1996) Toxicokinetics of Deltamethrin and Its 4'-HO-Metabolite in the Rat. *J. Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 141, 8-16.
- ATSDR**, (2001) Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Aubertot J.N.**, Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M., (2005) Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France).
- Bariuso E.**, Calvet R., (1992) Soil type and herbicide adsorption. *Intern. J. Environ. Anal.*, 46, 117-128.
- Bariuso E.**, Benoit P., Chamway M.P., Coquet Y., Louchardt X., Schavon M., Aurousseau P., (2005) Pollutions organiques diffuses : mobilité et persistance des polluants organiques dans les sols. In : « sols et Environnement », Girard M.C., Walter C., Remy J.C., Berthelin J., Morel J.L. (eds.), Dunod paris, chap. 18.
- Bernhardt A.**, Ruck W., (2004) Determination of herbicides in stemflow and throughfall of beeches (*Fagus sylvatica* L.) and in rainfall. *Chemosphere*, 57, 1563-1570.
- Brun L.A.**, Maillet J., Hinsinger P., Pépin M., (2001) Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Pollut.*, 111, 293-302.
- Chaignon V.**, Sanchez-Neira I., Hermann P., Jaillard B., Hinsinger P., (2003) Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Pollut.*, 123, 229-238.
- Cortet J.**, Gillon D., Joffre R., Ourcival J.M., Poinot Balaguer N., (2002) Effects of pesticides on organic matter recycling and micro arthropods in a maize field: use and discussion of the

litterbag methodology. EUR. J. Soil Biol., 38, 261-265.

Darriet F., Marcombe S., Corbel V. Saisine n° 2006/007 (2007); Avis Afsset P 16-61.

<http://www.afsset.fr>

Dejoux C., (1985) Incidence des pesticides dans la pollution des eaux continentales africaines. Verh Internat. Verein. Limol. 22, 2452-2456.

DMN (2010) Direction de la Météorologie Nationale (DMN) du Niger. <http://www.meteo-niger.net/>

El Azzouzi M., mountacer H., Mansour M., (1999) Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution. Fresen. Environ. Bull., 8(11-12), 709-717.

Espy R., Pelton E., Opseth A., Kasprisin J., Nienow A.M., (2011) Photodegradation of the Herbicide Imazethapyr in Aqueous Solution: Effects of Wavelength, pH, and Natural Organic Matter (NOM) and Analysis of Photoproducts., J. Agric. Food Chem., 59 (13), 7277–7285

EXTOXNET, (1995) Cyfluthrin. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, Michigan State University, Oregon State University, and University of California. USDA/Extension Service/National Agricultural Pesticide Impact Assessment Program.

Fermanich K.J., Daniel T.C., (1990a) Pesticide mobility and persistence in microlysimeter soil columns from a tilled and notilled plot. J. Environ. Qual., 20, 195-202.

Fermanich K.J., Daniel T.C., Lowery B., (1990b) Microlysimeter soil columns for evaluating pesticide movement through the root zone. J. Environ. Qual., 20,189-195.

Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A., Kucharski R., (2002) Behavior of persistent organic pollutants in the airplant-soil system. Water Air Soil Poll., 37, 179-191.

Gan J., Leea S.J., Liub W.P., Haverc D.L., Kabashimac J.N., (2005) Organic Compounds in the Environment. Distribution and Persistence of Pyrethroids in Runoff Sediments. J. Environ. Qual., 34, 836-841.

Grant R.J., Betts W.B., (2003) Biodegradation of the synthetic pyrethroid cypermethrin in used sheep dip. Lett. Appl. Microbiol., 36(3), 173-176.

Gregory R.D., Noble D.G., Campbell L.H., Gibsons D.W., (2000) The state of the UK's birds 1999. Sandy: RSPB and BTO.

Guillette L.J., (2000) Contaminant-associated endocrine disruption in reptile; In: Sparling D.W., Linder G., Bishop C.A., (eds.), Ecotoxicology of Amphibians and reptiles, SETAC press, Pensacola, Florida, pp 595-615.

Hamaker J.W., Thomson J.M., (1972) Adsorption organic chemicals in the soil environment; In Vol 1, Goring C.A.J., Hamaker J.W. (eds.) Marcel dekker, NY, pp 49-143.

Heidlore F., (2008) Accessible à :

http://www.chem.unep.ch/Pops/GMP/Africa/Mali/1_UNEP%20CB_Intro%20Context%20and%20

Elements%20of%20the%20GEF%20W-Africa%20Project.pdf.

Hole D.G., Perkins A.J., Wilson J.D., Alexander I.H., Grice P.V., Evans A.D., (2005) Does organic farming benefit biodiversity? *Biol. Conserv.*, 122, 113-130.

Hultgren R.P., Hudson R.J.M., Sims G.K., (2002) Effects of soil pH and soil water content on prosulfuron dissipation. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3236-3243.

IFEN, (2003) Les pesticides dans les eaux. Cinquième bilan annuel, données 2001.

IFEN, (2004) La qualité de l'eau : une préoccupation environnementale forte. *Les Données de l'Environnement* (91).

IPCS INCHEM, (1990) Deltamethrin, environmental health criteria EHC 97, WHO, 1990. Consultable sur le site <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc97.htm>.

Johnsen K., Jacobsen C.S., Tosvik V., (2001) Pesticide effects on bacterial diversity in agricultural soils-a review. *Biol. Fert. Soils*, 33, 443-453.

Kah M., (2007) Behavior of ionisable pesticides in soils. PhD thesis, Environment Department, University of York, UK.

Karichoff S.W., (1981) Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10, 833-846.

Katagi T.J., (1991) Photodegradation of the pyrethroid insecticide esfenvalerate on soil, clay minerals, and humic acid surfaces. *J. Agric. Food Chem.*, 39(7), 1351-1356.

Leahet J.P., (1985). Metabolism and environmental degradation. In Leahet J.P. (ed), *The pyrethroid insecticides*. Taylor & Francis, London, UK, pp 236-342.

Lengeler C., (2004) Insecticide-treated bed nets and curtains for preventing malaria, *Cochrane Database of Systematic Reviews*. Issue 2, Art. No.: CD000363.

Mast M.A., Campbell D.H., Ingersoll G.P., Foreman W.T., Krabbenhoft D.P., (2003) Atmospheric deposition of nutrients, pesticides, and mercury in Rocky Mountain National Park, Colorado, 2002. US Department of the interior, US Geological Survey Water-resources investigations report 03-4241.

Metcalf R.L. (1971) *Pesticides in the environment*. 1, 1-85, White Stevens, ed., New York.

Munoz L. B., Garbisu C., Antiguada I., Alonso M., Alonso R.M., Ruiz-Romera E., (2009) Deltamethrin Degradation and Soil Microbial Activity in a Riparian Wetland Soil. *Soil Sci.*, 174 (4), 220-228.

Normes (OMS, 1993; UE, 1998) Comparaison de normes sur l'eau potable UE/OMS. Accessible à : <http://www.lenntech.fr/francais/norme-eau-potable-oms-ue.htm>

OECD guideline, (2002) OECD guideline for testing of chemicals. Hydrolysis as a function of pH (proposal for updating guideline 111).

Ortiz-Pérez M.D., Torres-Dosal A., Batres L.E., López-Guzmán O.L., Grimaldo M., Carranza C.,

Pérez-Maldonado I.N., Martínez F., Pérez-Urizar J., Díaz-Barriga F., (2005) Environmental Health Assessment of Deltamethrin in a Malarious Area of Mexico: Environmental Persistence, Toxicokinetics, and Genotoxicity in Exposed Children. *J. Environ. Health Perspect.*, 113(6), 782–786.

Osibanjo O., Aiyejuyo O.,(1994) Organochlorine pesticide in ground water in Nigeria. *Nig. J. Sc.* 5, 14.

PNUE, (2002) Regionally based assessment of persistent toxic substances. SUB6Saharan Africa, regional report.

Price O.R., Walker A., Wood M., Olivier M.A., (2001) Using geostatics to evaluate spatial variation in pesticide/soil interactions. *BCPC Symposium Proc N° 78: Pesticides behavior in soils and water.*

Saha S., Kaviraj A., (2008) Acute toxicity of synthetic pyrethroid cypermethrin to some freshwater organisms. *Bull environ contam toxicol.*, 80(1), 49-52.

Savadogo P.W., Lompo F., Bonzi-Coulibaly Y.L., Traoré A.S., Sedogo M.P., (2008) Influence de la température et des apports de matière organique sur la dégradation de l'endosulfan dans trois types de Sols de la zone cotonnière du Burkina Faso. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 026, 79-87.

Savadogo P.W., Lompo F., Coulibaly K., Traoré O., Traoré A.S., Sedogo M.P., (2009) A microscop study of endosulfan degradation and its short-term effect on pH and biological parameters of cotton zones soils of Burkina Faso. *J. Environ. Sci.Technol.*, 2(1), 12-21.

Shultz R., (2004) Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J. Environ. Qual.*, 33, 419-448.

SITEM, (2011) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/Reports/283.htm>

Stoate C., Boatman N.D., Borralho R.J., Carvalho C.R., de Snoo G.R., Eden P., (2001) Ecological impacts of arable intensification in Europe. *J. Environ. Manage.*, 63, 337-365.

Stockholm, (2001) Persistent toxic substances (PTS) convention, UNEP, UN.

Tajeddine L., (2010) La photodégradation des pesticides irradiés sur les argiles. Etude de la phototransformation de l'orthophénylphénol et du monuron adsorbés sur des argiles extraites des sols Marocaines. Editions Universitaires Européennes, Allemagne.

Thybaud E., (1990) Ecotoxicologie du lindane et de la deltaméthrine en milieu aquatique. *J. Water Sci.*, 3(2), 195-209.

Tomlin C.D.S., (1997) *The pesticide manual, a world compendium*, 11e éd., The British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK, 1606p.

Toynton K., Luukinen B., Buhl K., Stone D., (2009) Permethrin Technical Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services.
<http://npic.orst.edu/factsheets/Permtech.pdf>

Traoré H., (2009) Accessible à :
http://www.chem.unep.ch/Pops/GMP/Africa/Mali/2_Mali_Regional%20Africa%20GMP%20report

.pdf.

Tucker G.M., Heath M.F., (1994) Birds in Europe: their conservation status. Birdlife conservation series n°3, Birdlife International, Cambridge, UK.

Tyler C.R., Beresford N., Van Der Woning M., Sumpter J.P., Thorpe K., (2000) Metabolism and environmental degradation of pyrethroid insecticides produce compounds with endocrine activities. Environ. Toxicol. Chem., 19(4), 801-809.

Unsworth J.B., Wauchope R.D., Klein A.W., Dorn E., Zeeh B., Yeh S.M., Akerblom M., racke K.D., Rubin B., (1999) Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. Pure Appl. Chem., 71, 1359-1383.

USEPA, (19882) U.S. Environmental Protection Agency. 40 CFR 796.3500, Hydrolysis as a Function of pH at 25 °C. Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N. Chemistry: Environmental Fate.

USEPA, (1992) U.S. Environmental Protection Agency. Pesticide Environmental Fate One Line Summary: Cyfluthrin. U.S. EPA, Environmental Fate and Effects Division. Washington, DC.

Vyve N. V., (2005) Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle de la pluie au Fakara, Niger. Université Catholique de Louvain, Faculté d'ingénierie biologique, agronomique et environnementale. Mémoire de fin d'étude, 2005-2006.

Wade C.G., (1976) Contemporary chemistry: Science, Energy and environmental change. Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1976, pp. 371-415.

Walker A., Jurado-Exposito M., Bending G.D., Smith V.J.R., (2001) Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. Environ. Pollut., 11, 407-415.

Wang W.W., (1991a) Aerobic soil metabolism of ¹⁴Cdeltamethrin, Xenobiotics Laboratories Inc. DT EC EPSM 91 XENO A1 US89097, A47917, 1991a.

Wang W.W., (1991b) Anaerobic soil metabolism of ¹⁴Cdeltamethrin, Xenobiotics Laboratories Inc. DT EC EPSM 91 XENO A1 US8909B, A47918, 1991b.

Wauchope R.D., Yeh S., Linders J.B.H.J., Kloskowski R., Tanaka K., Rubin B., Katayama A., Kördel W., Gerstl Z., Lane M., Unsworth J.B., (2002) Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. Pest. Manag. Sci., 58, 419-445.

Weber J.B., Wilkerson G.G., Reinhardt C.F., (2004) Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere, 55, 157-166.

Weinling D., (2006) Les précautions environnementales prises dans le cadre de la lutte antivectorielle contre le chikungunya. Disponible à www.reunion.ecologie.gouv.fr/FCKeditorFiles/File/Actualites/CHIK/Precautions_environmentales_CHIK.pdf

Weston D.P., You J., Lydy M., (2004) Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in agriculture-dominated water bodies in California's Central Valley. J. Environ. Sci. Technol., 38, 2752-2759.

WHO, (2001) Recommended Insecticides for Indoor Residual Spraying against Malaria Vectors. Geneva: World Health Organization (WHO).

WHO, (2002) Report of the Sixth WHOPEs Working Group Meeting. Geneva: World Health Organization (WHO).

WHO, (2003) Insecticide-Treated Mosquito Net Intervention. A Manual for National Central Programme Managers. Geneva: World Health Organization (WHO).

Yahyaoui A., (2009) Contamination de l'air par les pesticides. Accessible à:
http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/upload/bibliotheque/568079661986247087488647136342/05_abserrazak_yahyaoui_fabrice_marliere.pdf.

Yin Tan C.S, (1983) Analyses, persistence and degradation of the synthetic pyrethroid insecticides permethrin and fenvalerate. Master of Science Thesis, Brock University, St. Catharines, Ontario Canada.

Deuxième Partie

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE QUELQUES
MATERIAUX ARGILEUX DU NIGER**

2.1. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ARGILEUX

2.1.1. Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux de la classe des silicates. Leur unité de base est un feuillet bidimensionnel silicaté appelée feuillet élémentaire (Brindley, 1966 ; Moore et Reynolds, 1997) constitué d'empilements de couches tétraédriques et octaédriques d'oxygènes (Mackenzie, 1965 ; Bailey, 1980). La couche tétraédrique notée «T» est constituée de tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène autour d'un atome central de silice (Si^{4+}) (**Figure 2.1a**).

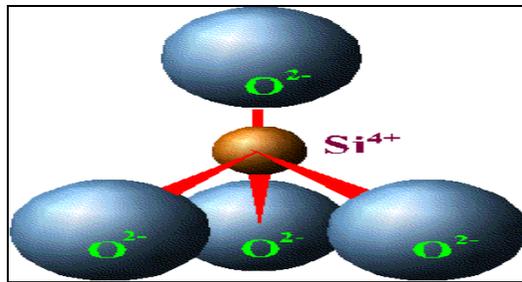


Fig. 2.1a: Tétraèdre SiO_4^{4-}
(James, 1998)

Les trois atomes d'oxygène du tétraèdre sont posés sur un même plan. Chaque tétraèdre partage ces trois atomes avec trois autres tétraèdres qui lui sont adjacents, chaque atome coplanaire est lié à deux atomes de silicium (**Figure 2.1b**).

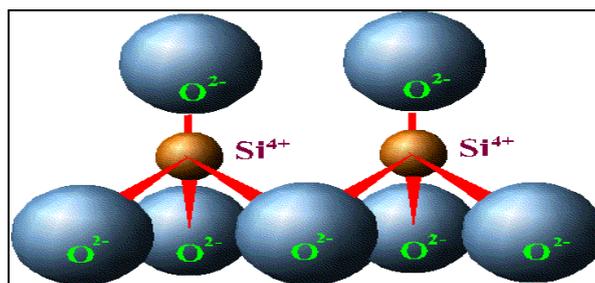


Fig. 2.1b: Partage d'un oxygène du plan entre deux tétraèdres SiO_4^{4-}
(James, 1998)

La structure tétraédrique de base des phyllosilicates résulte donc d'une interconnexion de six tétraèdres (SiO_4^{4-}) qui forment un réseau plan hexagonal dont l'unité de base est $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, répétée dans le plan du feuillet (**Figure 2.1c**).

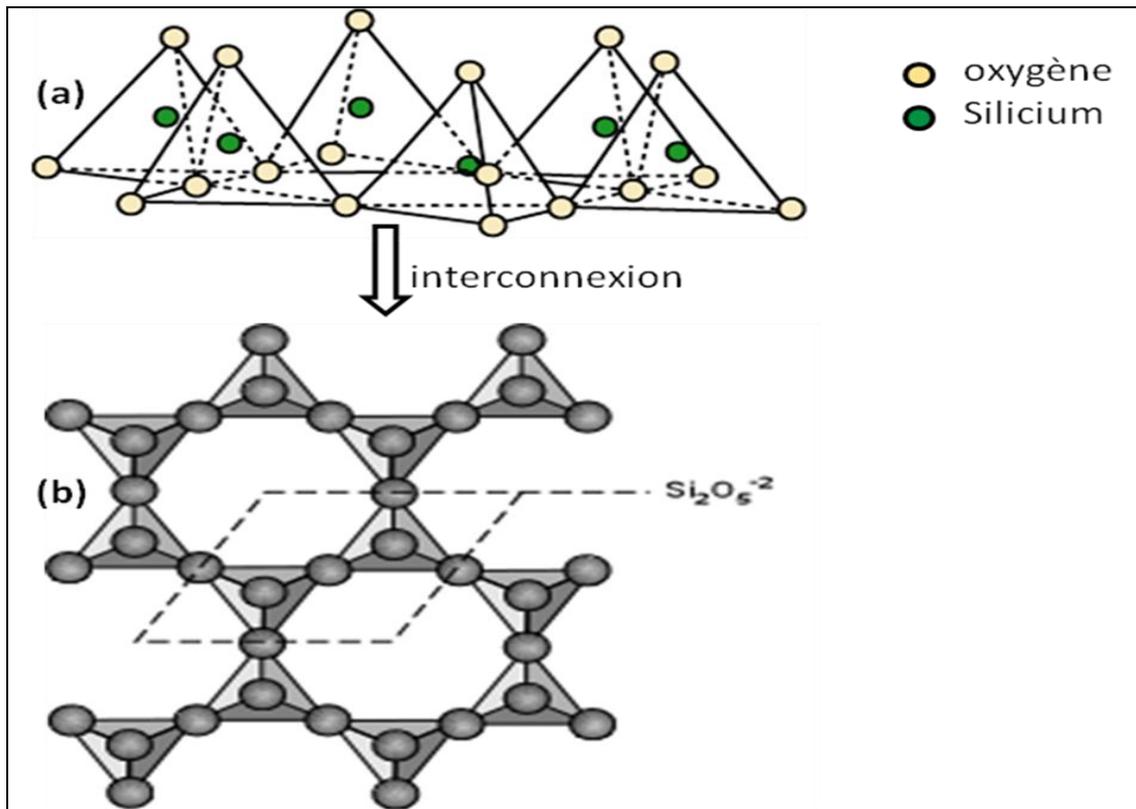


Fig. 2.1c: Structure tétraédrique de base des phyllosilicates

Dans la plupart des phyllosilicates, on note la présence d'un groupement hydroxyle OH logé au centre du plan hexagonal issu de l'interconnexion des six tétraèdres SiO_4^{4-} . Ces hydroxydes participent à la structure des couches octaédriques. Chaque octaèdre (O) est constitué d'atomes d'oxygène issus des tétraèdres SiO_4^{4-} et/ou des groupements hydroxydes qui entourent un cation central M (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.). Les combinaisons octaédriques observées dans les phyllosilicates sont de types $\text{M}(\text{OH})_6$, $\text{M}(\text{OH})_4\text{O}_2$ et $\text{M}(\text{OH})_2\text{O}_4$ (**Figure 2.2**). Selon la nature des interconnexions des octaèdres et des tétraèdres (empilements), on a les phyllosilicates de types : 1 :1 (T-O), 2 :1 (T-O-T) et 2 :1 :1. Ces trois empilements différents sont représentés sur les **Figure 2.3a, b et c**.

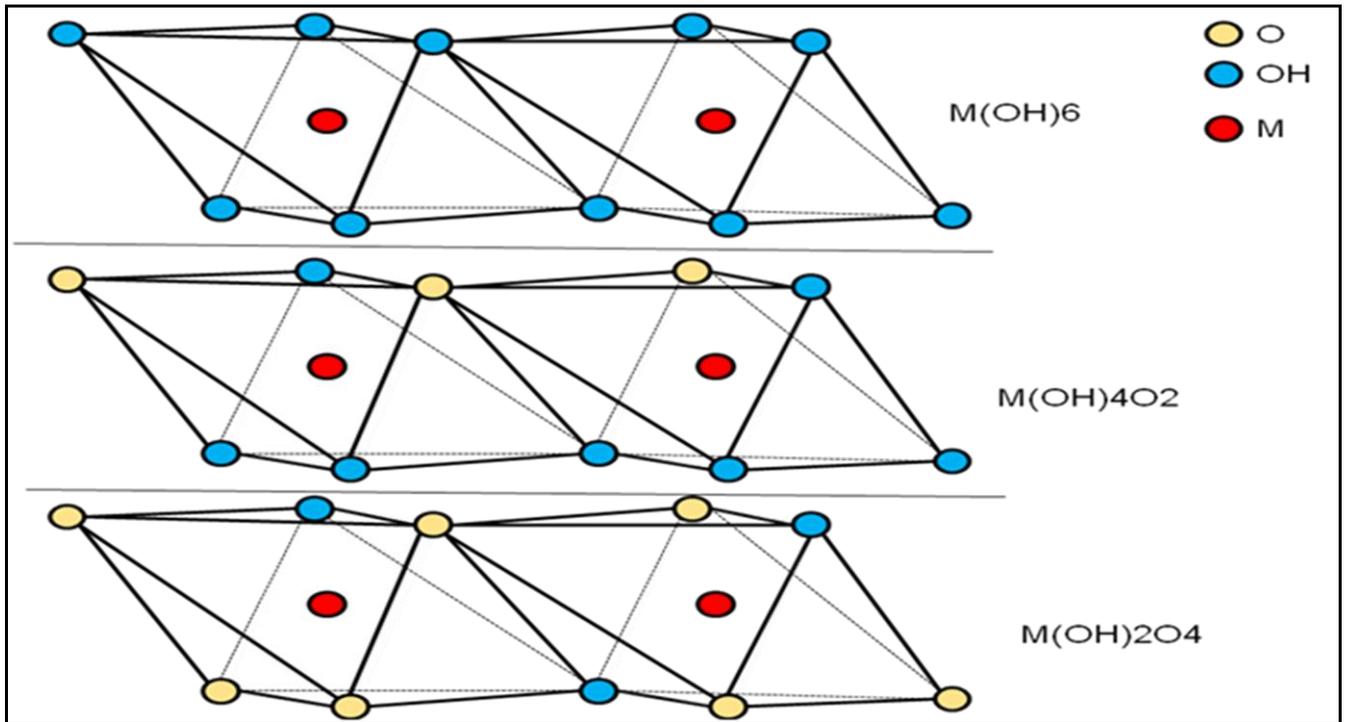


Fig. 2.2: Différentes combinaisons octaédriques dans les phyllosilicates

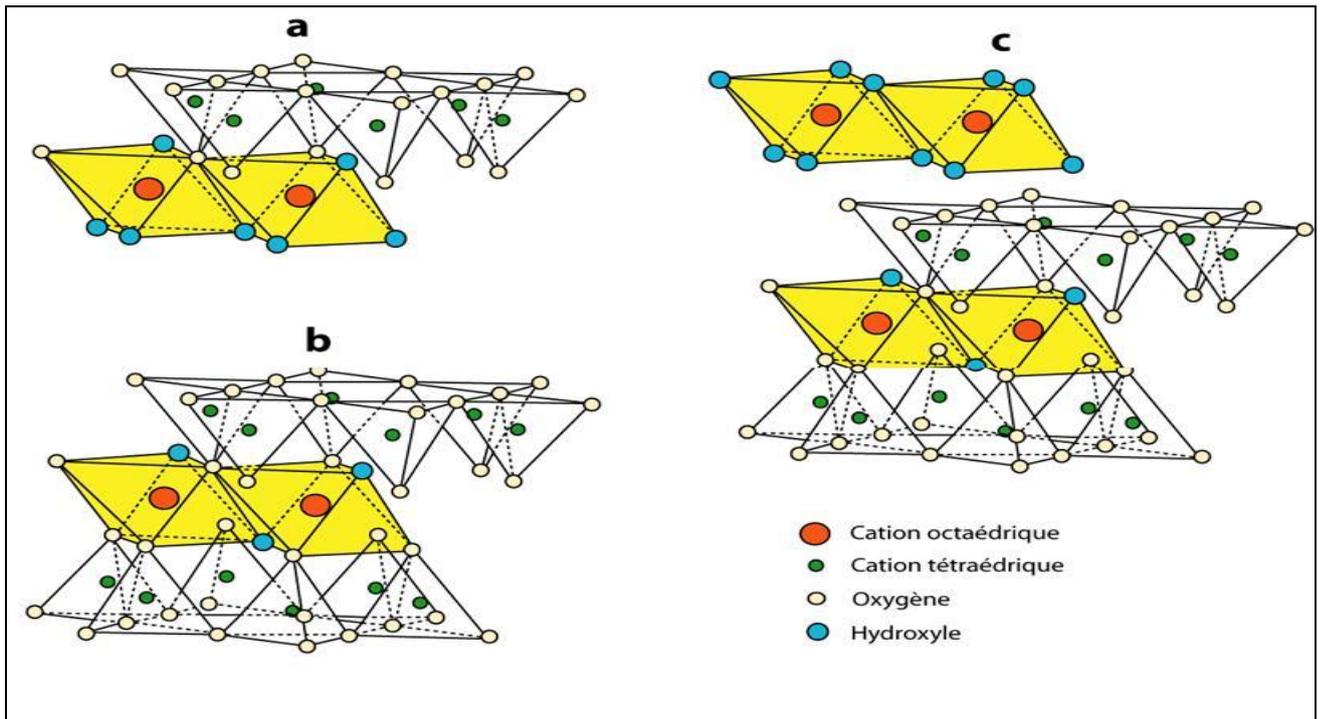


Fig. 2.3: Empilement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuille de type 1:1 (a), feuille de type 2:1 (b) et feuille de type 2:1 :1 (une couche brucitique ou gibbsitique (c) (Gautier, 2008).

2.1.2. L'espace interfeuille des phyllosilicates

Les feuillets élémentaires sont séparés par un espace appelé interfoliaire (Mackenzie, 1965 ; Brindley, 1966 ; Moore et Reynolds, 1997).

a) Dans les matériaux de type 1 :1 (T/O) comme les kaolinites, l'espace interfoliaire n'est pas chargé. Les groupements hydroxyles de la couche octaédrique (O) établissent des liaisons hydrogènes avec les oxygènes de la couche tétraédrique adjacente. Cela confère à ces matériaux une structure stable à cause du nombre important d'interaction de Van Der Waals entre les feuillets. La distance basale d_{001} est de l'ordre de 7,1 Å. Pour la halloysite, issue de la dégradation de la kaolinite, la distance basale atteint 10 Å. L'espace interfoliaire contient ici des molécules d'eau.

b) Dans la classe des matériaux de type 2 :1 (T/O/T), ceux qui ont leur espace interfoliaire vide sont relativement stables. C'est le cas du Talc et de la pyrophyllite. Par contre, si l'espace interfoliaire est occupé par des cations hydratés ou non, il peut s'élargir (instable).

c) Dans les matériaux de type 2 :1 : selon l'agencement des T et O, l'espace interfoliaire peut être variable ou stable comme dans le cas des chlorites.

L'insertion de cations, de molécules d'eau ou d'autres composés chimiques dans l'espace interfoliaire entraînerait une ouverture de la structure des phyllosilicates en général et des matériaux argileux en particulier. Cela engendrerait une augmentation de la distance basale. Dans le **Tableau 2.1** ci-dessous, la nature de l'espace interfoliaire de quelques phyllosilicates est indiquée (Wiekowski et Wiewova, 1976 ; Moore et Reynolds, 1997).

