

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique  
Département du Génie de l'Environnement  
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

# THESE DE DOCTORAT en Génie de l'Environnement

Option : Environnement

Présentée par

**OUKALI-HAOUCHINE Ouzna**

Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulée

## **Impact d'un herbicide -la métribuzine- sur l'environnement et modélisation de son transfert dans le sol par percolation**

Soutenue publiquement le **21 octobre 2013** devant le jury composé de:

<b>Président :</b>	CHITOUR Chems Eddine	Professeur	ENP
<b>Directeur :</b>	MOUSSAOUI Khadija Meriem	Professeur	ENP
<b>Co-directeur :</b>	HARIK Djamila	Professeur	ENP
<b>Examineurs :</b>	BENTAHAR Fatiha	Professeur	USTHB
	BAALI OUAMER Aoumeur	Professeur	USTHB
	BOURAS Omar	Professeur	Université de Blida

**ENP 2013**

*Je dédie ce modeste travail à:*

- *Mon père pour qui l'École était tout,*
- *Ma mère qui ne comprenait pas que je devais encore aller à l'École à mon âge,*
- *Mes enfants et mon mari pour m'avoir supportée dans tous les moments d'incertitude, ô combien nombreux.*

## REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Mesdames les professeurs Khadija Meriem MOUSSAOUI et Djamila HARIK.

Je tiens à remercier tout d'abord ma directrice de thèse, Madame Khadija Meriem MOUSSAOUI, pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant un sujet de thèse très intéressant dans le domaine des pesticides. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude pour son aide et ses conseils avisés pour mener à terme ce travail et pour avoir partagé, avec l'enthousiasme qui la caractérise, ses connaissances dans le domaine de la pédagogie.

Mes remerciements vont également à ma co-directrice et amie, Madame Djamila HARIK, pour son soutien tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur Chems Eddine CHITOUR pour avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie également Madame Fatiha BENTAHAR et Monsieur Aoumeur BAALI OUAMER, professeurs à l'USTHB et Monsieur Omar BOURAS, professeur à l'Université de Blida, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon Jury.

Je remercie Monsieur Enrique BARRIUSO pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'INRA de Grignon et m'avoir apporté une aide précieuse dans l'exploitation des résultats et leur interprétation.

Je remercie également Monsieur Marc VOLTZ pour m'avoir permis d'effectuer deux stages dans son laboratoire à l'INRA de Montpellier. La visite des installations au laboratoire et sur terrain m'a permis d'avoir une meilleure vision du problème et m'a aidée à mieux orienter mon sujet de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs MANSOURI et BAKAL de l'ENSA (ex. INA) pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour les analyses de sol.

Mes remerciements vont également à Monsieur T. AHMED-ZAID (département Génie chimique) pour avoir répondu présent à chaque fois que j'ai fait appel à lui.

Je remercie chaleureusement Saida BENMAMAR et Saliha ZEBOUJ pour les innombrables et précieux services ainsi que pour tous les mémorables moments de fous rire ou de déprime qu'on a partagés durant toutes ces années.

J'associe à mes remerciements toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de connaître et d'apprécier dans le laboratoire LSTE ainsi que celles de l'ex département des Sciences Fondamentales de l'ENP.

Et enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

## SOMMAIRE

Liste des figures .....	vi
Liste des tableaux.....	ix
Symboles et abréviations .....	x

## **INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

## **PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I : LE SOL**

<b>I. 1 Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I. 2 Constituants du sol .....</b>	<b>4</b>
I. 2. 1 Composition de la phase solide du sol .....	4
I. 2. 2 Composition de la phase liquide du sol .....	8
I. 2. 3 Composition de la phase gazeuse du sol .....	9
<b>I. 3 Propriétés des sols .....</b>	<b>9</b>
I. 3. 1 Les propriétés physiques .....	9
I. 3. 2 Les propriétés chimiques .....	12
<b>I. 4 Traitements des sols cultivés .....</b>	<b>13</b>
I. 4. 1 Les fertilisants .....	13
I. 4. 2 Les pesticides .....	14

### **CHAPITRE II : LES ENGRAIS**

<b>II. 1 Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II. 2 Les différents types d'engrais .....</b>	<b>15</b>
II. 2. 1 Les engrais minéraux .....	15
II. 2. 2 Les engrais organiques .....	15
<b>II. 3 Les engrais complexes NPK .....</b>	<b>16</b>
<b>II. 4 Devenir des engrais dans le sol.....</b>	<b>16</b>

### **CHAPITRE III : LES HERBICIDES**

<b>III. 1 Généralités .....</b>	<b>18</b>
---------------------------------	-----------

III. 1. 1 Introduction .....	18
III. 1. 2 Définitions .....	19
III. 2. 3 Composition et formulation .....	19
<b>III. 2 Impact des herbicides sur l'environnement .....</b>	<b>20</b>
<b>III. 3 Devenir des herbicides dans l'environnement .....</b>	<b>20</b>
III. 3. 1 Transfert vers l'atmosphère .....	21
III. 3. 2 Transfert vers les eaux souterraines .....	22
III. 3. 3 Transfert vers les eaux de surface .....	24
III. 3. 4 Dégradation des herbicides .....	25

## CHAPITRE IV : LA METRIBUZINE

<b>IV. 1 Caractéristiques de la métribuzine .....</b>	<b>27</b>
<b>IV. 2 Devenir de la métribuzine dans l'environnement .....</b>	<b>27</b>
IV. 2. 1 Rétention de la métribuzine .....	29
IV. 2. 2 Dégradation de la métribuzine .....	30

## CHAPITRE V : SORPTION DES PESTICIDES SUR LES SOLS

<b>V. 1 Introduction .....</b>	<b>32</b>
<b>V. 2 Principaux mécanismes de l'adsorption des pesticides sur le sol .....</b>	<b>33</b>
V. 2. 1 Interactions entre les adsorbants et les molécules de pesticides .....	33
V. 2. 2 Rôle de l'eau .....	33
V. 2. 3 Correspondance entre les interactions et les mécanismes moléculaires.....	34
<b>V. 3 Méthodes d'études de l'adsorption .....</b>	<b>36</b>
V. 3. 1 Méthode en batch (en discontinu) .....	36
V. 3. 2 Méthode sur colonne de sol (en continu) .....	36
<b>V. 4 Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>37</b>
V. 4. 1 Modélisation de l'adsorption .....	37
V. 4. 2 Coefficient de distribution .....	39
V. 4. 3 Cinétique d'adsorption .....	40
<b>V. 5 Désorption .....</b>	<b>40</b>
<b>V. 6 Facteurs expérimentaux influençant l'adsorption .....</b>	<b>41</b>

V. 6. 1 Facteurs liés aux pesticides .....	41
V. 6. 2 Facteurs liés aux propriétés du sol .....	42

## **CHAPITRE VI : APPROCHE THEORIQUE DE L'ÉCOULEMENT ET DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX**

<b>VI. 1 Le sol, un milieu poreux .....</b>	<b>46</b>
VI. 1. 1 Le régime hydrique du sol.....	47
VI. 1. 2 Les hypothèses .....	47
VI. 1. 3 La masse volumique sèche ( $\rho_d$ ) .....	47
VI. 1. 4 La porosité ( $\epsilon$ ) .....	48
VI. 1. 5 Teneur en eau volumique ( $\theta$ ) et potentiel de pression (h) .....	48
VI. 1. 6 Perméabilité (k) et conductivité hydraulique (K) .....	50
VI. 1. 7 Relations entre $\theta(h)$ et $K(h)$ .....	50
VI. 1. 8 Equation générale des écoulements .....	52
<b>VI. 2 Transport de solutés .....</b>	<b>53</b>
VI. 2. 1 Définitions des variables fondamentales .....	53
VI. 2. 2 Mécanismes de transport .....	54
<b>VI. 3 Modélisation du transport de solutés .....</b>	<b>56</b>
VI. 3. 1 Cas d'un soluté non réactif (traceur) .....	56
VI. 3. 2 Cas d'un soluté réactif .....	57
<b>VI. 4 Modélisation numérique du transport de solutés en milieu poreux .....</b>	<b>57</b>
VI. 4. 1 Introduction .....	57
VI. 4. 2 Essai de classification des modèles .....	58
VI. 4. 3 Validation des modèles .....	59
VI. 4. 4 Modélisation en hydrogéologie .....	60

## **PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE VII : ETUDE DE L'ADSORPTION EN BATCH**

<b>VII. 1 Introduction.....</b>	<b>63</b>
VII. 2 Produits et matériels.....	63

VII. 2. 1 Produits chimiques.....	63
VII. 2. 2 Matériels.....	63
<b>VII. 3 Protocole expérimental</b> .....	<b>64</b>
VII. 3. 1 Caractérisation physico-chimique du sol .....	64
VII. 3. 2 Préparation des solutions .....	67
VII. 3. 3 Cinétique d'adsorption de la métribuzine.....	67
VII. 3. 4 Cinétique de désorption de la métribuzine.....	68
VII. 3. 5 Isothermes d'adsorption-désorption.....	68
VII. 3. 6 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption de la métribuzine.....	69
VII. 3. 7 Méthode d'analyse de la métribuzine.....	70
<b>VII. 4 Résultats et discussion</b> .....	<b>71</b>
VII. 4. 1 Cinétiques d'adsorption de la métribuzine.....	71
VII. 4. 2 Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel.....	72
VII. 4. 3 Modélisation de l'adsorption de la métribuzine.....	76
VII. 4. 4 Effet de la variation du pH sur l'adsorption de la métribuzine.....	79
VII. 4. 5 Effet de l'addition d'engrais NPK sur l'adsorption de la métribuzine.....	81
VII. 4. 6 Relations entre les différents paramètres influençant l'adsorption.....	88
VII. 4. 7 La désorption de la métribuzine .....	89
VII. 4. 8 Evaluation des risques de mobilité de la métribuzine.....	96
<b>VII. 5 Conclusion</b> .....	<b>99</b>

## **CHAPITRE VIII : ETUDE DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION SUR COLONNE DE SOL**

<b>VIII. 1 Matériels et produits utilisés</b> .....	<b>100</b>
VIII. 1. 1 Produits chimiques .....	100
VIII. 1. 2 Matériels .....	100
<b>VIII. 2 Dispositif expérimental</b> .....	<b>101</b>
VIII. 2. 1 Le système d'alimentation .....	101
VIII. 2. 2 La colonne .....	102
<b>VIII. 3 Protocole expérimental pour l'étude de percolation</b> .....	<b>103</b>
VIII. 3. 1 Préparation de la colonne de sol .....	103
VIII. 3. 2 Principe des expériences de percolation .....	104



VIII. 3. 3 Essais de percolation .....	108
VIII. 3. 4 Analyse des éluâts .....	109
<b>VIII. 4 Résultats et discussion .....</b>	<b>109</b>
VIII. 4. 1 Essai de traçage aux ions bromures .....	109
VIII. 4. 2 Résultats de l'étude du transport de la métribuzine par percolation.....	111
<b>VIII. 5 Comparaison des résultats des études en batch et en colonne... ..</b>	<b>115</b>

## **PARTIE C : MODELISATION NUMERIQUE**

### **CHAPITRE IX : MODELISATION NUMERIQUE DU TRANSPORT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX**

<b>IX. 1 Choix du modèle.....</b>	<b>116</b>
<b>IX. 2 Code HYDRUS-1D .....</b>	<b>116</b>
IX. 2. 1 Généralités .....	116
IX. 2. 2 Paramètres caractéristiques du code.....	118
IX. 2. 3 Paramètres d'entrée, options, conditions initiales et aux limites .....	121
<b>IX. 3 La simulation .....</b>	<b>121</b>
IX. 3. 1 Modèle de conductivité hydraulique .....	122
IX. 3. 2 Valeurs des paramètres de l'écoulement .....	122
IX. 3. 3 Paramètres du transport de soluté .....	123
<b>IX. 4 Résultats des simulations sur colonnes .....</b>	<b>123</b>
IX. 4. 1 Résultats obtenus avec la colonne de 15 cm .....	123
IX. 4. 2 Résultats obtenus avec la colonne de 100 cm .....	125

### **CONCLUSION GENERALE .....**

**129**

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....**

**131**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I. 1 :</b> Classement des particules minérales du sol selon l'AISS .....	10
<b>Figure I. 2 :</b> Triangle des textures minérales.....	10
<b>Figure I. 3 :</b> Représentation schématique du complexe argilo-humique.....	12
<b>Figure III. 1:</b> Marché mondial 2010 des pesticides (a) par région du monde et (b) par catégorie de produits (en milliard d'euros).....	19
<b>Figure III. 2 :</b> Devenir des herbicides dans l'environnement.....	21
<b>Figure IV. 1 :</b> Structure chimique de la métribuzine : (a) représentation plane, (b) modèle décalé .....	27
<b>Figure IV. 2 :</b> Produits de dégradation de la métribuzine dans les sols.....	31
<b>Figure VI. 1 :</b> Représentation schématique d'un milieu poreux.....	46
<b>Figure VI. 2 :</b> Processus contribuant au transport de solutés dans le sol.....	54
<b>Figure VII. 1:</b> Photo de l'installation d'adsorption en batch.....	64
<b>Figure VII. 2:</b> Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur le sol A (m = 5 g) pour une concentration initiale de métribuzine égale à 17,5 mg L <sup>-1</sup> à T = 25 ± 2 °C...	71
<b>Figure VII. 3 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine $C_s = f(C_o)$ sur le sol A et le sol B à T = 25 ± 2 °C.....	73
<b>Figure VII. 4 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine $q_{ads} = f(C_e)$ sur le sol A et le sol B à T = 25 ± 2 °C.....	73
<b>Figure VII. 5 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine formulée et de la matière active Pure (MA) sur le sol A à T = 25 ± 2 °C.....	75
<b>Figure VII. 6 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents taux d'humidité à T = 25 ± 2 °C .....	76
<b>Figure VII. 7 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents pH, à T = 25 ± 2 °C .....	80
<b>Figure VII. 8 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A naturel et additionné de 1% et 2% d'engrais NPKs après un jour de contact, à T = 25 ± 2 °C .....	83
<b>Figure VII. 9 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A additionné de 1% d'engrais pour des temps de contact sol-engrais de 1et 15 jours, à T = 25 ± 2 °C.....	84
<b>Figure VII. 10 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A additionné de 2% d'engrais pour des temps de contact sol-engrais de 1et 15 jours, à T = 25 ± 2 °C.....	85

<b>Figure VII. 11 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A sans engrais (pH = 6,67) et additionné de 1% d'engrais NPKs à pH non ajusté (pH = 6,18) et à pH ajusté à 6,67 à T = 25 ± 2 °C.....	86
<b>Figure VII. 12 :</b> Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A sans engrais (pH = 6,67) et additionné de 2% d'engrais NPKs à pH non ajusté (pH = 5,86) et à pH ajusté à 6,67 à T = 25 ± 2 °C.....	87
<b>Figure VII. 13 :</b> Cinétique de désorption de la métribuzine du sol A pour une concentration initiale introduite de métribuzine égale à 25 mg L <sup>-1</sup> à T = 25 ± 2 °C (a) : % désorbé = f(t), (b) : q <sub>des</sub> = f(t).....	90
<b>Figure VII. 14 :</b> Isothermes d'adsorption (— ads) et de désorption (--- dés) pour différentes valeurs de Co (en mg L <sup>-1</sup> ) de la métribuzine sur le sol A, à T = 25 ± 2 °C et à pH = 6,67.....	91
<b>Figure VII. 15 :</b> Corrélation entre le pourcentage susceptible d'être lessivé et la concentration initiale Co obtenue avec le sol A naturel.....	93
<b>Figure VII. 16 :</b> Courbes d'adsorption (— ads) et de désorption (--- dés) de la métribuzine sur le sol A additionné de 2% d'engrais (a) et de 1% d'engrais (b), pour différentes valeurs de Co (en mg L <sup>-1</sup> ), pour un temps de contact sol-engrais de 15 jours, à T = 25 ± 2 °C.....	94
<b>Figure VII. 17 :</b> Variation de l'indice GUS pour deux valeurs extrêmes de la DT <sub>50</sub> de la métribuzine (14 et 60 jours) pour les différents facteurs étudiés .....	98
<b>Figure VIII. 1 :</b> Dispositif d'étude de l'adsorption de la métribuzine sur colonne de sol : schéma de principe (a) et photo (b) .....	101
<b>Figure VIII. 2 :</b> Représentation de la Distribution des Temps de Séjour dans un réacteur réel pour une injection échelon.....	106
<b>Figure VIII. 3 :</b> Courbe d'élution résultant d'une injection échelon d'un soluté .....	107
<b>Figure VIII. 4 :</b> Visualisation du retard sur la courbe d'élution.....	108
<b>Figure VIII. 5 :</b> Moyennes de précipitations journalières dans la région d'Alger du 1 <sup>er</sup> mars au 31 mai des années 2006, 2007 et 2008.....	110
<b>Figure VIII. 6 :</b> Courbe d'élution des ions bromures (Co = 5 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> ) pour un débit de 0,28 ± 0,03 mL min <sup>-1</sup> .....	111
<b>Figure VIII. 7 :</b> Courbe d'élution de la métribuzine pour un débit de 0,28 ± 0,03 mL min <sup>-1</sup> et Co = 25 mg L <sup>-1</sup> .....	112
<b>Figure VIII. 8 :</b> Courbes d'élution C/Co = f(t) de la métribuzine (Co = 25 mg L <sup>-1</sup> ) et des ions bromures (Co = 5 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> ) pour un débit de 0,28 ± 0,03	

mL min <sup>-1</sup> .....	113
<b>Figure VIII. 9 :</b> Courbe de DTS {E(t)} obtenue pour la métribuzine .....	114
<b>Figure IX. 1 :</b> Interface du logiciel HYDRUS-1D.....	122
<b>Figure IX. 2 :</b> Evolution de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 15 cm, à z = - 15 cm (bas de la colonne) .....	123
<b>Figure IX. 3 :</b> Evolution de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 15 cm, à z = - 10 cm .....	124
<b>Figure IX. 4 :</b> Comparaison de la courbe d'élution de la métribuzine obtenue avec l'essai sur colonne de sol et celle reconstituée à partir de la modélisation avec HYDRUS-1D (pour la colonne de 15 cm, à z = - 15 cm).....	125
<b>Figure IX. 5 :</b> Evolution de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 100 cm, à z = - 15 cm .....	126
<b>Figure IX. 6 :</b> Evolution de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 100 cm, à z = - 10 cm .....	126
<b>Figure IX. 7 :</b> Variation de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction du temps pour différentes profondeurs de la colonne de 100 cm .....	127
<b>Figure IX. 8:</b> Variation de la concentration en métribuzine (mmol cm <sup>-3</sup> ) en fonction de la profondeur z à un temps de 100 heures .....	128

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau IV. 1 :</b> Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine.....	28
<b>Tableau V. 1 :</b> Correspondance entre le type d'interaction adsorbat-surface adsorbante et le mécanisme d'adsorption .....	35
<b>Tableau VII. 1 :</b> Caractéristiques des sols étudiés.....	66
<b>Tableau VII. 2 :</b> Paramètres de l'adsorption en fonction des différents facteurs (nature du sol, nature de l'herbicide, taux d'humidité).....	78
<b>Tableau VII. 3 :</b> Paramètres de l'adsorption de la métribuzine sur le sol A (modèle de Freundlich) en fonction du pH .....	80
<b>Tableau VII. 4 :</b> Variation du pH des suspensions de sol- engrais-métribuzine en fonction de la quantité d'engrais NPKs ajoutée .....	82
<b>Tableau VII. 5 :</b> Paramètres de l'adsorption de la métribuzine (modèle de Freundlich) en fonction de la quantité d'engrais NPKs et du temps de contact sol-engrais .....	83
<b>Tableau VII. 6 :</b> Paramètres de l'adsorption de la métribuzine (modèle de Freundlich) en fonction du taux d'engrais à pH ajusté à 6,67.....	87
<b>Tableau VII. 7 :</b> Paramètres du modèle de Freundlich appliqué aux isothermes de désorption de la métribuzine du sol A naturel (sans engrais).....	92
<b>Tableau VII. 8 :</b> Paramètres du modèle de Freundlich appliqué aux isothermes de désorption de la métribuzine du sol A additionné de 2% d'engrais et de 1% d'engrais pour un temps de contact = 15 jours .....	95
<b>Tableau VIII. 1 :</b> Paramètres hydrodynamiques lors du traçage aux ions bromures pour un débit d'alimentation de $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$ et $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	110
<b>Tableau VIII. 2 :</b> Paramètres hydrodynamiques lors de l'essai de percolation avec la métribuzine ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ) pour un débit d'alimentation de $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$ .....	111
<b>Tableau IX. 1:</b> Paramètres utilisés dans Hydrus-1D pour simuler la migration de la métribuzine dans le sol A .....	123

## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

### Lettres latines

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
----------------	----------------------

$C_{ads}$ :	Concentration adsorbée.
$C_d$ :	Concentration désorbée.
$C_e$ :	Concentration à l'équilibre.
$C_{e_0}$ :	Concentration en équilibre avec $q_{adso}$
$C_{max}$ :	Concentration maximale atteinte
$C_0$ :	Concentration initiale.
$C_s$ :	Concentration de soluté fixée sur le solide
$C_t$ :	Concentration totale de soluté dans le VER
$d$ :	Diamètre d'une particule
$D$ :	Coefficient de dispersion hydrodynamique
$D_{dif}$ :	Coefficient de diffusion moléculaire
$D_m$ :	Coefficient de dispersion mécanique
$d_0$ :	Diamètre moyen des grains
$d_{10}$ :	Diamètre des grains correspondant à 10% sur la courbe granulométrique
$DT_{50}$ :	Temps nécessaire pour réduire de moitié une quantité donnée de pesticide
$g$ :	Accélération de la pesanteur
$h$ :	Potentiel de pression
$H$ :	Charge hydraulique
$H_a$ :	Pression d'entrée d'air (modèle Mualem-van Genuchten)
$J$ :	Flux total
$J_C$ :	Flux convectif du soluté (massique ou molaire)
$J_D$ :	Flux de dispersion hydrodynamique
$J_{dif}$ :	Flux de diffusion moléculaire du soluté (massique ou molaire)
$K$ :	Conductivité hydraulique (ou coefficient de perméabilité)
$k$ :	Perméabilité
$K_d$ :	Coefficient de partage (ou de distribution)
$K_F$ :	Coefficient de Freundlich
$K_{Fa}$ :	Coefficient de Freundlich pour l'adsorption
$K_{Fd}$ :	Coefficient de Freundlich pour la désorption
$K_L$ :	Coefficient de Langmuir

$K_{oc}$ :	Coefficient de partage carbone organique-eau.
$K_{ow}$ :	Coefficient de partage octanol/eau
$K_r$ :	Conductivité hydraulique associée
$K_s$ :	Conductivité hydraulique à saturation
$m$ :	Paramètre empirique caractérisant le sol (modèle Mualem-van Genuchten)
$M$ :	Masse de soluté par unité de volume total
$M_m$ :	Masse molaire du solvant
$M_s$ :	Masse de solide
$m_s$ :	Masse de sol sec
$N$ :	Nombre de moles par unité de volume total
$n$ :	Paramètre empirique caractérisant le sol (modèle Mualem-van Genuchten)
$1/n$ :	Coefficient de Freundlich pour l'adsorption
$1/n_d$ :	Coefficient de Freundlich pour la désorption
$P_{atm}$ :	Pression atmosphérique
$P_{eau}$ :	Pression de l'eau dans le sol
$Pe$ :	Nombre de Péclet
$pH$ :	Potentiel Hydrogène
$pH_{eau}$ :	$pH$ d'un échantillon de sol placé dans de l'eau distillée
$pH_{KCl}$ :	$pH$ d'un échantillon de sol dans une solution normale de KCl
$pK_a$ :	Constante d'acidité
$q$ :	Vitesse de Darcy ou flux d'eau moyen
$q_{ads}$ :	Quantité adsorbée.
$q_{adso}$ :	Quantité initialement adsorbée
$q_d$ :	Quantité désorbée.
$q_{max}$ :	Capacité de monocouche dans le modèle de Langmuir
$R$ :	Facteur de retard
$Se$ :	Saturation effective (modélisation de la conductivité)
$T$ :	Température
$t$ :	Temps
$t_s$ :	Temps de séjour moyens
$v$ :	Vitesse d'écoulement [ $L.T^{-1}$ ]
$V$ :	Volume d'eau
$V_o$ :	Volume total d'eau ou de solution contenu initialement dans la colonne
$V_m$ :	Volume molaire du soluté

- $V_t$  : Volume total (du VER ou de la colonne)  
W : Teneur en eau massique  
z : Charge de gravité (ou profondeur de la colonne de sol)

**Lettres grecques**

- $\alpha$  : Dispersivité  
 $\alpha_x$  : Dispersivité longitudinale  
 $\varepsilon$  : Porosité du milieu  
 $\lambda$  : Paramètre empirique (modèle de Brooks et Corey)  
 $\eta$  : viscosité dynamique  
 $\nu$  : Viscosité cinématique d'un fluide  
 $\varphi$  : Paramètre d'association du solvant (diffusion).  
 $\rho_d$  : Masse volumique apparente du solide (sol)  
 $\rho_e$  : Masse volumique de l'eau  
 $\rho_s$  : Masse volumique réelle du solide (ou masse volumique réelle)  
 $\tau$  : Temps de passage hydraulique  
 $\theta$  : Teneur en eau volumique  
 $\theta_r$  : Teneur en eau volumique résiduelle  
 $\theta_s$  : Teneur en eau volumique à saturation

**Acronymes**

- CDE : Equation de convection-dispersion (écoulement)  
CEC : Capacité d'Echange Cationique  
CO : Carbone Organique  
DA : Déaminométribuzine  
DADK: Déaminodiketométribuzine  
DK : Dikéométribuzine  
DTS : Distribution de temps de séjour  
ETM : Eléments Traces Métalliques  
GUS : Groundwater Ubiquity Score  
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques  
MA : Matière active  
MO : Matière organique.  
NK : Engrais binaire N et  $K_2O$   
NP : Engrais binaire N et  $P_2O_5$



PK : Engrais binaire  $P_2O_5$  et  $K_2O$

NPK : Engrais ternaire N,  $P_2O_5$  et  $K_2O$

NPKs : Engrais ternaire N,  $P_2O_5$  et  $K_2O$  à base sulfatée

SH: Substances humiques

VER : Volume Élémentaire Représentatif

**Organismes et associations**

AFNOR : Association Française de Normalisation.