Tab. 2.1 : Nature de l'espace interfoliaire de quelques phyllosilicates

| Type | T/O ou 1/1; T/O/T | | T/O/T ou 2/1 | | | | T/O/T/O ou 2/1/1 | | | | | | | |
|------|-------------------|-----------|--------------|-----------|--------|-----------|------------------|----------|-------------|-----------|----------|---------|----------|------|
| | Noms | d_{001} | Noms | d_{001} | Noms | d_{001} | Noms | | | | | | | |
| | Kaolinite | 7 Å | Halloysite | 10 Å | Talc | 9,4 Å | Illite | 10 Å | attapulgite | 10,4-12 Å | smectite | 14-15 Å | chlorite | 15 Å |
| | stable | variable | stable | stable | stable | stable | stable | variable | stable | | | | | |

2.1.3. La classification des phyllosilicates

Les principaux critères de classification des phyllosilicates sont basés sur les paramètres suivants (Mackenzie, 1965 ; Brindley, 1966 ; Bailey, 1980 ; Jusemund et Lagaly, 1992):

- la combinaison des feuillets : T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1;
- le type de cations dans l'octaèdre : dioctaédrique ou trioctaédrique ;
- la charge de la couche ;
- l'occupation de l'espace inter feuillet: cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , etc.), molécules d'eau (H_2O), d'ammonium (NH_4^+), cations organiques, etc.

Le **Tableau 2.2** suivant présente une classification de quelques phyllosilicates.

Tab. 2.2 : Classification des phyllosilicates

| Combinaison feuillets | Occupation interfoliaire | Charge couche | Type octaédrique | Formule | Nom |
|-----------------------|--------------------------|---------------|------------------|--|-----------------|
| 1:1 (T/O) | vide ou H_2O | 0 | di | $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ | kaolinite |
| | | | tri | $Mg_3(OH)_4Si_4O_5$ | chrisotyle |
| 2:1 (T/O/T) | vide | 0 | di | $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ | pyrophyllite |
| | | | tri | $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ | talc |
| | M^{+}, nH_2O | 0,4-1,2 | di | $Mg_{x/n}^{n+}[Al_4-xMg_x][Si_8]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | montmorillonite |
| | | | di | $Mg_{x/n}^{n+}[Al_4][Si_8-xAl_x]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | beidelite |
| | | | di | $Mg_{x/n}^{n+}[Fe_4][Si_8-xAl_x]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | nontronite |
| | | | tri | $Mg_{x/n}^{n+}[Mg_6][Si_8-xAl_x]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | saponite |
| | | | tri | $Mg_{x/n}^{n+}[Mg_6-xLi_x][Si_8]O_{20}(OHF)_4, nH_2O$ | hectorite |
| | | | tri | $Mg_{x/n}^{n+}[Mg_6-x(vide)_x][Si_8]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | stevensite |
| | $M^{+}, 0H_2O$ | 1,8-2,0 | di | $[Mg, Ca]_{x/2}^{2+}[Mg_6][Si_8-xAl_x]O_{20}(OH)_4, nH_2O$ | paragonite |
| | | | tri | $K_2[Mg, Fe]_6[Si_6Al_2]O_{20}(OH, F)_4$ | phlogopite |
| 2 : 1 : 1 | OH | variable | di-di / di-tri | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 / Al_2Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$ | chlorite |
| | | | tri-di / tri-tri | $Mg_3Al_2Si_4O_{10}(OH)_8 / Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | chlorite |

2.1.4. Les matériaux argileux

L'argile brute est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés diverses. Les matériaux argileux sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés de la famille des phyllosilicates. Elles définissent un domaine granulométrique de particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à 2 μm (Velde, 1992 ; Moore et Reynolds,

1997). La structure des matériaux argileux a été comprise avec la découverte des rayons X et de leur diffraction (Moore et Reynolds, 1997). Les premières applications de cette technique à l'étude des matériaux argileux dataient des années 1920 (Hadding, 1923 ; Grim, 1988).

Les argiles sont constituées de Si, Al, Mg, O, OH⁻ auxquels s'ajoutent des cations compensateurs et de l'eau. Leur structure est constituée d'un empilement de feuillets séparés par un espace dit interfeuille. La distance basale d (en Å), unité structurale, est une caractéristique importante des matériaux argileux (Caillère *et al*, 1982 ; Moore et Reynolds, 1997 ; Nadeau, 1999). Chaque feuillet est formé par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques. Le tétraèdre a une taille moyenne de 0,3 nm, des cations de petite taille comme Fe³⁺ et de taille intermédiaire comme Al³⁺ peuvent substitués le cation Si⁴⁺. Par contre l'octaèdre dont la taille est d'environ 0,4 nm est occupé au centre par un cation de taille moyenne comme Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, etc. Les molécules d'eau et les cations Na⁺, K⁺ et Ca²⁺ de grande taille, se retrouveront au sein de l'espace interfoliaire. (Velde, 1992 ; Moore et Reynolds, 1997 ; Gautier, 2008). L'exemple de la montmorillonite est donnée sur la **Figure 2.4**.

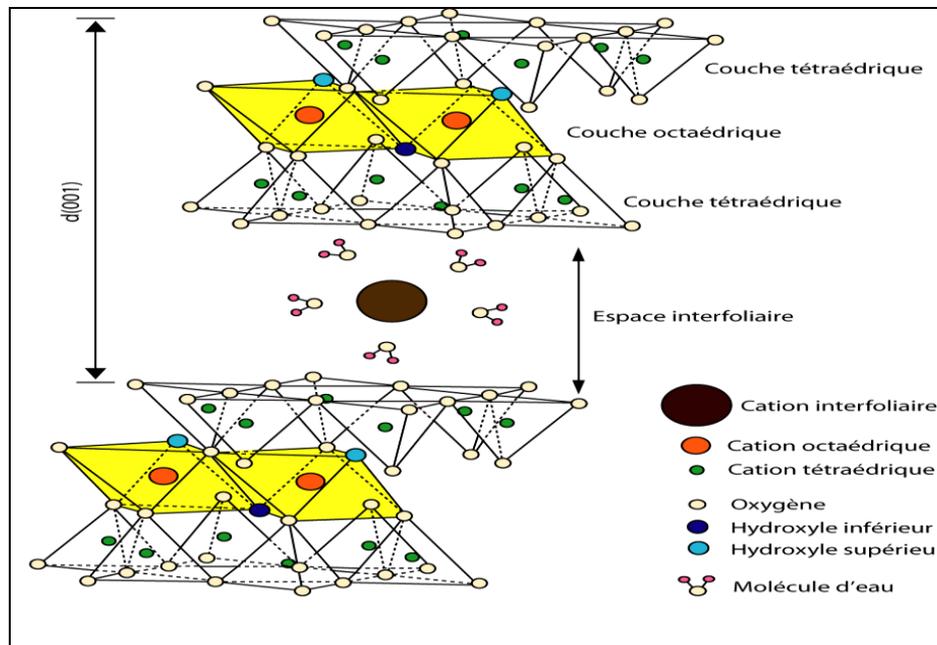


Fig. 2.4: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (Gautier, 2008)

2.1.5. Méthodes d'analyse physico-chimique des matériaux argileux

2.1.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X en 1895 par Röntgen et la diffraction de ces rayons par Von Laue et son groupe sept ans plus tard en 1912, ont permis l'application de la diffraction des rayons X dans la caractérisation des matériaux argileux et d'autres structures cristallines (Moore et Reynolds, 1997). Selon Grim (Grim, 1988), les premières applications de la DRX aux matériaux argileux ont été réalisées en 1923 et 1924 (Hadding, 1923 ; Rinne, 1924). La nouvelle discipline de la minéralogie des matériaux argileux naquit vers les années 1930 (Hendricks et Fry, 1930; Kelley *et al.*, 1931 ; Grim, 1988). Depuis, le principe et l'application des rayons X à l'étude des matériaux argileux sont largement développés par les auteurs (Moore et Reynolds, 1997). La technique DRX est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. La matière minérale réfracte les RX et l'angle θ sous lequel ils sont diffractés dépend de la structure et de la longueur d'onde de la radiation utilisée. En regardant la diffraction sur les trois rangées d'atomes (**Figure 2.5**), on a la distance $EG=GF=AG\sin\theta$, donc $EG+GF=2AG\sin\theta = 2d\sin\theta$; Cela conduit à la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$ avec λ la longueur d'onde du faisceau des RX (Moore et Reynolds, 1997).

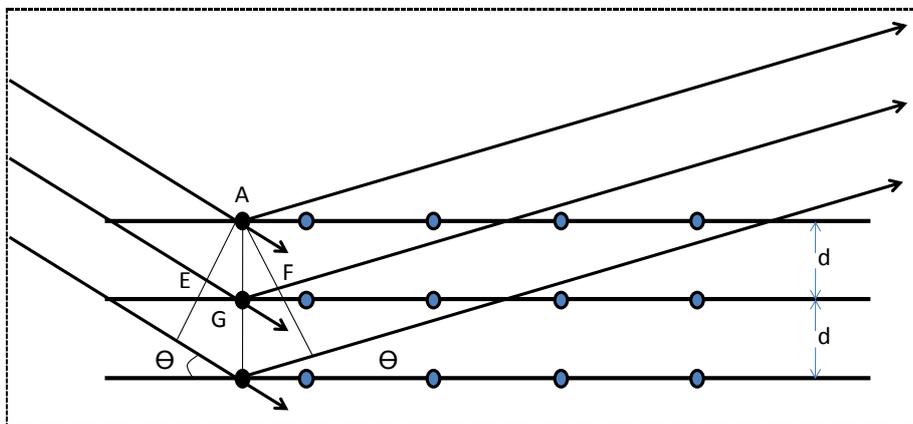


Fig. 2.5: Diffraction des rayons X illustrant la loi de Bragg

2.1.5.2. Microscopie à balayage électronique (MEB)

La microscopie à balayage électronique est une technique basée sur les interactions des électrons avec la matière. Un faisceau d'électron est envoyé sur l'échantillon, les électrons réfléchis produisent une image en haute résolution de la surface de la matière. La **Figure 2.6** suivante indique le schéma de principe d'un MEB.

Cette microscopie utilise les électrons à la place de la lumière pour former l'image. Elle permet la caractérisation morphologique des matériaux.

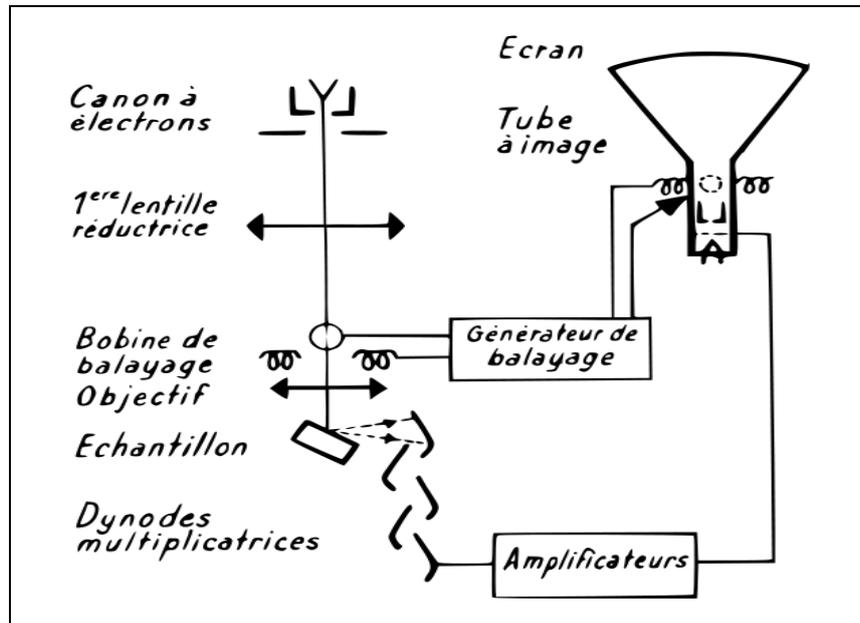


Fig. 2.6 : Schéma de principe de la MEB

2.1.5.3. Analyses thermiques

L'analyse thermique est une méthode physique qui est utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique en fonction de la température (Tucker, 1991 ; Velde, 1995). Elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs qui accompagnent les réactions chimiques ou les changements physiques qui ont lieu lors du chauffage. Dans le cadre des matériaux argileux, cette technique calorimétrique est le plus souvent utilisée pour la détermination du degré d'hydratation et pour l'étude des céramiques. Cette analyse suppose une bonne précision pour les mesures: poids, température et variation de température.

2.1.5.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

Cette méthode d'analyse permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température de chauffe. L'application de cette technique aux matériaux argileux permet de suivre les pertes de masse (Thorez, 1989, Velde, 1992, 1995). Ces pertes se traduisent par des paliers sur la courbe ATG.

Les courbes de variations de poids sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. Ainsi, la dérivée des courbes (DTG) montre avec plus de précision à quels points les variations observées sont les plus importantes (Tucker, 1991 ; Velde 1992, 1995).

2.1.5.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'une matière est chauffée. Les transformations physiques ou chimiques observées correspondent aux pertes d'eau (réactions endothermiques) et aux recristallisations et recombinaisons du minéral (réactions exothermiques) (Thorez, 1989, Velde, 1992 1995).

2.1.5.4. Spectrométrie infrarouge (IR)

L'absorption IR résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Smith, 1979 ; Griffiths et Haseth, 1986 ; Silverstein *et al.*, 1981, 1988). Il est cependant important de faire un bon prétraitement des échantillons à analyser et de l'air ambiant afin de réduire au maximum les sources d'interférences qui fausseraient les résultats analytiques.

2.2. MATERIELS ET METHODES

Les échantillons d'argiles étudiés proviennent de trois régions du Niger:

- la région du bassin versant du fleuve Niger (Tillabery) ;
- la région des Goulbis (Maradi) ;
- la région de l'Ader (Tahoua).

Ces échantillons sont prélevés à une profondeur de 0 à 20 cm. Après séchage à l'air ambiant du laboratoire (25 à 30°C), les échantillons sont broyés, puis tamisé à 2 mm. Le tamisât obtenu est soumis au préalable à une série d'analyses physico-chimiques préliminaires, à savoir le pH, la matière organique, les bases échangeables, la capacité d'échange cationique et la granulométrie. La fraction argileuse (< 2 µm) des échantillons présentant une bonne CEC est ensuite extraite, séchée puis finement broyée, avant d'être soumis aux analyses physico-chimiques approfondies. La fraction argileuse de chaque échantillon est finement broyée et analysée par DRX. Les résultats obtenus sont complétés par l'analyse thermique différentielle ATD/ATG et la microscopie à balayage électronique (MEB) dotée d'une sonde EDAX pour la microanalyse *in situ* des différents échantillons. En fin, une étude par spectroscopie infra rouge a été conduite pour les différents échantillons.

2.2.1. Caractérisation physico-chimique de matériaux argileux locaux

2.2.1.1. Analyse physico-chimique préliminaire

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Sols de l'ICRISAT. Elle a porté sur le pH, le carbone organique et les bases échangeables des différents échantillons. Les analyses ont été effectuées sur le tamisât de 2 mm. Cette étude préliminaire a été complétée par l'analyse granulométrique d'un échantillon par région.

2.2.1.2. Analyse minéralogique

Les analyses physico-chimiques poussées sont réalisées sur la fraction argileuse.

2.2.1.2.1. Extraction et purification de la fraction argileuse

L'extraction a porté sur 15 échantillons d'argile issus de trois régions du Niger. Les coordonnées géographiques et les localités de prélèvement sont indiquées dans le **Tableau 2.3.**

Tab. 2.3 : Liste des échantillons d'argiles étudiés

| Code des échantillons | | Coordonnées géographiques | Localités / Niger |
|---|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| Extraction sans saturation au Mg | G1 | N 13° 26' 37.3" / E 7° 07' 2.7" | Tarné |
| | G2 | N 13° 26' 46.2" / E 7° 08' 3.6" | Adraoua |
| | G4 | N 13° 24' 35.3" / E 7° 08' 10.0" | Djiratawa |
| | G6 | N 13° 18' 24.1" / E 7° 09' 25.6" | Madaroufa |
| | G8 | N 13° 09' 20.5" / E 06° 41' 43.0" | Guidan Roundji |
| | K1 | N 14° 09' 13.6" / E 05° 56' 52.7" | Madaoua |
| | K2 | N 13° 57' 43.8" / E 05° 40' 17.1" | Galmi |
| | K5 | N 13° 26' 37.3" / E 7° 07' 2.7" | Tantoudou |
| | K8 | N 13° 56' 16.6" / E 05° 30' 57.0" | Malbaza |
| | T1 | N 14° 48' 23.5" / E 01° 52' 51.8" | Firgoun |
| | T6 | N 14° 24' 37.3" / / E 01° 10' 59.9" | Tondia |
| | T8 | N 14° 10' 13.4" / / E 01° 28' 45.0" | Daïkaïna |
| | T10 | N 13° 35' 42.5" / E 01° 55' 57.5" | Boubon |
| | LP9 | N 13° 52' 27.1" / E 01° 09' 7.6" | Kolmé |
| LP11 | N 14° 00' 13.0" / E 00° 45' 41.3" | Téra | |
| Extraction avec saturation au Mg | G1 | N 13° 26' 37.3" / E 7° 07' 2.7" | Tarné |
| | G4 | N 13° 24' 35.3" / E 7° 08' 10.0" | Djiratawa |
| | G6 | N 13° 18' 24.1" / E 7° 09' 25.6" | Madaroufa |
| | G8 | N 13° 09' 20.5" / E 06° 41' 43.0" | Guidan Roundji |
| | T1 | N 14° 48' 23.5" / E 01° 52' 51.8" | Firgoun |
| | T6 | N 14° 24' 37.3" / / E 01° 10' 59.9" | Tondia |
| | T8 | N 14° 10' 13.4" / / E 01° 28' 45.0" | Daïkaïna |
| | T10 | N 13° 35' 42.5" / E 01° 55' 57.5" | Boubon |

Le protocole utilisé dans la procédure d'extraction de la fraction argileuse est le mode opératoire mis au point par M. Robert et D. Tessier (Zaki *et al.*, 2008). Cette méthode permet d'extraire et de purifier la fraction argileuse (< 2µm) de l'échantillon brut. Le traitement préliminaire de dégradation de la matière organique et d'homoionisation au sodium avait consisté à débarrasser les échantillons d'argile des impuretés organiques et des phases cristallines : quartz, feldspath, calcite, etc. (Bouras, 2003). Le mode opératoire consistait à prendre 20 g d'argile brute dans un bécher de

600 ml auxquels on ajoute 100 mL d'eau distillée. Après une homogénéisation à la main, on laisse la solution pendant une heure puis on ajoute 25 mL d'eau oxygénée (H₂O₂) 100 volumes afin d'amorcer la dégradation de la matière organique. L'ensemble après une homogénéisation à la main est laissé à la température ambiante pendant 24 heures. Pour détruire complètement la matière organique de l'argile brute, on porte l'échantillon à 60°C pendant 3 heures grâce à un bain de sable. Le bûcher est découvert pour permettre l'évaporation jusqu'au stade pâteux. On ajoute ensuite 200 mL d'une solution de NaCl (N/10) pour désaturer la solution pendant une nuit. La solution obtenue est transvasée dans des éprouvettes de un litre ; la hauteur de la solution de chaque éprouvette est ajustée à 20 cm (soit 1 litre) avec de l'eau distillée. Le pH du milieu est ensuite ramené à 8,5 avec du NaOH 0,1N grâce à un pH-mètre basic-20 (Crisson).

La purification de la fraction argileuse se poursuit par la dispersion de la solution d'argile ci-dessus dans des allonges à sédimentation par agitation automatique par retournement pendant 4 heures à 34 tours/min suivie d'une agitation manuelle afin de récupérer les suspensions collées aux parois supérieures de l'allonge. Enfin, on transvase la solution d'argile dans l'éprouvette graduée et on laisse décanter pendant 16 heures à la température ambiante. En effet, le temps et la profondeur du prélèvement de la fraction argileuse dépendent des dimensions des particules en présence. Ces valeurs sont obtenues par un calcul simple basé sur la loi de Stokes (Zaki *et al.*, 2008).

$$V = cd^2 \quad \text{Eq. 2.1 (v)}$$

Avec :

v : la vitesse de chute des particules,

d : le diamètre des particules,

c : la constante de Stokes.

L'expérience a montré que les particules sphériques de diamètre inférieur à 2 µm mettront 3 jours et 5 heures pour parcourir 1 mètre à la température ambiante. Ainsi, après 16 heures de sédimentation, la fraction argileuse de nos échantillons sont réparties entre 0 - 20 cm. Un siphonage de cette fraction argileuse est ainsi réalisée. Après chaque siphonage on réajuste le niveau de la solution de l'éprouvette à 20 cm par de l'eau distillée. Après agitation, on laisse décanter la solution pour un autre siphonage. Cette opération est recommencée autant de fois que possible (ici 4 à 5 fois).

Le pH de la suspension de la fraction argileuse ainsi obtenue à la suite des différents siphonages est ajusté à 5 à l'aide d'une solution de HCl (N/10). La solution de pH 5 obtenue est séparée en deux parties. La première partie est placée à l'étuve à 50°C pour séchage et la seconde partie est traitée par NaCl ou MgCl₂ afin d'obtenir une phase argileuse homogène monocationique. Dans ce travail, nous avons utilisé 100 mL de MgCl₂ (1N) et on a laissé décanter pendant une nuit. Le surnageant est éliminé par siphonage. La solution restante grâce à un échange cationique est saturée au magnésium (Mg). On élimine l'excès d'ions chlorures par plusieurs lavages à l'eau distillée par agitation magnétique jusqu'à remise en suspension complète. Toutefois, les lavages successifs de la fraction argileuse à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. En effet, au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. Pour cela, on a procédé par une séparation par centrifugation (700 tours/min) pendant 3 minutes suivie de l'élimination du surnageant clair qui contient les ions chlorures. La solution homoionique d'argile ainsi obtenue est placée dans une étuve à 50°C pour séchage.

2.2.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette étude a été réalisée avec un diffractomètre Siemens D5000, N° Série A10-067, équipé d'une anticathode de cuivre, radiation monochromatique CuK α ($\lambda=1,54056$ Å), fonctionnant sous un voltage de 40 kV et un courant d'émission de 30 mA. Le système est relié à un ordinateur piloté par le logiciel X Powder connecté à des bases de données de caractérisation minéralogiques. L'ensemble des spectres sont traités par le logiciel Microcal Origin 6.0.

Deux programmes d'acquisition des spectres DRX ont été évalués. (i) Dans le premier programme, l'angle 2θ est compris entre 1° et 50° afin de voir l'ensemble des pics potentiels ; la vitesse de rotation est de 0,01°.s⁻¹ avec un temps d'acquisition de 3 s par pas. La réalisation d'un spectre suivant ce programme prend un temps très long. (ii) Pour le second programme, l'angle 2θ est compris entre 3° et 50°, la vitesse de rotation utilisée est de 0,05 °.s⁻¹ avec un temps de 5 s par phase pour compenser la perte en qualité qui découlerait du choix d'une vitesse cinq fois élevée. Ce second programme permet de gagner environ 3 fois plus de temps dans l'acquisition des diffractogrammes. Les diffractogrammes obtenus par les deux programmes sont représentés sur la **Figure 2.7** suivante.

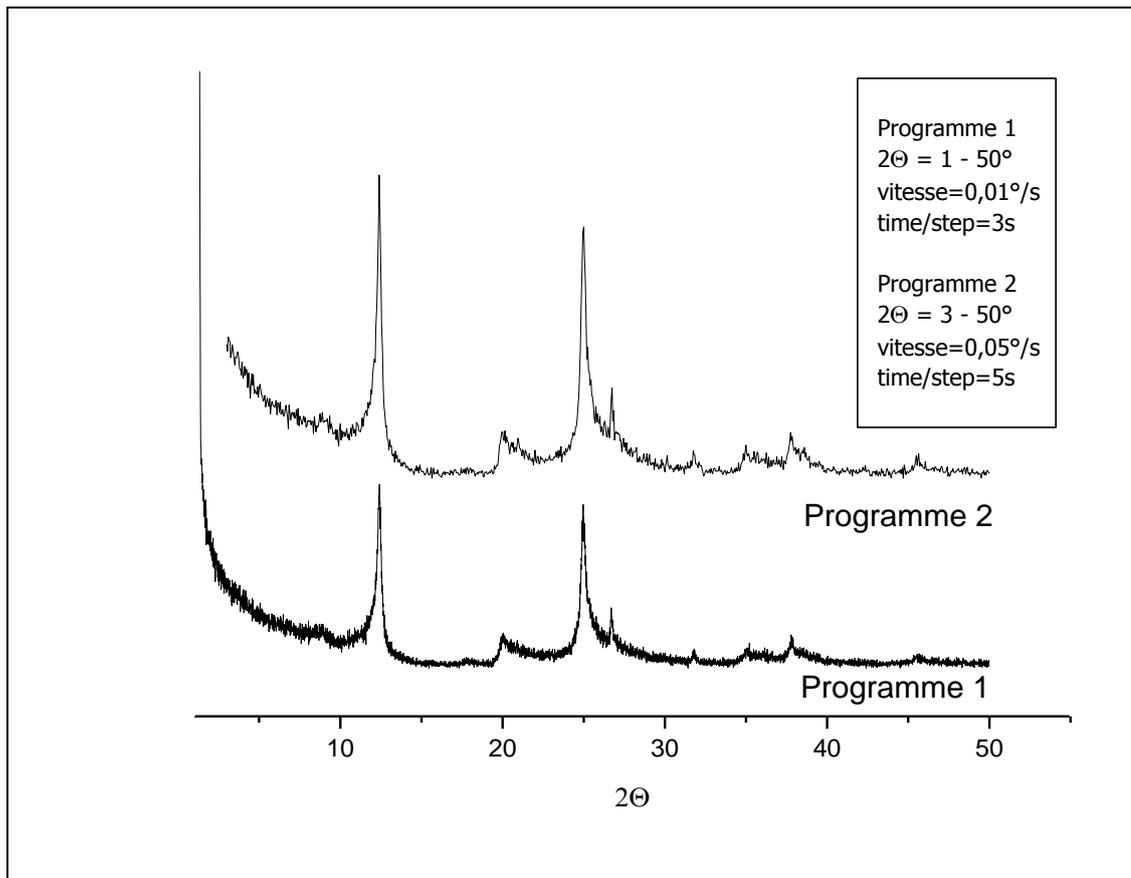


Fig. 2.7 : Choix du programme d'acquisition des diffractogrammes

Au vu du nombre important d'échantillons à analyser et de la similitude des deux diffractogrammes, nous avons choisi le programme 2 pour notre étude. Cela nous a permis également d'écarter dans la zone de 1° (2 θ), le pic important caractéristique de la radiation CuK α , préjudiciable au détecteur du diffractomètre.

2.2.1.2.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie ATD/ATG

Les analyses thermiques sont réalisées sur la fraction argileuse de chaque échantillon sous flux d'azote, à un gradient de 10°C/min à l'aide d'un analyseur thermique SDT-2960 Simultaneous DSC-TGA. Le domaine de température exploré va de l'ambiante à 1200°C. Le système est relié à un ordinateur piloté par le logiciel TA Universal Analysis. Les spectres de l'analyse thermique différentielle sont déduits automatiquement des spectres de l'analyse thermique gravimétrique. Les spectres gravimétriques différentiels (DTG) quant à eux sont issus de la dérivation première des spectres ATG. L'ensemble des spectres sont traités par le logiciel Microcal Origin 6.0.

2.2.1.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope utilisé est de type Hitachi S-350 à 20 kV, couplé avec une sonde EDAX pour effectuer une microanalyse des échantillons (Link ISIS), permettant de lier *in situ* la composition chimique des particules étudiées.

2.2.1.2.5. Spectrométrie d'absorption infrarouge (IR)

Un spectromètre Bruker-IR, IRTF 66 est utilisé dans ce travail. Les spectres d'absorption infrarouge sont réalisés dans le domaine 400 à 4 000 cm^{-1} . Dans un mortier en agate contenant quelques milligrammes de la fraction argileuse finement broyée, on ajoute quelques grammes de KBr. Ce mélange bien homogénéisé est utilisé pour confectionner des pastilles très fines. Ces pastilles sont conservées à l'étuve à 50°C pendant une nuit pour chasser les traces d'eau. Avant le passage de l'échantillon, la cage à échantillon du spectromètre à infrarouge est préalablement purgée pour chasser toute trace d'eau. En effet, la présence d'eau résiduaire dans ce milieu, génèrera des bandes importantes de vibration qui interféreront dans la zone de 3 000 à 4 000 cm^{-1} avec les vibrations OH caractéristiques de la fraction argileuse. En effet, le support KBr présente l'inconvénient d'être hygroscopique.

L'acquisition du spectre IR de l'échantillon intégré dans la pastille est précédée de celle des spectres d'absorption de l'air de la cage afin de vérifier si les molécules d'eau interférentes sont bien chassées du milieu. Le spectre IR obtenu après prétraitement de la pastille de KBr et de l'air ambiant a permis de tracer le spectre IR débarrassé de la bande large des molécules résiduelles d'eau.

2.3. RESULTATS ET DISCUSSION

2.3.1. Analyse physico-chimique préliminaire

Le pH, le carbone organique, les bases échangeables et la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des différents échantillons sont présentés dans le **Tableau 2.4** ci-dessous.

Tab. 2.4 : Résultats de l'analyse physico-chimique préliminaire

| Echantillons | | pH-KCl (1:2,5) | Carbone Org %C O | Cations échangeables (cmol+/kg) | | | | Somme S cmol+/kg | CEC-Ag cmol+/kg |
|--------------|------|-------------------|---------------------|---------------------------------|-----|------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| Région | Code | | | Na+ | K+ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | | |
| Goulbi 1 | G1 | 4,3 | 0,37 | 3,3 | 0,3 | 3,8 | 1,9 | 9,4 | 8,5 |
| Goulbi 2 | G2 | 4,0 | 0,06 | 0,4 | 0,1 | 0,9 | 0,5 | 1,6 | 2,1 |
| Goulbi 4 | G4 | 5,0 | 0,40 | 1,0 | 0,2 | 5,6 | 2,4 | 9,2 | 8,5 |
| Goulbi 6 | G6 | 3,6 | 0,60 | 1,5 | 0,6 | 5,1 | 2,7 | 10 | 8,2 |
| Konni 1 | K1 | 5,0 | 0,02 | 0,6 | 0,4 | 6,3 | 2,8 | 10,1 | 8,5 |
| Konni 5 | K5 | 6,4 | 0,06 | 0,8 | 0,1 | 7,0 | 1,6 | 4,1 | 8,5 |
| Konni 6 | K6 | 6,5 | 0,81 | 0,6 | 0,5 | 9,9 | 1,7 | 12,7 | 8,5 |
| Konni 8 | K8 | 6,5 | 0,46 | 0,2 | 0,1 | 7,2 | 1,5 | 9 | 8,5 |
| Liptako 9 | LP9 | 6,6 | 0,02 | 1,4 | 0,1 | 6,2 | 1,3 | 9 | 8,5 |
| Liptako 11 | LP11 | 6,4 | 0,11 | 0,4 | 0,9 | 5,0 | 2,5 | 8,8 | 8,2 |
| Tillabery 1 | T1 | 3,5 | 0,29 | 0,7 | 0,2 | 4,1 | 3,1 | 8,1 | 8,4 |
| Tillabery 6 | T6 | 3,4 | 0,42 | 1,0 | 0,2 | 4,2 | 3,2 | 8,6 | 8,4 |
| Tillabery 8 | T8 | 3,6 | 0,44 | 0,8 | 0,2 | 4,5 | 3,0 | 8 | 8,4 |
| Tillabery 10 | T9 | 3,3 | 0,41 | 1,2 | 0,2 | 3,8 | 3,1 | 8,3 | 8,4 |

Pour ce qui concerne l'analyse granulométrique, elle est très fastidieuse. Pour cette raison, l'étude de la granulométrie a porté uniquement sur quatre (4) échantillons : Goulbi 4 (Goulbis, Maradi), Konni 6 (Ader-Tahoua), Liptako 9 (Liptako, Tillabery) et Tillabery 1 (Rive du fleuve Niger, Tillabery). Ces 4 échantillons sont choisis à cause de leurs capacités d'échanges cationiques importantes car l'objectif principal de ce travail est d'identifier les matériaux argileux qui pourraient avoir une bonne capacité d'adsorption des polluants organiques (insecticides pyréthrinoïdes). L'analyse granulométrique a donné les résultats du **Tableau 2.5**. On constate une teneur importante en argile dans les différents échantillons.

Tab. 2.5 : Résultats de l'analyse granulométrique de quelques échantillons

| Région | CEC-Ag (cmol+/kg) | % Sable (2000-50 μ m) | % Limon (50-2 μ m) | % Argile ($<$ 2 μ m) |
|------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Goulbi (G4) | 8,5 | 4,2 | 37,4 | 58,4 |
| Ader (K6) | 8,5 | 6,2 | 35,1 | 58,7 |
| Liptako (LP9) | 8,5 | 7,2 | 20,8 | 76 |
| Rives du Niger (T1) | 8,5 | 5,2 | 15,5 | 79,3 |

2.3.2. La caractérisation des fractions argileuses

Cette étude a porté sur l'analyse DRX, thermique (ATD/ATG), microscopique (MEB/EDAX) des différentes fractions argileuses. Une kaolinite claire de composition chimique: SiO₂ (67%) et Al₂O₃ (33%), disponible au Laboratoire de chimie inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université des Iles Baléares (UIB), Palma Mallorca (Espagne) a été utilisée comme échantillon de référence.

2.3.2.1. Diffraction des Rayons X

Sur la **Figure 2.8** est représenté le diffractogramme de l'échantillon de référence. Les pics de l'échantillon de référence autour de 12,55 ; 20 ; 25 ; 35 ; 38,55° (2 θ) correspondent dans la base de données PDF2 – ICDD, aux pics de la kaolinite MD (Al₂Si₂O₅(OH)₄) ; ils sont notés pics K. Les deux principaux pics restant qui sont à 9,05 et 26,85° (2 θ) correspondents respectivement à la halloysite (Al₂Si₂O₅(OH)₄. 2H₂O) et au quartz (SiO₂). Le rapport SiO₂/Al₂O₃ élevé (2,075) de la kaolinite de référence par rapport à la kaolinite standard (SiO₂/Al₂O₃ = 1,18, confirme la présence de quartz. La halloysite résulterait de la dégradation de la kaolinite, ce qui explique la présence du pic à 9,05° (2 θ).

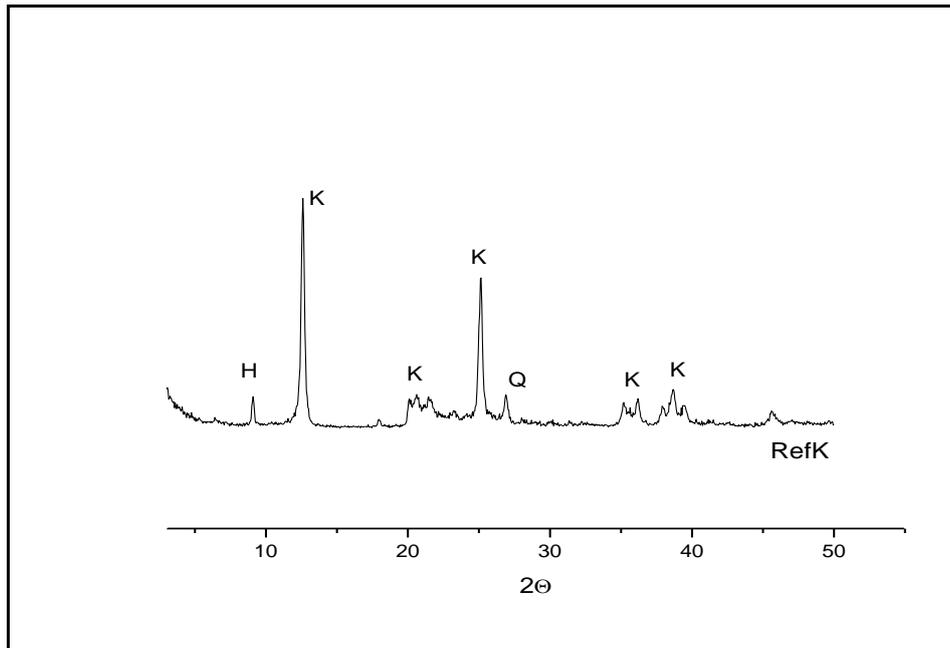


Fig. 2.8: Diffractogramme de la Kaolinite de référence
(*H* : halloysite, *K* : kaolinite, *Q* : quartz)

Des diffractogrammes de quelques échantillons des régions des Goulbis (G4 et G6), Ader (K5 et K8) et Tillabery (LP9, T6, T10) sont présentés respectivement sur les **Figure 2.9**, **Figure 2.10** et **Figure 2.11**. . Sur chaque figure, les diffractogrammes obtenus sont comparés à celui de la kaolinite de référence (RefK).

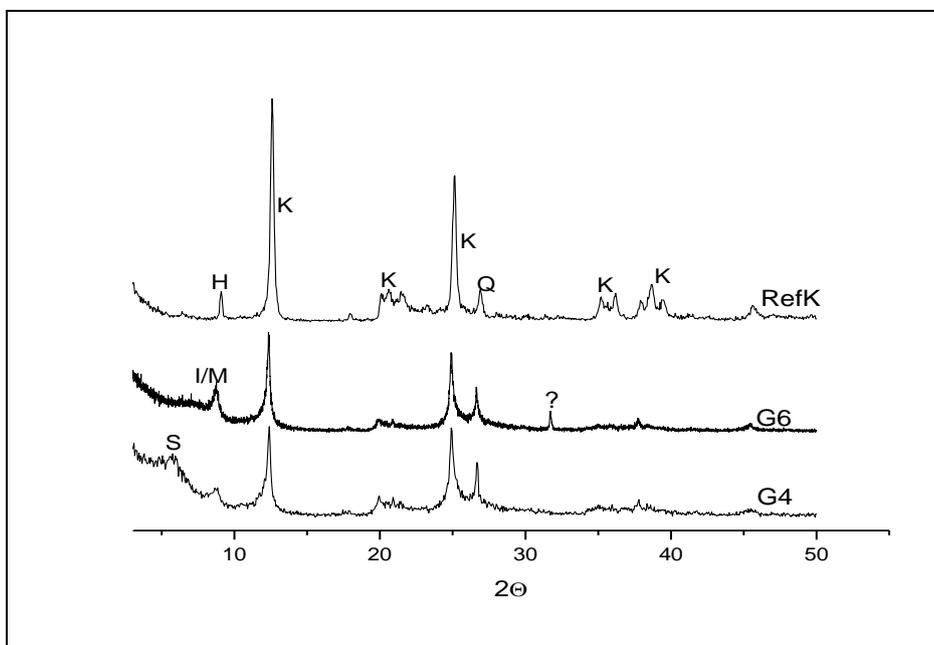


Fig. 2.9: Diffractogrammes des matériaux argileux des Goulbis (Maradi)
H : halloysite, *K* : kaolinite, *Q* : quartz, *I/M* : illites et/ou micas, *S* : smectites

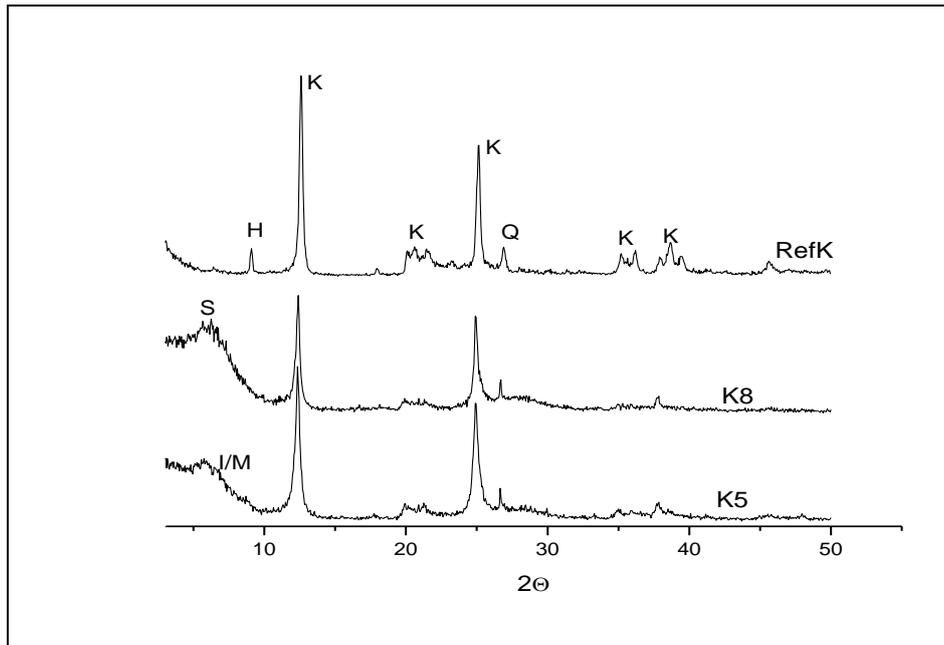


Fig. 2.10: Diffractogrammes des matériaux argileux de l'Ader (Tahoua)
H : halloysite, K : kaolinite, Q : quartz, I/M : illites et/ou micas, S : smectites

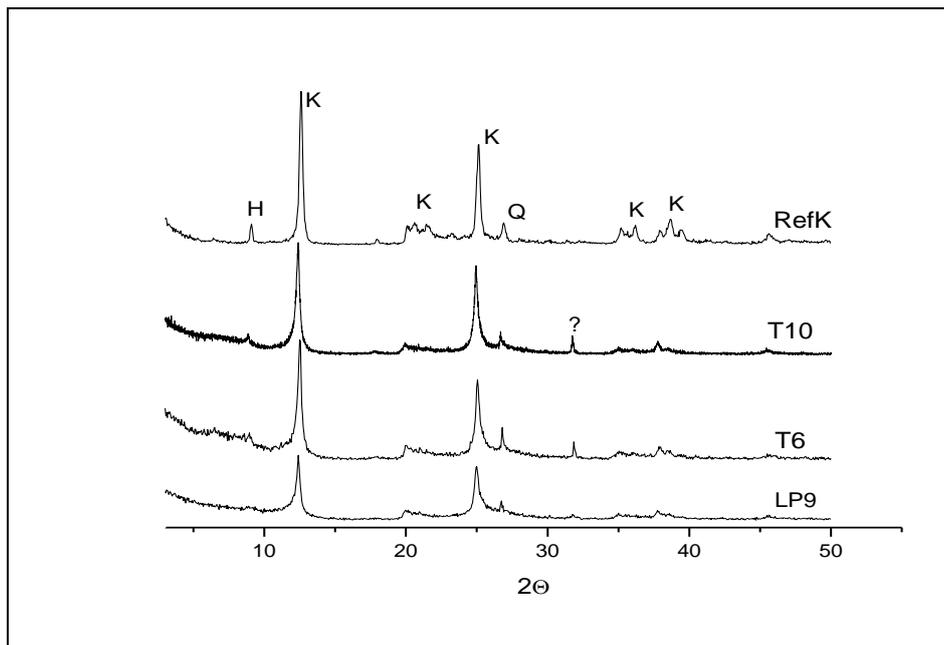


Fig. 2.11: Diffractogrammes des matériaux argileux du bassin versant du fleuve Niger
H : halloysite, K : kaolinite, Q : quartz, I/M : illites et/ou micas, S : smectites

La recherche des minéraux correspondant aux pics des différents diffractogrammes des trois régions dans la base de données PDF2 – ICDD et la comparaison des pics observés avec ceux du diffractogramme de la kaolinite de

référence ont permis l'identification des différentes phases cristallines. On constate une certaine similitude entre les diffractogrammes obtenus avec celui de la kaolinite de référence. Ce qui indique la présence de cette argile dans tous les échantillons des trois régions (Maradi, Tahoua et Tillabery). On note également la présence du quartz (Q) et de la halloysite (H). Toutefois, la hauteur des pics montre que la teneur en halloysite est relativement faible dans les échantillons étudiés, attestant d'une dégradation moindre des matériaux kaoliniques de ces régions. Les échantillons d'argile de Maradi et de Tahoua présentent en plus un pic relativement large et de faible intensité entre 8 - 9° (2θ), attribuable aux micas ou aux argiles micacées (Illites). Les échantillons G4 (Maradi), K5 et K8 (Tahoua) en plus des pics de quartz, d'halloysite et d'illites, montrent la présence d'un pic large, de faible intensité entre 5 – 8° (2θ) attribuable à la smectite.

Par ailleurs, les échantillons G6 (Maradi) et T10 (Tillabery) montrent un pic de petite taille entre 30 et 33° (2θ). Ce pic, présent chez d'autres échantillons des régions de l'Ader et du bassin versant du fleuve Niger reste indéterminé. On constate sur la **Figure 2.12** que ce pic disparaît chez les mêmes échantillons d'argile qui ont subi une saturation homo-ionique au Mg^{2+} . Il proviendrait probablement d'impuretés incorporées lors de l'étape d'extraction de la fraction argileuse.

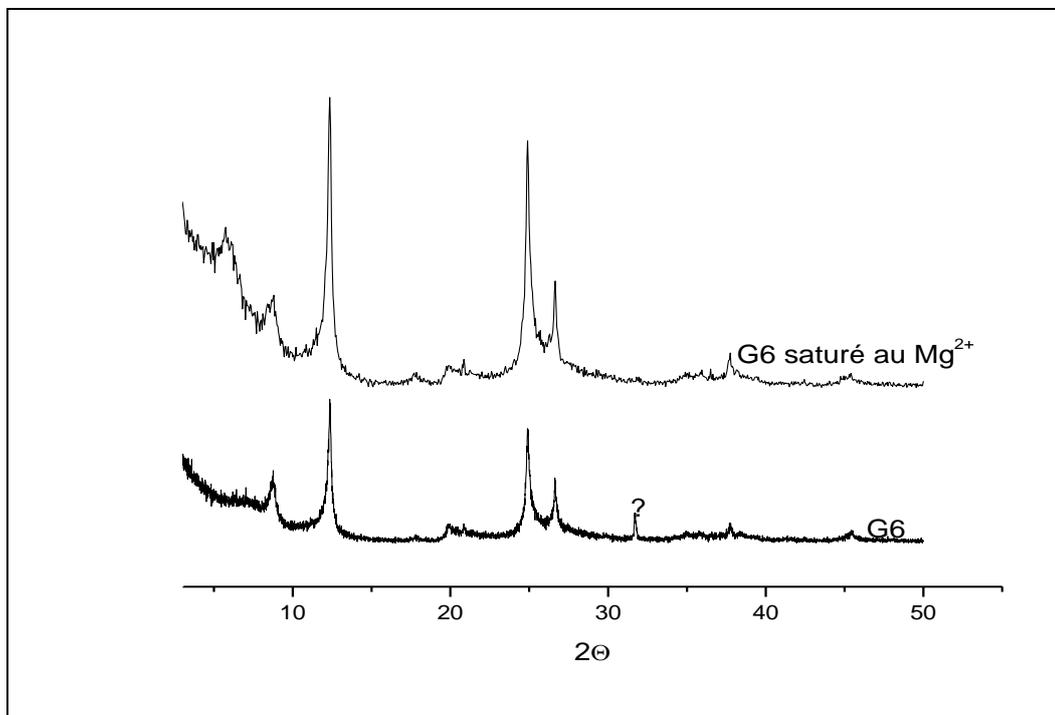


Fig. 2.12: Diffractogrammes des échantillons G6 et G6 saturé au Mg^{2+}

2.3.2.2. Analyse thermique des échantillons

2.3.2.2.1. Analyse thermique de l'échantillon de référence

Les courbes ATG, ATD et DTG de la kaolinite de référence sont présentées sur la **Figure 2.13**.

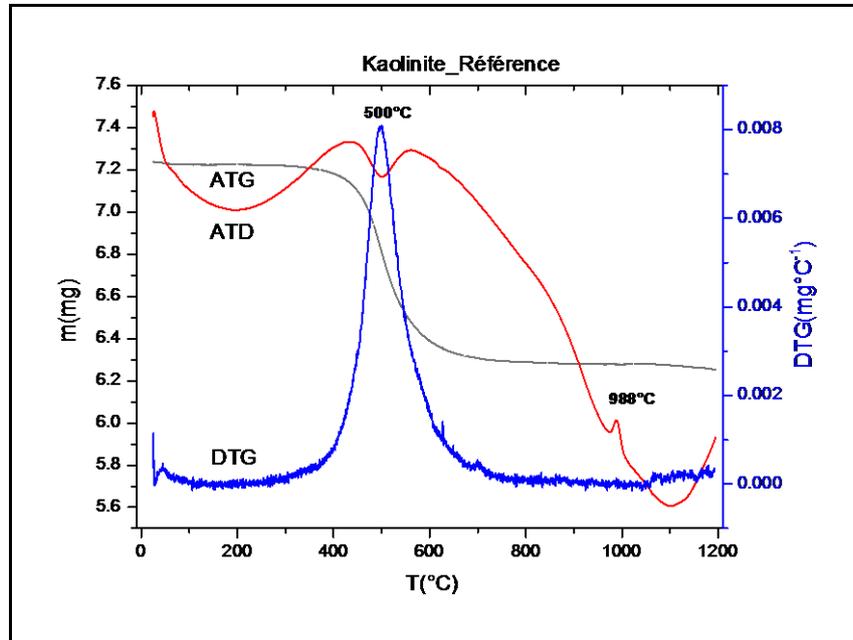


Fig. 2.13: Analyse thermique de l'échantillon de référence (RefK)

On remarque que les courbes ATD et DTG de l'échantillon de référence montrent deux pics endothermiques : un pic entre 35 et 400°C attribué à l'élimination de l'eau physisorbée et le deuxième pic entre 400 et 600°C correspondant à la deshydroxylation de la kaolinite. En outre, la courbe ATD de cet échantillon montre clairement la présence d'un pic exothermique autour de 988°C attribuable à la réorganisation structurale de la kaolinite (Zaki *et al.*, 2008). La courbe DTG montre que les maximums des deux pics endothermiques se situent respectivement à 45 et 500°C. On constate sur la courbe ATG, une perte de masse importante (13,26%) entre 400 et 600°C. En attribuant la perte à la kaolinite et sachant que la kaolinite pure a une perte en masse autour de 14% dans ce domaine, on peut estimer la teneur en kaolinite de l'échantillon de référence (Gardolinski *et al.*, 2000 ; Hu et Liu, 2003 ; Zaki *et al.*, 2008). La constitution minéralogique, la perte au feu entre la température ambiante et 1 000°C et la teneur en kaolinite de l'échantillon témoin sont présentées dans le **Tableau 2.6**.

Tab. 2.6: Caractéristiques minéralogique de la kaolinite de référence

| Echantillon | % massique en oxyde | | Traitement des résultats | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|---|-------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | PF (%) | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | % kaolinite |
| RefK | 32,50 | 67,40 | 13,26 | 2,075 | 78,34 |

2.3.2.2.2. Analyse thermique des échantillons du Niger

Dans le cadre de la recherche des caractéristiques minéralogiques, les courbes obtenues sur les différents échantillons sont semblables à celles de la kaolinite de référence. Compte tenu de cette similitude, nous avons choisi de présenter les résultats en raison d'un échantillon par zone étudiée. Les courbes ATD/ATG/DTG correspondantes sont représentées sur les **Figure 2.14** à **Figure 2.17**.

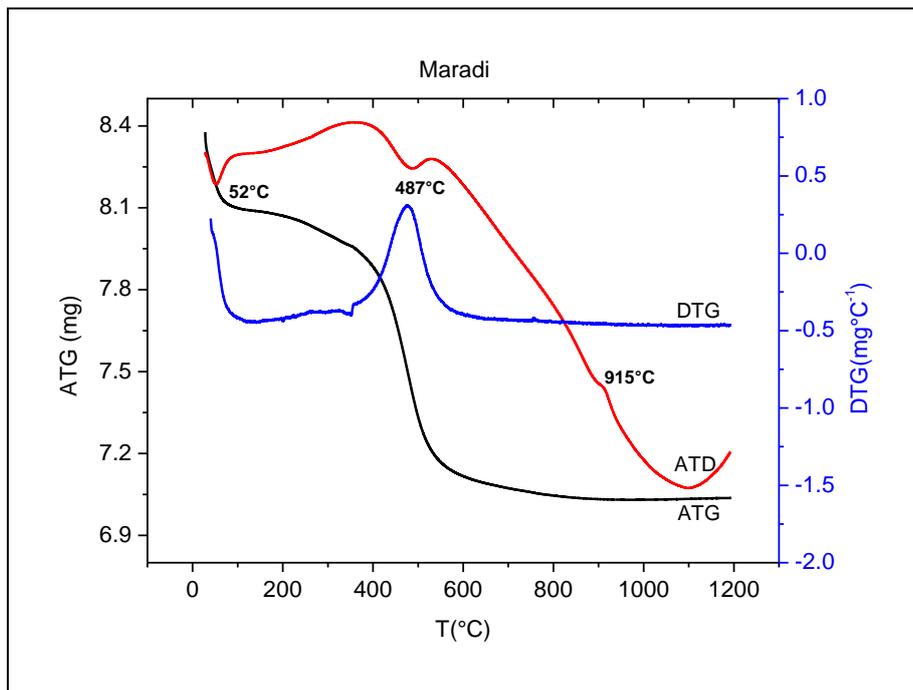


Fig. 2.14: Courbes ATD/ATG/DTG d'un échantillon de la région de Maradi

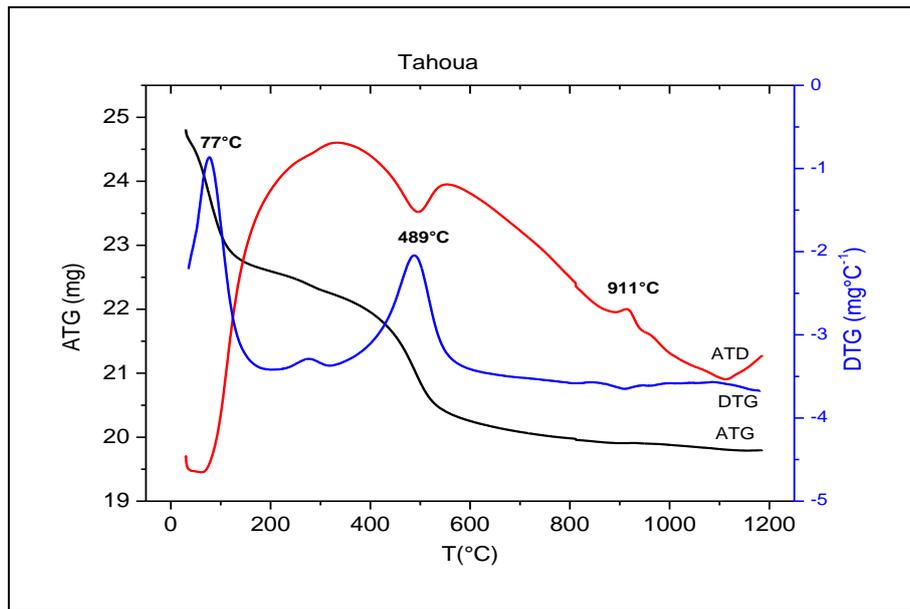


Fig. 2.15: Courbes ATD/ATG/DTG d'un échantillon de Tahoua

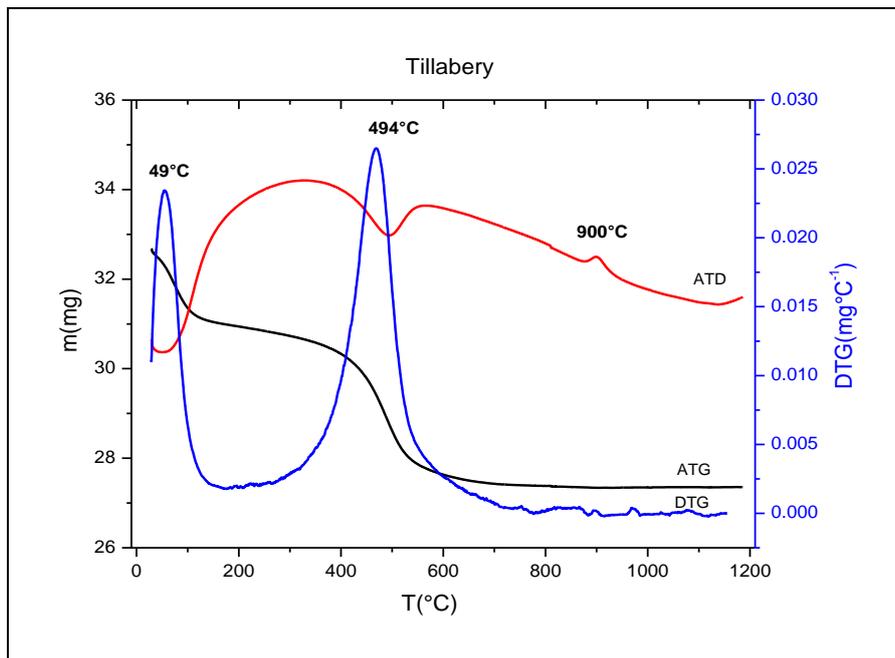


Fig. 2.16: Courbes ATD/ATG/DTG d'un échantillon de la vallée du fleuve Niger

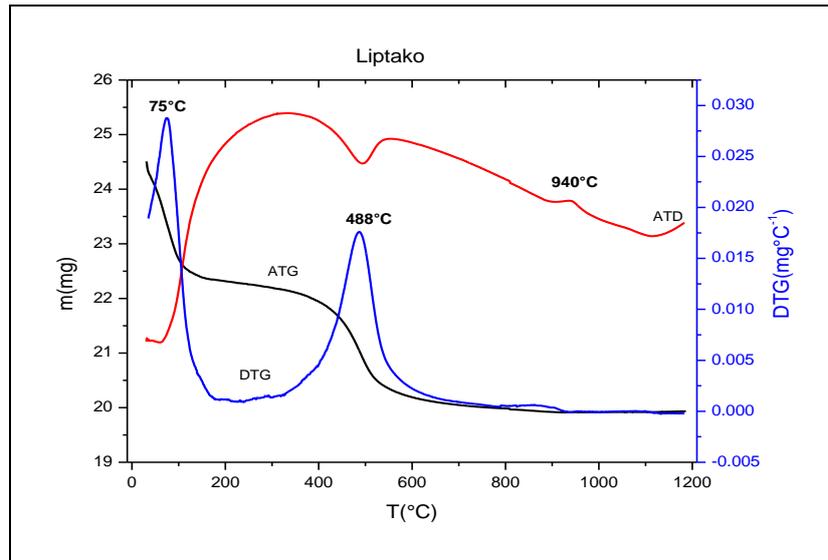


Fig. 2.17: Courbes ATD/ATG/DTG d'un échantillon du Liptako

On remarque que pour tous les échantillons étudiés les domaines relatifs à la déshydratation de l'eau physisorbée (35 – 170 °C), la désydroxylation (400 et 600 °C) et la recristallisation (850 et 1000 °C) sont communs. Toutefois, selon l'échantillon, on note quelques variations au niveau de la position du pic maximum respectif de chaque domaine. Cela proviendrait de la différence de constitution des échantillons. Les résultats de l'interprétation de ces courbes sont présentés dans les **Tableaux 2.7, 2.8 et 2.9**, respectivement pour la région des Goulbis (Maradi), l'Ader (Tahoua) et le bassin versant du fleuve Niger (Tillabery).