AISS : Association Internationale de la Science du Sol

FAO : Food and Agriculture Organization (Organisations des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture)

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (Union internationale de chimie pure et appliquée)

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PPDB : Pesticide Properties DataBase (Bases de données sur les propriétés des pesticides)

UE : Union Européenne

USDA : United States Department of Agriculture

US-EPA: United States-Environmental Protection Agency

WSSA : Weed Science Society of America

*La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

*Albert Einstein*

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau souterraine est d'une importance capitale dans la plupart des régions du monde. Toutefois, cette ressource qui était jadis de bonne qualité, se trouve actuellement menacée par diverses sources de contaminations ponctuelles et diffuses, telles l'utilisation croissante des pesticides. La migration de ces polluants dépend étroitement de leurs propriétés et de celles des milieux traversés par ces derniers.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des pesticides. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le comportement des pesticides dans les sols afin de mieux en mesurer l'impact environnemental. C'est pourquoi, actuellement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude du devenir des pesticides en général et des herbicides en particulier (pesticides les plus utilisés), dans les eaux et les sols, ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés (Burgard et al. 1994; Shipitalo et al. 1997 ; Fuscaldo et al. 1999; Pot et al. 2005; Ariaz-Estévez et al. 2008, Singh, 2009).

Le transfert vers les eaux est dépendant de la mobilité des pesticides qui est régulée par leur rétention sur les sols. Ainsi, les principaux facteurs qui interviennent dans ce transfert sont les propriétés du sol (nature et teneur des constituants organiques et minéraux, pH, porosité), les propriétés du pesticide, les concentrations du pesticide appliqué et le moment de son application, et la fréquence et l'abondance des précipitations ou de l'irrigation.

Toutefois, en Algérie, peu de travaux sont consacrés à la pollution des sols par les pesticides et encore moins aux risques de leur transfert vers les eaux souterraines. Aussi, l'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude du comportement d'un herbicide sur un sol agricole algérien qui provient de la région maraîchère de la plaine de la Mitidja (Chebacheb), situé à une trentaine de kilomètres à l'est d'Alger et sous laquelle se trouve une nappe phréatique.

Le choix s'est porté sur la métribuzine qui est un herbicide sélectif de la famille des triazinones appliqué en prélevée et en post-levée des cultures intensives maraîchères, notamment la pomme de terre et la tomate, ainsi que le blé. Son importance agronomique et sa toxicité relativement faible (classe III OMS, the [Pesticide Manual, 1998](#)), font qu'elle est largement utilisée à travers le monde, mais ses impacts sur différents compartiments de

## INTRODUCTION GENERALE

---

l'environnement (contamination des eaux souterraines et de surface) ont été mis en évidence (Moorman et Harper, 1989 ; Shipitalo et al., 1997 ; Cerejeira et al., 2003 ; Selim, 2003).

L'étude des processus à l'échelle de la parcelle de sol dans des conditions réelles est difficile du fait de la complexité du système. Aussi, pour une première approche, les expérimentations sont effectuées en conditions de laboratoire.

Pour cela, et dans la mesure où l'adsorption joue un rôle essentiel sur la disponibilité des composés au transfert et à la dégradation, le phénomène de rétention de la métribuzine a été évalué, dans un premier temps, en mode batch à travers l'établissement d'isothermes d'adsorption et de désorption. Dans un second temps, et afin d'intégrer la compétition entre écoulement et interactions avec la matrice du sol, les essais ont été effectués en mode dynamique à l'aide de colonnes de sol.

Enfin, une approche numérique, avec le modèle Hydrus-1D, est associée aux expérimentations.

Le présent travail est structuré en trois parties :

- La première partie (partie A) est l'étude bibliographique et est divisée en six chapitres. Elle consiste en une synthèse des connaissances sur le sol, les herbicides, la métribuzine, les engrais, les phénomènes d'adsorption et de désorption et la modélisation du transport de solutés.
- La deuxième partie (partie B) traite des expérimentations réalisées et des résultats obtenus pour la rétention de la métribuzine par le sol. Elle est subdivisée en deux chapitres :
  - Le premier chapitre traite des expérimentations en réacteurs fermés (mode discontinu, en batch) qui peuvent apporter les informations de base permettant de réaliser une estimation des risques de transfert de la métribuzine. L'étude débute par une caractérisation physico-chimique des sols étudiés, elle se poursuit par la détermination des isothermes d'adsorption et de désorption de la métribuzine sur un sol naturel (sans aucun additif) et enfin par l'influence, sur l'adsorption, de différents facteurs tels que la nature du sol, la formulation commerciale, le taux d'humidité initiale du sol, la modification de son pH et l'apport d'un engrais NPKs.

## INTRODUCTION GENERALE

---

- Le deuxième chapitre est consacré aux expérimentations en mode dynamique (continu) qui intègrent les phénomènes d'écoulement et d'interactions soluté-matrice permettant de s'approcher des conditions de transfert sur le terrain. Une série d'essais en colonne de sol remanié a permis de suivre le transfert d'eau et de solutés dans le sol. L'injection des ions bromures comme traceurs de l'écoulement et de la métribuzine comme polluant a permis de définir des courbes de percée et de déterminer les différents paramètres de transport.
- La troisième partie (partie C) est une application d'un modèle mathématique, HYDRUS-1D, pour simuler numériquement le transfert de solutés dans un milieu poreux. Ce modèle, résolu par la méthode des différences finies, comporte deux modules: la modélisation des processus hydrodynamiques et celle du transport de solutés. Les résultats des essais en colonne et en batch ont permis de déduire un certain nombre de paramètres tels que les coefficients de partage  $K_d$  et  $K_{oc}$ , le coefficient de diffusion  $D_{dif}$ , la conductivité hydraulique à saturation  $K_s$ , la teneur en eau  $\theta_s$  et le nombre de Péclet  $Pe$  qui ont été utilisés par le code HYDRUS-1D.

**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I

## LE SOL



## LE SOL

### I. 1 Introduction

Le sol est le produit de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie, de l'atmosphère et des échanges d'énergie qui s'y manifestent (Calbrix, R., 2005). C'est un milieu vivant complexe et dynamique, en évolution constante due au climat, à la végétation et à l'action de l'homme. Il est le résultat d'un très long processus d'altération et d'évolution de la roche mère (ensemble des couches géologiques qui forment la croûte terrestre) sous l'influence du climat, des gaz de l'atmosphère, des végétaux et des composés organiques. Ces processus sont appelés : érosion, minéralisation, décomposition, humification, stratification et recombinaison superficielle. Il acquiert, au cours de son évolution, des charges électriques et électromagnétiques qui lui confèrent des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques spécifiques (Baize et al., 1992).

### I. 2 Constituants du sol

Le sol est une mince couche de quelques centimètres à plusieurs mètres d'épaisseur qui définit un système interactif, constitué d'une phase solide (éléments minéraux, matière organique vivante, organismes vivants), d'une phase gazeuse (air) et d'une phase liquide (eau) ; ces deux dernières remplissent l'espace poral du sol (Calvet, 2003). La composition et la proportion de ces différents compartiments influencent fortement les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol. A leurs tours, ces propriétés affectent les mouvements d'air et d'eau dans le sol, ce qui va influencer sur le fonctionnement hydrique du sol, sa stabilité structurale, sa fertilité et son pouvoir épurateur, directement liés aux fonctions du sol

#### I. 2. 1 Composition de la phase solide du sol

La phase solide du sol est en général majoritairement minérale mais comprend toujours une fraction organique dont le taux varie selon le type de sol et les conditions de pédogenèse. Les sols cultivés présentent des taux de matière organique compris dans une gamme allant de moins de 1% à 20% de la masse du sol (Calvet, 2003).

### I. 2. 1. 1 La fraction minérale

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Celle-ci se fait par désagrégation mécanique, ce qui donne des fragments, et par altération chimique, ce qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants, cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium).

La fraction minérale définit la texture du sol. Elle est constituée de sable, de limon et d'argile dont on peut connaître les proportions respectives grâce à l'analyse granulométrique qui les classe selon leur taille, puis on détermine la texture du sol grâce au triangle de texture (USDA, 1975).

La fraction minérale du sol est composée de minéraux secondaires (argiles, oxydes libres) issus de l'altération de minéraux primaires (exemple quartz).

Les minéraux sont classés suivant les éléments chimiques qui les composent. Les plus fréquents sont les oxydes et les silicates. Ces minéraux ne se rencontrent pas isolément, mais dans des roches composées d'un mélange de minéraux (sable, oxydes de fer, calcaire) et de débris végétaux.

#### I. 2. 1. 1. 1 Les argiles

Le terme d'argile correspond à deux définitions. Au sens agronomique, l'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille  $< 2 \mu\text{m}$ . Au sens minéralogique, les argiles sont des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés (Calvet, 2003 ; Sposito, 1989). Leurs structures cristallines conditionnent leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et de couches d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  en alternance. Ils sont séparés par des espaces inter-foliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ). Les différentes argiles se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces inter-foliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Cette trame feuilletée explique leur structure fibreuse et leurs qualités d'adsorption. Elle détermine d'une manière décisive le comportement physique du sol puisqu'elle exhibe la surface spécifique la plus grande. Cette surface spécifique, déterminée par l'ensemble des surfaces externes et/ou internes des feuillets, contribue avec la Capacité d'Echange Cationique (CEC) à la réactivité des argiles vis-à-vis des molécules présentes dans la solution du sol.

Les minéraux les plus communs dans les argiles sont (Flogeac, 2004) :

- La kaolinite;
- La montmorillonite, appartenant à la famille des smectites, dans laquelle plusieurs couches d'eau peuvent prendre place entre deux feuillets ;
- L'illite, qui est la plus répandue ;
- Les chlorites, pour lesquelles l'espace inter-foliaire est garni par une couche composée de magnésium et d'ions hydroxydes.

Les particules d'argiles absorbent l'eau et donc provoquent le gonflement et le retrait du sol selon qu'il se mouille ou se dessèche. La plupart de celles-ci sont chargées négativement. La présence de ces charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques) (Robert, 1996).

Les minéraux argileux diffèrent quelque peu dans la densité de leur charge superficielle (c'est-à-dire le nombre de sites d'échange par unité de surface de la particule). Ils peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques: la CEC, est faible pour l'illite, la chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites (Robert, 1996 ; Calvet, 2003).

### ***1. 2. 1. 1. 2 Les sables (silices) et les limons***

Ils présentent une granulométrie plus grossière que les argiles (diamètre des grains variant de 0,002 mm à 2 mm). Les sables et les limons jouent un rôle important dans l'édification de la structure des sols dont ils constituent le squelette. Les sols riches en sable et en limon sont caractérisés par leur perméabilité à l'eau et à l'air.

### ***1. 2. 1. 1. 3 Les oxydes et hydroxydes***

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium essentiellement, mais aussi de manganèse, constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération du sol. Ces éléments sont libérés au cours de l'altération de minéraux ferro-magnésiens et argileux sous forme soluble ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), puis précipitent en minéraux amorphes

ou cristallisés. Les groupements OH présents à la surface des oxydes et oxyhydroxydes métalliques peuvent s'ioniser, conférant ainsi à ces minéraux des charges de surface variables en fonction du pH (Calvet, 2003).

#### ***I. 2. 1. 1. 4 Les métaux ou éléments à l'état de traces (ETM)***

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces (appelés alors Eléments Traces Métalliques ou ETM), ils sont nécessaires, voire indispensables, aux êtres vivants. Mais à concentration élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. Leur présence résulte en partie de causes naturelles (érosion des sols et de la roche mère, volcanisme, lessivages de terrains miniers et feux de forêts) mais également des activités humaines (sites industriels, activité agricole).

#### **I. 2. 1. 2 La fraction organique**

Les sols contiennent des matières organiques qui proviennent de la dégradation des débris végétaux et animaux à leur surface (feuilles mortes, résidus de cultures, cadavres d'animaux par exemple), par les microorganismes (bactéries et champignons) (Robert, 1996 ; Cobat et al., 2003). La fraction organique est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg). Elle est formée en grande partie de cellulose et d'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant du matériel décomposé. Cette matière organique (MO) contient également de petites quantités de protéines et de fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ou aromatiques issus de l'activité biologique (Pignatello, 1998).

La teneur des sols en MO est très variable selon les conditions de leur formation et du type de sol et est très étroitement liée aux conditions de la pédogenèse. Les sols cultivés présentent cependant une gamme de richesse en MO plus limitée, de 0 à 20 % en masse, et beaucoup ont une teneur comprise entre 1 et 10 %. Les MO ne sont pas réparties uniformément dans le sol; leur teneur est toujours plus grande en surface et décroît en profondeur.

L'inconvénient majeur de la MO des sols est que sa structure chimique est très incertaine. Il est en effet impossible aujourd'hui de donner une structure moléculaire développée exacte de l'ensemble des composés qui la constituent. Elle est constituée d'une fraction dite libre (résidus animaux et végétaux, et biomasse microbienne) et d'une fraction dite liée formée de produits relativement stables regroupés sous le terme d'humus.

Dans la première fraction, on trouve tous les produits (polymères) issus des végétaux (amidon, cellulose, lignine) alors que dans la seconde (l'humus) on trouve un ensemble de polymères beaucoup moins bien définis et plus complexes : les substances humiques (SH). Celles-ci représentent la majeure partie (60 à 70%) de la matière organique des sols (Griffith et Schnitzer, 1975 ; El Arfaoui, 2010). Ce sont des macromolécules acides de composition et structure chimique complexes et très hétérogènes contenant des groupements aliphatiques, aromatiques, acides carboxyliques, phénoliques et leurs dérivés (Robert, 1996).

Trois groupes de substances humiques ont été définis selon un critère de solubilité en milieux acide et alcalin. Les acides humiques (solubles en milieu alcalin), les acides fulviques (solubles aussi bien en milieux alcalin qu'acide) et l'humine (insoluble quelque soit le pH) (Pignatello, 1998 ; Huang et al., 2003).

Dans le sol, les substances humiques sont en général associées aux argiles, formant ainsi le complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structuration du sol et dans la détermination de ses propriétés physicochimiques.

La liaison entre les composés organiques et argileux au niveau du complexe argilo-humique est assurée par des ponts cationiques impliquant des cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (Oades, 1989 ; Ndira, 2006).

## I. 2. 2 Composition de la phase liquide du sol

La phase liquide du sol n'est pas de l'eau pure mais une solution dont la composition est complexe et très variable, souvent désignée par le terme "solution du sol". Cette dernière occupe une partie plus ou moins importante de la porosité du sol et est constituée d'eau où se trouvent diverses substances organiques et inorganiques dissoutes et des particules en suspension. La composition de la solution du sol varie selon celle du sol mais également en fonction du climat, des apports anthropiques (exemple : les fertilisants et les produits de traitement phytosanitaire) et de l'activité biologique du sol (exsudats racinaires, produits de synthèse et de dégradation microbienne).

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

### I. 2. 3 Composition de la phase gazeuse du sol

La phase gazeuse du sol, appelée également atmosphère du sol, a une composition souvent voisine de celle de l'air mais elle peut être très variable dans l'espace et dans le temps. Dans un sol bien aéré, les gaz qui règnent sont l'azote (78 à 80%), l'oxygène (18 à 20%) et le dioxyde de carbone (0,2 à 3%). Quoique faible, la quantité de gaz carbonique présente dans le sol est nettement supérieure à celle présente dans l'air atmosphérique (0,03%) à cause de la respiration des organismes vivants du sol et de la minéralisation de la matière organique. D'autres molécules gazeuses d'origine anthropique telles que les pesticides ou les HAP peuvent également être détectées dans l'atmosphère du sol.

Ces gaz peuvent exister dans le sol soit à l'état libre, soit dissous dans la solution du sol. Cependant, dans certaines conditions (d'hydromorphie par exemple), la phase gazeuse peut être absente ; tout l'espace poral du sol est alors occupé par l'eau et le sol est dit saturé (Calvet, 2003 ; Robert, 1996).

### I. 3 Propriétés des sols

Plusieurs propriétés, aussi bien physiques que chimiques, permettent de caractériser un sol.

#### I. 3. 1 Les propriétés physiques

Les proportions des différentes tailles de particules d'un sol en déterminent sa texture et l'arrangement de ces particules définit sa structure. Cette dernière, combinée à la matière organique, permet de définir la matrice poreuse caractéristique du réseau poral (porosité) au travers duquel se feront les mouvements de fluides.

##### I. 3. 1. 1 La texture

La texture reflète la part respective des constituants triés selon leur taille. La texture minérale est la proportion des sables, limons et argiles mesurés par l'analyse dite granulométrique. En fonction de la taille des particules, on distingue, en général, les fractions supérieures à 2  $\mu\text{m}$ , les limons (2 à 50  $\mu\text{m}$ ) et les sables (50  $\mu\text{m}$  à 2 mm) qui vont constituer le squelette, et la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , les argiles, parfois appelée plasma (figure I. 1).

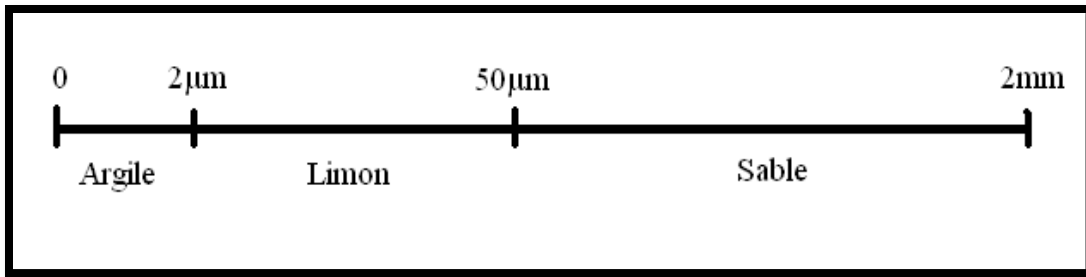


Figure I. 1 : Classement des particules minérales du sol selon l'AISS

Elle s'exprime par un terme simple (sableux, limoneux, argileux) ou composé (limono-sableux, limono-argileux, limono-argilo-sableux...), car tous les sols ne sont pas que argileux ou limoneux mais sont plutôt un mélange d'argile, de limon et de sable. Seule une analyse granulométrique peut donner les pourcentages exacts de ce mélange, grâce auxquels il est possible de déduire la désignation du sol sur un triangle des textures au sein duquel des catégories sont délimitées (figure I. 2).

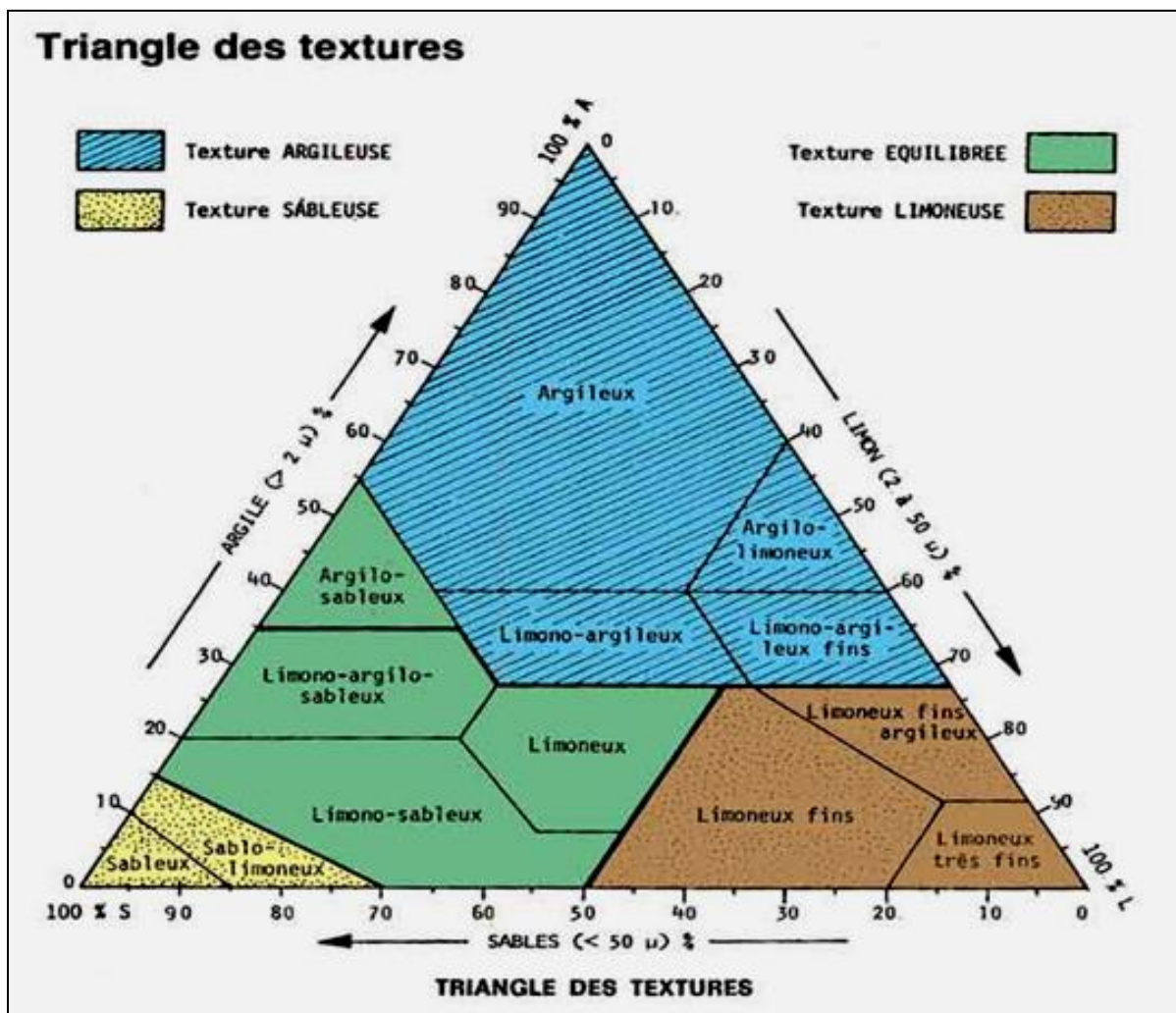


Figure I. 2 : Triangle des textures minérales (USDA, 1975)

La texture conditionne directement la structure du sol, et donc la porosité et le régime hydrique. En particulier, la proportion d'argile influence la formation du complexe argilo-humique, la capacité d'échange, la fertilité et la profondeur d'enracinement. La texture est une propriété stable, ne variant qu'en fonction de l'évolution à long terme du sol (Duchaufour, 2004).

### **I. 3. 1. 2 La structure**

La structure d'un sol désigne le mode d'assemblage, à un moment donné, des constituants d'un sol. Elle est un état du sol, variant à court terme, par exemple selon les saisons. Elle dépend directement de la texture, du taux d'humidité ou de matière organique et, dans une large mesure, de l'activité de la faune.

Les changements affectant la structure du sol modifient la circulation de l'eau. Celle-ci est très rapide dans les structures particulières grossières, moyenne dans les formes grumeleuses, presque nulle en cas de forte compaction (Duchaufour, 2004).

### **I. 3. 1. 3 La porosité**

Elle caractérise la proportion du volume de vide (pores) dans le sol. Selon le degré d'humectation, les vides du sol sont occupés en majeure partie soit par l'eau, soit par l'air. Leur ensemble représente la porosité. Cette dernière résulte en fait de l'assemblage initial des constituants modifié par la différenciation pédologique. Elle donne une bonne idée de l'état structural. Selon la taille des pores, elle se subdivise en macroporosité (vides > 50  $\mu\text{m}$ ), en mésoporosité ou porosité capillaire (vides de 0,2 à 50  $\mu\text{m}$ ) et en microporosité (vides < 0,2  $\mu\text{m}$ ). La mésoporosité dépend beaucoup de la texture, la macroporosité surtout de la structure.

La porosité renseigne sur les capacités hydriques ou atmosphériques d'un sol, en volume ou en flux. Elle varie de 30 % dans des sols à texture très fine à 80 % dans les tourbes (Duchaufour, 2004).

La porosité des argiles est très variable car le sol se gonfle ou se rétracte alternativement, s'agrège, se disperse, se compacte et se fendille.

### **I. 3. 1. 4 Le régime hydrique du sol**

Le régime hydrique du sol dépend directement des trois propriétés précédentes :

- la texture détermine les forces de rétention de l'eau,
- la structure influence la circulation de l'eau,



- la porosité définit le volume du réservoir hydrique du sol.