Pour les échantillons des Goulbis (**Tableau 2.7**), les pics maximums des domaines de la déshydratation, de la désydroxylation et de la recristallisation se trouvent respectivement entre 62 - 81°C, 460 – 490°C et 880 – 910°C.

Tab. 2.7: Données de l'analyse thermique des matériaux argileux des Goulbis

| Echantillons | Pic de déshydratation | | Pic de désydroxylation | | Pic de recristallisation | |
|--------------|-----------------------|---------|------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max |
| G1 | 35 - 170 | 80,24 | 400 - 600 | 486,05 | 850 -1000 | 880 |
| G2 | 35 - 170 | 52,56 | 400 - 600 | 460 | 850 -1000 | 909,76 |
| G4 | 35 - 170 | 62,17 | 400 - 600 | 489,66 | 850 -1000 | 902 |
| G6 | 35 - 170 | 48,71 | 400 - 600 | 487,60 | 850 -1000 | 896,03 |
| RefK | 35 - 170 | 76,2 | 400 - 600 | 488 | 850 -1000 | 889,8 |

Pour les échantillons de l'Ader (**Tableau 2.8**), les températures maximales relatives à la déshydratation (54 – 74°C), déshydroxylation (476 – 497) et recristallisation (918 - 925) sont du même ordre que celles obtenues pour les échantillons des Goulbis.

Tab. 2.8 : Données de l'analyse thermique des matériaux argileux de l'Ader

| Echantillons | Pic de déshydratation | | Pic de déshydroxylation | | Pic de recristallisation | |
|--------------|-----------------------|---------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max |
| K1 | 35 - 170 | 54,07 | 400 - 600 | 496,32 | 850 -1000 | 924,37 |
| K5 | 35 - 170 | 70,32 | 400 - 600 | 477,8 | 850 -1000 | -- |
| K6 | 35 - 170 | 70,41 | 400 - 600 | 476,76 | 850 -1000 | -- |
| K8 | 35 - 170 | 57,02 | 400 - 600 | 494,84 | 850 -1000 | 918,02 |
| RefK | 35 - 170 | 76,2 | 400 - 600 | 488 | 850 -1000 | 889,8 |

-- pic de recristallisation non identifiable

Dans la région de Tillabery (vallée du fleuve Niger et le Liptako) (**Tableau 2.9**), les pics maximums des différents domaines varient respectivement entre 63 - 72°C, 486 – 503 et 900 – 942°C.

Tab. 2.9: Données de l'analyse thermique des matériaux argileux de Tillabery

| Echantillons | Pic de déshydratation | | Pic de déshydroxylation | | Pic de recristallisation | |
|--------------|-----------------------|---------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max | Domaine | Pic max |
| T1 | 35 - 170 | 63,5 | 400 - 600 | 495,5 | 850 -1000 | 900,5 |
| T6 | 35 - 170 | 69,2 | 400 - 600 | 495,3 | 850 -1000 | 900,5 |
| T8 | 35 - 170 | 65,2 | 400 - 600 | 493,8 | 850 -1000 | 900,3 |
| T10 | 35 - 170 | 71,6 | 400 - 600 | 503,0 | 850 -1000 | 908,2 |
| LP9 | 35 - 170 | 69,2 | 400 - 600 | 494,7 | 850 -1000 | 941,3 |
| LP11 | 35 - 170 | 63,7 | 400 - 600 | 486,7 | 850 -1000 | 906,8 |
| RefK | 35 - 170 | 76,2 | 400 - 600 | 488 | 850 -1000 | 889,8 |

Dans les trois régions, on constate que la valeur moyenne de la température de déshydroxylation se situe autour de 490°C, une valeur qui est en dessous de celles de la kaolinite de référence (500°C) et de la kaolinite standard (≈ 540 °C) (Melo, 2001 ; Melo, 2002). Ce résultat traduirait une cristallinité faible de ces matériaux argileux par rapport à la kaolinite de référence et à la kaolinite standard. Des résultats similaires ont été observés pour des sols argileux kaolinitiques (Frost *et al.*, 2002a ; Hu et Liu, 2003 ; Zaki *et al.*, 2008).

2.3.2.3. Microscopie et microanalyse des échantillons

2.3.2.3.1. Microscopie et microanalyse de l'échantillon de référence

L'image MEB de la kaolinite de référence sur la **Figure 2.18** présente une structure en feuillet bien définie. Toutefois, l'empilement des feuillets présentent quelques défauts probablement liés à la présence d'autres structures minérales (quartz, halloysite, etc.) présentes dans la kaolinite de référence.

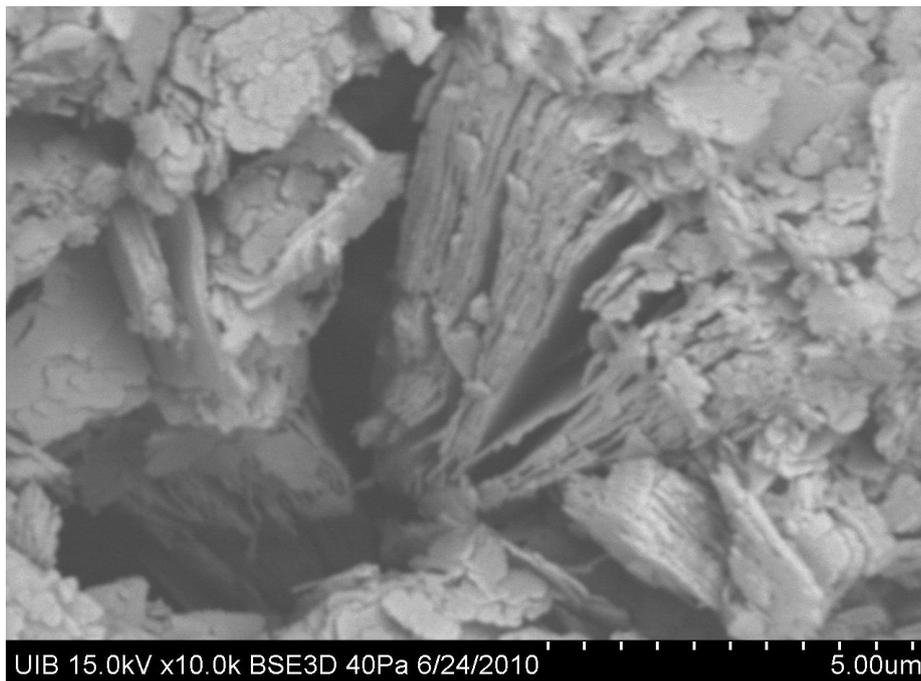


Fig. 2.18 : Image MEB de la kaolinite de référence brute

La microanalyse *in situ* de l'échantillon RefK lors de la microscopie à balayage électronique à l'aide de la sonde EDAX (**Figure 2.19**) a donné la composition chimique suivante : SiO₂ =67,40% ; Al₂O₃ =32,5%.

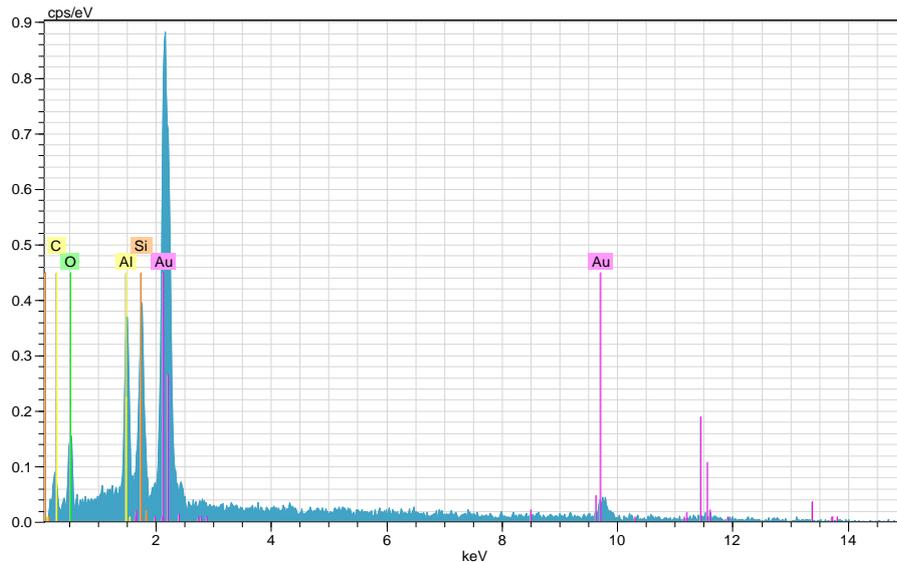


Fig. 2.19 : Spectre de la microanalyse de la kaolinite de référence à la sonde EDAX

Les deux pics importants d'or (Au) présents sur le spectre résultent de la métallisation de l'échantillon à l'aide d'une mince feuille d'or lors de son prétraitement au laboratoire avant l'analyse.

2.3.2.3.2. Microscopie et microanalyse des échantillons du Niger

Les clichés de la microscopie électronique à balayage (MEB) de quelques échantillons représentatifs des trois régions sont regroupés dans la **Figure 2.20**. On note la présence de la structure en feuillet au niveau des différents échantillons. Toutefois, à la différence de la kaolinite de référence, cette structure est mal résolue et les clichés ne permettent pas de bien voir la structure « en livre » propre aux kaolinites (Duong, 2005).

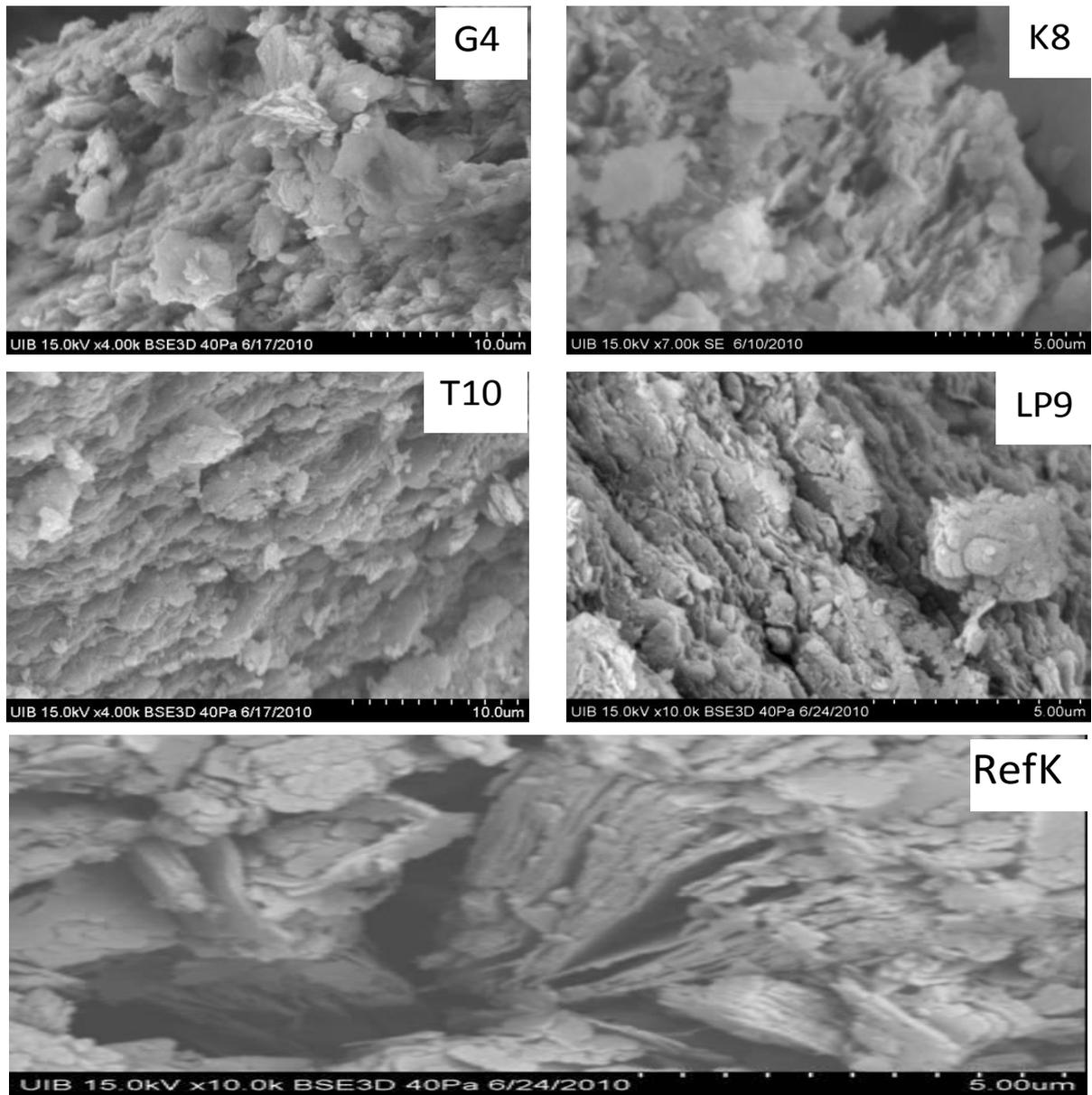


Fig. 2.20 : Images MEB comparatives des échantillons G4 (Maradi), K8 (Tahoua), T10 (Tillabery). LP9 (Liptako/Tillabery) avec celle de l'échantillon de référence (refK).

Les résultats de la microanalyse des échantillons des régions de Maradi, Tahoua et Tillabery à l'aide de la sonde EDAX sont regroupés respectivement dans les **Tableau 2.10, 2.11 et 2.12** suivants.

Tab. 2.10: Résultat du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX (Goulbis)

| Echantillon | % massique en oxyde | | | | | | Traitement des résultats | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|--------------------------|---|-------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | K ₂ O | PF % | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | % kaolinite |
| G1 | 22,59 | 51,56 | 17,31 | 4,53 | 2,52 | 1,49 | 15,50 | 2,28 | 48,87 |
| G2 | 33,26 | 48,77 | 17,98 | - | - | - | 16,07 | 1,47 | 65,42 |
| G4 | 23,4 | 43,16 | 22,07 | 5,82 | - | 4,24 | 20,55 | 1,84 | 56,63 |
| G6 | 26,24 | 53,05 | 13,00 | - | - | 1,77 | 16,62 | 2,02 | 54,35 |

Pour les échantillons de la région de Maradi, l'analyse semi-quantitative révèle en plus des constituants principaux de la kaolinite (Al₂O₃ : 22 à 26% et SiO₂ : 43 à 53%), la présence du titane (4 à 5 %), du fer (13 à 22%), du calcium (2 à 3%) et du potassium (1 à 4%). Le titane se trouve sous forme d'anatase et la présence du potassium est généralement attribuée à la présence de mica, assez fréquente dans les sols kaoliniques de la région (Zaki *et al*, 2008). La perte en masse entre la température ambiante et 1 000°C varie de 15 à 21%, une valeur supérieure à celle de la kaolinite standard (14%). Ceci peut être lié à la présence d'impuretés dans ces échantillons. Les teneurs en kaolinite des différents échantillons étudiés varient de 48 à 66%. Ce qui indique une dégradation différente des matériaux argileux de la région.

Les résultats de la microanalyse des échantillons de la région de l'Ader à l'aide de la sonde EDAX sont regroupés dans le **Tableau 2.11**. En plus des constituants principaux de la kaolinite : Al₂O₃ (20 à 26%) et SiO₂ (46 à 55%) ; l'analyse semi-quantitative révèle ici aussi la présence du titane (4 à 6 %), du fer (11 à 18%), du calcium (~2 %) et du potassium (1 à 3 %). Les teneurs en fer des échantillons de l'Ader sont plus faibles que celles de la région des Goulbis. La perte en masse de la fraction argileuse des échantillons de l'Ader entre la température ambiante et 1 000°C varie de 16 à 20%, une valeur supérieure à celle de la kaolinite standard (14%). Cela, prouve ici également la présence d'impuretés dans ces échantillons ; la teneur en kaolinite des différents échantillons varie de 46 à 65%.

Tab. 2.11: Résultat du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX (Ader)

| Echantillon | % massique en oxyde | | | | | | Traitement des résultats | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|--------------------------|---|-------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | K ₂ O | PF % | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | % kaolinite |
| K1 | 26,16 | 55,03 | 11,93 | 4,30 | - | 1,66 | 16,63 | 2,10 | 64,55 |
| K5 | 25,28 | 52,83 | 12,93 | 5,65 | - | 1,98 | 17,87 | 2,09 | 57,82 |
| K6 | 20,92 | 46,22 | 17,93 | 5,12 | 2,38 | - | 18,42 | 2,21 | 46,44 |
| K8 | 23,59 | 49,90 | 16,90 | 4,74 | - | 2,58 | 19,88 | 2,12 | 48,96 |

Les résultats de la microanalyse des échantillons de Tillabery sont regroupés quant à eux dans le **Tableau 2.12**.

Tab. 2.12: Résultats du traitement thermique et de la microanalyse à la sonde EDAX

| Echantillon | % massique en oxyde | | | | | | Traitement des résultats | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|--------------------------|---|-------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | K ₂ O | PF % | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | % kaolinite |
| LP9 | 25,02 | 52,26 | 13,99 | 5,23 | 2,14 | 1,36 | 18,73 | 2,09 | 50,99 |
| LP11 | 27,51 | 49,58 | 12,03 | 2,55 | 2,23 | 1,91 | 17,00 | 1,80 | 60,99 |
| T1 | 29,23 | 56,91 | 9,34 | 2,18 | | | 15,51 | 1,95 | 59,21 |
| T6 | 30,14 | 53,35 | 9,83 | 2,14 | 1,05 | | 16,33 | 1,77 | 58,95 |
| T8 | 30,42 | 53,35 | 9,83 | - | - | - | 14,62 | 1,75 | 58,10 |
| T10 | 30,87 | 53,27 | 8,99 | - | - | - | 16,96 | 1,73 | 61,61 |

Ici également, en plus des constituants principaux de la kaolinite : Al₂O₃ (25 à 31%) et SiO₂ (49 à 57%) ; l'analyse semi-quantitative révèle la présence du titane (2 à 5 %), du fer (8 à 14%), du calcium (1 à 2 %) et du potassium (1 à 2 %). La perte en masse de la fraction argileuse des échantillons du bassin versant du fleuve Niger entre la température ambiante et 1000°C varie de 14 à 19%, une valeur supérieure à celle de la kaolinite standard (14%). La teneur en kaolinite des différents échantillons varie de

50 à 61%. Des résultats semblables ont été obtenus pour des échantillons de sols argileux de la même région (Zaki *et al.*, 2008).

2.3.2.3.3. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans la **Figure 2.21** sont représentés les spectres IR de la kaolinite de référence (78% kaolinite) et de l'échantillon T10 (62% kaolinite). Les deux spectres présentent une grande similitude. L'examen des différents spectres fait apparaître les bandes d'absorption des groupements caractéristiques de la kaolinite (Bouras, 2003 ; Farmer, 1979 ; Zamma, 1984). Il s'agit principalement des groupements OH et les liaisons Si-O, Si-O-M, et M-(OH) / M = Al, Mg, Fe.

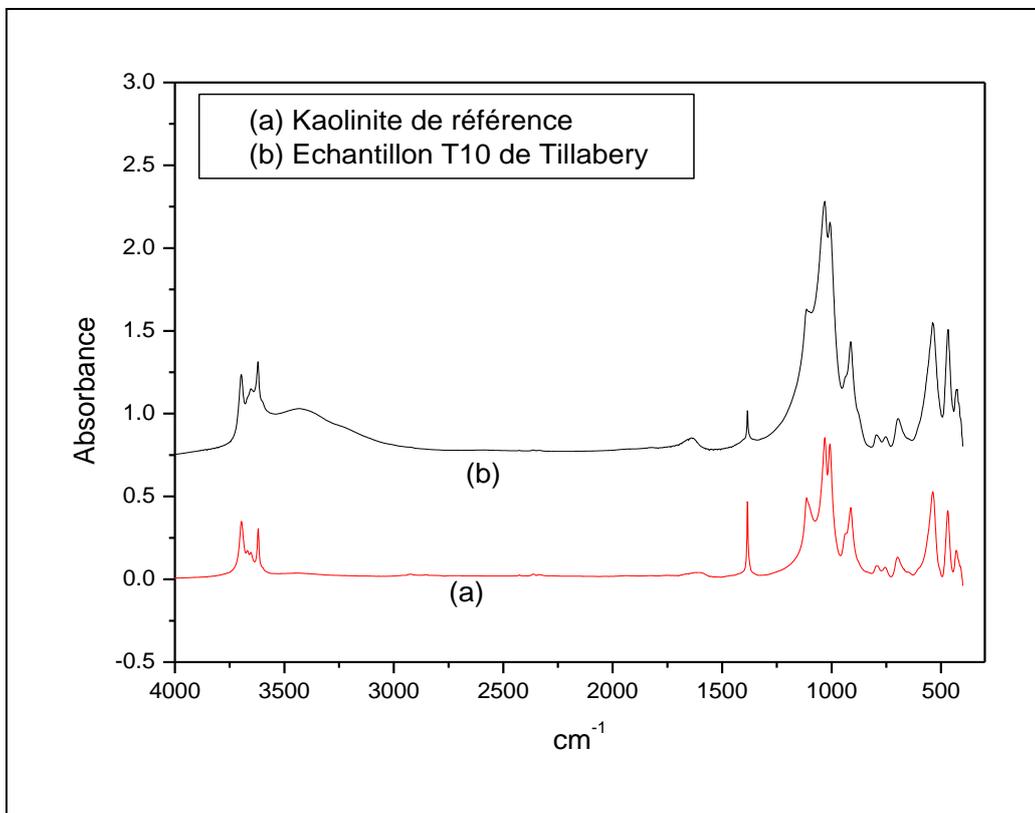


Fig. 2.21: Spectres IR de la kaolinite RefK (a) et d'un échantillon de Tillabery (b)

L'agrandissement des spectres IR dans les deux domaines caractéristiques d'absorption des échantillons étudiés entre 3 000 – 3 800 cm⁻¹ et 1 300 – 1 700 cm⁻¹ nous permet de bien voir les différentes bandes caractéristiques (**Figure 2.22**).

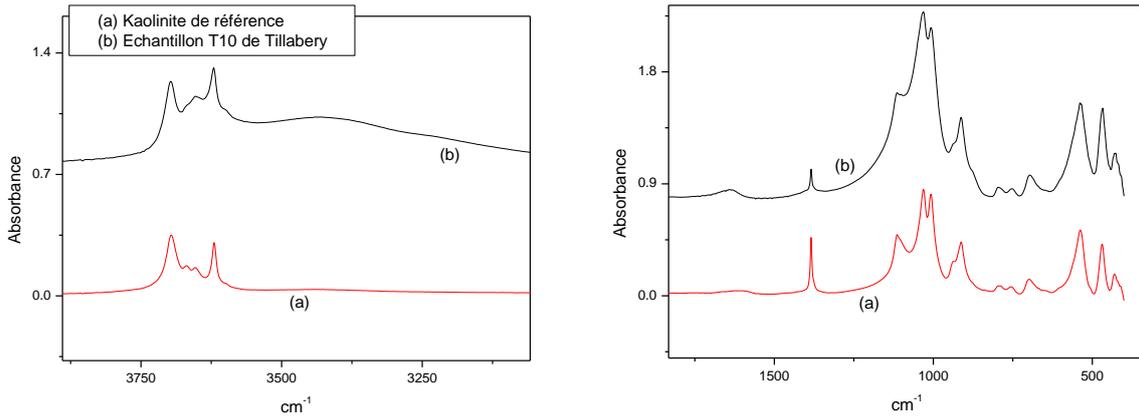


Fig. 2.22: Zoom sur les spectres IR de la kaolinite RefK (a) et d'un échantillon de Tillabery (b)

- **Les bandes caractéristiques des groupements OH**

Les spectres (a) et (b) montrent deux bandes d'absorption situées entre 3000-3800 cm^{-1} et entre 1300 -1700 cm^{-1} attribuables aux groupements OH. La bande relativement large entre 3500 – 3700 cm^{-1} est attribuée aux liaisons hydrogène Intermoléculaires et les pics intenses respectivement à 3695 et 3620 cm^{-1} correspondant aux élongations des groupements OH. L'épaule à 937 et le pic à 915 correspondent aux vibrations de déformation des groupements OH (Frost *et al.*, 2002b). Les deux larges bandes du spectre (b) autour de 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} sont liées aux vibrations de déformation des molécules de H₂O adsorbées dans les espaces interfoliaire de l'échantillon de Tillabery. Ces bandes sont pratiquement invisibles sur le spectre IR de la kaolinite de référence. On en déduit donc que la teneur en eau physisorbée est beaucoup plus importante dans l'échantillon du bassin versant du fleuve Niger que dans la kaolinite de référence (plus riche en kaolinite).

- **Liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par la large bande d'absorption intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée autour de 1040 cm^{-1} . Cette bande correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. La bande large située entre 400 et 600 avec des pics intenses à 432, 470, 532 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe (Bouras, 2003). La bande fine et intense à 1382 cm^{-1} serait probablement liée à une vibration de Si-O-Al

(déformation). Cette bande est plus intense dans l'échantillon de référence (78% kaolinite) comparativement à l'échantillon de Tillabery (62% kaolinite).

- **Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)**

Le partage du groupement OH entre les atomes Al, Mg et Fe en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 800 et 1000 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH sont confondues avec celle de Si-O (Bouras, 2003 ; Frost *et al.*, 2002b).

2.4. CONCLUSION

Les matériaux argileux des trois régions du Niger contiennent principalement de la kaolinite. Les teneurs en kaolinite varient de 48 à 65%, 46 à 65% et 50 à 61% respectivement pour les régions de Tillabery, Tahoua et Maradi. On note dans tous les échantillons, la présence du quartz. La halloysite, produit de dégradation de la kaolinite est également présente. Elle est plus importante dans les échantillons des Goulbis et du bassin versant du fleuve Niger que dans ceux de l'Ader. L'imagerie MEB des différents échantillons kaolinitiques a permis de voir que la présence des impuretés dans ces échantillons s'est traduite par une structure « en livre » mal-résolue liée à une faible cristallinité des échantillons comparativement à la kaolinite de référence.

Ces matériaux argileux locaux riches en kaolinite (argile non gonflante) pourraient servir comme adsorbants dans la décontamination des eaux de consommation pollués d'insecticides pyréthrinoïdes.

2.5. REFERENCES

Bailey S.W., (1980) Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. Clay. Clay Miner., 28, 73-78.

Bouras O., (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophyles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

Brindley G.W., (1966) Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay. Clay Miner., 14, 27-34.

Caillière S., Hénin S., Rautureau M., (1982) Minéralogie des argiles. Classification et nomenclature. 2^{ème} édition, Edition Masson, 192p.

Farmery V.C., (1974), The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539 p.

Frost R.L., Van Der Gaast S.J., Zbik M., Kloprogge J.T., Paroz G.N., (2002a) Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate-an XRD, SEM and Raman spectroscopy study. Appl. Clay Sci., 20, 177-187.

Frost R.L., Makó E., Kristóf J., Kloprogge J.T., (2002b) Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment, a mid-IR and near-IR spectroscopic study. Spectrochim. Acta A, 58(13), 2849-59.

Gardolinski J.E., Ramos P.R., Souza G.P., Wypych F. (2000) Intercalation of beamide into kaolinite. J. Colloid Interf. Sci., 221, 284-290.

Gautier M. (2008) Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.

Griffiths P. R., De Haseth J. A., (1986) Fourier Transform Infrared Spectrometry. Edition, Wiley and Sons, New York.

Grim, R.E., (1988) The history of the development of clay mineralogy : Clay. clay miner., 36, 97-101.

Hadding A., (1923) Eine Röntgenographische methode kristalline and krysptokristalline substanzen zu identifizieren. Z. kristallogr., 58, 108-112.

Hendricks S.B., Fry W.H., (1930) The results of X-ray and microscopic examination of soils colloids. *Soil Sci.* 29, 457-478.

Hu Y., Liu X., (2003) Chemical composition and surface property of kaolins. *Miner. Eng.*, 16, 1279-1284.

James H., (1998) Building the phyllosilicates. <http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>

Jasmund K., Jagaly G., (1992) «Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», *Steinkopff Verlag, Darmstadt*.

Kelley W.P., Dore W.H., Brown S.M., (1931) The nature of the base exchange material of bentonite, soils and zeolites as revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Soil Sci.*, 31 25-55.

Mackenzie R. C., (1965) Nomenclature Sub-Committee of AIPEA. *Clay Miner.*, 6,123-126.

Melo V.F., Singh B., Shaefer C.E.G.R., Novais R.F., Fontes M.P.F., (2001) Chemical and mineralogical properties of kaolinite _ Rich Brazilian soils. *Soil Sci.*, 65, 1324-1333.

Moore D. M., Reynolds jr R. C., (1997) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd ed. Oxford University Press, Inc. 198 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Nadeau, P.H., (1999) The fundamental particle model: A clay mineral paradigm. 13-19, in H. Kodama, A.R., Mermut and J.K. Torrance (Eds.) *Clays for our future*. Proc. 11th Int. Clay Conference, Ottawa, Canada, 1997. Pub. ICC97 Org. Comt., Ottawa. 809 p.

Rinne, F., (1924) Röntgenographische untersuchungen an einigen feinzerteilten mineralien, kunsprodukten und dichten gesteinen: *Z. kristallogr.*, 60, 55-69.

Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., (1988) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed., Wiley and sons, New York.

Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., (1981) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley and Sons, New York.

Smith A. L., (1979) *Applied Infrared Spectroscopy*. Wiley and Sons, New York.

Thorez J., (1989) Argilloscopy of weathering and sedimentation. *Bull. Soc. Geol. Belg.* 98, 245-267.

Velde B. (1992) Introduction to clay minerals. Ed. Chapman and Hall, London, 197p.

Velde B. (1995) Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde ed., Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer-Verlag, p 8-42.

Wiekowski T., Wiewova A., (1976) New approach to the problem of interlayer bonding in kaolinite. Clay. Clay Miner., 24, 219-223.

Zaki O., Abdoulaye A., Dan Lamso N., Rumori P., Turnes P. G., Amadou I., (2008) Caractérisation des sols de périmètres irrigués de l'ouest du Niger par diffraction de rayons X. J. Soc. Ouest-Afr. Chim., 26, 89-97.

Zamma M., (1984) Contribution à l'étude structurale de la dickite et de la kaolinite par spectrométrie d'absorption infrarouge. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy.

Troisième Partie

**UTILISATION DES MATERIAUX ARGILEUX DANS LA
DECONTAMINATION DES EAUX POLLUEES PAR LES
INSECTICIDES PYRETHRINOÏDES**

3.1. GENERALITES SUR LES APPLICATIONS DES MATERIAUX ARGILEUX

Les matériaux argileux sont utilisés depuis l'antiquité (AIPEA, 1996). Ils étaient employés le plus souvent dans la fabrication de récipients, de briques, de pisés et de tablettes. Ainsi, l'argile a contribué au même titre que l'agriculture au développement des premières civilisations (Pialy, 2009). Toutefois, le premier document qui traite de l'utilisation des argiles datait de 1604, vers le milieu de la Dynastie Ming en Chine (Liu, 1982). L'utilisation des matériaux argileux dans la construction des habitations et des objets (céramiques, porcelaines, etc.) est largement répandue à travers le monde et dans le temps (Liu, 1982 ; Chen *et al.*, 1997). A côté de ces applications courantes, il y a des usages thérapeutiques (antiparasitaires, cicatrisantes, etc.) et esthétiques (parures et ornements, etc.). L'approfondissement de la connaissance de la structure et des propriétés des matériaux argileux a rendu possible leur utilisation comme constituant mineur dans les peintures, matières plastiques, cosmétiques, dentifrices et produits pharmaceutiques (Bouras, 2003 ; Duong, 2008 ; Gautier, 2008 ; Pialy, 2009). Les matériaux argileux sont également utilisés dans l'industrie pétrolière et chimique comme catalyseurs (Liebig, 1865 ; Kibanova *et al.*, 2009 ; Yang *et al.*, 2010). Ils servent aussi d'adsorbants dans la gestion de la pollution des différentes matrices environnementales (Grim, 1988 ; Schoonheydt *et al.*, 1994 ; Bailey, 1999 ; Gautier, 2008 ; Ballesteros *et al.*, 2009). Les deux argiles les plus populaires sont la kaolinite et la montmorillonite (Liu et Bai, 1982 ; Duong, 2008).

3.1.1. Pollution des eaux naturelles

La pollution généralisée des matrices environnementales constitue un facteur important de dégradation de l'environnement. Les cours d'eau, les sols et l'air sont pollués par les activités industrielles (hydrocarbures, métaux lourds, colorants, etc.), agricoles (pesticides, engrais, etc.) et domestiques (eaux usées). Ainsi, une grande partie des ressources en eau douce de la terre sont contaminées par les polluants organiques (Calamri, 1985; Burkov et Kallenborn, 2000 ; Stockholm, 2001 ; USEPA, 2009). Ces derniers proviennent essentiellement des pesticides, des hydrocarbures et des produits pharmaceutiques (Golaszewski, 1997; Beyer *et al.*, 2000). De toutes les pollutions observées, la pollution aux pesticides est la plus importante et la plus généralisée (Golaszewski, 1997 ; Dubus *et al.*, 2000 ; Bailey *et al.*, 2000 ; Marlière, 2001 ; USEPA, 2009). Cette pollution est devenue de plus en plus préoccupante ces

dernières années. Ainsi, des mesures importantes sont prises à l'échelle internationale et des pays pour préserver l'environnement (Stockholm, 2001 ; USEPA, 2009). Les scientifiques sont en première ligne de cette lutte. A ce titre, de nombreuses études sont conduites à travers le monde afin de prévenir et/ou d'identifier et de traiter les pollutions liées aux pesticides (Kromer *et al.*, 1999 ; Coly *et al.*, 1999, 2001 ; Beyer *et al.*, 2000 ; Aaron *et al.*, 2007 ; Ozhan et Alpertunga, 2008 ; Adamou *et al.*, 2010).

3.1.2. Techniques de décontamination des eaux polluées

Pour ce qui concerne le traitement des eaux polluées, des techniques de bioremédiation par les plantes et la microflore (Vajpayee *et al.*, 1995 ; Verdin *et al.*, 2004) et d'adsorption par les zéolites, les matériaux argileux et le charbon actif (Kohei, 1966 ; Leclerc, 1990 ; Polubesova *et al.*, 2005) sont très souvent utilisées. Dans les années 2000, les travaux de recherche se sont beaucoup intéressés à la dégradation avancée des polluants organiques persistants par des oxydants forts (Oturán, 2000 ; Boye, 2003). Toutefois, cette dernière technique malgré son efficacité n'est pas très répandue car elle génère des radicaux libres très réactifs qui pourraient être préjudiciables pour l'environnement (Oturán, 2000 ; Boye *et al.*, 2003 ; Balci *et al.*, 2007 ; Balestros *et al.*, 2009).

Parmi les différentes techniques utilisées, la décontamination par adsorption reste la plus performante pour l'élimination des micropolluants organiques à faible masse moléculaire. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour le traitement des eaux mais cet adsorbant est onéreux et nécessite en plus une régénération complexe et coûteuse (Errais, 2011). De plus, le charbon actif présente aussi une performance limitée face aux composés polaires tels que les insecticides et leurs métabolites (Kohei, 1966 ; Leclerc, 1990 ; Polubesova *et al.*, 2005). Cela a conduit, les chercheurs du sud à s'intéresser de plus en plus aux adsorbants à base de matériaux naturels localement disponibles et bon marché car le charbon actif en plus du coût est très souvent importé. Ainsi, des matériaux comme les zéolites, tufs, cendres volcaniques et matériaux argileux sont testés pour la décontamination des effluents (Bouras, 2003). Les matériaux argileux sont particulièrement utilisés avec succès dans le traitement des eaux polluées pour éliminer les métaux lourds comme le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le zinc (Zn), etc. (Mathes *et al.*, 1999). Les matériaux argileux sont également utilisés depuis plusieurs années pour la dépollution des eaux

contaminées par les substances organiques toxiques (hydrocarbures, pesticides, phénols, etc.). (Stephen *et al.*, 1988 ; Richard *et al.*, 1988 ; Keeran *et al.*, 1990). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme brute ou sous forme modifiée (COA, COI, COAI). Ils agissent sur le polluant par:

- interaction électrostatique et/ou formation d'un complexe polluant-argile;
- échange cationique sur la face négativement chargée de l'argile;
- adsorption du polluant dans les cavités de l'espace interfoliaire.

3.1.3. Interactions matériaux argileux et polluants organiques

3.1.3.1. Adsorption des molécules organiques sur les argiles

Les premières études sur les interactions entre les molécules organiques et l'argile étaient réalisées dans des solutions très concentrées de substances organiques (Bradley, 1945 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974). Les travaux sur les polluants organiques sont plus récents et se font en solution diluée afin de simuler les concentrations potentielles des matrices environnementales. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques en général et des polluants organiques en particulier sur les matériaux argileux a été largement étudiée (Mortland, 1970 ; Yariv et Heler, 1970; Theng, 1979 ; Yariv, 1985 ; Darsa *et al.*, 1994 ; Kowalska *et al.*, 1994 ; Bouras, 2003 ; Lagaly *et al.*, 2006 ; KO *et al.*, 2007 ; Bofatit et Aït-Mar, 2007 ; Cornejo *et al.*, 2008 ; Gautier, 2008 ; Errais, 2011). Les molécules organiques interagissent avec les matériaux argileux pour former des complexes de stabilité et de propriétés variables (Kowalska *et al.*, 1994). Les interactions fortes résultent de la formation de liaison entre la molécule organique et l'argile (chimisorption) alors que les interactions faibles proviennent de simples interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat (physisorption) (Couderc, 2002 ; Errais, 2011). Ces interactions incluent le plus souvent des échanges de cations et l'adsorption de molécules polaires et non-polaires (Gautier, 2008). L'affinité entre les molécules organiques et une argile donnée dépend de la structure de la molécule organique et de ses groupes fonctionnels : chaîne carbonée hydrophobe, groupe fonctionnel chargé positivement (ammonium), groupe fonctionnel chargé négativement (carbonates, phénolates, etc.), groupements attracteurs ou donneurs, doublets π , etc. (Kowalska *et al.*, 1994).

3.1.3.2. Mécanisme de l'adsorption des molécules organiques

Les principaux mécanismes d'adsorption des molécules organiques sur les matériaux argileux sont l'adsorption par : échange d'ions, protonation, interaction ion-dipôle, liaison hydrogène, doublets π , forces dispersives et interactions hydrophobes (Mortland, 1970, Newma, 1987 et Kowalska *et al.*, 1994) :

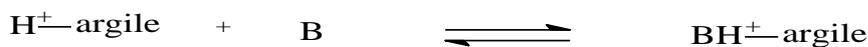
3.1.3.2.1. Mécanisme d'adsorption par échange d'ions

Il s'agit du remplacement des contre ions cationiques (Na^+ , K^+) ou anioniques (Cl^- , NO_3^-) adsorbés sur la surface de l'argile par des cations ou anions organiques tels que les carboxylate, phénolate, sulfonate, etc. (Sposito, 1989 ; Kowalska *et al.*, 1994).

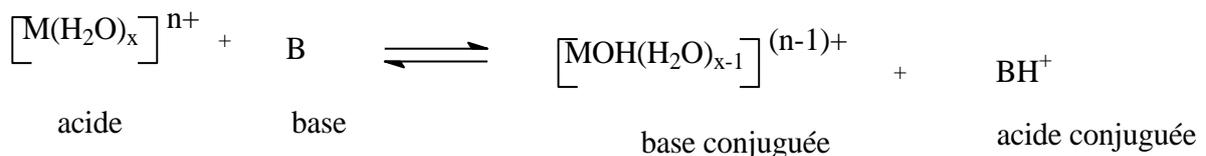
3.1.3.2.2. Mécanisme d'adsorption par protonation

Plusieurs composés organiques basiques deviennent cationiques quand ils se lient avec la surface de l'argile (Kowalska *et al.*, 1994). On observe une protonation de la molécule organique qui procédera par :

- Echange de H^+ ou de NH_4^+ de la surface de l'argile



- Echange avec une molécule d'eau interstitielle

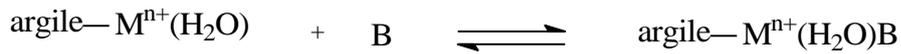


- Formation d'hemisels

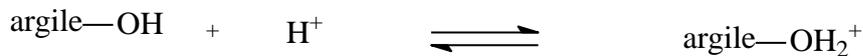
Les molécules organiques basiques qui sont adsorbées sur les protons de l'argile sont dans un ratio moléculaire polluant : argile 2 :1,. Ainsi, deux molécules concurrencent pour un proton et le cation formé est de type B_2H^+ .

3.1.3.2.3. Mécanisme d'adsorption par interaction ion-dipôle

Ce type d'adsorption se passe le plus souvent en présence des ions des métaux de transitions (Kowalska *et al.*, 1994). La molécule organique doit être anionique ou simplement polaire et être capable d'engager une liaison de coordination grâce à un de ses doublets électroniques avec directement le métal de transition ou indirectement par l'intermédiaire d'un pont aqueux.

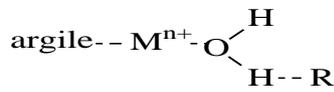


Lorsqu'il s'agit d'une molécule organique anionique, la coordination ion-dipôle passe par la formation d'une liaison directe entre l'argile et le polluant organique.

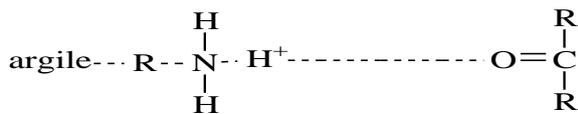
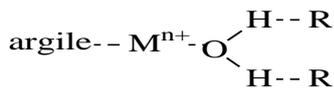


3.1.3.2.4. Mécanisme d'adsorption par liaison hydrogène

La liaison hydrogène passe par l'intermédiaire d'un pont aqueux ou d'une argile organophile.



ou



3.1.3.2.5. Mécanisme d'adsorption par un doublet π

C'est le cas des composés organiques insaturés, dotés de noyaux aromatiques riches en électrons avec une argile disposant d'un site acide important (Mortland *et al.*, 1963 ; Snyder, 1968 ; Doner et Mortland, 1969). Ici, les molécules organiques agissent comme des bases de Lewis et se lient aux cations échangeables de l'argile, notamment les cations des métaux de transition s'ils sont présents. On observe également le

mécanisme d'adsorption par doublet π , si la molécule organique est adsorbé sur une argile préalablement saturé avec des ions Cu^{2+} ou Ag^+ (Kowalska *et al.*, 1994).

3.1.3.2.6. Mécanisme d'adsorption par les forces dispersives

Ce mécanisme d'adsorption est très important car il peut agir séparément mais aussi peut être présent dans tous les mécanismes d'adsorption précédemment étudiés. Son importance est fonction de la taille de l'adsorbat. La principale force d'interaction est celle de Van der Waals, elle se situe entre les molécules adsorbées plutôt qu'entre l'adsorbat et la surface de l'argile.

3.1.3.2.7. Mécanisme d'adsorption par interactions hydrophobes

Il résulte de l'interaction mutuelle des groupes hydrophobes des adsorbats qui forment un important agrégat hydrophobe qui se lie plus fortement sur l'argile. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques sur les matériaux argileux, peut changer les propriétés d'adsorption de ces derniers. En effet, le remplacement des cations inorganiques (Na^+ , K^+ , etc.) par des cations organiques diminue le caractère hydrophile de l'argile au profit d'un comportement organophile. Ce qui peut contribuer à l'adsorption complémentaire de molécules organiques sur l'argile. On assiste à une réduction des interactions répulsives au sein des molécules adsorbées (Gautier, 2008). Ainsi, les matériaux argileux sont utilisés dans la décontamination des eaux polluées par les substances organiques toxiques sous formes brute ou modifiée. La modification permet d'augmenter la capacité de décontamination de l'argile et/ou son comportement catalytique afin d'accélérer la dégradation des polluants piégés.

3.1.3.3. Généralités sur la dépollution par les matériaux argileux

3.1.3.3.1. Décontamination des polluants organiques par l'argile

Les polluants organiques sont adsorbés directement sur les matériaux argileux bruts (Darsa *et al.*, 1994 ; Cornejo *et al.*, 2008). Pour ce qui concerne le cas spécifique des pesticides, plusieurs études ont porté sur les interactions pesticides-argiles (Bailey *et al.*, 1968; Weber et Weed, 1968 ; Lagaly, 2001 ; Cornejo *et al.*, 2008). Ces interactions sont aussi diverses à l'image des pesticides utilisés. En effet, ces molécules ont des caractéristiques physico-chimiques diverses et par conséquent

interagissent différemment avec les matériaux argileux. Différentes études ont porté sur les mécanismes de l'adsorption qui gouvernent ces interactions (Khan, 1980; Koskinen et Harper, 1990; Lagaly, 2001).

Les pesticides, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques peuvent se retrouver dans deux groupes : les pesticides ioniques et les non-ioniques. Chaque groupe est divisé en plusieurs familles (Gevao *et al.*, 2000). Les familles qui composent le groupe des pesticides ioniques sont : les pesticides cationiques, anioniques, acides, basiques ou sous formes de micelles. Pour ce qui concerne les pesticides non-ioniques les différentes familles sont : les organophosphorés, benzonitriles, esters, acetamides, carbothiotes, thiocarbamates, anilides, uréas, méthylcarbamates, dinitroanilides, carbanilates et hydrocarbures chlorés. Les pesticides cationiques sont adsorbés sur les matériaux argileux bruts par échange des charges cationiques inorganiques qui compensent la charge négative permanente des composés phyllosilicates en général et des argiles en particulier. Ainsi, l'adsorption des différentes familles de pesticides se résume comme suit:

- Les pesticides cationiques (chlordimeform, diquat, paraquat, etc.) se fixent par interaction de charge (Weber et Weed, 1968; Hermosin et Rodriguez, 1981; Lagaly, 1986; Rytwo *et al.*, 2004). Le transfert des cations inorganiques (Na^+ , K^+) de la surface de l'argile au profit des cations organiques (pesticides cationiques) s'explique par la plus grande affinité de ces derniers à cause de leur coefficient de rétention très élevé (Rytwo *et al.*, 2004).
- Les pesticides anioniques interagissent sur l'argile par l'intermédiaire de quelques charges positives qui sont d'ailleurs en nombre limité. Pour cette raison, les pesticides anioniques sont adsorbés en petite quantité sur les argiles. Cette interaction est aussi faible à cause des interactions répulsives entre les charges négatives des pesticides et celles de la surface silicatée des matériaux argileux.
- Les pesticides non-ioniques très polaires interagissent avec l'argile à l'aide des cations de l'espace interfoliaire soit directement ou par l'intermédiaire d'un pont d'eau (Lagaly, 2001).
- Les pesticides non-ioniques très hydrophobes interagissent très faiblement avec les argiles à cause du caractère hydrophile de la surface des matériaux argileux (Mortland, 1970; Jaynes et Vance, 1996). Toutefois, pour certains matériaux

argileux comme la smectite qui ont des pores hydrophobes on constate une adsorption importante des composés organiques non-ioniques hydrophobes (Hundal *et al.*, 2001).

3.1.3.3.2. Elimination des polluants par l'argile modifiée

Les matériaux argileux sont parfois modifiés afin d'augmenter leur capacité d'adsorption des polluants et/ou leur pouvoir catalytique. Pour cela, des molécules organiques et/ou inorganiques sont intercalées dans l'espace interfeuille afin d'augmenter sa taille ou son caractère organophile et/ou la capacité d'accélérer la dégradation des polluants piégés. La modification se fait le plus souvent par une saturation monoionique de l'argile à l'aide de cations Na^+ ou K^+ (Boufatit, 2007) ou par l'insertion de molécules organiques de petites tailles (hydrazine, DMSO, etc.), inorganiques et/ou des molécules tensioactives au sein de l'argile en vue de la rendre plus organophile (Yariv, 1985 ; Kowalska *et al.*, 1994 ; Yariv et Cross, 2002 ; Lagaly *et al.*, 2006 ; KO *et al.*, 2007 ; Boufatit, 2007 ; Gautier, 2008). Ainsi, pour la recherche de l'amélioration des propriétés adsorbantes et/ou catalytique des matériaux argileux, des complexes organo-argileux (COA), inorgano-argileux (CIO) et inorgano-organo-argileux (CIOA) ont été synthétisés. Ces différents complexes ont été largement étudiés dans le cadre de la gestion de la pollution des matrices environnementales.

3.1.3.3.2.1. Complexes organo-argileux (COA)

Les premières argiles organophiles sont synthétisées au début des années 1960 (Fripiat *et al.*, 1962 ; Brindley & Ray, 1964). Des molécules d'amines et d'alcools sont insérées avec succès dans l'espace interfeuille de certaines montmorillonites. La distance basale passe de 14 à 17 Å dans le cas des amines (Fripiat *et al.*, 1962) et de 14 à 50 Å pour les molécules d'alcools (Brindley et Ray, 1964). Ces travaux d'intercalation se sont renforcés au fil des années 1970 et 1980. Dans les années 1990 à 2000, de nombreuses études ont permis d'approfondir la question et cela a conduit à améliorer la technique (Lawrence *et al.*, 1998; Sang et Dixon, 2001). Les complexes COA sont ainsi utilisés pour l'adsorption des polluants organiques tels que les composés aromatiques : toluène, phénol, benzène (Sang et Dixon, 2001), aniline, chloro-phénol (Yariv et Heller, 1970 ; McBride, 1977 ; Karichoff *et al.*, 1979) et les hydrocarbures (El Dib *et al.*, 1978). Les COA sont le plus souvent utilisés dans la

décontamination des eaux naturelles polluées (El Dib *et al.*, 1978 ; Lee *et al.*, 2001 ; Lagaly, 2001; Pal et Vanjara., 2001) et/ou des effluents industriels (El Guendi, 1995 ; Lebek et Wardyslaw, 1996 ; Choi et Cho, 1996).

Plusieurs travaux ont montré l'efficacité des argiles en général et des COA en particulier dans la décontamination des matrices environnementales polluées de pesticides. En effet, il s'établit le plus souvent une forte interaction COA-pesticides non-polaires confirmant le caractère très hydrophobe de ces complexes (Nahhal *et al.*, 2001; Carrizosa *et al.*, 2001 ; Herwig *et al.*, 2001; Lagaly, 2001; Pal et Vanjara., 2001). La capacité d'adsorption des COA est le plus souvent optimisée par l'intercalation de molécules tensioactives afin de rendre l'argile plus organophile (De Paiva *et al.*, 2008 ; Frost *et al.*, 2008; He *et al.*, 2010 ; Xi *et al.*, 2010).

3.1.3.3.2.2. Complexes inorgano-argileux (CIO)

Les complexes CIO sont conçus pour augmenter la capacité d'adsorption mais surtout pour améliorer la capacité catalytique des matériaux argileux. Les CIO, par l'introduction de métaux ou d'oxydes de métaux, permettent d'accélérer les processus de dégradation des polluants organiques adsorbés (Robert *et al.*, 2000). La grande partie des travaux sur les CIO a porté sur l'intercalation des polycations hydroxyaluminiques $[(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Johansson *et al.*, 1960 ; Plee *et al.*, 1985 ; Mojovic *et al.*, 2010). Toutefois, l'intercalation de cations tels que Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} a également été réalisée avec succès (Robert *et al.*, 2000). Ces dernières années, des complexes de titane, nickel et platine sont testés avec une meilleure efficacité à cause des capacités catalytiques reconnues pour ces métaux (Ding *et al.*, 2008; Volzone et cesio, 2009; Kibanova *et al.*, 2009).

Dans la gestion de la pollution, les CIO sont soit utilisés directement ou après calcination. Dans le premier cas, il est possible de réduire par exemple le chrome (+VI), substance très toxique pour les plantes et les animaux en chrome (+III) non-toxique sur de l'argile modifiée par simple ajout d'ions ferreux. (Robert *et al.*, 2000). Chez les CIO calcinés, les hydroxydes métalliques sont transformés en oxydes métalliques rigides qui constituent des piliers entre les différents feuillets de l'argile. Cela aura pour conséquence l'élargissement important de l'espace interfeuillelet, le maintien du nouvel espacement et la thermostabilité du CIO comparée au COA (Robert *et al.*, 2000).

3.1.3.3.2.3. Complexes inorgano-organo-argileux (CIOA)

Les CIOA sont le plus souvent des CIO traités par des solutions de molécules tensioactives (HDTMA, SDS, tergitol, 15S-5, etc.). Cela contribuerait à augmenter l'hydrophobie des espaces interfeuillet, par conséquent leur capacité d'adsorption en polluants organiques (Srinivasan et Fogler, 1990a, 1990b ; Montarges *et al.*, 1998). A titre d'exemple, une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) adsorbe beaucoup plus de phénol que les matrices COA et COI simples (Jiang *et al.*, 2002). Les capacités d'adsorption et catalytiques peuvent être optimisées en jouant sur la nature des cations métalliques (Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , etc.) et des molécules tensioactives (Bouras *et al.*, 2002, 2003).