### I. 3. 2 Les propriétés chimiques

#### I. 3. 2. 1 Le complexe argilo-humique

Dans l'écosystème, le sol est le siège privilégié de la rencontre entre les mondes minéral et organique. Cette rencontre conduit notamment au complexe argilo-humique qui est constitué d'argile et de matières organiques (figure I. 3).

Le complexe humus-calcium-argile confère au sol une teinte noire, bien visible dans les sols carbonatés. Le fer remplace peu ou prou le calcium dans les sols décalcifiés ou dans des sols calciques riches en fer. La liaison y est plus fragile, à cause de l'eau d'hydratation qui entoure les cations. Le complexe humus-fer-argile colore le sol en brun. La cohésion de ces constituants chargés négativement est assurée par des cations de la solution du sol ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Le calcium donne des liaisons solides, très stables, qui empêchent une minéralisation trop rapide de la matière organique humifiée et qui s'opposent à la dispersion des argiles (Sayen et Guillon, 2010).

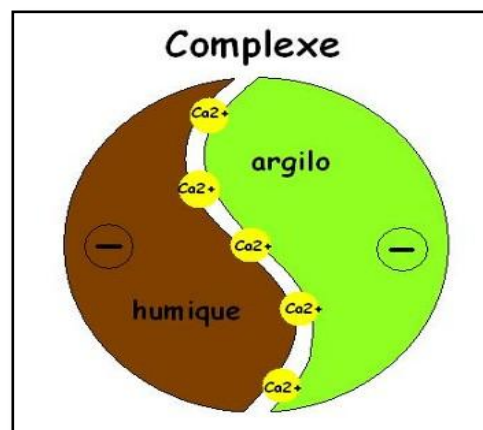
En sols neutres et alcalins, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  jouent le rôle de ciment entre les particules d'argile et la matière organique. En sols acides ou décalcifiés, le calcium est remplacé par l'ion  $\text{H}^+$ . Le complexe argilo-humique reste globalement chargé négativement. Cette charge négative est compensée par les cations majeurs des eaux naturelles (cations dits échangeables car très faiblement fixés).

Les oxydes peuvent également être fortement liés à la matière organique. Ils participent aux capacités d'échange du sol à des niveaux parfois importants. Ils jouent donc un rôle majeur dans la rétention des polluants dans les sols.

#### I. 3. 2. 2 Le pH et le pouvoir tampon des sols

Le pH des sols est une propriété chimique essentielle qui détermine non seulement le comportement des éléments chimiques, mais aussi celui des êtres vivants.

L'acidité d'échange est évaluée par la mesure du  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  (pH d'une suspension de sol dans une solution normale de KCl). Il tient compte des ions  $\text{H}^+$  initialement à l'état dissocié et



**Figure I. 3 :** Représentation schématique du complexe argilo-humique (El Bitar, 2007)

de ceux échangés. Mais on détermine aussi le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  par analyse d'un échantillon placé dans de l'eau distillée. Dans ce cas, l'électrode ne mesure que les protons de la solution du sol, puisque aucun échange n'est effectué ; on parle alors d'acidité actuelle ou active. Le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  est ainsi toujours un peu plus élevé que le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  de 0,2 à 1,5 unité selon les cas. Le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  est le vrai pH du sol, puisqu'il intègre dans une certaine mesure les caractères physico-chimiques des solides du sol (Duchaufour, 2004).

Le pH du sol peut avoir des effets directs sur un composé chimique en contact avec lui si la stabilité de celui-ci est dépendante du pH. Ce dernier peut également avoir des effets indirects en modifiant les propriétés des composantes du sol.

Le pouvoir tampon des sols constitue une autre propriété importante des sols qui va déterminer leur aptitude à s'opposer plus ou moins efficacement aux variations brutales du pH, lorsqu'on lui incorpore, soit des acides, soit des bases.

### **I. 3. 2. 3 Les propriétés de charge**

L'existence d'une charge va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants minéraux, polymères organiques ou minéraux, possédant des charges en surface.

La charge des argiles et de la matière organique étant négative, elles vont donc fixer des cations par liaison physique de type électrostatique, ce qui explique qu'ils soient échangeables par d'autres cations présents en solution.

## **I. 4 Traitements des sols cultivés**

Les progrès dans la protection des plantes et cultures ont largement contribué à l'augmentation des rendements et à la régularité de la production. Faciles d'accès et d'emploi, relativement peu chers, les pesticides se sont révélés très efficaces et fiables. Cependant, leur utilisation est souvent, si ce n'est toujours, accompagnée par l'apport de fertilisants chimiques au sol (engrais et amendements).

### **I. 4. 1 Les fertilisants**

Pour améliorer ou préserver la fertilité des sols, l'agriculteur peut utiliser des matières fertilisantes: les engrais et les amendements.

Les amendements : sont des produits de nature minérale ou organique que l'on apporte au sol pour entretenir ou améliorer ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques (la structure et le pH par exemple). Les principaux amendements minéraux apportent du calcium et du magnésium et les amendements organiques des matières destinées à entretenir ou à enrichir le stock d'humus du sol.

Les engrais : sont des fertilisants des sols destinés à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et à augmenter le rendement et la qualité des cultures. Mais les effets de certains produits sur l'environnement, qui préoccupent de plus en plus les industries agricoles, incitent aujourd'hui les producteurs d'engrais à limiter et à prévenir les problèmes de pollution, soulevés notamment par la teneur en nitrates des nappes phréatiques (FAO, 2005).

#### **I. 4. 2 Les pesticides**

L'intensification de l'agriculture survenue après la seconde guerre mondiale, a initié puis systématisé l'utilisation de pesticides dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération de parasites tels que les mauvaises herbes, les insectes et les champignons.

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

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

# CHAPITRE II

## LES ENGRAIS

## LES ENGRAIS

### II. 1 Introduction

L'utilisation des engrais par les agriculteurs permet de corriger les déficiences naturelles du sol, d'éviter son épuisement, de maintenir une teneur correcte des principaux éléments et d'améliorer la productivité des cultures.

Dès l'Antiquité, on ajoutait au sol, de façon empirique, les phosphates des os (calcinés ou non), l'azote des déjections animales et humaines et le potassium des cendres. L'utilisation d'engrais chimiques commence au XVII<sup>e</sup> siècle avec l'emploi du salpêtre (nitrate de potassium).

### II. 2 Les différents types d'engrais

On distingue les engrais minéraux, naturels ou de synthèse, et les engrais organiques (Deblay, 2006).

#### II. 2. 1 Les engrais minéraux

Ce sont des substances d'origine minérale, produites soit par l'industrie chimique, soit par l'exploitation de gisements naturels (phosphate, potasse).

On distingue les engrais simples (ne contenant qu'un seul élément nutritif) et les engrais composés (qui peuvent en contenir deux ou trois). Les engrais simples peuvent être azotés (N), phosphatés (P) ou potassiques (K). Les engrais binaires sont notés NP, PK ou NK, les ternaires NPK. Les engrais chimiques produits industriellement contiennent une quantité minimale garantie d'éléments nutritifs qui est indiquée sur l'emballage. Par exemple, la formule 15-15-15 indique les proportions d'azote (N), de phosphore (P sous forme de  $P_2O_5$ ) et de potassium (K sous forme de  $K_2O$ ) présentes dans l'engrais, soit 15 % de N, 15 % de  $P_2O_5$  et 15 % de  $K_2O$  (Fertial, 2004).

#### II. 2. 2 Les engrais organiques

Ils sont généralement d'origine animale ou végétale mais ils peuvent aussi être synthétisés.

- Les engrais d'origine animale sont des déchets industriels, comme les déchets d'abattoirs (sang desséché, corne torréfiée, déchets de poissons) et des boues

d'épuration des eaux. Ils sont intéressants par leur apport d'azote à décomposition relativement lente, et par leur action favorisant la multiplication rapide de la microflore du sol, mais n'enrichissent guère le sol en humus stable.

- Les engrais d'origine végétale peuvent être soit des déchets végétaux (résidus verts), compostés ou pas, soit des sous-produits de l'élevage, tels que par exemple les fumiers ( litière végétale et déjections - qui sont des végétaux plus ou moins digérés), lisier, fientes.

### II. 3 Les engrais complexes NPK

Un engrais complexe NPK est un mélange contenant du nitrate d'ammonium, des phosphates, des sels de potassium, des charges inertes (telle que la chaux), des matières enrobées et des éléments secondaires.

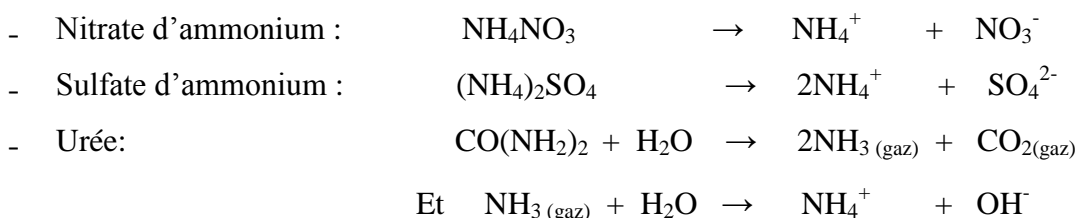
C'est un engrais soluble dans l'eau, mais sa solubilité varie selon sa composition. La plupart des formules sont hygroscopiques.

Quand un engrais NPK est apporté au sol, il subit des transformations chimiques et biologiques qui finissent par libérer dans la solution du sol (une certaine humidité du sol est nécessaire), selon sa composition, l'azote sous forme  $\text{NO}_3^-$  et/ou  $\text{NH}_4^+$ , le phosphore sous forme de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$  et le potassium sous forme de  $\text{K}^+$ . Ces éléments nutritifs peuvent soit être absorbés par les racines et les plantes, soit s'accumuler dans le sol, soit être perdus par différents processus.

### II. 4 Devenir des engrais dans le sol

Les engrais composés subissent dans le sol des réactions qui peuvent être déduites de leur composition (dissociation).

Les principaux engrais azotés subissent les réactions suivantes :



Le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium produisent du nitrate ou du sulfate et de l'ammonium. Les nitrates sont absorbés immédiatement par les plantes en cas de besoin, sinon ils peuvent être entraînés en profondeur par les pluies ou l'eau d'irrigation, puisque leur

charge électrique négative ne leur permet pas d'être retenus par les colloïdes du sol. Les nitrates du sol peuvent aussi être perdus sous forme de gaz d'oxydes d'azotes (NO, NO<sub>2</sub>,...) par dénitrification, en cas d'excès d'eau. Les ions ammonium peuvent être soit absorbés, mais à moindre degré que les nitrates, par les plantes, soit transformés en nitrates par la nitrification, soit fixés par les charges électriques négatives des colloïdes du sol. Sous certaines conditions, l'ammonium peut se transformer en ammoniac et se volatiliser (Moughli L.,2000).

Un épandage excessif d'engrais peut avoir un impact défavorable sur l'environnement, tel que l'eutrophisation des eaux de surface ou une contamination de la nappe phréatique. Pour limiter ce phénomène, il est recommandé d'appliquer l'engrais selon les règles de fertilisation raisonnée et de fractionner les apports en plusieurs fois selon le rythme des besoins de chaque culture.

# CHAPITRE III

## LES HERBICIDES



## LES HERBICIDES

### III. 1 Généralités

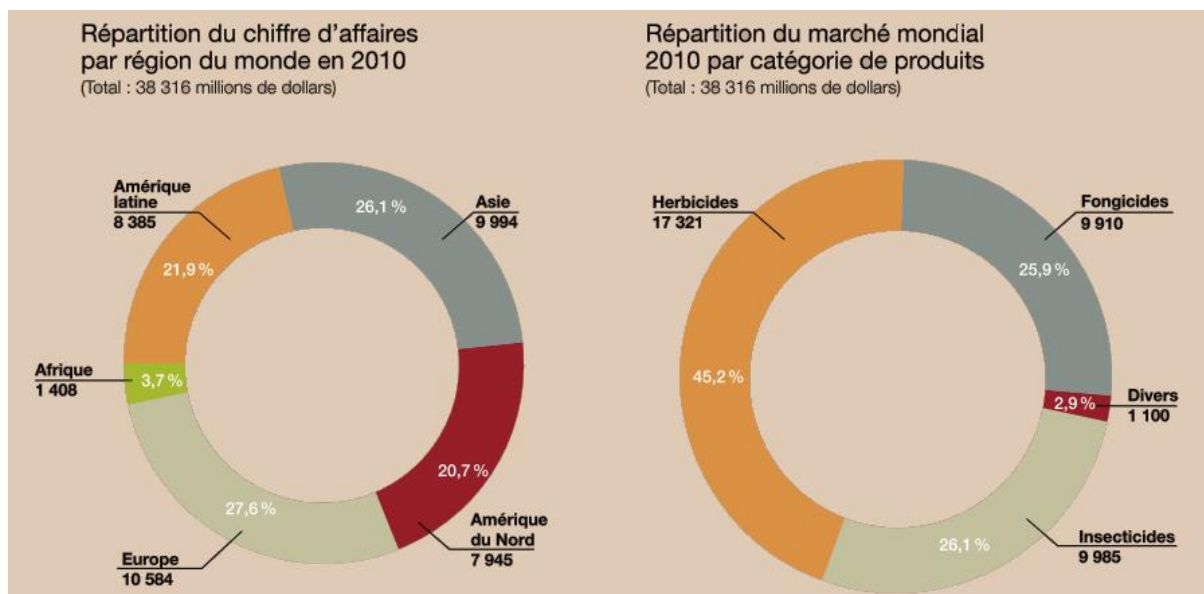
#### III. 1. 1 Introduction

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production agricole répondant ainsi à une demande de plus en plus forte. En plus de ces progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques plus spécifiques et plus performants afin de lutter contre l'invasion de mauvaises herbes. Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents herbicides afin d'éliminer entièrement ou partiellement les parasites végétaux. Cette intervention est devenue inévitable, car les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées en matière d'éléments nutritifs, d'eau et d'air.

Le désherbage chimique des cultures a longtemps été effectué avec divers produits comme les sulfates et l'acide sulfurique. Mais la découverte la plus importante est celle des auxines de synthèse par Zimmerman et Hitchcock (1942) qui sont à l'origine d'herbicides systémiques et sélectifs. Le plus connu est l'acide 2,4-dichlorophénoxy-acétique (2,4-D) (Gaillardon et al., 2001).

A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques ont été développées telles que les triazines (1955) et les chloroacétamides (1956). Dans les années 70-80, de nouvelles familles d'herbicides à faible dose d'application se sont développées, comme les sulfonylurées et les phosphonates (ayant des propriétés fongicides et herbicides).

Aujourd'hui, on compte plus de 30 000 types de mauvaises herbes dans le monde et plus de 200 groupes d'herbicides permettant de les contrôler. Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues comme le montre la [figure III. 1](#). On peut noter cependant que l'Afrique est relativement peu utilisatrice de pesticides.



**Figure III. 1:** Marché mondial 2010 des pesticides (a) par région du monde et (b) par catégorie de produits (en millions de dollars) (Mc Dougall, 2010)

### III. 1. 2 Définitions

Les herbicides sont appelés parfois dés herbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux indésirables. Ce sont des produits aux structures chimiques complexes. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive. Cependant, bien que chaque produit ait ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes. Ils peuvent être sélectifs ou non sélectifs. Ils agissent sur les mauvaises herbes soit par contact en détruisant les parties de la plante sur lesquelles ils sont déposés, soit par pénétration et diffusion lorsqu'ils sont absorbés par les feuilles ou les racines et ils exercent leurs effets toxiques sur l'ensemble du végétal.

### III. 1. 3 Composition et formulation

Un herbicide, et plus généralement un pesticide, possède un nom commercial qui varie selon le fabricant. Ce produit commercial, ou spécialité commerciale, se compose de deux types de constituants : les matières actives qui lui confèrent son activité herbicide et les adjuvants qui complètent la formulation. Ces derniers peuvent jouer un rôle de dilution des matières actives ou améliorer la qualité de la préparation : stabilité, présentation et facilité

d'emploi, comportement physique lors de la pulvérisation (mouillage, adhésion...), et activité biochimique (pouvoir surfactant et qualité phytoprotectrice) (Calvet et al., 2005).

### III. 2 Impact des herbicides sur l'environnement

Les apports des herbicides dans l'environnement sont, en dehors d'accidents ponctuels, de nature diffuse et chronique, issus pour l'essentiel des traitements agricoles. Plusieurs milliers de tonnes d'herbicides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes cibles, ou qu'ils ingèrent, est minime : les substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement (air, sol et eaux) (Desbordes, 2000 ; Erli et al., 2004).

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque produit contaminant. Or, de l'utilisation accumulée des herbicides résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles et de la vie biologique en milieu terrestre et aquatique.

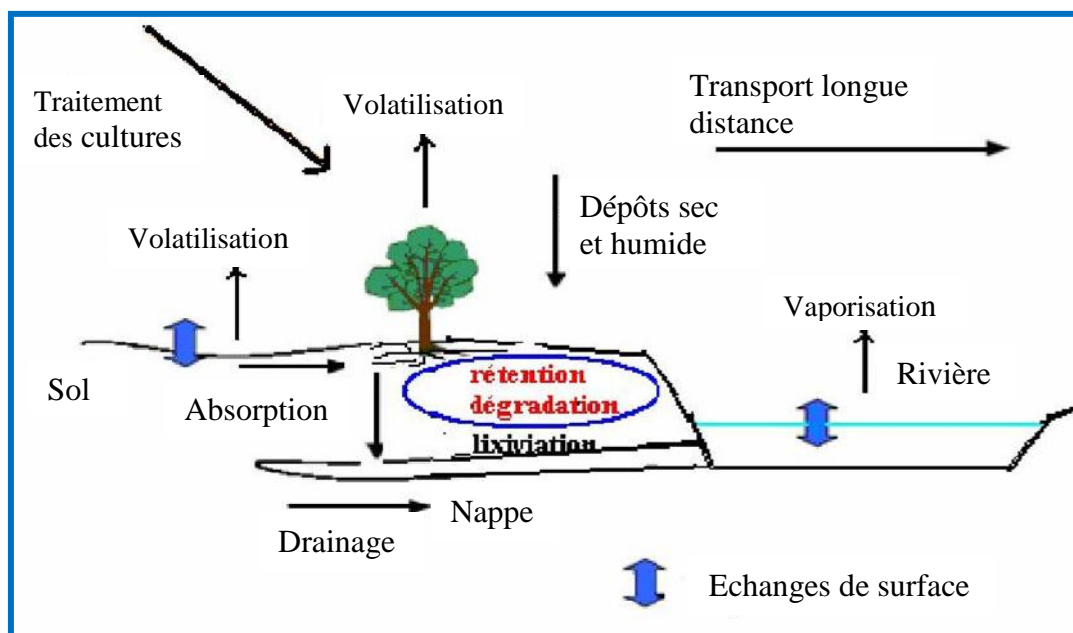
Les herbicides les plus critiques sont ceux de prélevée, c'est-à-dire ceux utilisés sur sol nu pour empêcher ou limiter l'apparition d'adventices avant la germination des semences. Ces produits sont utilisés seuls (période hivernale) ou en mélange (printemps) et sont donc particulièrement exposés à l'exportation de la parcelle nue vers le milieu naturel lors des pluies hivernales et surtout printanières, génératrices de crues. Cette catégorie de pesticides comprend donc des familles de molécules connues pour être des contaminants majeurs des eaux de surface dont les s-triazines, les urées substituées et les anilides.

Quant à la fraction d'herbicides qui traverse le sol par percolation (ou lessivage), elle touche bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Les vers de terre, agents actifs de la fertilité, sont particulièrement atteints (Kersanté, 2003).

### III. 3 Devenir des herbicides dans l'environnement

Appliquée au sol, une partie des herbicides est emportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol; l'autre partie est adsorbée par les constituants solides du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbiologique (Barriuso et al., 1992). La figure III. 2 illustre le parcours effectué par certains herbicides dans l'environnement.

Le transport et la dispersion des herbicides dans l'environnement sont fonction de leurs propriétés chimiques. La volatilité, la solubilité dans l'eau et la capacité à se fixer aux matières complexantes ou autres du sol (coefficient de partage carbone organique-eau  $K_{oc}$ ) déterminent le compartiment dans lequel le produit va se retrouver **préférentiellement** (Devez, 2004). Ils dépendent également des propriétés du sol, des paramètres et techniques d'application, des pratiques culturales ainsi que des conditions climatiques et hydrologiques.



**Figure III. 2 :** Devenir des herbicides dans l'environnement (Marlière, 2000)

### III. 3. 1 Transfert vers l'atmosphère

La volatilisation (dispersion de résidus dans l'atmosphère) est l'un des principaux processus par lequel les pesticides sont exportés en dehors de la zone cible après application. La volatilisation peut se produire au moment de l'application, depuis la surface du sol ou même depuis l'intérieur du sol (molécule très volatile).

Les facteurs importants contrôlant le taux de volatilisation sont :

- Les propriétés chimiques du pesticide (pression de vapeur saturante, coefficient d'Henry, coefficient de partition sol-eau et taux de dégradation dans le sol) et de sa formulation ;
- Les facteurs liés aux usages et pratiques phytosanitaires (modes d'épandages) ;
- L'environnement du sol (valeur et variation de l'humidité et du flux d'eau dans la couche contenant la molécule) ;

- Les facteurs climatologiques (température, précipitations, rayonnement solaire incident et vitesse du vent).

Durant l'application ou après le traitement et suivant les conditions météorologiques, de 25 % à 75 % des produits phytosanitaires n'atteignent pas la cible prévue et se retrouvent dans l'atmosphère, ce taux pouvant même atteindre 90 % (Taylor et Spencer, 1990 ; Leistra et al., 2008).

Une fois dans l'atmosphère, ces composés peuvent être dispersés par les courants d'air et redéposés sur l'eau et les surfaces terrestres, souvent à des distances considérables de leurs origines. Toutefois, le devenir de ces molécules reste sujet à caution.

La volatilisation lors du traitement à partir du sol, pollution autant que perte onéreuse pour l'agriculteur, s'est vue fortement diminuée par l'utilisation d'herbicides sous formulation solide et l'élaboration de machines d'épandages minimisant les pertes de matières actives. Pour les herbicides plus récents, seulement 15 % environ de l'application à la parcelle sont volatilisés (Gouy et al., 2001). Cette volatilisation est accrue par des conditions thermiques élevées et l'absence de précautions.

### III. 3. 2 Transfert vers les eaux souterraines

Le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines appelé lixiviation ou lessivage, ou percolation, concerne les molécules qui sont en solution dans la phase aqueuse du sol ou qui sont adsorbées sur les particules solides véhiculées par un flux d'eau vertical. Les quantités de pesticide transférées vers les eaux souterraines dépendent de divers facteurs relatifs aux propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires et des sols, ainsi que des pratiques culturales et des conditions climatiques (Beigel et Di Pietro, 1999).

Ces transferts de solutés varient non seulement en fonction des caractéristiques du produit phytosanitaire et des propriétés du sol mais aussi en fonction de la durée séparant le traitement et les premières pluies (Gish et al., 1994). Ils sont également liés au régime pluviométrique, à l'épaisseur de la zone non saturée du sol, aux interactions nappes-rivières et à la nature et à la vitesse des écoulements à travers le sol et le sous-sol.

#### III. 3. 2 .1 Propriétés des sols

De façon générale, plus un pesticide est adsorbé au niveau du sol, moins son transport est important. Ainsi, la MO est considérée comme l'un des facteurs-clefs influençant la

mobilité des pesticides. En effet, de nombreux travaux ont montré que la MO réduit et retarde la migration des pesticides vers les eaux souterraines (Weber et al., 2007 ; Ariaz-Estevez et al., 2008). Des études sur l'atrazine ont montré que les quantités lessivées sont plus importantes dans les sols pauvres en MO. Les auteurs ont attribué ces transferts à une plus grande conductivité hydraulique et une plus faible adsorption de l'atrazine au niveau de ces sols (Wietersen et al., 1993 ; Montoya et al., 2006).

La texture des sols est également l'un des facteurs dont dépend le transport des pesticides dans le sol. En effet, Mora et al. ont trouvé que le terbacil est très mobile dans les sols à texture sableuse et modérément mobile dans les sols argileux. La mobilité de cet herbicide évolue inversement par rapport aux teneurs en argile dans les sols.

Sakaliene et al. ont constaté, pour une large gamme d'herbicides et de sols, que le lessivage se produit plus rapidement dans les sols présentant une texture grossière (sableuse). Ces différences s'expliquent notamment par une taille des pores et une conductivité hydraulique plus importantes dans les sols sableux que dans les sols argileux.

Le transport des herbicides dépend aussi de la structure du sol, en particulier de la présence de chemins préférentiels. En effet, les canaux créés au cours de la croissance racinaire, les trous résultant de l'activité des vers de terre, ainsi que les fentes de retrait dans les sols argileux desséchés peuvent aboutir au développement de macropores dans les sols qui constituent des voies de circulation privilégiées pour l'eau et donc les pesticides. Ce phénomène représente un risque potentiel de contamination des nappes du fait que les produits phytosanitaires peuvent atteindre rapidement les eaux souterraines, limitant ainsi les processus de dégradation et/ou de rétention (Flury, 1996 ; Hesterberg, 1998 ; Pot et al., 2005).

### III. 3. 2. 2 Propriétés des pesticides

La plupart des approches d'estimation du risque de transfert des pesticides vers les eaux souterraines utilisent des paramètres qui caractérisent les propriétés physico-chimiques des molécules, leur adsorption et leur persistance dans le sol.