3.1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption des polluants

L'adsorption des polluants organiques sur les matériaux argileux dépend de plusieurs facteurs. Il s'agit principalement de :

- la nature de l'argile

La composition de l'argile, sa surface spécifique, la taille et la nature de l'espace interfeuillet et des autres pores (Ubago-perez *et al.*, 2006 ; Errais, 2011);

- La solubilité du polluant organique (adsorbat)

La règle de Lundenius indique que « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » (Tchobanaglou *et al.*, 2002 ; Errais, 2011). Dans une solution aqueuse, cette adsorption croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue (Adamson, 1960 ; Edeline, 1998 ; Errais, 2011) ;

- La polarité de l'adsorbat

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire alors que les polluants organiques, faiblement polaires préfèrent les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux, etc.) (Errais, 2011). Leurs adsorptions sont insignifiantes sur les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, etc.) (Errais, 2011).

- Le pH du milieu

La surface de l'adsorbant ou la nature moléculaire de l'adsorbat peuvent être drastiquement influencées par le pH du milieu et donc pourrait influencer l'adsorption du soluté (Masschelein, 1996 ; Adamou, 2010, 2011 ; Errais, 2011).

- La température

L'adsorption d'une substance chimique sur un adsorbant résulterait d'une interaction entre ces deux espèces. Lorsque les énergies de cette interaction sont élevées, il y a formation d'une liaison (chimisorption). Une élévation de température (environ 50 kJ.mol^{-1}) n'influencerait pas énormément cette interaction car les énergies nécessaires à la perturbation de ce genre de système sont de l'ordre de 60 à 400 kJ/mol selon la nature des liaisons formées. Par contre lorsqu'il s'agit juste d'une interaction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat (physisorption), l'énergie de ce type d'interaction est faible ($\leq 50 \text{ kJ/mol}$). Ici, l'interaction adsorbant-adsorbat est assuré par des forces intermoléculaires attractives et/ou répulsives (Couderc, 2002 ; Errais, 2011). Une élévation thermique pourrait largement influencer l'adsorption de ces polluants.

3.1.4.1. Cinétique et isotherme d'adsorption

3.1.4.2. Cinétique d'adsorption des polluants sur les argiles

Le rendement d'élimination d'un polluant par un adsorbant est le plus souvent fonction du temps de contact. Lors du processus d'adsorption, l'équilibre thermodynamique entre les molécules libres du polluant et celles adsorbées est atteint avec une vitesse qui dépend de la diffusion des constituants du mélange dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-polluant. L'étude cinétique renseignera sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de l'adsorbant de la phase liquide à la phase solide (Bouras, 2003 ; Seghairi et Achour, 2003 ; Errais, 2011). Des modèles théoriques basés sur la composition du milieu ou sur la diffusion moléculaire sont conçus pour décrire dans le temps le processus d'adsorption de l'adsorbat (polluant) sur l'adsorbant (argile) (Errais, 2011).

3.1.4.3. Isotherme d'adsorption des polluants sur les argiles

Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été proposés, pour décrire la relation qui peut exister entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). De manière plus générale, la quantité d'adsorbat adsorbée à un instant t (q_t) est décrite par une relation non-cinétique $q_t =$

$f(C_e)$, que l'on appelle isothermes (Edeline, 1998 ; Errais, 2011). La quantité de soluté adsorbée sur l'argile à l'instant t est donnée par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{Eq.3.1})$$

A l'équilibre on a:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Eq.3.2}).$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}) ;

C_t : concentration à l'instant t de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1})

Le type d'isotherme permet d'avoir des informations qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant (argile) et l'adsorbat (polluants). Expérimentalement, les isothermes d'adsorption d'un soluté organique sur un adsorbant solide sont principalement au nombre de quatre (Gilles *et al.*, 1960 ; Errais, 2011). Il s'agit des isothermes S (Sigmoïde) L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Constante partition). Une représentation des principales classes d'isotherme de l'adsorption des molécules organiques sur un solide en milieu liquide est donnée dans la **Figure 3.1**.

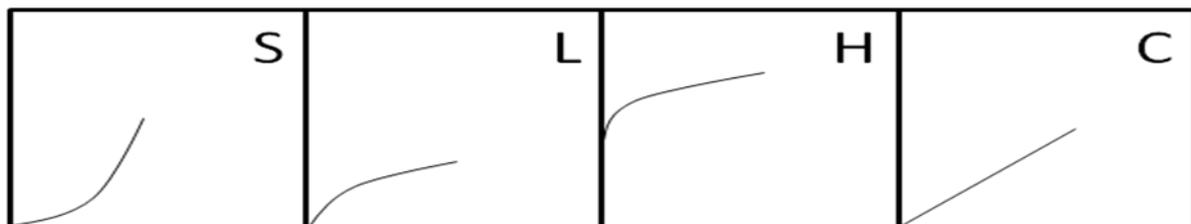


Fig. 3.1: Principaux types d'adsorption des molécules organiques en solution liquide

3.1.4.3.1. Isothermes de type S

L'isotherme S indique une orientation verticale des molécules organiques adsorbées sur la surface de l'adsorbant. La courbe est sigmoïde et elle présente un point d'inflexion. Ce comportement résulte de la présence d'au moins deux mécanismes opposés comme l'adsorption coopérative. Il permet de décrire le comportement des composés organiques non-polaires, basse affinité avec les argiles (hydrophiles) mais

l'adsorption est importante dès que la surface de l'argile est couverte par une petite couche organophile (Limousin, 2007).

3.1.4.3.2. Isothermes de type L

L'isotherme L, c'est le modèle d'isothermes de Langmuir. Ici, on a le plus souvent une adsorption à plat des molécules adsorbées (Gilles *et al.* 1960 ; Edeline, 1998). Quelquefois, on observe une orientation verticale pour les molécules cationiques dotées d'une forte interaction intermoléculaire. C'est une courbe concave indiquant une saturation progressive de l'adsorbant (Limousin *et al.*, 2007). Le rapport entre la concentration du polluant dans la phase liquide et la phase solide diminue lorsque la concentration du soluté augmente (Errais, 2011).

3.1.4.3.3. Isothermes de type H

L'isotherme H est un cas particulier de l'isotherme L. Ici, l'adsorbât montre une grande affinité pour l'adsorbant de manière que la pente initiale ne peut pas être distingué de l'infini (Errais, 2011).

3.1.4.3.4. Isothermes de type C

L'isotherme C, décrit une ligne droite avec le zéro comme origine. Ce type d'isotherme indique que le rapport entre la concentration du polluant dans la phase liquide et la phase solide est le même à n'importe quelle concentration. Elle est caractéristique des adsorbats flexibles (Limousin *et al.*, 2007 ; Errais, 2011).

On rencontre dans la littérature, différentes modèles théoriques pour rendre compte de ces isothermes. Pour les isothermes concaves on a principalement les modèles simples et modifiés de Freundlich et de Langmuir (Langmuir, 1919, 1997; Freundlich, 1928 ; Errais, 2011).

3.2. MATERIELS ET METHODES

Cette section permet d'avoir d'une part une idée des matériels utilisés dans ce travail et d'autre part d'avoir un aperçu des différentes procédures expérimentales appliquées pour conduire à bien l'utilisation des matériaux argileux locaux dans la décontamination des eaux naturelles polluées par les insecticides pyréthrinoïdes.

3.2.1. Polluants étudiés

Les molécules insecticides étudiées sont de la famille des pyréthrinoïdes. A la différence des pyréthrines naturels qui sont très instables, les insecticides pyréthrinoïdes sont synthétisés au laboratoire afin de palier aux insuffisances observées au niveau des pyréthrines naturelles. La capacité de décontamination des eaux naturelles (fleuve et mare) fortifiées de la deltaméthrine, la cyfluthrine, l'étofenprox, la perméthrine et la cyperméthrine a été évaluée.

3.2.2. Préparation des solutions d'insecticide

Les solutions mères d'insecticides (1 g/L) sont préparées dans l'acétonitrile (CH_3CN), pour spectrophotométrie, 99+ % (VWR International SAS). Ces solutions sont protégées de la lumière par du papier aluminium et placées au réfrigérateur à 4°C. Les solutions filles sont préparées à l'aide de tampons phosphates couvrant le domaine des pH environnementaux à l'aide du di-sodium hydrogenophosphate Na_2HPO_4 ($\geq 98\%$) de Chez Fluka, de l'acide phosphorique H_3PO_4 (85%) de chez Carlo Erba et des pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH) de Sigma Aldrich. Des eaux du fleuve Niger et de la mare «Bangabana» sont utilisées pour la préparation des tampons et pour évaluer l'efficacité de la méthode de dépollution.

3.2.3. Choix de l'adsorbant

De toutes les argiles kaolinitiques étudiées, l'échantillon du Liptako Gourma (N 13° 52' 27.1" / E 01° 09' 7.6") a été choisi comme échantillon témoin pour la décontamination des eaux naturelles destinées à la boisson des populations. Cet échantillon a :

- une couleur claire, il n'affecte donc pratiquement pas, la couleur de l'eau après filtration ;

- un pH neutre ($\text{pH} \approx 7$), proche de celui des eaux de boisson;
- une capacité d'échange cationique élevée. La valeur de sa CEC-Ag (8,5 cmol+/L) est l'une des plus élevée sur l'ensemble des échantillons analysés. Cela provient probablement de sa teneur importante en cations métalliques (fer, calcium et magnésium). Ces cations favoriseraient l'adsorption des polluants organiques par échange d'ions, interaction ion-dipôle ou par liaison hydrogène directe et/ou par l'intermédiaire d'un pont d'eau ;
- une teneur faible en matière organique (0,02% carbone organique), échantillon propre avec des sites d'adsorption non encore occupés ;
- un échantillon riche en kaolinite, argile non gonflable et hydrophobe. L'analyse DRX de sa fraction argileuse a montré qu'elle est une kaolinite. La microanalyse à la sonde EDAX a montré qu'elle est constituée d'environ 51% de kaolinite et le reste est essentiellement du quartz. La similitude entre son diffractogramme et celui de la Kaolinite de référence conforte ce résultat. Par ailleurs, ses pics caractéristiques disparaissent après une calcination à haute température à 600°C pendant 1 heure (**Figure 3.2**). Ce phénomène a déjà été observé chez d'autres échantillons de sols kaolinitiques de la région (Zaki *et al.*, 2008).

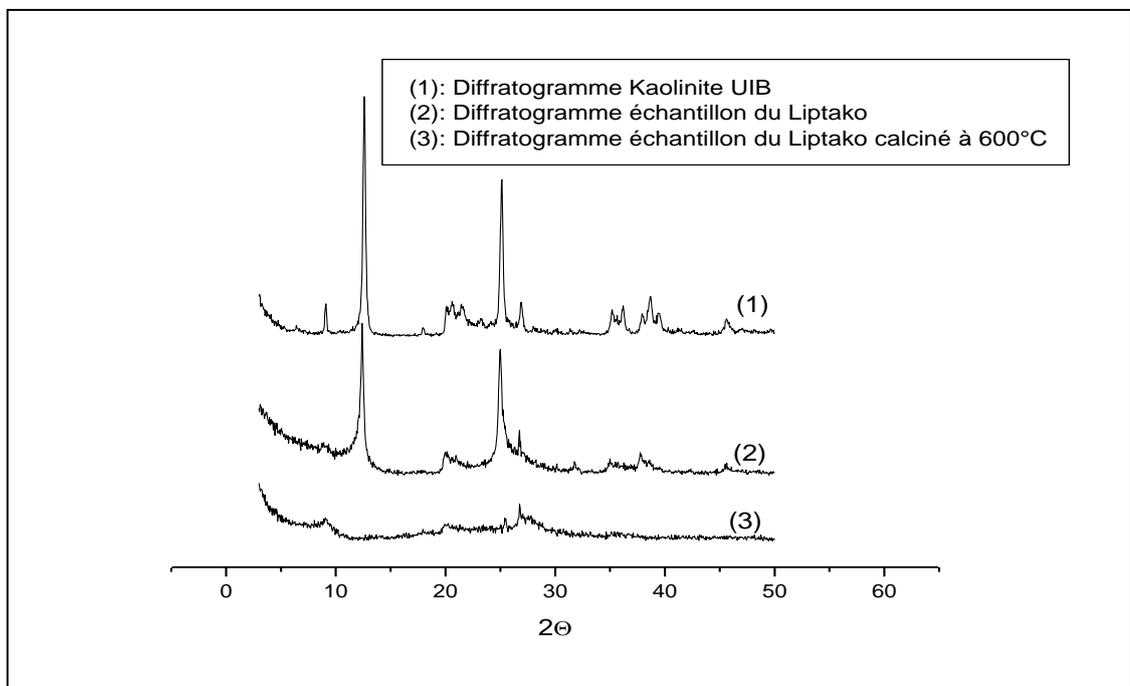


Fig. 3.2: Diffractogrammes comparés de la kaolinite de référence et de l'échantillon du Liptako

3.2.4. Simulation de la décontamination des eaux polluées

Afin d'évaluer la capacité de décontamination des insecticides pyréthriinoïdes par l'échantillon d'argile du Liptako, une simulation de l'adsorption des insecticides pyréthriinoïdes par cette kaolinite a été conduite au préalable dans des eaux fortifiées de pyréthriinoïdes. Cette simulation a permis de réunir les conditions optimales nécessaires à une bonne décontamination des eaux naturelles (fleuve Niger et mare « Bangabana ») destinées à la consommation des populations. Pour cela, nous avons étudié l'impact de la vitesse d'agitation du mélange adsorbant-polluant, de la masse initiale de l'adsorbant, de la teneur initiale du polluant et du pH du milieu. Toutes les solutions sont à la température ambiante car l'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité des matériaux locaux à décontaminer les eaux naturelles destinées à la consommation.

3.2.4.1. Préparation des solutions de travail

Les solutions de travail sont préparées dans des flacons en verre de 250 mL. La préparation de l'échantillon consistait à introduire une certaine masse de l'argile brute dans le flacon, puis on ajoute V mL de la solution fille de l'insecticide concerné. On place le flacon qui contient la solution insecticide + l'adsorbant sur un agitateur magnétique (Velp Scientifica) pendant une durée t (min) à environ 600 rpm, puis on laisse la solution se décanter pendant 30 min. Ensuite, le surnageant est centrifugé puis filtré. Enfin, on dose la concentration résiduelle du filtrat. Pour chaque test on a préparé 4 flacons, un blanc et 3 échantillons. Le blanc est un des flacons qui contient déjà une certaine masse de l'argile auquel on ajoute simplement V mL d'eau distillée ou naturelle dépourvue d'insecticide.

3.2.4.2. Procédure analytique

Dans la cuve de référence on introduit le filtrat issu du blanc et dans l'autre cuve le filtrat de l'échantillon à analyser. Pour chaque insecticide, une courbe de calibration a été préalablement établie, elle servira pour la détermination des concentrations de l'insecticide dans les échantillons à analyser. Pour chaque insecticide, la longueur d'onde de mesure est fixée au maximum d'absorption (λ_{\max}).

3.2.4.2.1. Elaboration de la courbe de calibration

La simulation de l'adsorption des cinq molécules insecticides a été réalisée séparément. Des flacons à usage unique ont été utilisés afin d'éviter toutes interférences. Les solvants utilisés pour la préparation des différentes concentrations de l'étalon de chaque insecticide sont les filtrats issus des blancs. A titre d'exemple nous présentons le cas de la perméthrine. Le blanc correspond au filtrat de la solution constituée de 100 mL d'eau et de 2,5 g d'argile LP9. Les spectres d'absorption de la perméthrine, concentrations comprises entre 1 à 30 ppm sont représentés sur la **Figure 3.3**. L'absorption maximum de cet insecticide se situe autour de 210 nm. On note également la présence d'un épaulement à 230 nm.

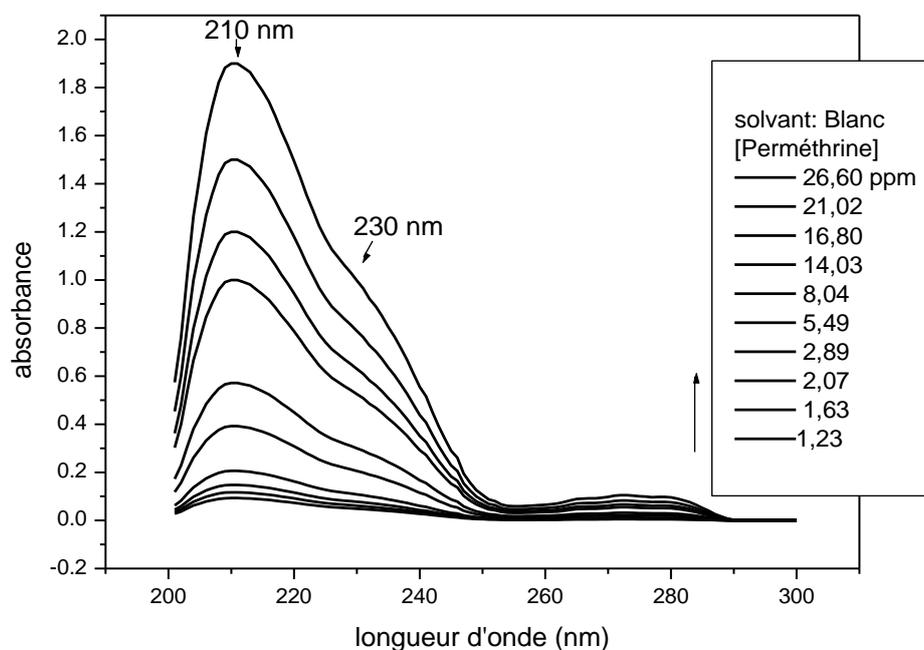


Fig. 3.3 : Allure des spectres d'absorption de la perméthrine

Une représentation de l'absorbance en fonction de la concentration de la perméthrine est donnée dans la **Figure 3.4** pour des mesures au pic d'absorption maximum (210 nm) et au niveau de l'épaulement (230 nm). On constate pour les deux mesures, une corrélation quasi-linéaire dans le domaine de concentration compris entre 0,8 à 33 $\mu\text{g/L}$. Au delà de cette concentration, on assiste à une déviation avec la loi de

Beer-Lambert. La limite de détection (LOD) de cet insecticide est estimée à 0,35 µg/L et sa limite de quantification (LOQ) à 0,58 µg/L.

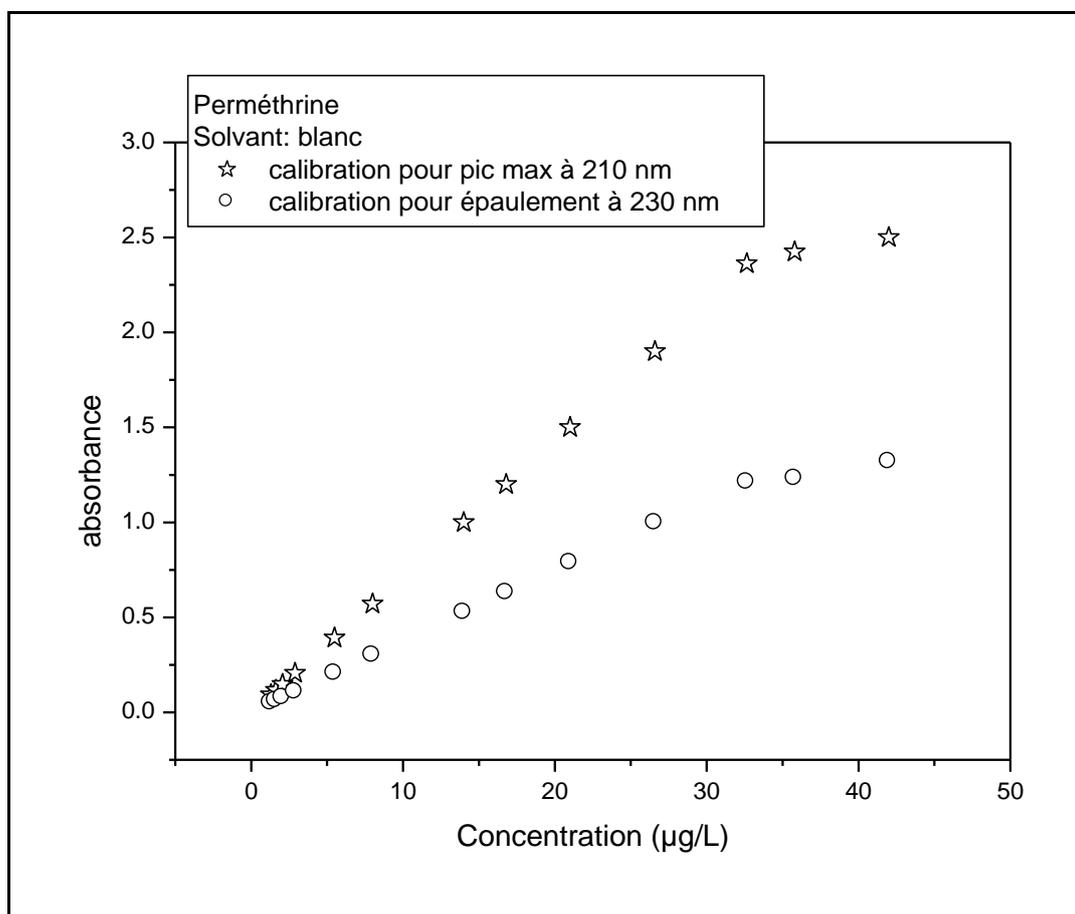


Fig. 3.4 : Courbe de calibration comparative pour le dosage de la perméthrine (Au pic maximum d'absorption à 210 nm et à l'épaulement à 230 nm).

Pour les cinq molécules insecticides étudiées le domaine de linéarité est compris entre 0,5 et 35 µg/L. Pour chaque insecticide, la longueur d'onde de mesure est fixée au maximum d'absorption : λ_{\max} (Deltaméthrine) = 212 nm ; λ_{\max} (Perméthrine) = 210 nm ; λ_{\max} (Cyfluthrine) = 214 nm ; λ_{\max} (Alpha-cyperméthrine) = 215 nm et λ_{\max} (Etofenprox) = 208 nm.

3.2.4.2.2. Détermination des quantités d'insecticides adsorbés

Lorsque l'analyse du filtrat d'un échantillon inconnu donne une absorbance A_i et si cette valeur se trouve dans le domaine de linéarité de la courbe de calibration, on déduit la valeur C_i de la concentration résiduelle correspondante par simple lecture sur

la courbe de calibration (**Figure 3.5**). Si non, on procédera par une dilution afin de se retrouver dans le domaine de linéarité. Une fois la valeur de la concentration résiduelle de l'insecticide déterminée, la quantité (m) de l'insecticide retenue sur l'argile est donnée par l'équation :

$$m = m_0 - C_i V \quad (\text{Eq. 3.3}).$$

Avec :

m_0 : la masse de l'insecticide introduite au départ dans le flacon (μg)

C_i : la concentration massique résiduelle de l'insecticide ($\mu\text{g/L}$);

V : le volume d'eau utilisé pour la simulation de l'adsorption (L).

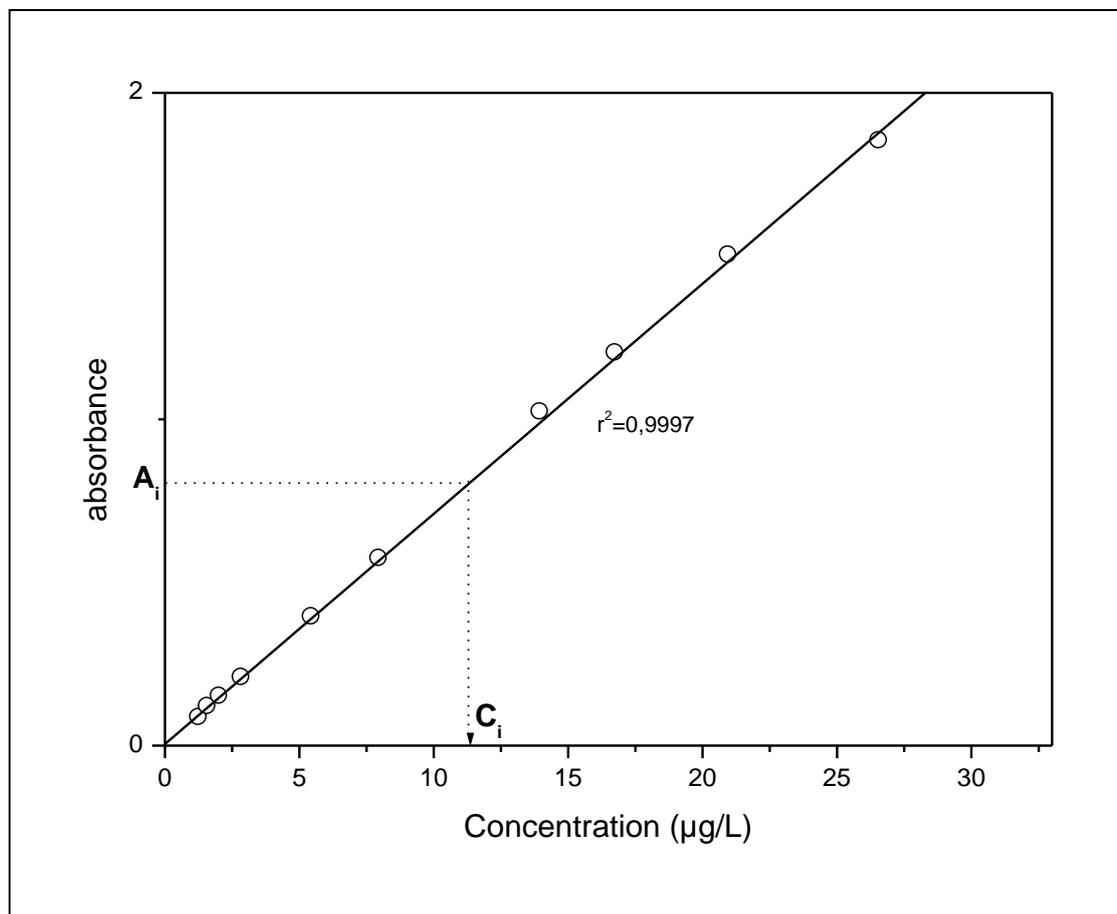


Fig. 3.5: Détermination de la concentration de l'insecticide résiduelle (Perméthrine)

3.2.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de l'adsorbat vers l'adsorbant (Allen *et al.*, 1989 ; Ko *et al.*, 2007 ; Bouras, 2003 ; Errais, 2011). L'équilibre entre la portion d'adsorbat en phase

liquide et celle fixée sur l'adsorbant est atteint à une vitesse qui dépend de la diffusion des constituants du mélange et de l'interaction adsorbant-adsorbat. Une représentation de $C=f(t)$ nous donnerait une idée du temps au bout duquel l'équilibre serait atteint (Bouras, 2003). Pour chaque molécule, on introduit 100 mL d'une solution de l'insecticide (50 $\mu\text{g/L}$), dans un flacon en verre. On ajoute à cette solution une masse appropriée d'argile brute. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (600 rpm) pendant la durée t . Une représentation de $C=f(t)$, permet de suivre l'allure de la courbe d'adsorption, où C qui désigne la concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de l'adsorbat dans la phase liquide à l'instant t .

3.2.6. Isothermes d'adsorption

Nous avons établi les isothermes simples de l'adsorption pour une substance insecticide. Cette expérience est réalisée dans un flacon en verre. Dans 100 mL d'une solution de l'insecticide (50 $\mu\text{g/L}$), on a ajouté des masses de 0 ; 1 ; 1,5 ; 2,5 ; 5 g de l'argile brute. On agite la solution sur un agitateur magnétique pendant la durée d'agitation optimale. Une représentation de $q_e=f(C_e)$, avec q_e qui désigne la quantité d'insecticide adsorbée à l'équilibre ($\mu\text{g/g}$) et C_e la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$). La concentration C_e est obtenue en mesurant l'absorbance du filtrat et en déterminant la valeur de la concentration en utilisant la courbe de calibration concernée. Ensuite, q_e est calculée en appliquant l'équation 3.2 ($q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$). Une représentation de $q_e = f(c_e)$ permet d'avoir une idée de la nature de isotherme qui correspond le mieux à l'adsorption des insecticides pyréthrinoïdes sur l'argile du Liptako.