La rétention des pesticides par les sols est classiquement caractérisée à l'aide du coefficient  $K_d$  dit de partage ou de distribution du pesticide entre les phases liquide et solide. Ce coefficient est fréquemment normalisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol, pour donner ainsi le coefficient  $K_{oc}$ , traduisant le partage du pesticide entre la solution et le carbone organique du sol.

Les paramètres de demi-vie  $DT_{50}$  (temps nécessaire pour réduire de moitié une quantité initiale donnée de pesticide dans des conditions données) et  $K_{oc}$  sont souvent pris en compte pour estimer le risque de transfert des pesticides vers les eaux souterraines. Par exemple, l'indice de mobilité **GUS** (Groundwater Ubiquity Score) proposé par Gustafson se base sur ces deux paramètres pour classer les pesticides selon le risque de lixiviation qu'ils présentent :

$$\mathbf{GUS} = \mathbf{\log DT_{50} (4 - \log K_{oc})} \quad (\text{III. 1})$$

En fonction de la valeur obtenue, le pesticide présente un risque de contamination des nappes élevé ( $GUS > 2,8$ ) ou un risque de contamination faible ( $GUS < 1,8$ ).

Cependant, le transport dans l'eau de certaines substances est parfois observé plusieurs années après leur application, ce qui illustre le risque significatif de remobilisation de résidus fortement retenus sur la matrice du sol.

Les formulations commerciales cherchent à réduire le lessivage afin de permettre à la molécule de se maintenir le plus longtemps possible dans l'horizon superficiel du sol pour prolonger sa durée d'action. Il resterait environ 90 à 95% de la dose dans les 30 premiers centimètres du sol (Barruïso et al., 1996). Dans ces conditions, le lessivage est donc réduit.

### III. 3. 3 Transfert vers les eaux de surface

La possibilité de transfert d'un pesticide du sol vers les eaux de surface dépend essentiellement de sa disponibilité dans le sol au cours du temps. Elle est conditionnée en grande partie par les phénomènes de rétention et de transformation chimique et biologique (Barruïso et al, 1996) et par la dynamique de l'eau en surface, c'est-à-dire l'intensité et la durée de la pluie.

Le transfert vers les eaux de surface se fait essentiellement par ruissellement. Celui-ci survient lorsque l'intensité des pluies dépasse la capacité d'infiltration du sol. Les molécules peuvent alors être exportées dissoutes ou adsorbées sur des sols érodés.

Les pertes de la plupart des herbicides lors des phénomènes de ruissellement et d'érosion se font en solution, le transport particulaire n'étant important que pour les pesticides les plus retenus (hydrophobes ou peu solubles dans l'eau) (Aubertot et al., 2005).

Plusieurs paramètres déterminent le ruissellement : la nature du sol, la sorption de chaque matière active et la durée séparant le traitement et les premières pluies. Le risque maximal de contamination des eaux de surface correspond aux fortes averses qui se

produisent peu de temps après l'application ou l'arrivée du produit au sol, c'est-à-dire quand la disponibilité de la substance est maximale dans le sol et que les états de surface du sol sont potentiellement dégradés. Les pertes durant ces quelques événements peuvent constituer la majorité de la contamination annuelle. Elles sont comprises entre 0,4 et 30% suivant le sol et la molécule (Gouy, 1993), mais peuvent atteindre 90% suite à des pluies violentes sur des parcelles juste traitées (Louchart et al., 2000).

### III. 3. 4 Dégradation des herbicides

La rétention et la dégradation des pesticides dans les sols sont les deux phénomènes fondamentaux conditionnant leur caractère polluant (Barriuso et al., 2005). La part du pesticide la plus mobile est celle localisée dans les phases liquide et air et elle constitue la part directement disponible pour la dégradation par les micro-organismes du sol. L'augmentation de la rétention des herbicides diminue les risques de transfert, mais peut rendre difficile leur biodégradation.

La dégradation est la résultante d'un ensemble de processus de dissipation, physico-chimiques et biologiques, qui font diminuer la concentration du pesticide en fonction de cinétiques caractéristiques du pesticide et du milieu. Elle est due à de nombreuses transformations chimiques qui modifient la composition et la structure des molécules. Ces modifications peuvent se limiter à l'élimination d'un groupe fonctionnel, conduire à divers produits de transformation ou aboutir à une minéralisation totale. Les transformations sont de natures abiotiques et biotiques et ont lieu simultanément dans l'environnement.

#### III. 3. 4. 1 Réactions abiotiques

Elles sont dues à des réactions chimiques qui ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques. Elles comprennent les réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse (acide, alcaline ou neutre), de conjugaison et de photodégradation ou photolyse. Les conditions environnementales majeures qui affectent ces transformations sont le pH, la température, le taux de particules organiques dissoutes et en suspension, la présence d'ions métalliques et l'état redox. Les oxydations abiotiques ont généralement lieu dans les eaux de surface et les réductions dans les eaux anaérobiques et au fond des sédiments.



### III. 3. 4. 2 Transformations biotiques

La dégradation biotique est due à l'action de divers organismes vivants et elle résulte de transformations chimiques dues à des systèmes enzymatiques. Elle a lieu en général dans les milieux naturels comme les sols, les sédiments et les eaux.

Il est souvent supposé que les transformations biotiques contrôlent la dégradation des herbicides, car la grande diversité métabolique des microorganismes du sol, leur capacité d'adaptation et de mutation leur permettent de se développer dans des conditions très variées et de dégrader pratiquement toutes les molécules (Calvet et Charnay, 2002). Toutefois, ces transformations n'aboutissent pas à des molécules inorganiques et peuvent se terminer par la formation d'un métabolite qui n'est pas dégradé (Calvet et al., 2005).

Le métabolisme microbien est, dans beaucoup de cas, le mécanisme clef dans la transformation ou la dégradation des herbicides (Barriuso et al., 1996 ; Calvet et Charnay, 2002). Plusieurs processus sont impliqués dans la transformation microbienne des herbicides telles que la biodégradation, le co-métabolisme, la conjugaison et l'accumulation.

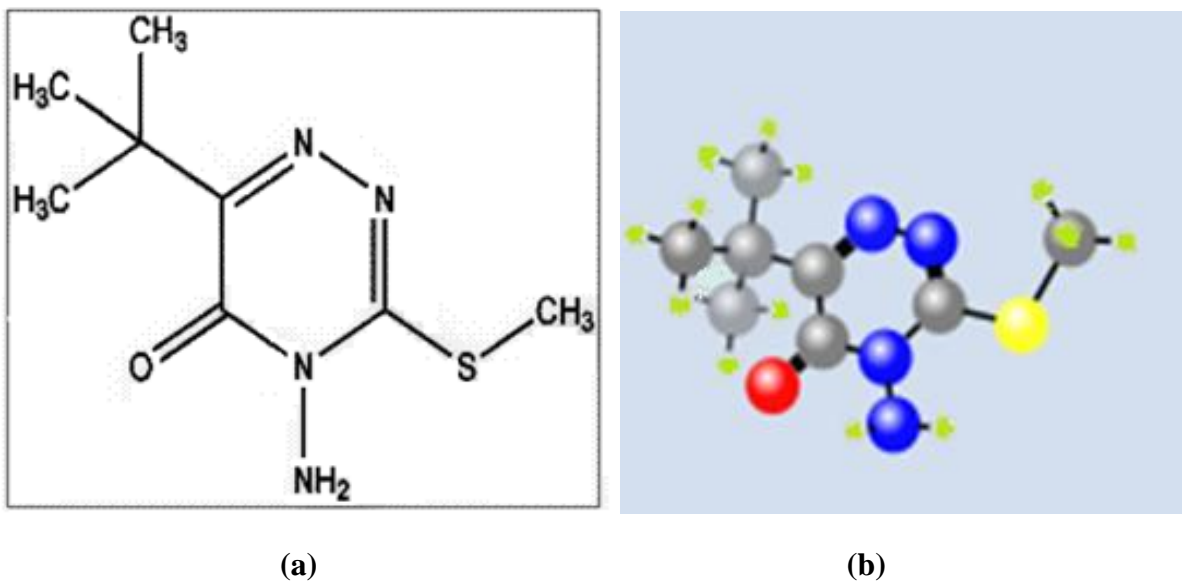
# CHAPITRE IV

## LA METRIBUZINE

## LA METRIBUZINE

### IV. 1 Caractéristiques de la métribuzine

La métribuzine est un herbicide de synthèse qui appartient à la famille des triazines et qui se présente sous forme d'un solide cristallin blanc ayant une légère odeur de soufre. Cet herbicide est employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles, notamment la pomme de terre, la tomate et le blé. Il est absorbé essentiellement par les racines et circule à travers la plante dans le courant de la sève. Son action consiste essentiellement à inhiber la photosynthèse. Le logarithme de son coefficient de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) est de 1,70 (Geyer, 1984), valeur indiquant que cette substance produit une faible bioaccumulation. La formule semi-développée de la métribuzine est représentée sur la figure IV. 1 et ses propriétés physicochimiques sont données dans le tableau IV. 1.



**Figure IV. 1 :** Structure chimique de la métribuzine : (a) représentation plane (fichiers Extoxnet, 1996), (b) modèle décalé (US-EPA, 2013)

### IV. 2 Devenir de la métribuzine dans l'environnement

L'importance agronomique de la métribuzine et sa toxicité relativement faible (classe III OMS, the Pesticide Manual, 1998), font qu'elle est largement utilisée à travers le monde, mais ses impacts sur différents compartiments de l'environnement (contamination des eaux

souterraines et de surface) ont été mis en évidence dans plusieurs études (Shipitalo, 1997 ; Cerejeira, 2003 ; Selim, 2003).

**Tableau IV. 1 :** Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine (fichiers Exttoxnet, 1996 ; the Pesticide Manual, 1998)

<b>Fonction</b>	Herbicide
<b>Catégorie chimique</b>	Triazine
<b>Matière active</b>	Métribuzine
<b>Apparence</b>	Blanche, solide cristallin
<b>Odeur</b>	Sulfureuse
<b>Formule brute</b>	$C_8H_{14}N_4OS$
<b>Nomenclature IUPAC</b>	4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5(4H)-one
<b>Noms commerciaux</b>	Bay 94337, Bay DIC 1468, Lexone, Sencor, Sencoral, Metriphar et Sencorex
<b>Masse molaire</b>	214,3 g mol <sup>-1</sup>
<b>Densité:</b>	1,28
<b>Pression de vapeur</b>	1,3 10 <sup>-3</sup> Pa à 20 °C
<b>Coefficient de partage Octanal-eau (log Kow)</b>	1,7
<b>Point de fusion</b>	125 °C
<b>pKa</b>	1 (base faible)
<b>Solubilité</b>	Eau 1,05 g L <sup>-1</sup> à 20 °C Méthanol 450 g L <sup>-1</sup> à 20 °C
<b>Stabilité</b>	Relativement stable à l'irradiation par UV à 20 °C, stable aux acides dilués et aux alcalins
<b>Compatibilité</b>	Compatible avec la plupart des autres herbicides.
<b>Entreposage</b>	Conserver à l'écart de toute source de chaleur et à l'abri des matières oxydantes et des acides

Les risques de contamination des nappes phréatiques par la métribuzine sont liés à sa forte mobilité dans les sols, en relation avec sa solubilité élevée dans l'eau (1,05 g L<sup>-1</sup> à 20 °C) (the Pesticide Manual, 1998). Des travaux ont été réalisés sur différents sols dans le but de prévoir son mouvement vers les eaux souterraines à travers la zone non saturée du sol. Des valeurs du coefficient d'adsorption  $K_{oc}$  comprises entre 9 et 120 sont rapportées dans la littérature (Burgard et al., 1994 ; Bakhsh et al., 2004 ; Kah et al., 2007 ; Singh, 2009), ce qui

caractérise une grande mobilité dans le sol comme le montrent les travaux de Cerejeira et al., 2003 ; Selim, 2003 ; Bowman, 1991 ; Sharratt et al., 2005).

A cause de son grand potentiel de lessivage, la métribuzine ne devrait donc pas être appliquée lorsque la nappe phréatique est proche de la surface ou lorsque les sols sont très perméables (US-EPA, 2003).

#### IV. 2. 1 Rétention de la métribuzine

La rétention englobe les processus d'adsorption sur le sol lui-même, sur les micro-organismes du sol ainsi que sur les plantes. La rétention contrôle et est contrôlée par des procédés de transformation chimique ou biologique ; elle influence les transports du pesticides vers l'atmosphère, les eaux de surfaces ou les eaux souterraines.

Dans la base de données PPDB (Footprint, 2001), la valeur de la constante de Freundlich ( $K_F$ ) proposée pour la métribuzine est de 0,959, faisant aussi référence à la gamme de valeurs de  $K_F$  renseignés dans les dossiers d'homologation UE allant de 0,018 à 1,9.

La majorité des études ont été réalisées sur des sols à tendance sableuse et les  $K_F$  rapportés par Khoury et al. et Singh sont faibles (entre 0,2 et 0,43). Mais très peu de travaux sont rapportés concernant l'adsorption de la métribuzine sur des sols argileux. Khoury et al., rapportent que l'adsorption de la métribuzine est faible aussi bien sur un sol sablonneux (la constante de Freundlich pour l'adsorption  $K_{Fa}$  est de 0,20), que sur un sol argileux, avec cependant un  $K_{Fa}$  légèrement supérieur dans ce cas ( $K_{Fa} = 1,02$ ). Pour Henriksen et al.,  $K_F = 3,33 \pm 2,46$  et l'exposant de l'équation de Freundlich  $1/n_a = 0,73 \pm 0,17$  avec un sol sablo-limoneux.

Le contenu en Carbone Organique (CO) et en argile du sol sont les facteurs pédologiques qui semblent influencer le plus l'adsorption de la métribuzine (Singh, 2006 ; Harper et al., 1988; Delle Site, 2001), celle-ci augmentant dans le même sens que ces paramètres. Le pH et le taux d'humidité du sol influent également sur l'adsorption, mais son amplitude varie en sens inverse de ces facteurs (Ladlie et al., 1976 ; Weber et al., 2004). Pour certains auteurs, la teneur en argile du sol et son pH ont plus d'influence que sa teneur en matière organique (MO) (Bowman, 1991; Harper, 1988), alors que pour d'autres, le taux de CO, surtout s'il est supérieur à 3% (US-EPA, 2003), est le seul facteur important responsable de la sorption (Khoury et al., 2003).

Le phénomène d'hystérésis de la métribuzine a également été mis en évidence très tôt dans la littérature et est plus ou moins important selon la nature du sol, comme le montrent

Henriksen et al. De plus, Sharom et al. ont montré que sur des sols très riches en MO, la désorption n'était pas totale même après 10 étapes de désorption successives.

Les informations détaillées sur les mécanismes d'adsorption de la métribuzine sur les particules de sol sont limitées. Cette adsorption est due à des groupements méthylthio et au groupe amine aux positions C<sub>3</sub> et N<sub>4</sub> de la molécule (figure IV. 1). Ces groupements influent sur la densité d'électrons de la molécule et la formation des liaisons entre l'herbicide et les particules de sol. La protonation de la base faible de la métribuzine est possible à des valeurs faibles du pH du sol (Calvet et al., 2005).

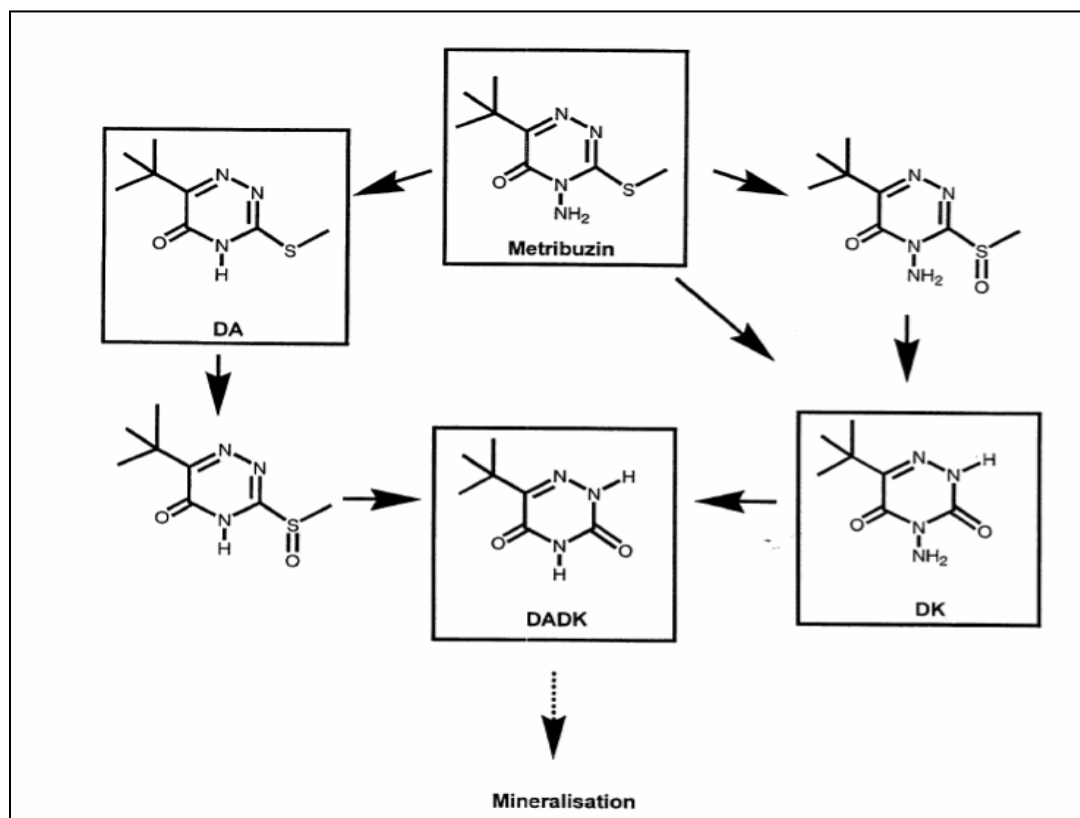
#### IV. 2. 2 Dégradation de la métribuzine

La dégradation biologique (ou biodégradation) est la conséquence de la présence de certains microorganismes dans le sol. Elle est considérée comme la voie principale de dissipation des pesticides dans le sol et est favorisée par des températures élevées et des conditions aérobies. La densité de la population des microorganismes diminue avec la profondeur ; on observe donc, une diminution de la biodégradation dans les couches profondes.

La dégradation de la métribuzine suit une cinétique de premier ordre ; son temps de demi-vie ( $T_{1/2}$  ou  $DT_{50}$ ) est variable selon la nature du sol, l'humidité (précipitation, irrigation) et la température. Il varie de quelques jours à quelques mois.  $T_{1/2}$  de la métribuzine dans l'eau du bassin est d'environ sept jours. Sa demi-vie d'hydrolyse est de 9 à 28 semaines (the Pesticide Manual, 1998 ; Site Health Canada, 1986).

Dans le sol, le temps de demi-vie de la métribuzine est généralement compris entre 14 et 60 jours (Selim, 2003; Curran, 1998). La concentration maximale de la métribuzine dans l'eau potable est fixée à 0,08 mg L<sup>-1</sup> (Site Health Canada, 1986). Sa décomposition est due en grande partie aux processus microbiologiques et chimiques et la dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la métribuzine du sol. Elle serait rapidement détoxiquée par désamination par le champignon du sol (Site Health Canada, 1986, Henriksen et al., 2002). La dégradation de la métribuzine augmente avec l'augmentation du pH (Calvet et al., 2005).

Les métabolites de la métribuzine sont la déaminométribuzine (DA), la dikétométribuzine (DK) et la déaminodikétométribuzine (DADK), présentés sur la figure IV. 2 et sont plus difficilement dégradables que la molécule mère (Henriksen et al., 2004).



**Figure IV. 2 :** Produits de dégradation de la métribuzine dans les sols (Henriksen et al., 2004)

# CHAPITRE V

## SORPTION DES PESTICIDES PAR LES SOLS



## SORPTION DES PESTICIDES PAR LES SOLS

### V. 1 Introduction

Dès son application, puis pendant son mouvement à travers la zone non saturée du sol, le pesticide se retrouve en contact avec la phase solide du milieu poreux avec laquelle il interagit. La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide et à limiter son déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. La rétention peut être également définie comme le passage des molécules vers la phase solide du sol à partir, soit de la phase gazeuse, soit de la phase liquide (Calvet et Charnay, 2002). Ce terme englobe donc les processus d'adsorption, mais aussi l'absorption dans la matrice et les organismes du sol, les plantes ou les microorganismes.

L'adsorption des pesticides par le sol est le processus au cours duquel des molécules d'adsorbant (le pesticide) viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant (le sol). Par la surface du solide, on désigne les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

La rétention des produits phytosanitaires dans les sols est un processus important car il régule la persistance des pesticides, leur biodisponibilité et leur transfert vers les eaux de surface et souterraines. D'une manière générale, leur rétention limite leur dégradation et réduit leur transfert vers les nappes (Gajbhiye et Gupta, 2001 ; Koskinen et al., 2002 ; Cooke et al., 2004 ; Ariaz-Estevéz et al., 2008).

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées) car l'énergie de liaison est faible (2 à 6 kcal mol<sup>-1</sup>). Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules de l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique (20 à 50 kcal mol<sup>-1</sup>) et le processus est souvent irréversible (Sun et al., 2003).

## V. 2 Principaux mécanismes de l'adsorption des pesticides sur le sol

### V. 2. 1 Interactions entre les adsorbants et les molécules de pesticides

La composition et la structure des molécules de pesticides, d'une part, et les caractéristiques des surfaces des constituants des sols, d'autres part, font que plusieurs interactions peuvent s'établir et être à l'origine d'une adsorption.

Une variété de mécanismes ou forces peut lier les composés organiques à la surface du sol. Ils peuvent ainsi être retenus par des liaisons physico-chimiques tel que des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogènes, des interactions dipôle-dipôle, des échanges d'ions, des liens covalents, des protonations, des échanges de ligands, des ponts cationiques et d'eau avec des degrés variables de forces d'interactions. Pour un composé donné, une augmentation de la polarité, du nombre de groupes fonctionnels et de la nature ionique du composé renforcera le nombre de mécanismes d'adsorption potentielle pour le composé.

A une température donnée, l'adsorption est déterminée par :

- Les propriétés moléculaires de la substance active, telles que son caractère ionisable (acide ou base) et son affinité pour l'eau (caractère hydrophobe/hydrophile);
- Les propriétés adsorbantes du sol : teneur, nature et propriétés des constituants minéraux et organiques ;
- Les propriétés de la phase liquide du sol : composition ionique (pH en particulier), quantité et répartition de la solution dans l'espace poral du sol (Calvet et Charnay, 2002).

En fonction des caractéristiques physico-chimiques du pesticide et de celles du sol, la rétention (adsorption) du pesticide sur les particules de sol (argile, matière organique) peut être plus ou moins importante. A long terme, les quantités adsorbées peuvent être stabilisées provisoirement sous forme de résidus liés qui sont non-extractibles (Beckert et al., 2011).

### V. 2. 2 Rôle de l'eau

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans les mécanismes de l'adsorption en participant à plusieurs interactions avec les surfaces adsorbantes et les molécules de pesticides à l'état dissous et adsorbé. Pour s'approcher des surfaces adsorbantes, les molécules

organiques doivent diffuser dans un film d'eau plus ou moins épais. Deux possibilités peuvent être envisagées à proximité des surfaces :

- Les molécules organiques s'adsorbent sur les mêmes sites que ceux qui retiennent les molécules d'eau. Dans ce cas, elles doivent s'échanger avec des molécules d'eau si leur affinité pour les sites est plus grande ;
- Les molécules organiques diffusent jusqu'à des parties hydrophobes des surfaces où les molécules d'eau ne sont pas ou peu retenues.

### V. 2. 3 Correspondance entre les interactions et les mécanismes moléculaires

L'ensemble des considérations précédentes conduit à établir des correspondances entre la nature des interactions entre les molécules et les surfaces, d'une part, et les mécanismes moléculaires de l'adsorption, d'autre part (tableau V. 1). Pour les pesticides ionisables, la nature du mécanisme d'adsorption dépend du pH. Plusieurs mécanismes peuvent coexister dans des conditions données et leurs importances relatives varient en fonction du pH (Calvet et al., 2005).

La rétention des pesticides dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée et des différents constituants du sol. D'une façon générale, les composés anioniques et les bases faibles seront peu fixés. Les composés cationiques seront, par contre, beaucoup plus retenus. Les études sur la rétention des pesticides ont montré qu'elle est affectée par les propriétés physico-chimiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange de cations, la surface spécifique, le taux d'humidité et les taux d'argiles, d'oxydes et de matière organique. Les différents constituants minéraux ou organiques des sols sont capables de former des liaisons avec les produits phytosanitaires.

Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des pesticides et des constituants du sol, les liaisons sol/pesticides peuvent être de différentes natures (Calvet et al., 2005) :

- Liaisons ioniques et/ou sorption par échange d'ions : ces liaisons s'établissent entre des cations (ou anions) organiques et des charges négatives (ou positives) situées à la surface de l'adsorbant. Elles se forment donc lorsque les pesticides existent sous forme d'ions ou lorsque la forme ionique ou neutre des molécules dépend de l'acidité du milieu ;
- Liaisons de coordination entre des atomes donneurs des pesticides (azote ou oxygène) et les atomes accepteurs (métaux de transition ou cations échangeables) ;

**Tableau V. 1 :** Correspondance entre le type d'interaction adsorbat-surface adsorbante et le mécanisme d'adsorption (Calvet et al., 2005)

Interaction molécule/surface	Mécanisme de l'adsorption	Représentation schématique du mécanisme	Exemple de pesticide
Liaison ionique	Echange d'ions		Ions pyridinium, bases faibles ionisées
Liaison de complexation	Echange de ligands		Acides faibles ionisés, urées substituées, carbamates
Liaison hydrogène	Echange de molécules		Acides faibles non ionisés, triazines, urées substituées, carbamates
Interactions polaires	Echange de molécules		Acides faibles non ionisés, triazines, urées substituées, carbamates
Forces de dispersion	Adsorption avec ou sans échange de molécules		Molécules peu polaires et apolaires

: Molécule de pesticide  
**a** : L'atome d'hydrogène d'un groupe OH de la surface est partagé avec un atome de la molécule organique.  
**b** : L'atome d'hydrogène appartenant à la molécule organique est partagé avec un atome d'oxygène de la surface.

- Liaisons de Van der Waals : ces liaisons résultent de l'attraction existant entre les dipôles constitués par la molécule de pesticide et l'adsorbant. Ce type de liaison ou d'attraction traduit une sorption non spécifique. Dans le cas de pesticides non polaires, les molécules tendent à former des liaisons de type hydrophobe qui sont également des liaisons de Van der Waals.

Ces différents mécanismes peuvent intervenir simultanément mais avec des importances relatives différentes selon l'état d'ionisation des molécules, leur polarité et la nature des surfaces adsorbantes (Calvet et al., 2005 ; Koskinen et Harper, 1990 ; Shirzadi et al., 2008).

### **V. 3 Méthodes d'étude de l'adsorption**

#### **V. 3. 1 Méthode en batch (en discontinu)**

C'est une méthode d'adsorption statique (en réacteur fermé) qui consiste à agiter une quantité précise de sol dans un volume d'une solution contenant une quantité déterminée de pesticide durant un temps donné afin qu'un équilibre s'établisse entre les deux phases. Ce temps nécessaire est déduit de l'étude de la cinétique d'adsorption. A l'issue de cette agitation, les deux phases sont séparées (centrifugation puis filtration) et la phase liquide est analysée. La quantité de pesticide adsorbée est déduite par différence entre la quantité initialement introduite et la quantité présente dans la solution à l'équilibre.

La précision des résultats sera fonction de la séparation des phases liquide et solide et également de la méthode de dosage du produit restant en solution.

#### **V. 3. 2 Méthode sur colonne de sol (en continu)**

Cette méthode dynamique consiste en la percolation d'une solution contenant du pesticide au travers d'une colonne remplie de sol en imposant un régime hydrique constant. La mesure de la concentration en soluté en fonction du temps à la sortie de la colonne permet d'établir une courbe d'éluion (ou courbe de percée) du soluté et de déterminer son temps de séjour dans la colonne. Cette courbe permet également d'émettre des hypothèses sur les phénomènes impliqués dans le transport et la rétention du soluté au cours de son transfert dans la colonne.

La rétention du produit dans le sol peut être déduite par le calcul d'un facteur de retard.

Ce dernier est obtenu par comparaison des temps de sortie du pesticide et d'un traceur de l'écoulement utilisé au préalable.

Les traceurs sont des molécules inertes, non réactives et conservatives ayant un comportement identique à celui des molécules d'eau et qui sont identifiables à l'aide d'une propriété physique caractéristique (fluorescence, charge électrique, radioactivité).

Théoriquement, les seuls véritables traceurs de la molécule d'eau sont les isotopes de l'eau : eau deutériée ( $^2\text{H}^1\text{HO}$ ), eau marquée à l'oxygène 18 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), eau tritiée ( $^3\text{H}^1\text{HO}$ ). Mais leur mise en œuvre est délicate et coûteuse. Aussi, dans la pratique, de nombreux auteurs s'orientent vers d'autres types de traceurs et utilisent notamment des traceurs anioniques. Les plus couramment utilisés au laboratoire sont les ions  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

Cette technique d'adsorption sur colonne de sol reproduit mieux les conditions de terrain en ce qui concerne la façon de mettre en contact les deux phases, le rapport sol-solution, l'immobilité de la phase solide et le temps de contact entre le sol et la solution.

## V. 4 Isothermes d'adsorption

Un processus de sorption est décrit classiquement au laboratoire à l'aide d'une isotherme d'adsorption puis de désorption. Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques, à une température donnée, des quantités de pesticide adsorbées ( $Q_{\text{ads}}$ ) sur le solide en fonction de la concentration ( $C_e$ ) restant en solution à l'équilibre.

Dans la pratique, l'expérience consiste à déterminer ces deux variables pour des concentrations initiales  $C_0$  différentes. Les quantités adsorbées sur le sol sont le plus souvent obtenues de manière indirecte, par différence entre les quantités initiales et finales de pesticide en solution. Il est en effet difficile de déterminer avec précision les quantités adsorbées, par analyse directe du solide adsorbant.

L'allure des isothermes dépend de facteurs tels que l'affinité relative du soluté et du solvant pour la surface solide, le nombre de sites disponibles pour l'adsorption, ou l'interaction entre les molécules adsorbées.

### V. 4. 1 Modélisation de l'adsorption

Deux modèles sont classiquement utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption des produits phytosanitaires sur les sols ou des constituants du sol. Il s'agit des modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces deux formulations permettent de déterminer des constantes qui caractérisent la rétention des pesticides.

#### V. 4. 1. 1 Modèle de Langmuir

Le formalisme de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses. Il suppose que la surface de l'adsorbant est homogène, ce qui sous-entend que tous les sites présentent la même énergie d'adsorption (Huang et al., 2003 ; Limousin et al., 2007). Par ailleurs, il fait l'hypothèse que la quantité adsorbée est limitée à une seule couche de molécules sur la surface (monocouche). Enfin, d'après cette formulation, il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbat.

L'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_{\text{ads}} = (q_{\text{max}} K_L C_e / (1 + K_L C_e)) \quad (\text{V. 1})$$

où :

$q_{\text{ads}}$  est la quantité adsorbée rapportée à l'unité de masse de solide adsorbant ( $\text{mol g}^{-1}$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  est la concentration à l'équilibre ( $\text{mmol L}^{-1}$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_L$  est la constante ou le coefficient de Langmuir. Il reflète l'affinité du pesticide pour l'adsorbant. Sa valeur est d'autant plus grande que l'énergie d'adsorption est forte en valeur absolue.

$q_{\text{max}}$  correspond à la capacité de monocouche. Elle représente donc la quantité maximale de pesticide nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

#### V. 4. 1. 2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est très souvent appliqué à l'adsorption de pesticides sur des sols naturels qui sont intrinsèquement hétérogènes de par la variété des fractions minérales et organiques qui les constituent et la diversité des groupements chimiques pouvant être impliqués dans la rétention. L'adsorption se fait donc sur des surfaces comportant différents types de sites d'adsorption (Huang et al., 2003 ; Limousin et al., 2007) et n'est pas limitée à une couche monomoléculaire comme dans le cas du modèle de Langmuir. Par conséquent, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de palier de saturation.

La formule de Freundlich est donnée par l'expression suivante :

$$q_{\text{ads}} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{V. 2})$$

où :

$K_F$  est la constante ou le coefficient de Freundlich qui reflète l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ;

$1/n$  est une constante qui représente le degré de non-linéarité.

L'expression linéarisée de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\log q_{\text{ads}} = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{V. 3})$$

La validation de ce modèle avec les points expérimentaux permet de déterminer les paramètres de Freundlich: la détermination de la pente de la droite obtenue permet de calculer les valeurs de  $1/n$  et celle de l'ordonnée à l'origine permet de déduire les valeurs de  $K_F$ .

Bien que ces paramètres soient empiriques,  $K_F$  est généralement associé à la capacité d'adsorption, tandis que  $1/n$  est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption.

Dans un milieu aussi hétérogène que le sol, l'approche de Langmuir stipulant une adsorption uniforme paraît moins réaliste. Néanmoins, dans certains cas, le modèle de Langmuir peut convenir à la description des isothermes d'adsorption, notamment dans le cas où de très faibles concentrations de pesticide sont introduites (Kumar et Philip, 2006).

#### V. 4. 2 Coefficient de distribution

La rétention du pesticide par le sol (isotherme directe) est souvent assimilée à une droite et le coefficient de distribution ( $K_d$ ) entre l'adsorbant (sol) et la phase liquide (pesticide) est donné par l'équation :

$$K_d = q_{\text{ads}}/C_e \quad (\text{V. 4})$$

Dans le cas où l'isotherme n'est pas linéaire,  $K_d$  est calculé pour la partie linéaire de l'isotherme pour laquelle  $n = 1$ . Ce coefficient permet d'obtenir les valeurs de la constante normalisée  $K_{oc}$  (coefficient de distribution carbone organique/eau, en  $\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$ ) à l'aide de la relation suivante :

$$K_{oc} = K_d \times 100 / \% \text{ CO} \quad (\text{V. 5})$$

où :

$\% \text{ CO}$  est le pourcentage de carbone organique du sol considéré ;

$K_{oc}$  rend compte de la mobilité du pesticide.



### V. 4. 3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption proprement dite des pesticides par des sols n'est pas encore décrite de façon satisfaisante. Les études de cinétique d'adsorption représentent le suivi de la quantité de pesticide adsorbée en fonction du temps afin d'établir le temps d'équilibre (Barriuso et al., 1996). Cependant, ces cinétiques font apparaître très souvent une phase d'adsorption rapide de quelques heures, suivie d'une phase lente. Ce phénomène correspond probablement à un processus de diffusion du polluant dans la micro-porosité des structures colloïdales et/ou des agrégats des sols (Barriuso et al., 1996 ; Louchart, 1999).

### V. 5 Désorption

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il décrit la libération dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) du sol, de molécules préalablement adsorbées. L'étude de la désorption des pesticides est très importante car elle permet de caractériser la réversibilité des phénomènes de rétention dans les sols. Elle est donc indispensable pour pouvoir prédire la mobilité des molécules et leur relargage vers les eaux de surface et les nappes phréatiques.

La relation qui relie les quantités adsorbées aux concentrations dans la phase liquide est identique, que l'on procède par adsorption ou par désorption. Les isothermes de désorption peuvent donc être décrites à l'aide du modèle de Freundlich, après modification pour tenir compte des quantités de pesticide préalablement adsorbées (Barriuso et al., 1992).

Les quantités retenues par le sol sont calculées à l'aide de l'équation :

$$q_{ads} = q_{adso} - (V \cdot C_e) / m_s \quad (V. 6)$$

où :

$q_{adso}$  est la quantité initialement adsorbée

$V$  est le volume de la solution

$m_s$  est la masse de l'adsorbant.

Le modèle de Freundlich modifié appliqué à la désorption s'écrit (Schiavon et al., 1990):

$$q_{ads} = q_{adso} - K_{Fd} (C_{e_0} - C_e)^{1/n_d} \quad (V. 7)$$

avec

$C_{e_0}$  la concentration en équilibre avec  $q_{adso}$ ,

$K_{Fd}$  et  $1/n_d$  les constantes de Freundlich pour la désorption.

Différents cas peuvent être observés. La désorption peut être parfaitement réversible et identique à l'adsorption. Il n'y a donc pas de différence observée entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Cependant, on observe fréquemment une incomplète réversibilité de l'adsorption, mise en évidence par un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption. On attribue cet écart au phénomène d'hystérésis (Koskinen et al., 1979).

Certains auteurs ont établi un coefficient d'hystérésis H, calculé à partir des paramètres  $1/n$  obtenus pour l'adsorption ( $1/n_a$ ) et la désorption ( $1/n_d$ ), qui qualifie la réversibilité de la rétention (Calvet, 1989 ; Barriuso et al., 1994).

$$H = (1/n_d) / (1/n_a) \quad (V. 8)$$

La caractérisation du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus des liaisons adsorbat-adsorbant.

L'hystérésis peut avoir plusieurs explications dont la diffusion lente des molécules hors de la microporosité, la rétention irréversible des pesticides due à des interactions spécifiques avec les surfaces adsorbantes du sol, le piégeage physique des molécules dans les agrégats du sol ou dans la matière organique, les pertes de pesticide par dégradation et/ou volatilisation (Calvet et al., 2005 ; Pignatello et Huang, 1991; Barriuso et al., 2000 ; Beulke et al., 2004). Le phénomène d'hystérésis peut aboutir également à la formation de résidus non extractibles (Khan, 1982).

## V. 6 Facteurs expérimentaux influençant l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption sont nombreux et peuvent être répartis essentiellement entre les propriétés de l'adsorbat et celles de l'adsorbant.

### V. 6. 1 Facteurs liés aux pesticides

D'après Bailey et White, les propriétés qui déterminent majoritairement le rôle de l'adsorbat dans les processus d'adsorption et de désorption des molécules organiques par les colloïdes du sol sont :

- La structure moléculaire du pesticide. Elle est déterminée par la nature des groupements fonctionnels et des groupes de substitution de la molécule, leurs positions respectives

les uns par rapport aux autres dans la molécule, ainsi que la présence de double-liaisons. La structure du pesticide détermine indirectement son potentiel d'ionisation.

- Le pKa de la molécule. Il exprime le caractère acide ou basique du pesticide c'est-à-dire qu'il détermine son état d'ionisation à un pH donné. Le pKa donne également une indication de l'importance de l'adsorption de la molécule ainsi que sa facilité à être désorbée à partir des systèmes colloïdaux.

Calvet et al. complètent cette liste et résumant les principales propriétés moléculaires du pesticide comme suit :

- L'ionisation qui détermine la charge électrique portée par les molécules. En effet, les anions et les molécules non ionisées se comportent différemment; les cations sont toujours plus fortement adsorbés ;
- La distribution des charges électriques (interactions polaires, liaisons de complexation, liaisons hydrogène...);
- La structure moléculaire (volume molaire, degré de ramification, nature des groupements) ;
- Les caractéristiques de partition (solubilité, bioconcentration, coefficient de partage octanol/eau  $K_{ow}$  des molécules).

## V. 6. 2 Facteurs liés aux propriétés du sol

Les propriétés des matériaux adsorbants sont complémentaires des propriétés moléculaires et contribuent en partie à déterminer la nature des liaisons entre les molécules de pesticides et la surface de l'adsorbant.

L'adsorption va dépendre de la composition du sol et de sa teneur en minéraux (argile, oxydes et hydroxydes) et de sa composition en constituants organiques. Elle dépendra également des paramètres physicochimiques du sol en question.

### V. 6. 2. 1 La matière organique (MO et CO)

Plusieurs études signalent que la MO joue un rôle important dans l'adsorption des pesticides sur les sols. Parmi les travaux s'y rapportant, on peut citer l'exemple de l'isoproturon pour lequel les auteurs ont montré que sa rétention est une fonction croissante de la teneur en MO des sols (Cooke et al., 2004 ; Boivin et al., 2005).

De plus, certaines pratiques culturales visant à enrichir les sols cultivés en CO (amendements) ont pour conséquence l'accroissement de leurs capacités de rétention vis-à-vis des produits phytosanitaires. Majumdar et Singh ont constaté, pour un sol ayant reçu des doses croissantes de fumier, que les quantités adsorbées de métribuzine augmentent avec la dose de fumier apportée. Ce résultat est confirmé par l'observation de Kumar et Singh concernant l'accroissement de la capacité de rétention de l'azoxystrobine suite à l'apport de compost au niveau du sol.

Les données d'adsorption compilées par Coquet pour trois herbicides (l'isoproturon, le métamitron et l'atrazine) et 14 sols montrent une grande variabilité de la rétention expliquée à plus de 97 % par les variations de la teneur en CO des sols.

On attribue la réactivité de la fraction organique du sol essentiellement aux substances humiques, les groupements fonctionnels impliqués étant généralement des groupements carboxyliques, aminés et hydroxylés.

#### **V. 6. 2. 2 Les minéraux**

S'il est souvent admis que la rétention des polluants organiques non ionisés est fortement corrélée à la MO du sol, dans le cas des pesticides polaires et ionisés et dans les sols à faible teneur en MO, le rôle des argiles peut devenir important, voire dominer le processus d'adsorption (Laird et al., 1994 ; Sheng et al., 2001). En revanche, pour les pesticides non polaires, la contribution des argiles est moins importante ; ceci est dû à la présence de molécules d'eau beaucoup plus polaires, qui ont donc une grande affinité pour les sites d'adsorption des surfaces argileuses.

Les surfaces des minéraux doivent leurs propriétés adsorbantes à la présence de (Calvet et al. 2005) :

- Charges électriques, le plus souvent négatives, rarement positives ;
- Cations métalliques, soit en tant que cations compensateurs des charges électriques négatives (principalement  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), soit comme éléments constitutifs des surfaces cristallines (principalement  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- Groupes hydroxyles OH.

Les interactions entre les matières humiques et l'argile conduisent à la formation de complexes argilo-humiques qui adsorbent mieux les polluants organiques.

### V. 6. 2. 3 Le pH

Le pH de la solution du sol peut influencer directement ou indirectement les mécanismes de sorption. Un changement de pH peut ainsi altérer la charge nette des pesticides ionisables et/ou des composants du sol, modifiant directement les interactions de sorption (Calvet et al., 2005 ; Weber et al., 2004 ; Kah et Brown, 2007; Chaplain et al., 2011).

D'une manière générale, une diminution des quantités retenues de pesticides ionisables est observée quand le pH augmente (Kah et Brown, 2007; Chaplain et al., 2011). Ainsi, pour les pesticides à caractère acide, leur dissociation en anions avec l'augmentation du pH se traduit par une réduction de leur rétention par les sols. En effet, les espèces anioniques sont faiblement adsorbées en raison de la répulsion électrostatique avec les surfaces adsorbantes du sol qui portent souvent des charges négatives.

Par ailleurs, en conditions acides, certains pesticides (des acides faibles) existent majoritairement sous leur forme neutre, moins soluble que la forme anionique, et sont donc plus retenus (Thorstensen et al., 2001).

D'autres études ont montré que le pH peut influencer la rétention des pesticides autrement que par des effets de charges. Ainsi, un pH élevé associé à la présence de cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et une conductivité ionique faible entraînent une dispersion des argiles et des substances humiques (augmentation de MO dissoute), aboutissant à la réduction des quantités adsorbées (De Jonge et De Jonge, 1999).

### V. 6. 2. 4 La température

Les quantités adsorbées dépendent diversement de la température selon le type d'interactions mise en jeu. Le plus souvent, elles diminuent avec une augmentation de température, en particulier pour les molécules non ionisées qui sont retenues par adsorption physique.

En général, lorsque la température augmente, le pesticide devient plus soluble et il est, par conséquent, moins retenu par le sol (Bailey et White, 1964). Un abaissement de la température par contre, peut provoquer une précipitation des pesticides très peu solubles qui peut alors être confondue avec l'adsorption (Calvet et al., 2005).

### V. 6. 2. 5 La teneur en eau (ou taux d'humidité)

L'humidité du sol est un autre facteur que la littérature signale comme influençant l'adsorption des pesticides. En effet, la teneur en eau du sol affecte le processus en modifiant l'accessibilité des sites d'adsorption et les propriétés de surface de l'adsorbant (Bailey et White, 1964 ; Gaillardon et Dur, 1995 ; Guimont, 2005).

Cependant, la plupart des études sont faites en colonne ou en champs (Gaillardon et al., 1995 ; Flury et al. 1995).

D'après Calvet et al., il n'existe pas de relation quantitative entre la teneur en eau et les quantités de pesticides adsorbées. Mais, l'eau contenue dans un milieu adsorbant influence l'adsorption par son rôle dans les mécanismes de l'adsorption et par son effet sur l'accessibilité des sites d'adsorption.

Tous ces facteurs physiques, pédologiques et climatiques viennent donc s'ajouter aux processus de rétention et de dégradation et doivent être considérés tous ensemble afin de prédire le plus justement possible le devenir des pesticides dans les différents compartiments de l'environnement et d'élaborer des systèmes prédictifs du risque de contamination.

# CHAPITRE VI

## APPROCHE THEORIQUE DE L'ECOULEMENT ET DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX

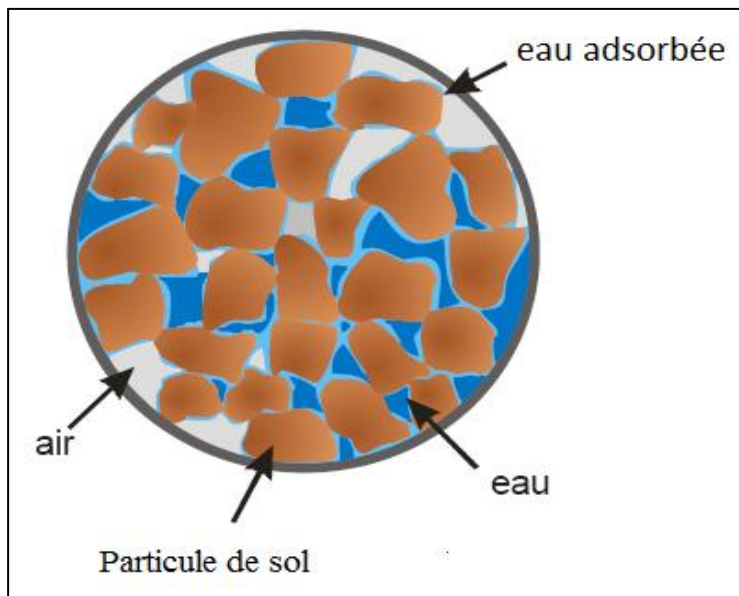
## APPROCHE THEORIQUE DE L'ÉCOULEMENT ET DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX

La description du transport de solutés implique la caractérisation hydrodynamique du sol car l'eau est le vecteur principal des solutés. Aussi, dans ce chapitre, on s'intéressera à l'écoulement de l'eau en milieu poreux en présentant ses aspects théoriques et au transport réactif dans le sol avec sa modélisation.

### VI. 1 Le sol, un milieu poreux

Comme cela a été vu précédemment, le sol est un milieu poreux hétérogène dont la nature physique est régie par l'association de trois phases (figure VI. 1) :

- La phase solide, constituée d'un ensemble de particules dont l'agencement crée un espace poral qui est occupé par les fluides liquides ou gazeux;
- La phase liquide, constituée de la solution du sol incluant de nombreuses substances dissoutes;
- La phase gazeuse (absente en milieu saturé), constituée d'un mélange de divers gaz en proportions variables ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ).



**Figure VI. 1 :** Représentation schématique d'un milieu poreux (Al Bitar, 2007)



### VI. 1. 1 Le régime hydrique du sol

L'eau du sol comporte deux aspects (Crosnier, 1999 ; De Marsily, 2004):

- ✓ Un aspect statique qui rend compte des différents états de l'eau du sol:
  - L'eau libre qui se déplace par gravité et qui circule dans les pores grossiers et moyens du sol (supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ );
  - L'eau liée ou capillaire, retenue dans les interstices entre les grains par les forces de capillarité et qui occupe les pores fins et très fins (inférieurs à 10  $\mu\text{m}$  environ).
- ✓ L'eau liée adsorbée qui entoure les grains (sous la forme d'une couche de molécules).
- ✓ Un aspect dynamique qui concerne la circulation de l'eau dans le sol, c'est-à-dire les transferts verticaux (percolation, lixiviation) ou latéraux de la phase liquide du sol.

### VI. 1. 2 Hypothèses

Pour l'étude de l'écoulement en milieu poreux, on pose les hypothèses suivantes :

- L'eau est incompressible ( $\rho_e$  constante) ;
- La vitesse d'écoulement est petite ;
- L'écoulement est laminaire ;
- Les effets de la température sur les caractéristiques hydrodynamiques du sol sont négligeables ;
- Afin de pouvoir considérer le milieu poreux comme un continuum, on utilise l'approche du Volume Élémentaire Représentatif (**VER**), qui consiste à affecter à un point mathématique de l'espace la valeur moyenne des propriétés d'un volume de sol (De Marsily, 2004 ; Al Bitar, 2007).

### VI. 1. 3 La masse volumique apparente ( $\rho_d$ )

La masse volumique apparente du milieu poreux  $\rho_d$ , est égale au rapport de la masse de solide  $M_s$  contenue dans le VER par le volume  $V_t$  du VER.

$$\rho_d = M_s / V_t \quad [\text{ML}^{-3}] \quad (\text{VI. 1})$$

#### VI. 1. 4 La porosité ( $\varepsilon$ )

La porosité,  $\varepsilon$ , constitue un indice du volume relatif des vides dans le sol et est définie comme le rapport du volume des vides au volume total de sol :

$$\varepsilon = 1 - (\rho_d / \rho_s) \quad (\text{VI. 2})$$

où  $\rho_s$  représente la masse volumique du solide (ou masse volumique réelle).

#### VI. 1. 5 La teneur en eau volumique ( $\theta$ ) et potentiel de pression ( $h$ )

On considère le sol comme un milieu poreux homogène, incompressible et isotrope. À tout instant, son état hydrique peut être défini par ses variables d'états: la teneur en eau  $\theta$  [ $L^3 L^{-3}$ ] et le potentiel de pression  $h$  [L].