3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.1. Optimisation des paramètres analytiques

Cette étude a été réalisée au laboratoire à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. L'argile brute utilisée est une argile kaolinitique de couleur claire ; le pourcentage de kaolinite dans sa fraction argileuse est de 51%.

3.3.1.1. Optimisation du temps d'agitation

A l'aide des solutions mères d'insecticides (concentration 1 g/L), on prépare dans l'eau distillée pour chacun des cinq insecticides, 1L d'une solution de concentration $C=50 \mu\text{g/L}$, appelée solution S. De cette solution S, on prépare dans des flacons en verre, 18 échantillons filles S1. Chaque échantillon S1 est constitué de 100 mL de la solution S auxquels on a ajouté 5 g d'argile afin d'obtenir une densité de pulpe de 50 g/L. On remue les différents échantillons à la main, après une décantation de 30 min suivie d'une centrifugation et d'une filtration du surnageant. On mesure le signal d'absorbance A_{0i} de trois échantillons S1. La valeur moyenne des absorbances de ces trois échantillons est A_0 :

$$A_0 = \frac{A_{01} + A_{02} + A_{03}}{3} \quad (\text{Eq. 3.4}).$$

La courbe de calibration de l'insecticide correspondant permet d'accéder à la concentration de l'insecticide non-adsorbée (C_0). En utilisant la valeur de C_0 on peut déterminer le pourcentage massique du polluant qui est adsorbé sur l'argile à t_0 .

La masse du polluant dans S1 avant l'ajout de l'argile est $m = 0,1\text{L} \times 50 \mu\text{g/L}$.

La masse du polluant non-adsorbé après ajout de l'argile est $m' = 0,1\text{L} \times C_0 (\mu\text{g/L})$.

Le pourcentage d'adsorption (sans agitation magnétique) par gramme d'argile est:

$$\%(adsorption)_0 = \left[1 - \frac{C_0 (\mu\text{g/L})}{0,1\text{L} \times 50 \mu\text{g/L}} \right] \times \frac{1}{2,5(\text{g})} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.5}).$$

Les 15 échantillons restants sont ensuite mis en agitation automatique et chaque 20 min on prend 3 autres échantillons pour la mesure de l'absorbance moyenne afin de calculer le pourcentage d'adsorption du polluant après $t(\text{min})$ d'agitation.

$$\%(adsorption)_t = \left[1 - \frac{C_t (\mu\text{g/L})}{0,1\text{L} \times 50 \mu\text{g/L}} \right] \times \frac{1}{2,5(\text{g})} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6}).$$

Les pourcentages d'adsorption déterminés après 0, 20, 40, 60, 80 et 100 min d'agitation sont présentés sur la **Figure 3.6**. On constate que la cyfluthrine, la cyperméthrine et l'étofenprox atteignent rapidement leur équilibre d'adsorption au bout de 20 min d'agitation. Les teneurs maximales de polluants adsorbés sont respectivement de 57, 73 et 91 %. En ce qui concerne la deltaméthrine et la perméthrine, l'équilibre est atteint au bout de 60 min. Les teneurs adsorbées sont respectivement de 64 et 81%.

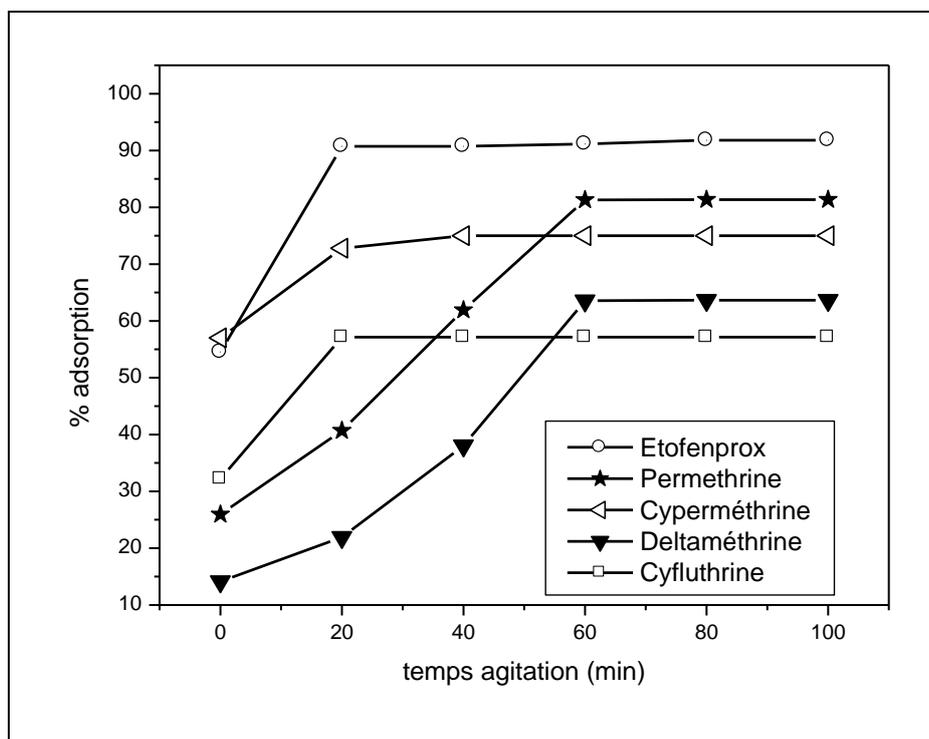


Fig. 3.6: Adsorption des insecticides pyréthrinoïdes en fonction du temps d'agitation ($C_0=50\mu\text{g/L}$; Température ambiante)

3.3.1.2. Optimisation de la teneur de l'adsorbant

La quantité de matière active adsorbée par une argile est fonction des propriétés intrinsèques des molécules du polluant mais surtout de la nature et de la teneur de l'adsorbant (Vulliet *et al.*, 2007 ; Saha *et al.*, 2007). Pour optimiser cette dernière, nous avons déterminé pour une concentration de 50 $\mu\text{g/L}$ de chaque insecticide, la quantité d'adsorbant qui permettrait de fixer une quantité optimale de l'insecticide. Pour les cinq pyréthrinoïdes, les résultats du pourcentage d'adsorption du polluant en fonction de la teneur en argile sont représentés sur la **Figure 3.7**.

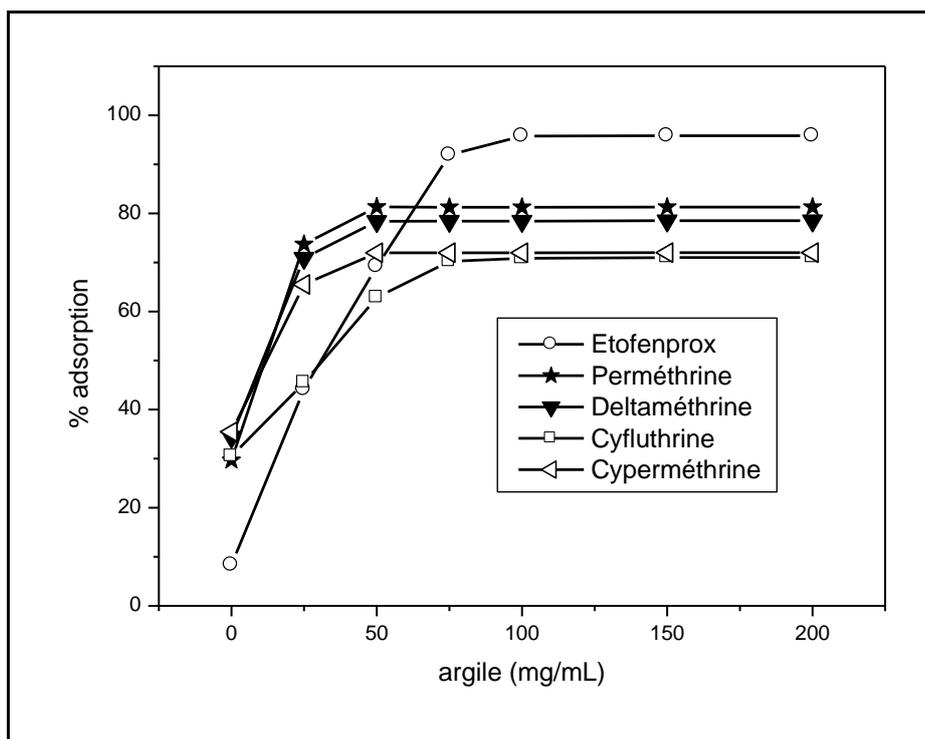


Fig. 3.7: Optimisation de la concentration de l'adsorbant ($C_0=50\mu\text{g/L}$; Température ambiante)

On constate pour toutes les molécules que la quantité d'insecticide adsorbée augmente considérablement quand la teneur en argile du milieu croît. La cyperméthrine, la perméthrine et la deltaméthrine sont éliminées respectivement à hauteur de 72, 78 et 81% avec seulement une pulpe de 50 g/L. Par contre la dépollution d'une eau contaminée par l'étofenprox ou la cyfluthrine nécessiterait plus d'argile pour sa dépollution. En effet, il a fallu une pulpe de 75 g/L et 100 g/L respectivement pour une élimination optimale de 71% de la cyfluthrine et de 96% de l'étofenprox. Ici, plus la quantité d'argile est importante plus on assiste à une dégradation de la qualité (couleur) de l'eau. L'utilisation d'une substance de sédimentation supplémentaire serait nécessaire.

3.3.1.3. Effet de la concentration des polluants

Les valeurs optimales de pulpe d'argile obtenues dans l'étude précédente ont été utilisées pour évaluer les effets de la variation des concentrations des insecticides pyréthriinoïdes. Des concentrations respectives de 10, 25, 50, 75 et 100 $\mu\text{g/L}$ ont été évaluées. Les teneurs des pulpes retenues pour cette étude sont 50 g/L

(cyperméthrine, perméthrine et deltaméthrine), 75 g/L (cyfluthrine) et 100 g/L (étofenprox). Pour toutes les cinq (5) molécules on assiste à une augmentation du pourcentage d'adsorption quand la concentration du polluant augmente (**Figure 3.8**). Toutefois, le taux d'adsorption est plus faible pour les solutions très diluées. A ce niveau la concentration résiduelle ne présenterait pas de risques majeurs pour l'environnement.

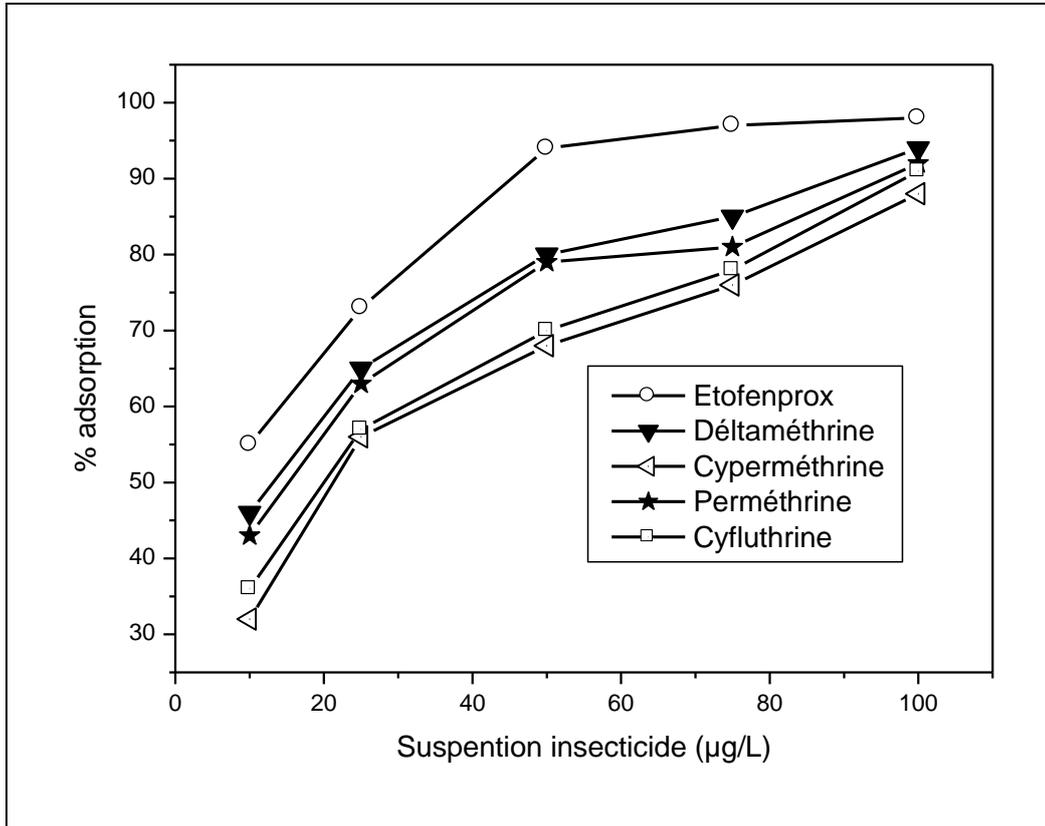


Fig. 3.8: Impact de la concentration du polluant sur l'adsorption de l'argile

3.1.1.1. Effet du pH du milieu sur le taux d'adsorption

Le pH de l'eau peut influencer considérablement la capacité d'adsorption d'une argile (Leclerc, 1990 ; Polubesova *et al.*, 2005). Pour évaluer cela, nous avons déterminé pour différents pH environnementaux allant de 3 à 9, la capacité de décontamination de notre échantillon d'argile. Cette étude a été réalisée dans les conditions optimales de temps d'agitation et de masse d'adsorbant obtenues précédemment (**Tableau 3.1**).

Tab. 3.1: Synthèse des conditions analytiques optimales

| Insecticides | Conditions analytiques optimales | |
|---------------|----------------------------------|----------------------|
| | Durée d'agitation (min) | Pulpe d'argile (g/L) |
| Cyfluthrine | 20 | 75 |
| Deltaméthrine | 60 | 50 |
| Etofenprox | 20 | 100 |
| Perméthrine | 60 | 50 |
| Cyperméthrine | 20 | 50 |

Des tampons phosphate de pH = 3 à pH = 9 couvrant les pH des eaux naturelles (mangroves, fleuves et mares) ont été utilisés. Pour toutes les molécules insecticides étudiées, on constate que la capacité de décontamination de l'argile varie avec le pH du milieu (**Tableau 3.2**). Aux pH acides, faiblement acides, neutres, et basiques, la capacité de décontamination pour les cinq molécules varie respectivement de 65 à 92%, 41 à 79%, 70 à 97%, 58 à 95% dans l'eau du fleuve fortifiée de pyréthriinoïdes.

Tab. 3.2: Impacts du pH sur la capacité de décontamination des eaux du fleuve Niger

| Insecticides adsorbés | Capacité de décontamination | | | |
|-----------------------|-----------------------------|------|------|------|
| | pH=3 | pH=5 | pH=7 | pH=9 |
| Cyfluthrine (%) | 88 | 79 | 70 | 91 |
| Deltaméthrine (%) | 68 | 79 | 73 | 58 |
| Perméthrine (%) | 92 | 78 | 84 | 95 |
| Cyperméthrine (%) | 69 | 41 | 68 | 69 |
| Etofenprox (%) | 65 | 78 | 97 | 93 |

3.3.2. Application sur les eaux naturelles fortifiées d'insecticides

3.3.2.1. Cinétique d'adsorption des polluants sur l'argile

Pour le suivi de la cinétique d'adsorption des insecticides pris individuellement, la courbe $C=f(t)$ est représenté sur la **Figure 3.9**; avec C qui désigne la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'instant t ($\mu\text{g/L}$).

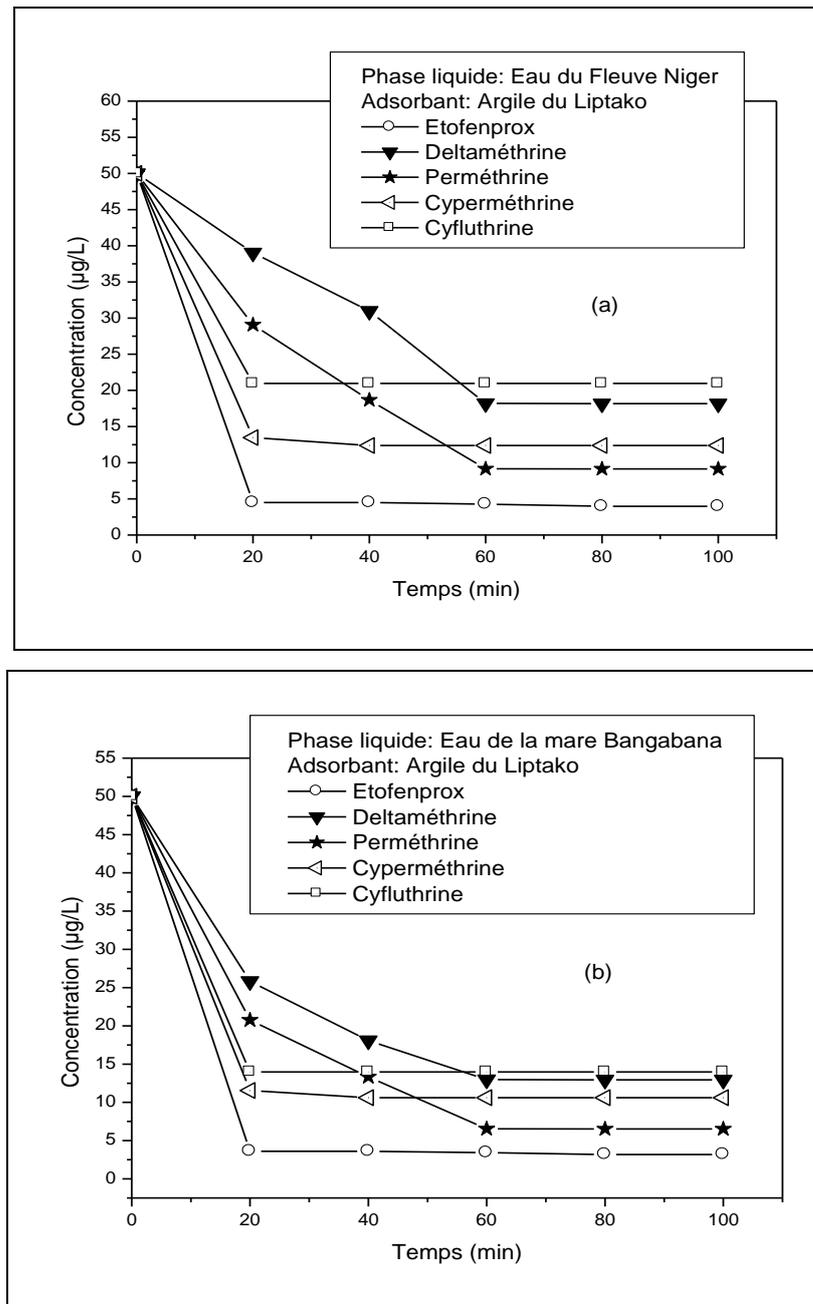


Fig. 3.9: Etude de la cinétique d'adsorption des insecticides pyréthrinoïdes sur l'argile du Liptako dans les eaux du fleuve Niger (a) et de la mare « Bangabana » (b).

Cette étude montre dans les deux eaux, une grande affinité des polluants organiques pour l'argile du Liptako. Une agitation de 20 min a suffi pour atteindre l'équilibre pour l'étofenprox, la cyperméthrine et la cyfluthrine. Pour les deux autres insecticides restants il a fallu 60 min d'agitation comme dans l'eau distillée. On remarque que l'élimination des polluants organiques est plus importante pour la décontamination des eaux du fleuve Niger que pour celle des eaux de la mare « Bangabana ». Cela s'expliquerait probablement par la présence d'une quantité importante de molécules organiques interférentes qui se trouvent sous forme dissoute dans l'eau de mare par rapport à l'eau du fleuve. En effet, ces molécules ont également tendance à s'adsorber sur les mêmes sites d'adsorption de l'argile.

3.3.2.2. Isotherme d'adsorption des polluants sur l'argile

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié le cas de l'adsorption de l'Étofenprox ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$; $V = 0,1\text{L}$) à laquelle on ajoute des masses variables d'argile. Après 20 min d'agitation automatique à 600 rpm, on a déterminé les concentrations C_e à l'aide de la courbe de calibration. Ensuite, on a utilisé les valeurs de C_e obtenues pour calculer celles des q_e selon la formule de l'équation 3.2 suivante

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$$

Avec :

q_e : quantité de l'insecticide adsorbée à l'équilibre ($\mu\text{g/g}$) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Une représentation de la courbe $q_e = f(C_e)$, nous donne une idée de(s) type(s) d'isotherme(s) capable(s) de décrire l'adsorption de l'Étofenprox (Insecticide pyréthriinoïde) sur l'argile du Liptako (**Figure 3.10**). Afin d'éviter l'impact de la fluctuation de la température ambiante sur les isothermes, dans cette étude, la température ambiante du laboratoire a été maintenue à 25°C par climatisation.

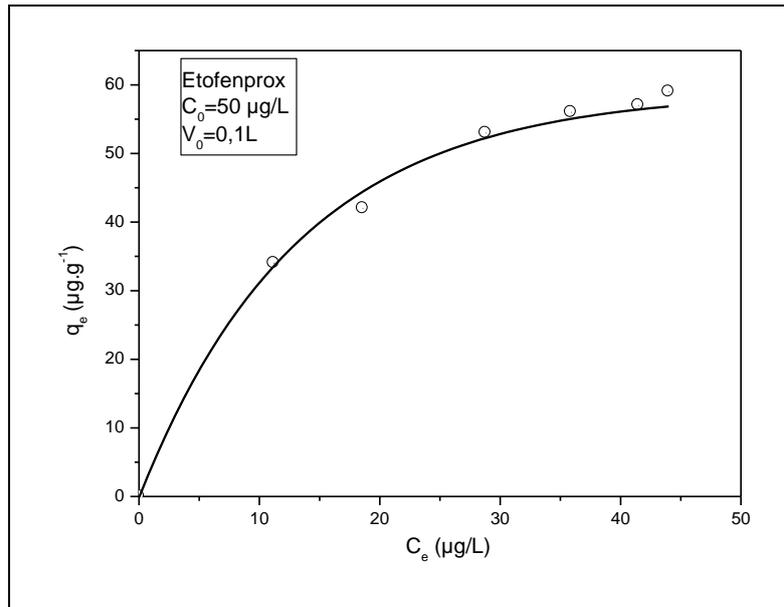


Fig. 3.10: Isotherme d'adsorption de l'Etofenprox sur l'argile brute du Liptako

Le résultat obtenu (courbe concave) a l'allure d'une isotherme de type L. Elle peut être décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich (Freundlich, 1928 ; Langmuir, 1997 ; Errais, 2011).

3.1.1.1.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur des interactions chimiques et physiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est exprimé selon l'équation :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{Eq.3.7})$$

Avec :

q_m : la capacité maximale d'adsorption en monocouche (µg/g)

b : la constante de Langmuir (L/g)

La linéarisation de cette équation conduira à :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_m}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.3.8})$$

Une représentation de $1/q_e = f(1/C_e)$ (**Figure 3.11**) donne une droite de pente $1/bq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Ces deux valeurs permettront d'obtenir q_m et b .

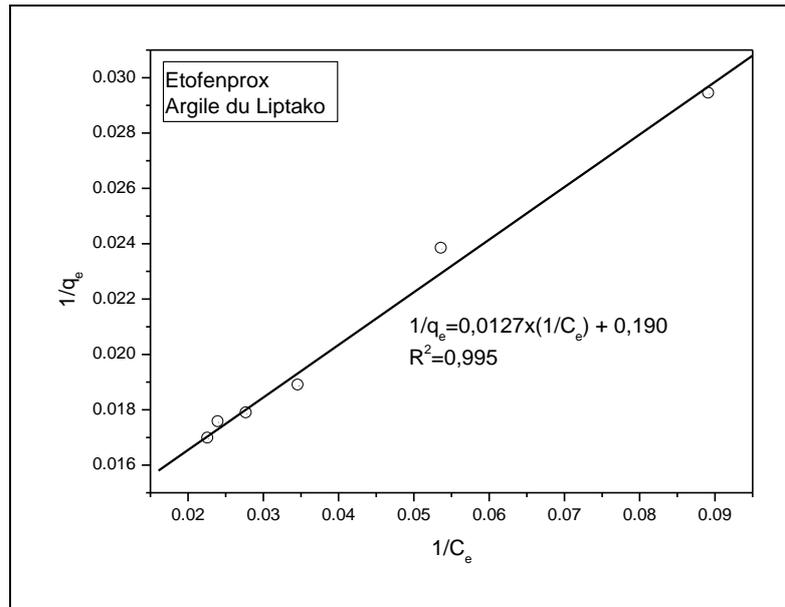


Fig. 3.11: Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit très bien l'adsorption de l'étofenprox sur l'argile du Liptako car le coefficient de corrélation trouvé (0,995) est proche de l'unité. La capacité maximale d'adsorption en monocouche q_m trouvée est de 5,26 $\mu\text{g/g}$ et la constante de Langmuir b est de 15 L/g. On peut dire que l'adsorption s'effectue sur le système microporeux et sur la surface externe de l'adsorbant en formant une monocouche moléculaire sans interaction entre les molécules adsorbées (Langmuir, 1919 ; Bouras, 2003 ; Errais, 2011).

3.3.2.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3. 9})$$

Avec k_F , la capacité de l'adsorbant (L/g) et n le facteur d'hétérogénéité.

Une linéarisation de cette équation conduira à :

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Eq. 3. 10})$$

Une représentation de $\log(q_e) = f[\log(C_e)]$ donne une courbe linéaire de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_F)$ comme l'indique la **Figure 3.12**.

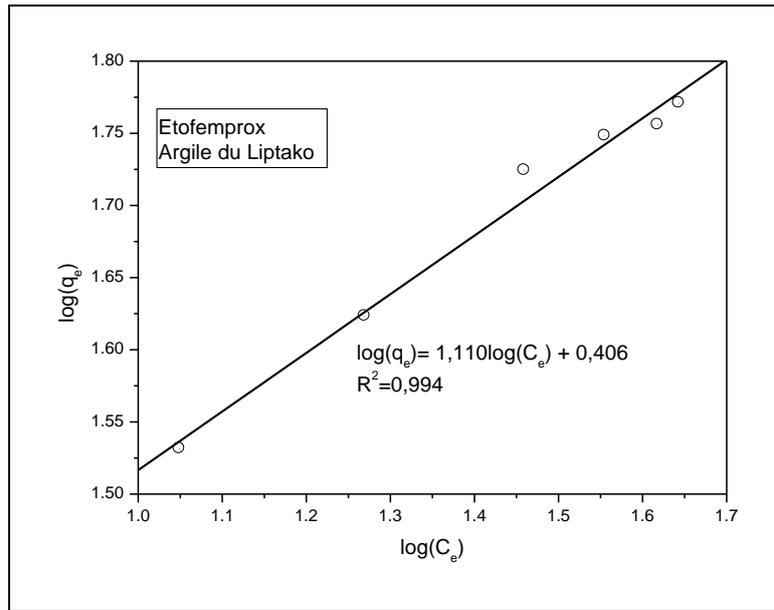


Fig. 3.12: Isotherme de Freundlich

Cette courbe donne également une bonne corrélation (0,994), donc l'adsorption de l'étofemprox peut aussi être décrite par le modèle de Freundlich. La capacité de l'adsorbant k_F est de l'ordre de 2,547 (L/g) et $1/n$ équivaut à 1,110 # 1. Cette valeur qui est très proche de l'unité confirme le résultat observé dans le modèle de Langmuir à savoir que l'adsorption est monocouche et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. La quantité de polluants adsorbés est proportionnelle à celle qui est en phase liquide. Le coefficient de proportionnalité équivaut à la capacité d'adsorption de l'adsorbant (k_F).