##### VI. 1. 5. 1 La teneur en eau ( $\theta$ )

La teneur en eau volumique est le volume d'eau contenu dans un volume unitaire de sol. Dans la zone saturée, la teneur en eau reflète la porosité du sol alors que dans la zone non saturée, les pores ne sont que partiellement remplis d'eau et la teneur en eau est donc variable. Elle est définie par :

$$\theta = \frac{\text{Volume de l'eau contenue dans un VER}}{\text{Volume total du VER}} \quad (\text{VI. 3})$$

Cette teneur varie entre deux valeurs extrêmes :

- ✓  $\theta_r$  : Teneur en eau résiduelle qui représente la quantité d'eau qui reste liée aux grains à des valeurs de potentiel matriciel qui tendent vers  $-\infty$  (sol sec).
- ✓  $\theta_s$  : Teneur en eau à saturation qui est sensiblement égale à la porosité, car, en cas de saturation, le volume de l'eau est égal au volume des vides (Paris Anguela, 2004). Toutefois, en conditions naturelles, un sol ne parvient jamais à saturation car il y a toujours des bulles d'air piégées dans le milieu.

On distingue également la teneur en eau massique ( $W$ ), définie comme le rapport entre la masse d'eau et la masse de solide contenues dans le VER. Elle est reliée à la teneur en eau volumique par la relation :

$$\theta = \frac{\rho_d}{\rho_e} W \quad (\text{VI. 4})$$

### VI. 1. 5. 2 Le potentiel de pression ( $h$ ) et la charge hydraulique ( $H$ )

Le potentiel de pression représente la charge hydraulique relative de l'eau du sol. Il exprime l'effet des phénomènes capillaires aux interfaces eau-air et des forces de liaison entre l'eau et le milieu, et il est défini comme étant la différence entre la pression de l'eau du sol et la pression atmosphérique.

$$h = \frac{P_{\text{eau}} - P_{\text{atm}}}{\rho_e g} \quad (\text{VI. 5})$$

avec :

$P_{\text{eau}}$  est la pression de l'eau dans le sol [ $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ ],

$P_{\text{atm}}$  est la pression atmosphérique [ $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ ],

$g$  est l'accélération due à la pesanteur [ $\text{LT}^{-2}$ ],

$\rho_e$  est la masse volumique de l'eau [ $\text{ML}^{-3}$ ].

Dans le milieu poreux, à chaque teneur en eau, correspond une répartition des phases air et eau à l'intérieur du VER. La phase eau étant continue, les pressions s'y égalisent à une cote donnée et il en résulte un potentiel de pression unique :

$$h = P_{\text{eau}} / \rho_e g \quad (\text{VI. 6})$$

- En zone saturée, "  $h$  " représente la pression hydrostatique exercée en un point du sol par la colonne d'eau qui le surmonte. Comme le système est envahi d'eau, la pression de l'eau est plus forte que la pression de l'air ( $h > 0$ ) ;
- En zone non saturée, "  $h$  " représente l'intensité des forces de capillarité et d'adsorption qui attirent et lient la phase liquide à la phase solide ( $h < 0$ ). On parle alors de succion qui est une grandeur positive ( $-h$ ).

Le potentiel total est décrit par la notion de charge hydraulique, ( $H$ ), et ses composantes sont le potentiel de pression ( $h$ ) et la charge de gravité ( $z$ ) tel que :

$$H = h + z. \quad (\text{VI. 7})$$

### VI. 1. 6 Perméabilité ( $k$ ) et conductivité hydraulique ( $K$ )

La perméabilité  $k$  d'un matériau est une grandeur intrinsèque à ce dernier. Elle mesure sa capacité à laisser passer un fluide et elle est indépendante des propriétés de celui-ci. Plus un milieu est perméable, plus vite s'écoulera le fluide. La perméabilité  $k$  s'exprime généralement en Darcy, ce qui correspond à la dimension d'une surface [ $L^2$ ] (1Darcy =  $0,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ).

La conductivité hydraulique  $K$  [ $LT^{-1}$ ] (ou coefficient de perméabilité) est le rapport entre la perméabilité et la viscosité cinématique du fluide  $\nu$  (généralement l'eau).

$$K = k g / \nu \quad (\text{VI. 8})$$

La conductivité hydraulique est l'aptitude d'un milieu poreux ayant une teneur en eau donnée à transmettre l'eau qu'il contient. La diminution de la teneur en eau entraîne une diminution rapide de la conductivité hydraulique. Elle est spécifique au fluide qui s'écoule dans les pores. Contrairement à la perméabilité, la conductivité hydraulique dépend non seulement des propriétés du milieu poreux, mais aussi des propriétés du fluide.

En milieu saturé, la conductivité hydraulique est uniforme (dans le cas d'un sol donné et pour une direction d'écoulement donnée) et égale à sa valeur maximale : la conductivité hydraulique à saturation ( $K_s$ ).

### VI. 1. 7 Relations entre $\theta(h)$ et $K(h)$

Le fonctionnement hydrodynamique d'un sol est contrôlé par deux caractéristiques macroscopiques dépendant à la fois de sa texture et de sa structure :

- La courbe de rétention hydrique, qui relie la teneur en eau volumique ( $\theta$ ) au potentiel de pression ( $h$ ), et qui exprime la capacité du sol à retenir l'eau à un état énergétique donné (Calvet, tome 2, 2003).
- La courbe de conductivité hydraulique, qui exprime la capacité du sol à transmettre l'eau en fonction de son état de saturation mesuré par  $h$  ou  $\theta$ .

On peut définir deux types de modèles permettant de paramétrer  $\theta(h)$  et  $K(h)$  : ceux à fondement physique et ceux à fondement mathématique.

- Les modèles physiques (Arya et Paris, 1981 ; Assouline et al., 1998) utilisent directement certaines caractéristiques physiques du sol telles que la granulométrie et la densité pour estimer les propriétés hydrodynamiques.
- Les modèles mathématiques

Plusieurs auteurs (Brooks et Corey, 1964 ; Campbell, 1974 ; van Genuchten, 1980) ont proposé des expressions mathématiques de la courbe de rétention en eau,  $\theta(h)$ . Les modèles mathématiques doivent être suffisamment souples pour s'adapter à la texture et à la structure des différentes sortes de sols.

Différentes représentations ont été utilisées pour relier le potentiel de pression à la teneur en eau du sol. Parmi les plus fréquemment utilisées, on peut citer celles de Brooks et Corey (Brooks and Corey, 1964) et celles de van Genuchten (van Genuchten, 1980).

### VI. 1. 7. 1 Modèle de Brooks et Corey

L'équation de la courbe de rétention de ce modèle est :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_s + (\theta_s - \theta_r) \left| \frac{h}{h_a} \right| & \text{si } h \leq 0 \\ \theta_s & \text{si } h > 0 \end{cases} \quad (\text{VI. 9})$$

La conductivité hydraulique associée ( $K_r$ ) est donnée par :

$$K_r(Se) = Se^{\left(2,5 + \frac{2}{\lambda}\right)} \quad (\text{VI. 10})$$

où :

$h_a$  : Pression d'entrée d'air.

$Se$  : Saturation effective donnée par  $Se = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$

$\lambda$  : Paramètre empirique.

### VI. 1. 7. 2 Modèle de Mualem-van Genuchten

L'équation de la courbe de rétention du modèle est :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left( 1 + \left| \frac{h}{h_a} \right|^n \right)^{-m} & \text{si } h \leq 0 \\ \theta_s & \text{si } h > 0 \end{cases} \quad (\text{VI. 11})$$

La conductivité hydraulique selon ce modèle est donnée par :

$$K(Se) = \begin{cases} K_s \cdot Se^{0.5} \left( 1 - \left( 1 - Se^{\frac{1}{m}} \right)^m \right)^2 & \text{si } h \leq 0 \\ K_s & \text{si } h > 0 \end{cases} \quad (\text{VI. 12})$$

avec :

**m** et **n** : Paramètres empiriques caractérisant le sol ;  $n = \frac{1}{1-m}$  et  $0 < m < 1$

### VI. 1. 8 Equation générale des écoulements

La description mathématique du transport de l'eau fut, à l'origine, énoncée par Darcy (1856) pour les sols saturés en eau, avant d'être étendue aux situations de sols non saturés par Buckingham (1907) et Richards (1931).

A l'échelle macroscopique, l'écoulement peut être décrit par deux équations :

- L'équation de continuité qui traduit la conservation de la masse et prend en compte la variation de la teneur en eau pour un écoulement unidirectionnel :

$$\frac{\partial q}{\partial z} = - \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{VI. 13})$$

où :

**q** est le flux d'eau moyen ou vitesse de Darcy,

**t** est le temps

- La loi de Darcy qui peut être généralisée aux milieux non saturés pour un écoulement unidirectionnel selon la verticale (équation de Darcy-Buckingham) :

$$q = K(\theta) \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \quad (\text{VI. 14})$$

La combinaison des équations (VI. 13) et (VI. 14) donne **l'équation de Richards** qui constitue l'équation générale des écoulements en milieu non saturé.

Pour un écoulement monodimensionnel, ce qui est le cas des colonnes de laboratoire, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left( K(\theta) \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \right) \quad (\text{VI. 15})$$

avec  $H(\theta) = h(\theta) + z$ , où  $z$  correspond à la charge de gravité [L].

L'équation de Richards est fortement non linéaire du fait de la dépendance à la fois de la conductivité hydraulique et du potentiel de pression vis-à-vis de  $\theta$ . Elle se résout numériquement, pour des conditions initiales et aux limites données.

Cette équation suppose que dans un milieu poreux, où l'écoulement par les macropores est négligeable, la loi de Darcy est considérée valide. L'équation de Richards pour le transfert de l'eau et l'équation de convection-dispersion pour le transport de solutés sont généralement acceptées comme des modèles mathématiques appropriés (Porro et al. 1993; Vauclin 1994; Zurmühl and Durner 1996).

## VI. 2 Transport de solutés

L'eau du sol est le vecteur principal du transport de solutés. Quand une solution se déplace dans un milieu poreux, plusieurs mécanismes se produisent simultanément (convection, dispersion) et sont influencés par différents paramètres tels que la porosité du sol, le régime hydrique, la teneur en eau du sol et les propriétés d'adsorption-désorption qui limitent le déplacement des molécules de solutés.

### VI. 2. 1 Définitions des variables fondamentales

On se place à l'échelle du VER pour définir les concentrations de solutés dans le milieu poreux.

$C_t$  désigne la concentration résidente totale de soluté dans le VER définie comme la quantité de soluté (en masse,  $M$ , ou en nombre de moles,  $N$ ), par unité de volume total ( $V_t$ ) du milieu.

$$C_t = M / V_t \text{ en kg m}^{-3} \text{ ou : } C_t = N / V_t \text{ en mol m}^{-3}$$

$C_e$  désigne la concentration de soluté en phase aqueuse à l'équilibre, définie comme la quantité de soluté (en masse,  $M_e$ , ou en nombre de moles,  $N_e$ ), par unité de volume d'eau  $V$ .

$$C_e = \frac{M_e}{V} = \frac{M_e}{\theta V_t} \text{ en kg m}^{-3} \text{ de solvant, ou : } C_e = \frac{N_e}{V} = \frac{N_e}{\theta V_t} \text{ en mol m}^{-3} \text{ de solvant}$$

Dans le cas d'un traceur de l'écoulement, la quantité totale de soluté se trouve en phase aqueuse, donc  $M = M_e$  (ou  $N = N_e$ ), et on obtient la relation suivante :

$$C_t = \theta C_e \quad (\text{VI. 16})$$

Dans le cas d'une espèce fixée à la surface des grains solides (adsorption), on définit  $C_s$  comme la quantité de soluté fixé par unité de masse de solide  $m_s$  :

$$C_s = \frac{M_{\text{fixé}}}{m_s} = \frac{M_{\text{fixé}}}{\rho_d V t} \text{ en kg kg}^{-1}, \text{ ou : } C_s = \frac{N_{\text{fixé}}}{m_s} = \frac{N_{\text{fixé}}}{\rho_d V t} \text{ en mol. kg}^{-1}$$

Le soluté étudié se répartit entre des espèces fixées et des espèces en solution :

$$M = M_e + M_{\text{fixé}} \text{ (ou } N = N_e + N_{\text{fixé}}).$$

On obtient la relation suivante :

$$C_t = \theta C_e + \rho_d C_s \quad (\text{VI. 17})$$

## VI. 2 Mécanismes de transport

Dans un milieu poreux homogène, les flux de matière dans la phase liquide sont essentiellement attribués à deux phénomènes (figure VI. 2) :

- la convection,
- la dispersion hydrodynamique

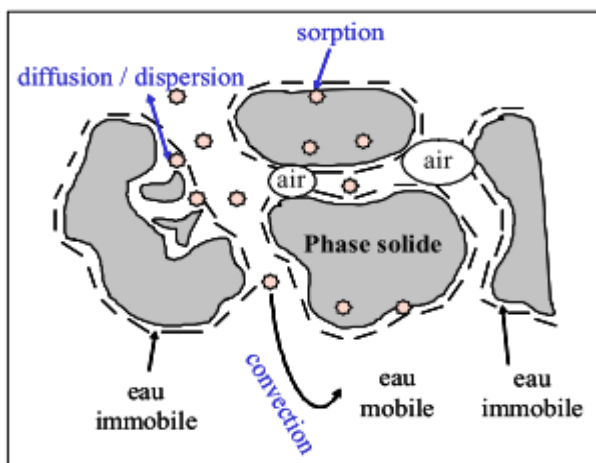


Figure VI. 2 : Processus contribuant au transport de solutés dans le sol (Gujisaite, 2008)



### VI. 2. 2. 1 Flux par convection

Le transport par convection correspond à l'entraînement du soluté par l'eau en mouvement. Il se caractérise par la vitesse convective  $\mathbf{v}$  des molécules ou **vitesse de pore** dans la phase liquide du milieu poreux. Cette vitesse  $v$  est reliée au flux d'eau moyen  $\mathbf{q}$  ou vitesse de Darcy, par la teneur en eau volumique  $\theta$  suivant la relation :

$$v = q / \theta \quad (\text{VI. 18})$$

Le flux de soluté  $\mathbf{J}_C$  transporté au sein de la phase liquide du milieu poreux uniquement par convection est donné par la formule :

$$\mathbf{J}_C = q C_e \quad (\text{VI. 19})$$

avec  $\mathbf{J}_C$  : flux (massique ou molaire) convectif [ $M L^{-2} T^{-1}$ ].

### VI. 2. 2. 2 Flux par dispersion hydrodynamique

Le flux par dispersion hydrodynamique résulte lui-même de deux phénomènes : la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire :

- La dispersion mécanique provient de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement dans le milieu poreux. Elle se caractérise par un coefficient de dispersion mécanique  $\mathbf{D}_m$  englobant les effets de dispersion cinématique et de dispersion dynamique ayant tendance à étaler le soluté autour du front convectif pur.
- La diffusion moléculaire provient de l'agitation des molécules qui tend à homogénéiser la concentration de soluté dans le milieu (migration des molécules des zones à fortes concentrations vers celles à faibles concentrations). Le flux  $\mathbf{J}_{\text{dif}}$  massique ou molaire, de soluté transporté uniquement par diffusion moléculaire, suit généralement la première **loi de Fick** et peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$\mathbf{J}_{\text{dif}} = - D_{\text{dif}} \frac{\partial C_e}{\partial z} \quad (\text{VI. 20})$$

où  $D_{\text{dif}}$  est le coefficient de diffusion moléculaire effective [ $L^2 T^{-1}$ ].

La dispersion hydrodynamique est donc représentée globalement par un coefficient de dispersion  $\mathbf{D}$  [ $L^2.T^{-1}$ ] défini par la somme des coefficients de diffusion de pore et de dispersion mécanique.

Le flux de soluté  $\mathbf{J}_D$  (en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  ou  $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) transporté au sein de la phase liquide par dispersion hydrodynamique est donné par la formule :

$$J_D = - D \theta \frac{\partial C_e}{\partial z} \quad (\text{VI. 21})$$

### VI. 2. 2. 3 Flux total de solutés

En faisant l'hypothèse d'un écoulement de l'eau totalement homogène au sein du milieu poreux, le flux total de soluté  $J$  transporté au sein de la phase liquide se calcule alors en additionnant les flux transportés respectivement par convection,  $J_C$ , et par dispersion hydrodynamique,  $J_D$ . La formule permettant de calculer le flux total de soluté est donc :

$$J = J_C + J_D = q C_e - D \theta \frac{\partial C_e}{\partial z} \quad (\text{VI. 22})$$

## VI. 3 Modélisation du transport de solutés

Les processus de transport de solutés dans les sols ont lieu principalement dans la phase liquide et ce, par des mécanismes de transport qui sont la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique.

### VI. 3. 1 Cas d'un soluté non réactif (traceur)

La phase liquide du milieu poreux est considérée comme un ensemble homogène participant à l'écoulement de l'eau au sein du réseau poral. Le flux de matière n'est alors soumis qu'aux phénomènes convectifs et dispersifs.

La relation basée sur le principe de conservation de masse de soluté est alors:

$$\frac{\partial C_t}{\partial z} = - \frac{\partial J}{\partial z} \quad (\text{VI. 23})$$

avec  $J$  : flux total de soluté correspondant à la somme des flux convectif et dispersif.

La substitution de J et Ct dans la formule de conservation de masse permet alors d'obtenir l'équation générale du modèle de convection/dispersion, dont l'expression monodimensionnelle suivant l'axe z est :

$$\frac{\partial(\theta C_e)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (q C_e - D \theta \frac{\partial C_e}{\partial z}) \quad (\text{VI. 24})$$

### VI. 3. 2 Cas d'un soluté réactif

Dans le cas où le soluté est retenu par le sol (adsorption), le modèle le plus simple et le plus utilisé est sans doute l'isotherme d'adsorption linéaire instantanée et réversible qui s'écrit:

$$C_s = K_d C_e \quad (\text{VI. 25})$$

$K_d$  est le coefficient de partage ou de distribution [ $L^3 M^{-1}$ ].

En tenant compte du coefficient d'adsorption, on obtient alors:

$$\frac{\partial(\theta C_e)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_d K_d C_e)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (q C_e - D \theta \frac{\partial C_e}{\partial z}) \quad (\text{VI. 26})$$

La résolution analytique de cette équation est impossible et nécessite de connaître la vitesse de Darcy et la teneur en eau en tout point et à tout instant par la résolution préalable de l'équation de Richards. Aussi, l'utilisation des méthodes numériques est nécessaire pour la résolution de ces équations.

## VI. 4 Modélisation numérique du transport de solutés en milieu poreux

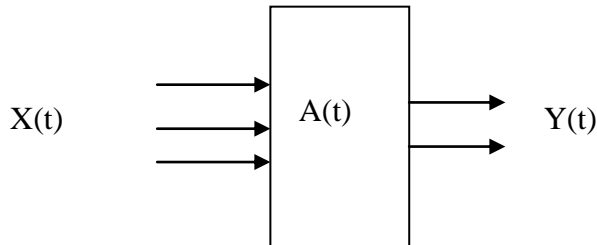
### VI. 4. 1 Introduction

On peut définir un modèle comme une représentation simplifiée de systèmes ou de phénomènes complexes pour mesurer, comprendre et prédire leur fonctionnement. A partir de variables d'entrée, connues ou mesurées, le modèle fournit des variables de sorties, grâce à un traitement mathématique, graphique ou informatique.

Les modèles de simulation cherchent à reproduire des phénomènes ou à prévoir le comportement d'un système soumis à des sollicitations données. Le modèle doit répondre à des **objectifs particuliers**, par une **manière de concevoir** le système avec des **outils**

**mathématiques** adaptés au système et aux objectifs, avec un **niveau de complexité** optimal (Crest, 2007).

Tout système peut être représenté schématiquement par la figure suivante :



avec

X : variables d'entrée du système

Y : variables de sortie du système

A : ensemble des paramètres du système

t : temps

Lorsque le modèle met en jeu les mécanismes internes du système, connus à priori, on dit qu'il est **mécaniste**. Ce type de modèle est construit à partir d'un discours sur la réalité. Les relations F entre X(t), Y(t) et A(t) sont alors décrites par des équations mathématiques décrivant les lois physiques, chimiques, biologiques et mécaniques.

A l'opposé, les modèles dits « **boîtes noires** » ne font pas appel à un discours sur le réel. Ils se basent sur l'ensemble des données disponibles X et Y pour identifier des relations F, sans se soucier des mécanismes dépendants des paramètres du système A.

#### VI. 4. 2 Essai de classification des modèles

Il existe dans la littérature un grand nombre de classifications différentes des modèles. Dans le cas du transport d'une espèce chimique dans un milieu poreux, on peut les classer en trois grandes catégories (Vauclin, 1994):

- les modèles déterministes mécanistes ;
- les modèles déterministes fonctionnels ;
- les modèles stochastiques.

#### **VI. 4. 2. 1 Les modèles déterministes mécanistes**

Ils permettent la prise en compte du couplage de plusieurs phénomènes et offrent donc la possibilité d'étudier finement les interactions entre les phénomènes ou la sensibilité de ceux-ci par rapport à un paramètre ou une variable du milieu étudié. Ils s'appuient sur une description déterministe des processus modélisés et requièrent la détermination des valeurs de paramètres ou de conditions initiales, et, mécanistes, car ils sont fondés sur des équations provenant des lois de la physique telles que les équations de Richards ou de convection-dispersion. L'équation de transport des solutés peut intégrer des termes traduisant les réactions homogènes et hétérogènes ayant un impact sur la concentration des éléments en solution. Les potentialités de développement de tels outils sont le plus souvent limitées par le nombre de paramètres et de conditions initiales à déterminer pour réaliser la simulation. Ceci rend leur validation d'autant plus difficile.

#### **VI. 4. 2. 2 Les modèles déterministes fonctionnels**

Ils sont de type capacitif : le milieu est considéré comme un empilement de réservoirs au sein desquels des réactions différentes peuvent se produire. Les transferts se font entre réservoirs sur la base de conservation de la masse et d'une loi de passage d'un réservoir à l'autre. Ils utilisent un nombre plus réduit de paramètres mais ne peuvent être utilisés avec un objectif d'étude des processus.

#### **VI. 4. 2. 3 Les modèles stochastiques**

Ils sont très spécifiques aux conditions d'étude et sont difficilement transférables, sans caractérisation supplémentaire, à un milieu différent. Les processus de transfert sont ici quantifiés en considérant que les propriétés du milieu sont caractérisées par des distributions statistiques.

#### **VI. 4. 3 Validation des modèles**

La validation est une étape incontournable pour le travail de modélisation. On peut parler de validation lorsque le modèle conceptuel traduit une bonne représentation du processus observé dans le système réel. La validation est précédée par l'étape de calage du modèle qui consiste à intégrer les caractéristiques de structure du milieu étudié dans les formalismes du modèle.

La validation, consiste alors, sur cette base de calage, à vérifier la pertinence des processus, dont le formalisme général est indépendant du milieu étudié, par comparaison entre calculs et résultats expérimentaux ou observations in situ.

#### **VI. 4. 4 Modélisation en hydrogéologie**

La plupart des modèles hydrogéologiques utilisés aujourd'hui sont des modèles déterministes mécanistes. Ils sont basés sur les principes de la conservation de masse, de la force d'impulsion et de l'énergie et décrivent des relations de causes à effets. L'hypothèse sous-jacente consiste à considérer que si on a un bon niveau de compréhension des processus qui entraînent une réponse à une perturbation sur un système, on peut prévoir les réponses de ce système sous l'effet de n'importe quelles perturbations, même si l'intensité de la nouvelle perturbation n'entre pas dans la gamme de celles observées historiquement.

Ces modèles nécessitent généralement la résolution d'équations différentielles partielles. Les méthodes numériques donnent des solutions approchées de l'équation (ou des équations) de base, à travers la discrétisation de l'espace et du temps. A l'intérieur du domaine discrétisé, les valeurs variables, des propriétés internes, des conditions aux limites et des perturbations du système sont approximées. Les modèles numériques déterministes, à paramètres distribués, peuvent assouplir les conditions trop idéalisées des modèles analytiques ou empiriques et ils peuvent ainsi être plus réalistes et flexibles pour simuler les conditions réelles (à condition de savoir les appliquer correctement).

La modélisation numérique du devenir des pesticides dans les sols et les eaux souterraines et superficielles a fait l'objet de nombreux travaux et un grand nombre de modèles ont été proposés et sont décrits dans plusieurs publications (Wagenet et Rao, 1990 ; Vauclin, 1994 ; Soulas, 2002).

Parmi les nombreux modèles simulant le transfert des pesticides dans les zones non saturée et saturée du sol, on distingue (Madier, 2007) :

- ✓ **GLEAMS** (Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems) (Leonard et al., 1987),
- ✓ **LEACHP** (version pesticide du modèle LEACHM (Leaching Estimation and CHEMistry Model)) (Hutson et Wagenet, 1992),
- ✓ **MACRO** (modèle de simulation des transferts de pesticides dans les sols) (Jarvis, 1994),

- ✓ **PELMO** (PEsticide Leaching Model) (Klein, 1995),
- ✓ **WAVE** (Water and Agrochemicals in the soil, crop and Vadose Environment) (Vancloster et al., 1996) : ce modèle est une intégration de modèles antérieurs, tels que SWATRER (module d'eau), SOILN (module d'azote), LEACHN (chaleur et des modules de soluté) et SUCROS (module de croissance végétale).
- ✓ **HYDRUS-1D** (Simunek et al., 1998), les versions plus récentes sont élargies à 2D et 3D),
- ✓ **PEARL** (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scale) (Scorza et al., 2005),
- ✓ **CMF** (Catchment Modeling Famework) (Kraft et al. 2010).

Dans ces modèles, les transferts d'eau et de solutés s'appuient sur les lois de la physique et de la chimie. Les équations de Saint-Venant, de Richards, de Boussinesq, par exemple, sont utilisées pour représenter les transferts d'eau tandis que les équations de convection-dispersion fondées sur les lois de Fick sont utilisées pour représenter les transferts de solutés. Celles-ci peuvent aussi être couplées à des équations représentant des processus chimiques, de sorption/désorption ou d'oxydoréduction.

Le domaine étudié est discrétisé dans l'espace et dans le temps et un schéma numérique est utilisé. Ces outils permettent de simuler des conditions hydrologiques hétérogènes, des gradients verticaux de charge ou de concentration ainsi que des phénomènes transitoires (pompages, variation d'émission de source de pollution dans l'espace et dans le temps).

La résolution des équations différentielles ou aux dérivées partielles par des méthodes numériques a été introduite en premier lieu par Euler ; ces méthodes consistent à discrétiser les domaines de résolution en :

- Différences Finies ;
- Eléments Finis ;
- Volumes Finis.

Le caractère continu des fonctions et des variables devient discret ; la résolution ne se fait pas sur tout le domaine mais pour des points appelés nœuds en cas de résolution par la méthode des différences finies, ou bien sur des arêtes dans les éléments finis ou des surfaces

dans les volumes finis. Cette discrétisation génère des erreurs ; il importe de les faire tendre vers zéro pour rapprocher au maximum la solution numérique de la solution analytique.

Les résultats fournis par les modèles restent une approximation de la réalité et des conditions complexes du système, mais ils constituent des informations très utiles à la gestion du problème.



**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

# CHAPITRE VII

## ETUDE DE L'ADSORPTION

### EN BATCH

## ETUDE DE L'ADSORPTION EN BATCH

### VII. 1 Introduction

Les études d'adsorption-désorption constituent une première étape de la compréhension du comportement de tout pesticide dans le sol, car son aptitude à migrer à travers les différents horizons du sol (c'est-à-dire son aptitude au lessivage), ainsi que sa biodisponibilité sont liées à l'intensité de sa rétention.

Cette rétention affecte tous les autres processus qui conditionnent le devenir d'un herbicide dans l'environnement tels que le passage dans la solution du sol, la dégradation, le transfert et la contamination des ressources en eaux. En effet, l'adsorption maintient le pesticide au sein du sol et celui-ci sera progressivement libéré dans la solution du sol pour subir diverses transformations ou migrations. C'est pourquoi, cette étude commence par la caractérisation de l'adsorption-désorption de la métribuzine sur le sol.

### VII. 2 Produits et matériels

#### VII. 2. 1 Produits chimiques

- Le standard analytique (étalon) pur de métribuzine en poudre est à 99,3% de pureté (Riedel-de Haën) ;
- La formulation commerciale (Metriphar 70% p/p en matière active), sous forme de granulés, est fabriquée par Chimac-Agriphar (Algérie);
- L'engrais NPKs ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) (15-15-15) en granulés est fabriqué par Fertial SPA (Annaba, Algérie) ;
- Le méthanol pour HPLC est de marque SIGMA – ALDRICH ;
- Le chlorure de calcium-2-hydraté est à 99 % de pureté et de marque Riedel-de Haën ;
- NaOH est de grade purissime et en pastilles de marque Riedel-de-Haen ;
- HCl est à 37% de pureté et de marque Riedel-de-Haën .

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

#### VII. 2. 2 Matériels

- Appareil d'agitation par rotation (figure VII. 1) ;

- Tubes en polypropylène de 50 mL avec bouchons à vis;
- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, fioles, béchers et erlen Meyer) ;
- Membranes en acétate de cellulose (SARTORIUS 0,45  $\mu\text{m}$ , diamètre = 47 mm) ;
- pH-mètre (THERMO SCIENTIFIC, ORIAN 4 STAR series) muni d'une électrode combinée HI 1131;
- Balance de précision (DENVER Instruments, d = 0,1 mg, max = 210 g) ;
- Filtres seringues en acétate de cellulose (CHMLAB 0,45  $\mu\text{m}$ , diamètre 25mm) ;
- Centrifugeuse (MIKRO 22 R, 6000  $\text{tr min}^{-1}$ ) ;
- HPLC (WATERS 600 Controler, détecteur: PAD WATERS 2996, Logiciel: Millenium Empower pro), utilisant une colonne NUCLEOSIL 5 C18, L = 250 mm, D = 4,6 mm.



**Figure VII. 1:** Photo de l'installation d'adsorption en batch

## VII. 3 Protocole expérimental

### VII. 3. 1 Caractérisation physico-chimique du sol

Un sol de référence appelé sol A, représentatif de la région maraîchère de la plaine de la Mitidja, située à Chebacheb à une trentaine de kilomètres à l'Est d'Alger, a été utilisé. Il provient d'une parcelle cultivée en pommes de terre de mars à juin et en d'autres légumes (entre autres, salade, chou-fleur, carotte et haricot) le reste de l'année. Cette parcelle est située à proximité d'un forage en eau potable, la nappe souterraine se situant à environ 60 m de profondeur.

Un autre sol, appelé sol B, a été utilisé à titre comparatif. Il provient d'une zone non agricole et non cultivée, proche de celle du sol A (jardin de l'Ecole Nationale Polytechnique).

Les échantillons des sols ont été prélevés sur une profondeur de 30 cm, homogénéisés, séchés à l'air, broyés puis tamisés à 2 mm avant d'être analysés au laboratoire de physique du sol du département pédologie de l'ENSA (ex INA).

### VII. 3. 1. 1 Granulométrie

L'analyse granulométrique consiste à séparer la partie minérale de la terre en catégories classées d'après les dimensions des particules minérales inférieures à 2 mm (Mathieu et Pieltain, 1998).

Un échantillon de sol (20 g) est préalablement additionné de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  pendant 24 heures afin de détruire la matière organique. Il est ensuite placé dans un bain de sable chaud pendant 2 heures jusqu'à disparition de l'effervescence engendrée par  $H_2O_2$ . Après refroidissement, l'échantillon est agité mécaniquement durant 2 heures dans une solution contenant 1 mL d'ammoniaque, 50 mL d'hexamétaphosphate de sodium et 500 mL environ d'eau distillée. Enfin, le tout est versé dans des allonges d'un litre pour procéder à l'analyse granulométrique. Celle-ci a été effectuée selon la méthode internationale par sédimentation après dispersion : prélèvement à la pipette de Robinson selon la norme NF X31-107 (AFNOR, 2003). Cette méthode est basée sur la loi de Stokes qui dit que la vitesse de chute d'une particule sphérique tombant librement dans un fluide, est proportionnelle au carré de son rayon et à sa densité.

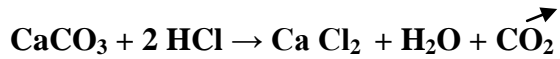
### VII. 3. 1. 2 $pH_{eau}$

Les suspensions sol/solution ont été préparées avec un rapport massique solide/liquide (S/L) = 1/5 selon la norme X31- 117 NF ISO 10390 (AFNOR, 2005).

Dix grammes (10 g) de sol, tamisés à 2 mm, sont mis en contact avec 50 mL d'eau distillée dégazée pendant 24 heures, sous agitation et température constantes. Après centrifugation, le pH du surnageant est lu sur un pH-mètre.

### VII. 3. 1. 3 Calcaire total

Le principe consiste à décomposer, par un acide fort (chlorure d'hydrogène), le carbonate de calcium contenu dans l'échantillon de sol et à mesurer le volume de gaz carbonique dégagé à la température ambiante et à la pression atmosphérique par la réaction:



Le volume de gaz carbonique dégagé lors de la réaction est mesuré à l'aide d'une burette à gaz selon la norme X31- 105 NF ISO 10693 (AFNOR, 1995). Un poids connu de carbonate de calcium pur pour analyse est traité de la même manière. Le taux de carbonate dans l'échantillon de sol, exprimé en carbonate de calcium, est obtenu par comparaison des deux volumes.

### VI. 3. 1. 4 Matière organique MO (Méthode Anne)

La teneur en matière organique totale du sol s'obtient généralement en dosant la teneur en carbone. On estime que le rapport matière organique / carbone (% MO / % C) est à peu près constant et égal à 1,72 (Mathieu et Pieltain, 2003).

Le carbone de la matière organique est oxydé à chaud (oxydation complète) par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. On admet que l'oxygène consommé est proportionnel au carbone que l'on veut doser. L'excès de bichromate non consommé dans la réaction est dosé par le sulfate ferreux (sel de Mohr) selon la norme X31-109 NF ISO 10694 (AFNOR, 1995).

Tous les résultats obtenus pour la caractérisation du sol sont rassemblés dans le [tableau VII. 1.](#)

Tableau VII. 1 : Caractéristiques des sols étudiés

Caractéristiques		Sol A	Sol B
Granulométrie	% argile	39,45	30,00
	% limon	40,33	27,40
	% sable	20,22	42,60
CaCO <sub>3</sub> %		1,70	4,22
Matière organique (MO) %		3,01	2,59
Carbone organique (CO) %		1,75	1,51
pH <sub>eau</sub>		7,45	8,01
Densité réelle		2,51	2,22
Densité apparente		1,49	0,99

Ces données ont permis de conclure, par utilisation du triangle des textures de l'USDA (figure I. 2), à une texture de type argilo-limoneux du sol A et limono-argileux du sol B.

### VII. 3. 2 Préparation des solutions

Pour les besoins de cette étude, une solution mère de métribuzine de 50 mg L<sup>-1</sup> a été obtenue par dissolution directe du standard pur dans un litre de solution de CaCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O (0,01 M). A partir de cette solution, des solutions filles ont été préparées aux concentrations désirées de 2,5 à 25 mg L<sup>-1</sup> par dilution dans une solution de CaCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O (0,01 M).

Pour la métribuzine de formulation, la solution mère est préparée de la même manière que précédemment, mais en tenant compte du pourcentage de matière active (70%).

### VII. 3. 3 Cinétique d'adsorption de la métribuzine

Pour déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale de la métribuzine sur le sol, des essais d'adsorption en fonction du temps ont été réalisés selon le protocole expérimental suivant:

5 g de sol séché à l'air libre puis tamisé à 2 mm sont mis en contact avec 10 mL de solution de métribuzine de concentration initiale 25 mg L<sup>-1</sup> dans des flacons en polypropylène de 50 mL hermétiquement fermés. Les flacons sont soumis à une agitation continue par rotation pendant 24 h, à une vitesse de 75 tr min<sup>-1</sup>.

Des échantillons sont récupérés à des intervalles de temps allant de 5 min à 24 h. Les suspensions sont centrifugées pendant 20 min à  $6000 \text{ tr min}^{-1}$ , filtrées sous vide sur des membranes en acétate de cellulose de  $0,45 \mu\text{m}$  (Sartorius), puis analysées.

La concentration de pesticide adsorbée sur le sol est obtenue par différence entre la concentration initiale introduite et la concentration résiduelle en solution. Chaque expérimentation a été dupliquée. Des échantillons témoins, à la même concentration en pesticide mais sans sol, ont également subi le même traitement afin de vérifier l'absence de rétention de l'herbicide sur les parois des flacons.

### VII. 3. 4 Cinétique de désorption de la métribuzine

L'étude de la cinétique de désorption a été effectuée sur le sol A naturel qui a subi au préalable une adsorption de métribuzine (concentration initiale de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) dans les mêmes conditions que pour la cinétique d'adsorption.

### VII. 3. 5 Isothermes d'adsorption-désorption

Pour l'étude de l'adsorption de la métribuzine sur le sol, plusieurs rapports sol/liquide (S/L) ont été utilisés dans la littérature (1/2, 2/5 et 1/5). Aussi, des essais préliminaires ont été effectués et deux rapports S/L ont été testés :

- S/L = 1/2 (5 g de sol dans 10 mL de solution de métribuzine) ;
- S/L = 1/5 (2 g de sol dans 10 mL de solution de métribuzine).

Pour la suite des expériences, un rapport S/L = 1/2 a été utilisé car celui-ci permettra de comparer les résultats obtenus avec ceux donnés dans la littérature et surtout, de se rapprocher des conditions naturelles (champs irrigué ou sous pluie).

Les expériences ont été réalisées en respectant les lignes directrices de l'OCDE n° 106.

Pour l'adsorption, 5 g de sol séché à l'air libre puis tamisé à 2 mm sont mis en contact avec 10 mL des différentes solutions de métribuzine (matière active et produit formulé) dans des flacons en polypropylène de 50 mL hermétiquement fermés. Les concentrations initiales sont de 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 ; 17,5 ; 20 et  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Des tests préalables ont montré que la métribuzine n'est pas adsorbée par les flacons.

Les flacons sont soumis à une agitation continue par rotation pendant 8 h (temps déterminé grâce à l'étude cinétique), à une vitesse de  $75 \text{ tr min}^{-1}$ . Les flacons sont agités et



centrifugés dans les mêmes conditions que pour la cinétique. Des blancs témoins, traités de la même façon mais ne contenant pas de métribuzine, ont été utilisés à chaque fois. Chaque expérience est faite en duplicata.

Après la mesure des concentrations de métribuzine dans les surnageants, la quantité de métribuzine adsorbée ( $q_{ads}$ , en  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_{ads} = V(C_0 - C_e) / m_s \quad (\text{VII. 1})$$

où  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre en  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  le volume de la solution en mL et  $m_s$  la masse de sol sec en g.

Les expériences de désorption de la métribuzine adsorbée ont été réalisées à partir des échantillons de sol A, récupérés après centrifugation et contenant de la métribuzine adsorbée. Ces échantillons sont soumis à 5 désorptions successives. Pour cela, 7,5 mL de surnageant sont retirés de chaque flacon puis remplacés par 7,5 mL de solution de  $\text{CaCl}_2$ , 0,01 M sans métribuzine. Les flacons sont ensuite agités et centrifugés dans les mêmes conditions que pour l'adsorption.

En tenant compte de l'eau retenue par le sol et de son humidité initiale, les quantités retenues par le sol sont calculées à l'aide de l'équation V. 6 précédemment rapportée :

$$q_{ads} = q_{adso} - (V C_e) / m_s \quad (\text{V. 6})$$

$q_{adso}$  étant la quantité initialement adsorbée.

### VII. 3. 6 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption de la métribuzine

#### VII. 3. 6. 1 Effet du taux d'humidité initiale du sol

Selon la bibliographie, l'humidité initiale des sols a une répercussion sur l'adsorption des pesticides sur des sols. Pour cela, dans ce travail, des essais ont été réalisés en faisant varier l'humidité du sol.

L'humidité initiale est mesurée après séchage à l'étuve à 105 °C pendant au moins 24 heures (jusqu'à poids constant). La valeur moyenne trouvée pour le sol A est de 4,85%.

Deux autres taux d'humidité (15,04 % et 24,48 %), ont été obtenus en humidifiant le sol A initialement séché à l'air. Le volume d'eau nécessaire pour obtenir le taux d'humidité

voulu est ajouté dans chaque flacon contenant le sol à l'aide d'une pipette en secouant régulièrement de façon à humecter uniformément le sol. Le protocole expérimental pour la caractérisation de l'adsorption de la métribuzine est le même que celui décrit précédemment.

### ***VII. 3. 6. 2 Effet des modifications du pH du sol***

L'effet des modifications du pH du sol sur l'adsorption de la métribuzine a été étudié en modifiant artificiellement les valeurs de pH par ajout de HCl ou NaOH aux mélanges constitués par le sol en contact avec la métribuzine dissoute dans CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Pour ce faire, des suspensions (solutions de métribuzine dans CaCl<sub>2</sub>-Sol) ont été préparées à différentes concentrations et le pH des échantillons est mesuré dans un intervalle de temps de 2 h (en agitant régulièrement).

Quant à la variation du pH, elle a été suivie par ajout progressif de HCl (ou NaOH) dans des échantillons contenant 2,5 et 25 mg L<sup>-1</sup> de métribuzine dans une gamme de pH comprise entre 4 et 9 afin de déterminer le volume V<sub>HCl</sub> (V<sub>NaOH</sub>) à ajouter pour obtenir le pH désiré. Ce volume est ensuite ajouté dans chaque flacon (aux différentes concentrations C<sub>0</sub>) soumis à l'adsorption de façon à ce que le volume final de la solution soit égal à 10 mL. Des mesures de pH sont refaites à l'équilibre de l'adsorption, pour vérification.

### ***VII. 3. 6. 3 Effet de la fertilisation du sol***

Les granulés d'engrais commercial NPKs sont réduits en poudre à l'aide d'une spatule et pesés (50 et 100 mg) dans un tube de 50 mL, puis ils sont additionnés à 5 g du sol A pour obtenir des mélanges à 1% et 2% d'engrais par masse de sol. Après homogénéisation manuelle, le mélange est mis en contact avec la solution de métribuzine dans CaCl<sub>2</sub> 0,01 M, le temps de contact sol-engrais étant de 1 jour ou 15 jours selon l'expérience. Le pH des suspensions est mesuré pendant 2 heures.

L'étude de l'adsorption de la métribuzine est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (agitation continue par rotation pendant 8 heures, à une vitesse de 75 tr min<sup>-1</sup>).

### **VII. 3. 7 Méthode d'analyse de la métribuzine**

Toutes les solutions aqueuses de métribuzine obtenues sont analysées par HPLC-DAD munie d'une colonne NUCLEOSIL 5 C18 de longueur L = 250 mm et de diamètre D = 4,6 mm. La boucle d'injection est de 20 µL. La phase mobile est constituée d'un mélange

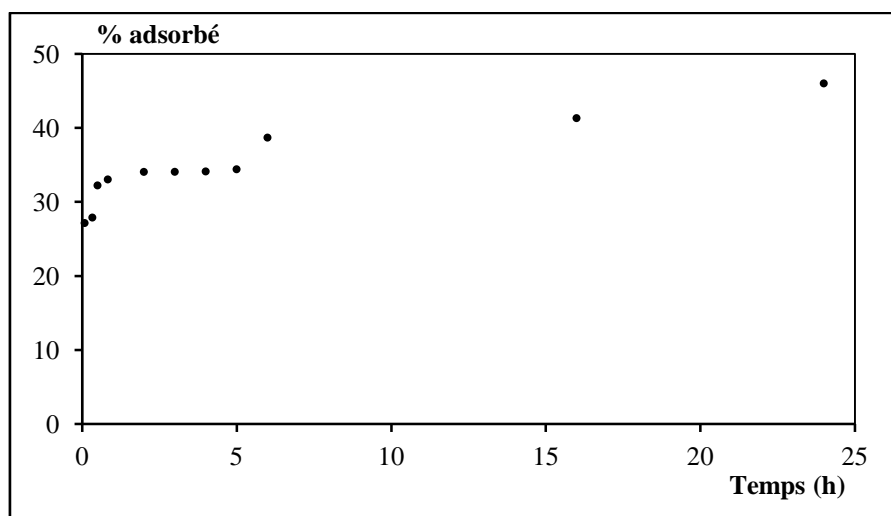
méthanol/eau 65 /35 (V/V) avec un débit de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . La longueur d'onde de détection de la métribuzine est de 294,7 nm et la limite de détection a été trouvée égale à  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

## VII. 4 Résultats et discussion

### VII. 4. 1 Cinétiques d'adsorption de la métribuzine

L'étude de la cinétique d'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer les quantités de pesticides adsorbées en fonction du temps, pour une concentration initiale donnée. Enfin, elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et au transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Cette étude passe par le tracé des quantités de pesticide retenues sur chaque sol en fonction du temps de contact sol-pesticide.

Il existe plusieurs manières de tracer une courbe de cinétique d'adsorption. Le choix s'est porté sur le tracé du pourcentage de métribuzine adsorbé en fonction du temps. Les résultats obtenus lors de cette étude cinétique sont présentés sur la [figure VII. 2](#).



**Figure VII. 2:** Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur le sol A ( $m = 5 \text{ g}$ ) pour une concentration initiale de métribuzine égale à  $17,5 \text{ mg L}^{-1}$  à  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

L'allure de cette courbe indique une cinétique d'adsorption pouvant être décomposée en deux étapes. La première étape est relativement rapide ; en moins de deux heures, l'essentiel de l'adsorption a eu lieu. Cette étape correspond à l'adsorption du pesticide sur les sites les plus accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des particules de sol (Singh et al., 2001).

Au cours de la deuxième étape, l'adsorption se poursuit, mais plus lentement. Cette diminution de la vitesse d'adsorption est souvent attribuée, dans les milieux poreux comme le sol, à la diffusion moléculaire du pesticide vers des sites moins accessibles tels que les micropores du sol, les espaces interfoliaires des argiles, ou l'intérieur de la matière organique (Lesan et Bhandari, 2000).

Une durée de 5 heures (75 % de la quantité totale adsorbée) aurait été suffisante pour étudier l'adsorption de la métribuzine sur le sol, mais de faibles quantités continuent à s'adsorber au-delà de 5 heures. En effet, dans la littérature, il est signalé qu'une durée de 8 heures est suffisante pour atteindre l'équilibre pour un sol argileux ou limono-sableux à pH neutre (Khoury et al., 2003). Aussi, dans le cadre de ce travail, le temps d'équilibre a été fixé à 8 heures pour tous les essais d'adsorption.

## VII. 4. 2 Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel

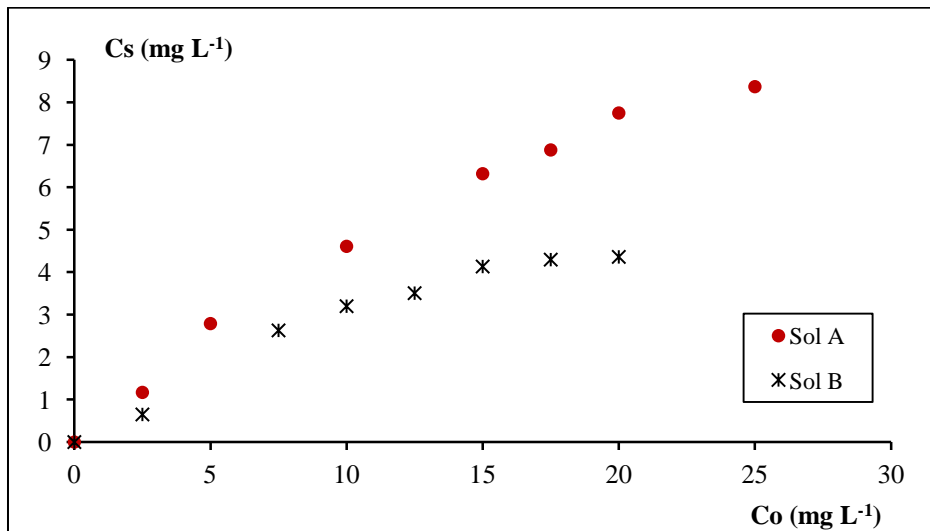
Le devenir de tout herbicide appliqué au sol est régi en premier lieu par sa rétention qui contrôle sa disponibilité dans la solution du sol. Cette rétention étant influencée par divers paramètres, aussi, elle a été étudiée sur le sol naturel en faisant varier certains facteurs spécifiques en particulier la nature du sol, l'effet de la formulation commerciale et le taux initial d'humidité du sol.

### VII. 4. 2. 1 Influence de la nature du sol

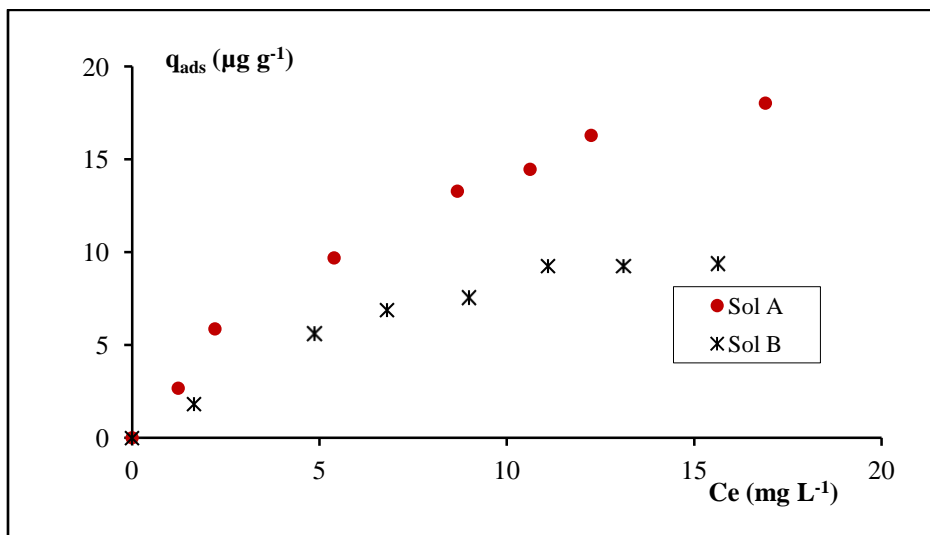
Pour apprécier la proportion de métribuzine adsorbée, deux modes de représentation ont été utilisés :

- La représentation des concentrations de pesticide adsorbé ( $C_s$ ) en fonction des concentrations initiales ( $C_o$ ) ; elle permet de connaître, pour une quantité de pesticide appliquée, la quantité retenue au niveau du sol ;
- La représentation des quantités adsorbées ( $C_s$  ou  $q_{ads}$ ) en fonction des concentrations résiduelles du pesticide à l'équilibre ( $C_e$ ) ; elle traduit le partage de la molécule entre le sol et la solution.