3.3.2.2.3. Simulation de la décontamination des eaux naturelles

Pour évaluer l'efficacité de la capacité de décontamination de l'argile du Liptako sur les eaux naturelles polluées, nous avons simulé la dépollution des eaux du fleuve Niger et d'une de ses mares avoisinantes (la mare Bangabana) fortifiées d'insecticides pyréthrinoïdes. Pour chaque substance active, trois solutions de même concentration (40 $\mu\text{g/L}$) sont préparées dans chaque eau (sans tampon phosphate). Les eaux ont été au préalable filtrées sur un dispositif en fibre de verre afin d'éliminer les résidus solides. Elles sont ensuite traitées thermiquement (80°C) pour détruire la flore microbienne qui pourrait participer à la dégradation des molécules insecticides lors de l'étude. Les eaux ainsi traitées sont conservées au laboratoire dans des béciers de 2 L couverts de papier d'aluminium jusqu'à refroidissement complète avant la préparation des solutions

de travail. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux ainsi traitées sont représentées dans le **Tableau 3.3**. En dehors de la valeur de la conductivité des eaux où on constate une légère variation, les autres paramètres sont restés inchangés. Pour chaque molécule, on a utilisé les conditions analytiques optimales obtenues.

Tab. 3.3: Paramètres physico-chimiques des eaux naturelles utilisées

| Paramètres Physico-chimiques | Fleuve Niger | Mare de « Bangabana » |
|--|--------------|-----------------------|
| pH | 7,70 | 9,20 |
| Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 68,02 | 404,05 |
| Oxygène dissous (mg/L) | 6,20 | 0,45 |
| Salinité | 0,03 | 0,19 |
| MOD (mg/L) | 4,65 | 25,00 |

Le taux de décontamination de l'eau du fleuve (pH=7,7) et de l'eau de mare (pH=9,2) varie respectivement de 62 à 72% et 51 à 63% pour les cinq insecticides. A titre d'exemple, on constate que la concentration résiduelle de perméthrine après le traitement, vérifie la condition de potabilité de l'eau définie par l'OMS pour les eaux de boisson contaminées par cet insecticide (20 $\mu\text{g}/\text{L}$). On constate que la capacité de décontamination est élevée dans l'eau de fleuve que dans l'eau de mare. La décroissance de la capacité de décontamination de notre échantillon d'argile dans l'eau de mare (MOD 25 mg/L) par rapport à l'eau de fleuve (MOD=5 mg/L) est probablement liée à sa teneur en MOD. En effet, La MOD peut concurrencer les molécules insecticides dans l'occupation des sites d'adsorption de l'argile. Une augmentation de la teneur de l'adsorbant accroîtrait la capacité de décontamination dans ses eaux.

3.4. CONCLUSION

Nous avons démontré dans ce travail qu'il est possible d'utiliser efficacement une argile brute locale pour la décontamination des eaux naturelles du fleuve Niger et de ses mares avoisinantes contaminées d'insecticides pyréthrinoïdes. Un dispositif technique simple et peu coûteux de filtration pourrait être conçu pour les populations rurales riveraines du fleuve Niger qui consomment directement ces eaux le plus souvent sans aucun traitement préalable.

3.5. REFERENCES

Aaron J-J., Irace-Guigand S., Tessier D., Zdravkovski Z., Pejov L., Trajkovska S., (2007) Pesticides impacts environnementaux, gestion et traitements. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, ISBN 978-2-85978-431-7., 109-119.

Adamou R., Coly A., Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Ikhiri K., Tine A., (2011) Photochemically-induced fluorescence dosage of non-fluorescent pyrethroid (etofenprox) in natural water using a cationic micellar medium. *J. Fluoresc.*, 21, 1409-1415.

Adamou R., Abdoulaye A., Soumaila M., Moussa I., Coly A., Tine A., Ikhiri K., (2010) Dégradation abiotique de la Deltaméthrine et de l'Étofenprox dans les eaux naturelles du Niger. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 029, 45-54.

Admson A.W., (1960) *Physical chemistry of surface*, 2nd ed., Interscience, New York.

AIPEA, (1996) Association Internationale Pour l'Étude des Argiles. Newsletter n°32.

Allen S.J., Mckay G., Khander K.Y.H., (1989) Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J. Chem. Technol. Biot.*, 45, 291-302.

Bailey G.W., White J.L., Rothberg T., (1968) Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 32, 222-234.

Bailey R., Barrie L.A., Halsall C.J., Fellin P., Muir D.C.G., (2000) Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic: evidence of transpacific transport. *J. Geophys. Res.*, 105 (9), 11805-11811.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33(11), 2469–2479.

Balci B., Oturan N., Cherrier R., Oturan M.A., (2007) Impacts environnementaux, gestion et traitements. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2007, p 75-86.

Ballesteros M.M., Sanchez Perez J.R., Casas Lopez J.L., Rodriguez M.S., (2009) Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Res.*, 43(3) : 653-660.

Ballesteros Marti M.M., Sanchez Pérez J.A., Garcia Sanchez J.L., Casas Lopez J.L., Malato Rodriguez S., (2009) Effect of pesticide concentration on the degradation process by

combined solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res.*, 43(15), 3838-3848.

Beyer A., Mackay D., Matthies M., Wania F., Webster E., (2000) Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (4), 274-281.

Bofatit M., Ait-Amar H., (2007) Removal of N,N-dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na⁺/K⁺ saturated montmorillonite. *Desalination*, 206 (2007) 300-310.

Bouras O. (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophyles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

Bouras O., Chami T., Houari M., Khalaf H., Bollinger J.C., Baudu M., (2002) Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environ. Technol.*, 23, 405-411.

Boyd S.A., Shaobai S., Lee J.F., Mortland M.M., (1988) Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clay. Clay Miner.*, 36: 125-130.

Boye B., Brillas E., Dieng M.M., (2003) Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation. *J. Electroanal. chem.*, 540: 25-34.

Bradley W.F., (1945) Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 975-981.

Brindley G.W., Ray S., (1964) Complexes of Ca_montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Am. Mineral.*, 49, 106-115.

Burkow I.C., Kallenborn R., (2000) Sources and transport of persistent pollutants to the Artic. *Toxicol. Lett.*, 112, 87-92.

Calamri D., 1985 Situation de la pollution dans les eaux intérieures de l'Afrique de l'Ouest et du Centre. *Doc.Occas.CPCA*, (12):28 p.

Carrizosa M.J., Koskinen W.C., Hermosin M.C., Cornejo J., (2001) Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.*, 18, 223-231.

Chen P.Y., Lin M.L., Zheng Z., (1997) On the origin of the name kaolin and the kaolin of the kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. *Appl. Clay Sci.*, 12 (1-2), 1-25.

Choi Y.S., Cho J.H., (1996) Color removal dyes from wastewater using vermiculite. *Environ.*

Technol., 17, 1169-1180.

Coly A., Aaron J.J., (1999), Photochemically-induced fluorescence determination of sulfonylurea herbicides using micellar media, *Talanta* 49, 107-117.

Coly A., Aaron J.J., (2001), Simultaneous determination of binary mixtures of sulfonylurea herbicides in water by first derivative photochemically induced spectrofluorimétrie. *J. AOAC Int.*, 84(6), 1745-1750.

Cornejo J., Celis R., Pavlovic I., Ulibarri M.A., (2008) Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Miner.*, 43, 155–175.

Couderc G., (2002) Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de doctorat de l'université de Neuchâtel.

Dalmeyda, 1998. <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>

Darsa P. S., Benjamin A., Feinberg G., Fripiat J., (1994) Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. *Clay. Clay Miner.*, 42(2), 187-196.

De Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela Diaz F.R., (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.*, 42(1-2), 8-24.

Ding X., An T., Li G., Zhang S., Chen J., Yuan J., Zhao H., Chen H., Sheng G., Fu J., (2008) Preparation and characterization of hydrophobic TiO₂ pillared clay: The effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity. *J. Colloid Interf. Sci.*, 320, 501-507.

Directive 67/548/EEC, (1967) Système de signalisation des substances dangereuses, Commission Economique Européenne (CEE).

Doner H.E., Mortland M.M., (1969) Benzene complexes with Cu-montmorillonite. *Science*, 166, 1406-1407.

Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D., (2000) Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut.*, 110(2), 331-344.

Duong L.V., (2008) The morphology and structure of intercalated and pillared clays. These of Doctor of philosophy, School of physical and chemical sciences, Queensland University of Technology, USA.

Edeline F., (1998) L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. Ed.

Cebedoc sprl, Liège, 1998.

El Dib M.A., Moursy A.S., Badawi M.I., (1978) Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters. *Water Res.*, 12, 1131-1137.

El Guendi M.S., (1995) Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural clay. *Adv. Sci. Technol.*, 13, 295-303.

Errais E., (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etudes de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat de l'université de Strasbourg, France.

Freundlich H., (1928) *Colloid and capillary chemistry*, Dutton and Co (Ed.), New York.

Fripiat J.J., Servais A., Leonard A., (1962) Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644.

Frost R. L., Zhou Q., Xi Y., He H., (2008) Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochim. Acta A*, 69(3), 835-841.

Gevao B., Semple K.T., Jones K.C., (2000) Bound pesticides residues in spils: A review. *Environ. Pollut.*, 108, 3-14.

Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.H., Smith D., (1960) A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society, Studies in adsorption. Part XI*, 0, 3973-3993.

Golaszewski G., (1997) Contamination des eaux douces superficielles par cinq produits phytosanitaires : alachlore, atrazine, isoproturon, lindane, simazine. Rapport ENV-DE-97-05. INIST-CNRS, Cote INIST : RP 185 (4270).

Grim R.E., (1988) The history of the development of clay mineralogy : *Clay. clay miner.*, 36, 97-101.

He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y., (2010) Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Appl. Clay Sci.*, 48, 67-72.

Hermosin M.C., Rodriguez J.L.P., (1981) Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clay. Clay Miner.*, 29, 143-152.

Herwig U., Klumpp E., Nares H.D., Schwuger M.J., (2001) Physicochemical interactions between atrasine and clay minerals, *Appl. Clay Sci.*, 18, 211-222.

Hundal L.S., Thomson M.L., Laird D.A., Carmo A.M., (2001) Adsorption of MCPA pesticides by MgAL-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 18, 255-264.

IPCS, (1996) International Programme Safety. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1996-1997. Organisation mondiale de la santé, Genève, 64p, WHO/PCS/96.3.

IPCS INCHEM, (1990) Deltamethrin, environmental health criteria EHC 97, WHO, 1990. Consultable sur le site <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc97.htm>.

Jaynes W.F., Vance G.F., (1996) BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1742-1749.

Jiang J.Q., Cooper C., Ouki S., (2002) Comparaison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, 47, 711-716.

Johansson G., lundergrun G., Sillen G.L., Soderquist R., (1960) The cristal structure of basic aluminium sulfate and the corresponding selenate. *Acta chem. Scand.*, 14, 760-771.

Karichoff S.W., Brown D.S. Scott T.A., (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241-250.

Keeran R. S., Fogler S., (1990) Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters; adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clay. Clay Miner.*, 38: 287-293.

Khan S.U., (1980) Physico-chemical processes affecting pesticides in soil. Pp. 29-118 in: pesticides in the soil environment (R.J. Wakeman, editor). Elsevier, Amsterdam.

Kibanova D., Trejo M., Destailats H., Cervini-Silva J., (2009) Synthesis of hectorite–TiO₂ and kaolinite–TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants. *Appl. Clay Sci.*, 42(3-4), 563-568.

Ko C.H., Fan C., Chiang P.N., Wang M.K., Lin K.C., (2007) p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays. *J. Hazard. Mater.*, 149 , 275–282.

Kohei U., (1966) Water reuse with granular activated carbon. *Desalination* 23 (1-3), 533-540.

Koskinen W.C., Harper S.S., (1990) The retention process: mechanisms. Pp. 51-77 in: Pesticides in the Soil Environment: Processes, impacts and modeling (H.H. Cheng, editor). Soil Science Society of America, Madison, USA.

Kowalska M., Giiler H., Cocke D.L., (1994) Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Sci. Total Environ.*, 141, 223-240.

Lagaly G., (1986) Smectitic clays as ionic macromolecules. Pp. 77-140 in: Developments of ionic polymers (A.D. Wilson and H.J. Prosser, editors). Vol. 2, Elsevier London.

Lagaly G., (2001) Pesticide-clay interaction and formulations. *Appl. Clay Sci.*, 18, 205-209.

Langmuir D., (1997) aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, 600p.

Langmuir I., (1919) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.

Lawrence M.A.N., Kukkadapu R.K., Boyd S.A., (1998) Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium-and tetramethylphosphonium-exchange montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 13, 13-20.

Lebek J., Wardyslaw W., (1996) Adsorption of some textiles dyes on post vanillin-lignin during its precipitation. *Cell. Chem. Technol.* 30, 213-221.

Leclerc O., (1990) Les techniques électrolytiques de dépollution des effluents industriels. *Revue l'eau, l'industrie, les nuisances*, 136, 33-36.

Lee C.K., Song D.L., Jeon Y.W., (2001) An investigation of adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. *Environ. Technol.*, 22, 247-254.

Liebig V. (1865) *Cheische Briefe*. Winter'sche Verlagshandlung. Leipzig 96p.

Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M., (2007) Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, 22, 294-275.

Liu S., Bai K., (1982) Investigation on the historical records of kaolin. *Chim. Ceramic* 141-170.

Marlière F., (2001) Pesticides dans l'air ambiant. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), DRC 01 – 27138 – AIRE n°801- FMr.

Masschelein W.J., (1996) Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. Cebedoc Sprl, Liège.

Matthes W., Madsen F.T., Kahr G., (1999) Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clay. Clay Miner.*, 47, 617-629.

Mcbride M.B., Pinnavaia J.J., Mortland M.M.M., (1977) Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8, 145-154.

Mojović M., Daković M., Banković P., Mojović Z., (2010) Paramagnetic pillared bentonites-The new digestive tract MRI contrast agents. *Appl. Clay Sci.*, 48, 191-194.

Montarges E., Moreau A., Michot L.J., (1998) Removing of organic toxicants from water by Al₁₃-pluronic modified clay. *Appl. Clay Sci.*, 13, 165-185.

Mortland M. M., (1970) Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.*, 22, 75-117.

Mortland M.M., Fripiat J.J., Chaussidon J., Uytterhoeven J. (1963). Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem-US*, 67, 248-258.

Nahhal J.Y., Undabeytia T., Polubesova T., Mishael Y.G., Nir S., Rubin B., (2001) Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Appl. Clay Sci.*, 18, 309-326.

Newman A.C.D., (Ed.) (1987), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society, New York.

Oturan M. A., Peirotten J., Chartrin P., Acher A.J., (2000) Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electr-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, 34(16), 3474-3479.

Ozhan G., Alpertunga B., (2008) Liquid chromatographic analysis of maneb and its main degradation product, ethylenethiouera, in fruit juice. *Food addit. Contam.*, 25(8), 961-970.

Pal O.R., Wanjara A.K., (2001) Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. *Sep. Purif. Technol.*, 24, 167-172.

Pialy P., (2009) Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

Plee D., Borge F., Gatineau L., Fripiat J.J., (1985) High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *J. Am. Soc.*, 2362-2369.

Polubesova T., Nir S., Zadaka D., Rabinovitz O., Serban C., Groisman L., Rubin B., (2005) Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems. *Environ. Sci. Technol.*, 39(7), 2343-2348.

Richard C., Zielke R.C., Pinnavaia T.J., (1988) Modified clays for the adsorption of environmental toxicants; binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. *Clay. Clay Miner.*, 36, 403-408.

Robert W. T., Siyuan S., William F.B., Shu-I T., (2000) Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (xanes) of chromate reduction at clay surfaces. *Clay. Clay Miner.*, 48, 648-654.

Rosen M.J., (1978) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Interscience (Ed), New York.

Rytwo G., Tavsi M., Afuta S., Nir S., (2004) Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: model calculations and increase in hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.*, 24, 149-157.

Saha S., Kaviraj A., (2008) *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. ISSN 0007-4861 CODEN BECTA6, 80(1) 49-52.

Sang M.K., Dixon J.B., (2001) Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.*, 18, 111-122.

Schoonheydt R.A., Leeman, H., Scorpion A., Lenotte I., Grobet P., (1994) The Al pillaring of clays. Part II. Pillaring with $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. *Clay. Clay miner.*, 42(5), 518-525.

Seghairi N., Achour S., (2003) Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. *Larhyss Journal*, 2, 115-125.

Sitem, (2011) etofenprox: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/Reports/283.htm>

Snyder L.R., (1968) Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. Comparisons with adsorption on silica. *J. Phys. Chem.*, 72, 489-494.

Sposito G., (1989) *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.

Srinivasan K.R. and Fogler S.H., (1990a) use of inorgano-organo-clays in the removal of

priority pollutants from industrial wastewaters, structural aspects. *Clay. Clay miner.*, 38, 277-286.

Srinivasan K.R., Fogler S.H., (1990b) Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clay. Clay Miner.*, 38, 287-293.

Stockholm Convention, (2001) Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), disponible à <http://chm.pops.int/Convention/tabid/54/language/fr-CH/Default.aspx>

Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H.D., (2002) *Wastewater engineering: treatment and reuse* Metcalf Eddy, Inc. fourth edition, 1848p.

Theng B.K.G., (1979) *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier, Amsterdam.

Tomlin C.D.S., (1997) *The pesticide manual, a world compendium*, 11e Ed., The British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK, 1606p.

Ubago-perez R., Carrasco-Marin F., Fairen-jimenez D., Moreno C., (2006) Granular C. and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 92, 64-70.

USEPA, (2009) *Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response*. Disponible à : <http://www.epa.gov/international/toxics/pop.html>

Vajpayee P., Rai U. N., Sinha S., Tripathi R.D., Chandra P., (1995) Bioremediation of tannery effluent by aquatic macrophytes. *Bull. Environ. Contam. toxicol.*, 55(4), 546-553.

Verdin A., Lounes-Hadj Sahraoui A., Durand R., (2004) Les agents de la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures polycycliques aromatiques. *Déchets sciences & Techniques*, 36, 30-37.

Volzone C., Cesio A.M., (2009) Thermal behavior of titanium in host matrix clay. *Mater. Res.*, 12(2), 191-196.

Vulliet E., Chaabane H., Joux F., Couper J-F., Coste C-M., (2007) *Presse de l'école nationale des ponts et chaussées*, ISBN 978-2-85978-431-7 ; pesticides impacts environnementaux, gestion et traitements, P 167-176.

Weber J.B., Weed S.B., (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat and

prometone by montmorillonitic and kaolinitic clay minerals. Soil Sci. Soc. Am., 32, 485-487.

WHO, (2001) WHO Recommended Insecticides for Indoor Residual Spraying against Malaria Vectors. Geneva:World Health Organization.

WHO, (2002) Report of the Sixth WHOPES Working Group Meeting. Review of Deltamethrin 25% wg & wp and agnique mmf. Communicable Disease Control, Prevention and Eradication; WHO Pesticide Evaluation Scheme. Geneva:World Health Organization.

WHO, (2003) Insecticide-Treated Mosquito Net Intervention. A Manual for National Central Programme Managers. Geneva:World Health Organization.

WHO/CDS/RBM, (2003) La Déclaration d'Abuja et le plan d'action pour faire reculer le paludisme, Abuja, 25 avril 2000 (WHO/CDS/RBM/2000.17).

Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R., (2010) Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. Appl. Clay Sci., 48, 92-96.

Yang X., Yang X.K.D., Liu J., Guo C., Frost R., Su H., Zhu H., (2010) Effect of ethanol washing of titania clay mineral composites on photocatalysis for phenol decomposition. Appl. Clay Sci., 49, 44-50.

Yariv S., (1985) Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis. Thermochim. Acta, 88, 49-68.

Yariv S. and Heller L., (1970) Sorption of hexylamine by montmorillonite. Israel J. Chem., 8, 935-945.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectifs l'évaluation de la rémanence des insecticides pyréthrinoïdes dans notre environnement et la recherche de matériaux locaux, disponibles et bon marché, capables de décontaminer des eaux naturelles polluées par ces insecticides. L'impact environnemental indirect de ces insecticides est effroyable et concerne surtout les animaux en aval de la chaîne alimentaire.

Pour conduire à bien l'étude de la rémanence, nous avons étudié la dégradation des insecticides pyréthrinoïdes dans le milieu aquatique et dans le sol. Ainsi, la dégradation chimique (hydrolyse) et photochimique (photolyse) dans les eaux naturelles du Fleuve Niger et d'une de ses mares avoisinantes (la mare « Bangabana ») et la biodégradation dans deux sols de la région des cinq (5) insecticides pyréthrinoïdes les plus utilisés dans la sous-région ont été investiguées au laboratoire.

Les résultats de l'hydrolyse et de la photolyse des molécules étudiées nous a permis de dresser un premier profil environnemental des insecticides pyréthrinoïdes dans les eaux naturelles du Niger. Ces insecticides considérés comme instables dans l'eau seraient en l'absence de la lumière, très stables dans les eaux naturelles riches en MOD. Le test d'hydrolyse de longue durée (5 mois) réalisé dans les eaux naturelles à l'abri de la lumière avait montré que la durée de vie de ces molécules peut être très élevée, de 24 à 108 mois selon l'insecticide. Heureusement, l'étude de la photolyse a confirmé leur grande sensibilité aux radiations solaires. Toutefois, la rémanence photolytique observée dépend fortement de la nature de l'eau et de l'exposition de l'insecticide aux radiations solaires. Ainsi, les molécules pyréthrinoïdes étudiées sont souvent plus rémanentes dans l'eau de la mare plus riche en matière organique dissoute par rapport aux autres eaux. En effet, dans les eaux naturelles, la MOD joue le rôle d'un filtre optique qui absorbe une partie des radiations solaires avant qu'elles n'atteignent les molécules insecticides. Ce phénomène explique la rémanence des insecticides comme la deltaméthrine, l'étofenprox, la cyperméthrine et la cyfluthrine dans l'eau de la mare « Bangabana » par rapport à l'eau du fleuve Niger et l'eau distillée. Toutefois, le phénomène inverse est observé pour certaines molécules. La perméthrine est plus stable dans l'eau du fleuve (MOD = 5 mg/L) que dans l'eau de mare, cinq fois plus riche en MOD. Cela serait liée aux molécules interférentes qui absorbent la lumière et qui produisent des radicaux libres capables d'initier une photodégradation-induite de la perméthrine dans des domaines de radiation où la

molécule mère n'absorbe pas directement. Ainsi, la photodégradation des insecticides pyréthriinoïdes est fonction de la nature et de l'intensité des radiations de lumière.

Il ressort de cette simulation de la dégradation abiotique des insecticides pyréthriinoïdes que la nature de l'eau et le pH du milieu influencent fortement la rémanence des insecticides pyréthriinoïdes. Ainsi, ces substances très toxiques considérées comme instables dans l'environnement, pourraient être très stables dans notre milieu. C'est notamment le cas dans les eaux naturelles faiblement acide ou neutre riches en MOD, les eaux profondes et les eaux souterraines. Dans ces eaux, il est possible d'assister à leur bioaccumulation.

Dans le sol, la biodégradation sous l'influence de la flore microbienne est la principale voie de dissipation des polluants organiques dans l'environnement. L'étude de la biodégradation des insecticides pyréthriinoïdes dans un sol sablonneux et un autre argileux de l'ouest du Niger a montré que la rémanence des insecticides pyréthriinoïdes étudiés dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques du sol, de la pluviométrie (l'humidité) mais aussi de la température ambiante (25 à 30°C). Les pyréthriinoïdes sont plus dégradée en zone soudano-sahélienne et semi-aride (relativement plus humide) qu'en zone désertique (sèche). Les sols préalablement incubés avant le traitement insecticide sont plus aptes à dégrader plus rapidement les insecticides pyréthriinoïdes. En effet, l'humidité est favorable à la multiplication de la flore microbienne des sols étudiés. Le traitement des gîtes des moustiques après l'installation de la saison hivernale aurait donc moins de risques environnementaux qu'un traitement pendant la saison sèche. Dans les conditions des zones climatiques du Sahel, les pyréthriinoïdes de synthèse seraient moins dégradés dans les sols riches en argile et en matière organique. Comme pour la dégradation abiotique, ce fait serait lié à l'adsorption des polluants sur l'argile, ce qui protège les sites les plus sensibles à l'activité de la microflore. Par ailleurs, l'aspect le plus inquiétant de la contamination des sols observée dans cette étude est que la capacité de bioremédiation de la microflore semble diminuer avec l'accumulation de l'insecticide dans le sol.

Dans le cadre de la décontamination des eaux polluées, les matériaux argileux sont abondants et accessibles au Niger. L'utilisation des méthodes physicochimiques complémentaires (DRX, ATD/ATG, MEB/EDAX) et spectrométrie (IR) a permis de caractériser quelques échantillons d'argiles de trois régions du Niger (Maradi, Tahoua et Tillabery) en termes de structure cristalline et de composition chimique. Les

principaux minéraux mis en évidence dans la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) des différents échantillons des trois régions sont la kaolinite et le quartz. Les teneurs en kaolinite de la fraction argileuse varient de 48 à 65%, 46 à 65% et 50 à 61% respectivement pour les régions de Tillabery, Tahoua et Maradi. En plus de ces deux phases, d'autres phases cristallines sont présentes sous formes d'impuretés. L'imagerie MEB des différents échantillons a permis de voir que la présence de ces impuretés dans les échantillons d'argile s'est traduite par une faible cristallinité des échantillons. L'analyse par spectrométrie IR des différents échantillons a fait ressortir les bandes caractéristiques des groupements OH et des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe propres à la kaolinite. La comparaison des spectres IR obtenus avec celui d'une kaolinite de référence (% kaolinite $\approx 80\%$), confirme la présence de cette argile dans les différents échantillons. Ces matériaux argileux localement disponibles et riches en kaolinite (argile non gonflante) pourraient servir comme adsorbants dans la décontamination des eaux de consommation pollués d'insecticides pyréthrinoïdes. En effet, nous avons démontré dans ce travail qu'il est possible d'utiliser efficacement une argile brute locale pour la décontamination des eaux naturelles (fleuve et mare) fortifiées d'insecticides pyréthrinoïdes. L'argile brute utilisée est une kaolinite du Liptako (Tillabery) qui a un pH neutre, pauvre en matière organique (0,02%), une CEC relativement élevée (8,5 cmol^+/mol) et dont la fraction argileuse est majoritairement kaolinitique (51%). L'optimisation des paramètres analytiques à savoir, le temps de contact, la teneur de l'argile (adsorbant) et de l'effet de la concentration en polluants, a permis en fonction du pH du milieu l'élimination de 70 à 97% et 60 à 95% des insecticides, respectivement d'ans l'eau de fleuve et l'eau de mare.

Cette étude pionnière sur le devenir des insecticides pyréthrinoïdes dans la région sahélienne mérite d'être poursuivie et intensifiée dans l'espace et dans le temps. Pour avoir une idée plus complète du devenir de ces polluants dans les différentes conditions environnementales et climatiques en Afrique, il faut nécessairement comprendre la rémanence des molécules mères utilisés et de leurs produits dérivés. Pour comprendre l'impact de cette lutte chimique sur l'écosystème à moyen et long termes, il serait important d'évaluer la toxicité relative des produits de dégradation et l'évolution de leur toxicité dans le temps. Enfin, la recherche d'un modèle théorique du devenir des insecticides pyréthrinoïdes prenant en compte nos réalités environnementales et climatiques s'impose. Cela pourrait consister à trouver dans

chaque zone climatique (température, pluviométrie et/ou humidité, etc.) une relation corrélant les concentrations initiale (C_0) et résiduelle (C) de(s) insecticide(s) avec le temps de séjour de ces molécules dans le milieu et les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, salinité, composition chimique du sol, teneur des molécules interférentes, etc.). Au vu de la cinétique d'ordre 1 observée pour la dégradation abiotique (chimique, photochimique) et la biodégradation de ces insecticides dans les matrices environnementales prospectées, une relation linéaire pourrait être recherchée et affinée en représentant $\log(C_0/C) = f$ (temps de séjour et les caractéristiques physico-chimiques du milieu).

Les matériaux argileux ayant montré leur efficacité dans la décontamination des eaux polluées, par les insecticides pyréthrinoïdes en particulier et par les autres polluants organiques et minéraux en général, un dispositif technique simple et peu coûteux de filtration des eaux de boisson pourrait être conçu.

ANNEXES

ANNEXE I

ANNEXE II

ANNEXE III

ANNEXE IV