Les isothermes d'adsorption obtenues (figures VII. 3 et VII. 4), montrent bien que la métribuzine est adsorbée par le sol. Toutefois les quantités adsorbées restent modérées.



**Figure VII. 3 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine  $C_s = f(C_o)$  sur le sol A et le sol B à  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$



**Figure VII. 4 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine  $q_{ads} = f(C_e)$  sur le sol A et le sol B à  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

L'adsorption n'est pas linéaire et la forme des isothermes montre que l'adsorption diminue à des concentrations élevées, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de l'affinité des sites d'adsorption ou par une compétition avec les molécules d'eau.

Pour le sol A, l'adsorption de la métribuzine augmente de façon continue lorsque la concentration en solution augmente jusqu'à  $C_o = 17,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Aux concentrations de métribuzine les plus élevées ( $C_o > 17,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), l'isotherme présente un faible plateau, ce qui indiquerait que les sites d'adsorption commencent à se saturer.

Pour le sol B, au contraire, le plateau est plus accentué et la forme de l'isotherme d'adsorption indique qu'au-delà d'une concentration en solution ( $C_e$ ) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , la quantité de métribuzine adsorbée tend vers une valeur limite correspondant à une saturation des sites d'adsorption.

L'adsorption dépend donc du type de sol ; elle est plus importante sur le sol A que sur le sol B. La quantité adsorbée est jusqu'à deux fois plus grande pour le sol A pour les concentrations les plus élevées. Ainsi, pour une concentration initiale de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , les quantités adsorbées de métribuzine sont  $9,39 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  et  $18,026 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  respectivement. Les différences entre les taux de matière organique et d'argile des sols A et B peuvent expliquer la plus grande capacité d'adsorption du sol A par rapport au sol B. Cependant, la forme particulière de l'isotherme d'adsorption du sol B est probablement liée au pH élevé de ce sol favorisant une forte densité de charges négatives sur les surfaces des constituants du sol. Un pH élevé provoque une augmentation de la polarité et une grande affinité des surfaces du sol pour les molécules d'eau au détriment de celles de la métribuzine.

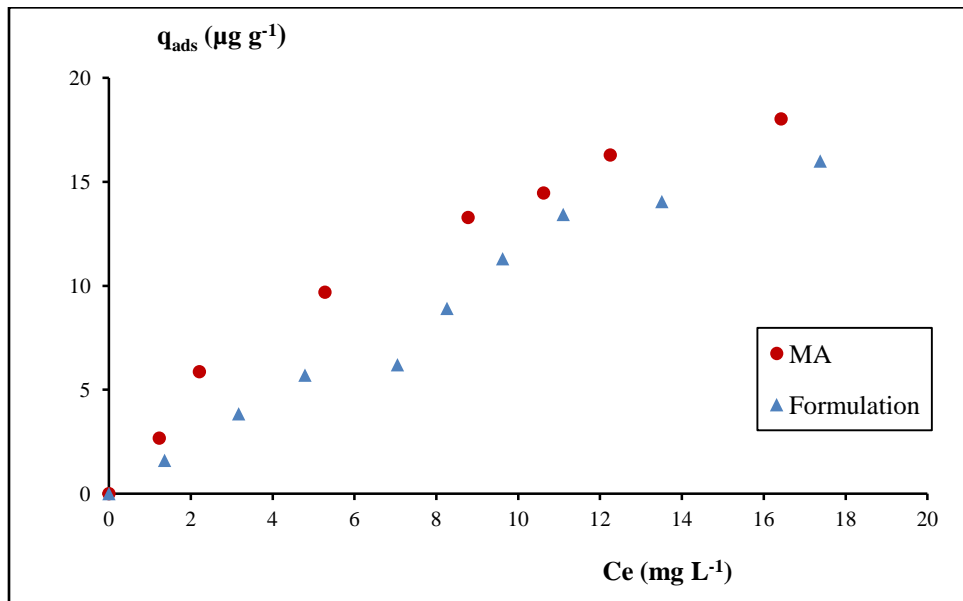
La majorité des études rapportées par la littérature ont été réalisées sur des sols à tendance sableuse. Mais très peu de travaux sont cités concernant l'adsorption de la métribuzine sur des sols argileux, types de sols à usage agricole rencontrés en Algérie dans la partie Est de la plaine de la Mitidja. *Khoury et al.*, rapportent que l'adsorption de la métribuzine est faible aussi bien sur un sol sableux que sur un sol argileux.

#### ***VII. 4. 2. 2 Influence de la formulation sur l'adsorption***

La métribuzine, comme tous les pesticides, est utilisée en agriculture en formulations commerciales et non pas sous forme de matière active pure. Les adjuvants contenus dans les formulations commerciales permettent par exemple de disperser les matières actives et d'augmenter leur solubilité dans l'eau. Ces adjuvants peuvent modifier l'adsorption des matières actives sur les sols, en diminuant généralement son intensité (*Beigel et al., 2000*).

L'utilisation d'une solution de métribuzine formulée dans le produit commercial Metriphar a conduit à une isotherme d'adsorption sur le sol A donnée sur la [Figure VII. 5](#). Celle-ci montre une légère diminution de l'adsorption (11% environ pour  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ), mais surtout l'augmentation de la linéarité de l'isotherme d'adsorption, comparée à l'isotherme obtenue avec la matière active seule. Les quantités adsorbées, plus faibles qu'avec la matière active, pourraient s'expliquer par la présence des adjuvants qui favoriseraient le

maintien des molécules de métribuzine dans la solution. La littérature ne rapporte aucun résultat sur la métribuzine concernant cette influence de la formulation.



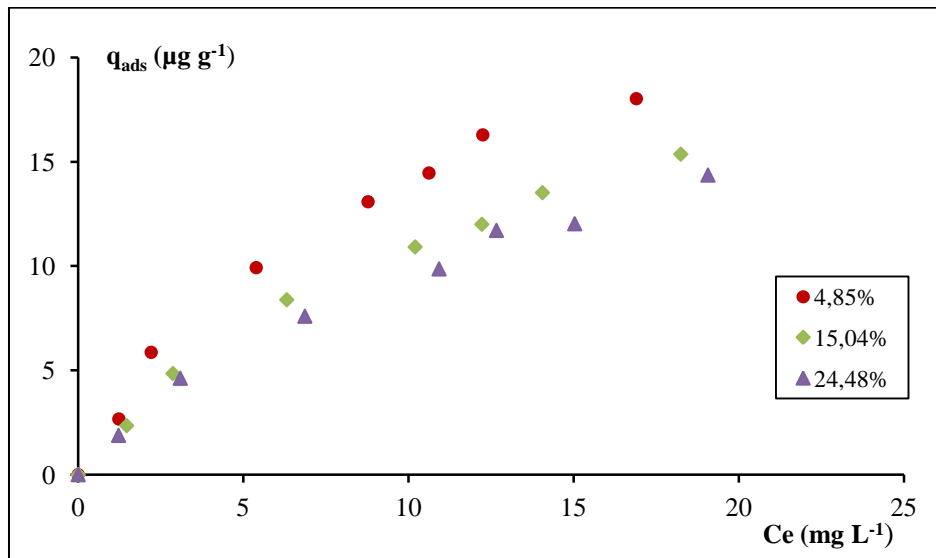
**Figure VII. 5 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine formulée et de la matière active pure (MA) sur le sol A à  $T = 25 \pm 2$  °C

#### VII. 4. 2. 3 Influence du taux initial d'humidité

L'état d'humidité initial du sol peut influencer de différentes manières l'adsorption des produits phytosanitaires. D'une part, la rétention d'un pesticide peut être réduite quand celui-ci est appliqué sur un sol humide surtout si ce dernier est peu polaire (Bailey et White, 1964). D'autre part, la présence d'eau peut favoriser la diffusion des molécules dans la matrice solide du sol et conduire à un accroissement des quantités adsorbées (Guimont, 2005).

Il semble donc intéressant d'étudier le comportement de la métribuzine dans le cas du sol A à différents taux d'humidité initiaux.

Les résultats obtenus (figure VII. 6) montrent que bien que les expérimentations aient lieu en milieu aqueux, l'humidité initiale du sol influence le phénomène d'adsorption de la métribuzine. En effet, celle-ci diminue quand le taux d'humidité augmente.



**Figure VII. 6 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents taux d'humidité  $W$ , à  $T = 25 \pm 2$  °C

L'allure des isothermes montre que le phénomène d'adsorption a lieu de manière similaire pour les différents taux d'humidité.

L'adsorption la plus importante est obtenue pour la plus faible teneur en eau (4,85%). Ceci pourrait être dû au fait que le sol sec absorberait plus rapidement le liquide environnant et par conséquent les molécules de soluté qui y sont dissoutes accèderaient plus facilement aux sites d'adsorption.

### VII. 4. 3 Modélisation de l'adsorption de la métribuzine

Les formalismes de Langmuir et Freundlich, largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire l'adsorption de la métribuzine sur le sol. L'application des transformées des équations de Langmuir et de Freundlich a conduit à des droites, mais dans certaines conditions, on obtient des valeurs aberrantes pour les paramètres de Langmuir ( $q_m$  et  $K_L$  négatives). Seul le modèle de Freundlich donne des paramètres adéquats et semble mieux décrire l'adsorption de la métribuzine. En effet, dans un milieu aussi hétérogène que le sol, l'approche de Freundlich, stipulant que l'adsorption des molécules à l'interface solide-solution se fait sur des surfaces hétérogènes comportant différents types de sites d'adsorption, paraît plus réaliste. Aussi, seuls les résultats obtenus avec ce modèle sont rapportés.



### VII. 4. 3. 1 Modèle linéarisé de Freundlich

Les isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol sont décrites par l'équation linéarisée de Freundlich vue précédemment (V. 3):

$$\log q_{\text{ads}} = \log K_F + 1/n_a \log C_e \quad (\text{V. 3})$$

Ce modèle caractérise les isothermes d'adsorption par deux paramètres :  $K_F$  et  $1/n_a$ . Bien que ces paramètres soient empiriques,  $K_F$  est généralement associé à l'intensité d'adsorption, tandis que  $1/n_a$  est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Plus la valeur de  $1/n_a$  est faible, plus l'hétérogénéité des sites est grande (Xing et Pignatello, 1997).

### VII. 4. 3. 2 Détermination de $K_d$ et $K_{oc}$

La métribuzine étant relativement peu adsorbée, il est fréquent que son adsorption soit décrite par une isotherme linéaire. Il est donc possible de travailler avec le coefficient de distribution ou de partage  $K_d$  donné par l'expression V. 4 :

$$K_d = q_{\text{ads}}/C_e \quad (\text{V. 4})$$

Dans cette étude, les valeurs de  $K_d$  ont été obtenues pour les concentrations correspondant à la partie linéaire de l'isotherme pour laquelle  $1/n_a = 1$  ( $C_o$  de 2,5 à 17,5 mg L<sup>-1</sup>).

Les isothermes ont été considérées uniquement dans leur partie linéaire, c'est-à-dire aux faibles concentrations ( $C_o < 17,5$  mg L<sup>-1</sup>). Ce coefficient  $K_d$  traduit le partage du pesticide entre la phase solide (le sol) et la phase liquide du sol. Plus la valeur du  $K_d$  est élevée, plus l'affinité du pesticide pour le sol est grande.

Afin de mieux décrire la relation entre l'adsorption et la teneur en MO du sol et afin de comparer les résultats avec des sols ayant des teneurs en MO différentes, le coefficient  $K_d$  a été normalisé en fonction de la teneur en carbone organique (CO) des sols. Le coefficient de partage carbone organique-eau  $K_{oc}$  est calculé d'après la formule V. 5:

$$K_{oc} = K_d \times 100 / \% \text{ CO} \quad (\text{V. 5})$$

Ce coefficient rend compte de l'affinité d'une molécule pour la MO d'un sol. En première approximation, plus  $K_{oc}$  est grand, plus il y a d'affinité entre le pesticide et la MO du sol en question.

Les résultats obtenus pour toutes ces constantes sont rassemblés dans le [tableau VII. 2](#).

**Tableau VII. 2 :** Paramètres de l'adsorption de la métribuzine (modèle de Freundlich) en fonction des différents facteurs (nature du sol, nature de l'herbicide, taux d'humidité)

		$1/n_a$	$K_F (\text{g}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n})$	$R^2$	$K_d (\text{L kg}^{-1})$	$K_{oc}$
<b>Nature du sol</b> ( $\theta = 4,85 \%$ )	Sol A (pH = 6,67)	0,70	2,81	0,96	$1,9 \pm 0,8$	$109 \pm 46$
	Sol B (pH = 7,59) *	0,74	1,46	0,95	$1,0 \pm 0,2$	$66 \pm 11$
<b>Formulation</b> ( $\theta = 4,85 \%$ )	Metriphar (pH = 6,74) *	0,93	1,25	0,98	$1,1 \pm 0,2$	$63 \pm 11$
<b>Taux d'humidité</b> Sol A	4,85 %	0,70	2,81	0,96	$1,9 \pm 0,8$	$109 \pm 46$
	15,04 %	0,72	2,02	0,98	$1,4 \pm 0,4$	$80 \pm 23$
	24,48 %	0,72	1,81	0,99	$1,2 \pm 0,4$	$69 \pm 23$

\* pH moyen des suspensions de sols en présence de métribuzine en solution dans  $\text{CaCl}_2$  0,01M

L'examen des coefficients de Freundlich montre que le sol B ( $K_F=1,46$ ), moins riche en argile et en matière organique et de pH plus basique, retient environ deux fois moins la métribuzine que le sol A ( $K_F = 2,81$ ). Ceci est conforme aux travaux effectués par Khoury et al., (2003) qui trouvent qu'un sol argileux retient plus la métribuzine ( $K_F=1,02$ ) qu'un sol limono-sableux ( $K_F = 0,2$ ). Dans la base de données PPDB [Footprint](#), la valeur de  $K_F$  proposée pour la métribuzine est de 0,959, faisant aussi référence à la gamme de valeurs de  $K_F$  renseignés dans les dossiers d'homologation UE allant de 0,018 à 1,9. La valeur de  $K_F$  trouvée pour le sol A est donc élevée par rapport aux références, tandis que la valeur  $1/n_a$  est relativement basse par rapport aux données trouvées dans la littérature. Mais ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par [Henriksen et al.](#) ( $K_F = 3,33 \pm 2,46$  et  $1/n_a = 0,73 \pm 0,17$ ) avec un sol sablo-limoneux.

Le contenu en CO et en argile du sol sont les facteurs pédologiques qui semblent influencer le plus l'adsorption de la métribuzine (Harper et al., 1988; Delle Site, 2001 ; Singh, 2006) celle-ci augmentant dans le même sens que ces paramètres.

Pour certains auteurs, la teneur en argile du sol et son pH ont plus d'influence que sa teneur en MO (Harper, 1988 ; Bowman, 1991) , alors que pour d'autres, le taux de CO, surtout s'il est supérieur à 3% (US-EPA, 2003) est le seul facteur important responsable de la sorption (Khoury et al. 2003).

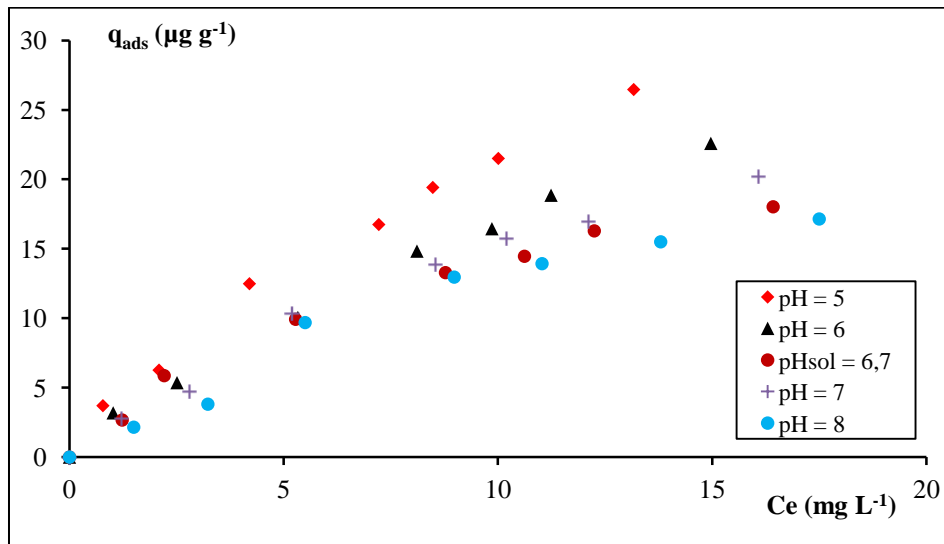
Le taux d'humidité du sol influe également sur l'adsorption, mais son amplitude varie inversement avec ce facteur.

Pour les sols A et B, les valeurs de  $K_d$  trouvées sont respectivement 1,9 et 1,0 L kg<sup>-1</sup>. Sharom et al. trouvent des  $K_d$  compris entre 0,56 pour un sol limono-sablonneux et 0,82 pour un sol argileux et ils corrélient l'adsorption de la métribuzine au contenu des sols en matière organique, mais ils ne trouvent pas de corrélation avec le contenu en argile. Les valeurs correspondantes de  $K_{oc}$  sont 109 et 66 L kg<sup>-1</sup> pour le sol A et le sol B respectivement. Ces valeurs sont très faibles, indiquant un risque élevé de mobilité de la métribuzine. La littérature rapporte des valeurs de  $K_{oc}$  pour la métribuzine comprises entre 9 et 120 (Burgard et al., 1994 ; Bakhsh et al., 2004 ; Kah et al., 2007).

L'utilisation de ce coefficient  $K_{oc}$  suppose que la MO est l'unique constituant du sol responsable de l'adsorption des molécules organiques et qu'elle est de même nature dans les sols (Wauchope et al., 2002 ; Doucette et al., 2003). Néanmoins, la variabilité des valeurs de  $K_{oc}$  pour le même sol indique que la MO n'est pas le seul facteur impliqué dans la rétention de la métribuzine.

#### VII. 4. 4 Effet de la variation du pH sur l'adsorption de la métribuzine

Afin de faciliter la comparaison des isothermes d'adsorption en fonction du pH du sol, ces dernières ont été reportées sur le même graphe (figure VII. 7). Les paramètres du modèle de Freundlich correspondants sont donnés dans le tableau VII. 3.



**Figure VII. 7 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents pH, à  $T = 25 \pm 2$  °C

**Tableau VII. 3 :** Paramètres de l'adsorption de la métribuzine sur le sol A (modèle de Freundlich) en fonction du pH

pH	$1/n_a$	$K_F$ ( $g^{1-1/n} kg^{-1} L^{1/n}$ )	$R^2$	$K_d$ ( $L kg^{-1}$ )	$K_{oc}$
5	0,71	4,17	0,99	$3,1 \pm 1,7$	$177 \pm 97$
6	0,75	2,93	0,99	$2,1 \pm 0,9$	$120 \pm 51$
7	0,80	2,35	0,98	$1,8 \pm 0,4$	$103 \pm 29$
8	0,89	1,57	0,96	$1,4 \pm 0,3$	$80 \pm 17$

La figure VII. 7 et le tableau VII. 3 mettent en évidence le fait que l'adsorption est favorisée par la diminution du pH du sol (Oukali-Haouchine et al., 2013). Les valeurs de  $K_F$  varient en sens inverse du pH, ce qui signifie que les quantités adsorbées sont moins importantes pour les pH les plus élevés. Les valeurs de  $1/n_a$  diminuent quand le pH diminue et sont comprises entre 0,89 pour pH 8 et 0,71 pour pH 5, ce qui implique une diminution de la linéarité des isothermes avec la diminution du pH. Les valeurs de  $K_d$  moyennes estimées varient de  $1,4 \pm 0,3$  pour pH 8 à  $3,1 \pm 1,7$  pour pH 5, correspondant à des valeurs de  $K_{oc}$  qui augmentent de  $80 \pm 17$  pour pH 8 à  $177 \pm 97$  pour pH 5. Mais ces variations sont entachées d'erreurs induites par la détermination de  $K_d$  (limitée à la partie linéaire des isothermes).

La métribuzine est une base faible, mais son pKa a une valeur de 1 (Ladlie et al. 1976) ; son ionisation aux pH utilisés est donc insignifiante. Les modifications de l'adsorption en fonction du pH seraient dues à des modifications des propriétés des surfaces adsorbantes. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'acidification provoquerait une diminution de la densité de charges négatives de la surface du sol et une protonation des groupements fonctionnels acides de la MO du sol qui pourrait entraîner, d'une part la diminution de la polarité de la surface, avec une diminution de la compétition entre le pesticide et les molécules d'eau d'hydratation, et d'autre part, l'apparition de protons  $H^+$  à la surface susceptibles d'établir des liaisons H avec le pesticide en solution. En effet, d'après Bailey et al., aux pH faibles, les molécules d'eau sont plus polarisées à proximité des surfaces des composants minéraux du sol (argile), créant ainsi des sites d'adsorption.

#### **VII. 4. 5 Effet de l'addition d'engrais NPKs sur l'adsorption de la métribuzine**

Il est rapporté dans la littérature que les pratiques agricoles (utilisation d'amendements, de composts, de fertilisants) interviennent dans l'adsorption des pesticides (Singh, 2009 ; Rakesh et al., 2012) ainsi que dans leur transfert vers les eaux souterraines (US-EPA, 2003). Cependant, peu de travaux se sont penchés sur les effets de l'utilisation de fertilisants conjointement avec la métribuzine (Landgraf et al., 2001 ; Singh, 2006 ; Majumdar et al., 2007). Un effet indirect est la modification du pH du sol, en particulier avec les engrais azotés. La fertilisation de la culture de la pomme de terre en Algérie se fait essentiellement avec un engrais complexe NPKs où l'azote est apporté sous forme de nitrate d'ammonium (Fertial, 2004 ; FAO, 2005.). L'utilisation de cet engrais azoté pourrait alors influencer sur le pH du sol et modifier la mobilité de la métribuzine. L'herbicide étant appliqué quelques jours seulement après l'engrais, ce dernier pourrait avoir un effet sur la mobilité de la métribuzine et jouer un rôle important dans la gestion de la pollution de l'eau provenant de son utilisation. Selon Majumdar et al., l'addition de fumier augmente la teneur en CO du sol et fait baisser son pH d'une unité. Singh rapporte une augmentation du coefficient de Freundlich  $K_F$  de 0,43 à 0,84 par application d'un fertilisant (urée).

##### **VII. 4. 5. 1 pH des suspensions sol-engrais-métribuzine**

L'addition d'engrais étant susceptible de modifier le pH du sol, la variation du pH des suspensions sol-engrais-métribuzine dans  $CaCl_2$  0,01 M a été mesurée en fonction de la

quantité d'engrais ajoutée pour les différentes concentrations en métribuzine. Les valeurs obtenues sont peu variables dans le temps et ne dépendent pas de la concentration en métribuzine (métribuzine peu ou pas dissociée). Les résultats sont rassemblés dans le [tableau VII. 4](#).

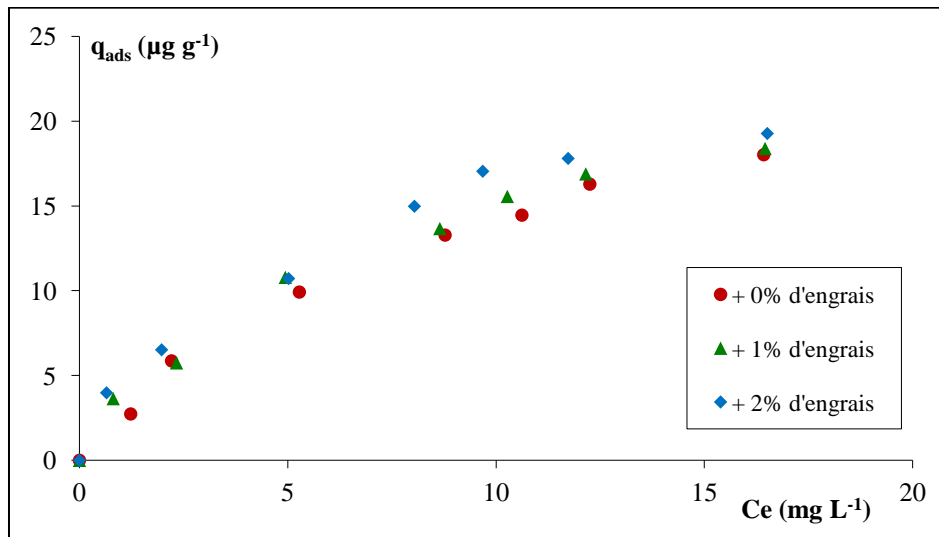
**Tableau VII. 4 :** Variation du pH des suspensions de sol- engrais-métribuzine en fonction de la quantité d'engrais NPKs ajoutée

Sol			pH des suspensions sol-engrais-métribuzine
Sol A naturel (sans engrais)			6,67 ± 0,3
Sol A + engrais	1 jour de contact	1% d'engrais	6,18 ± 0,3
		2% d'engrais	5,86 ± 0,3
	15 jours de contact	1% d'engrais	5,97 ± 0,3
		2% d'engrais	5,76 ± 0,3

#### VII. 4. 5. 2 Influence de la quantité d'engrais

L'étude de l'addition d'engrais aux teneurs 1% et 2% sur l'adsorption de la métribuzine sur le sol a donné les isothermes de la [figure VII.8](#).

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption augmente avec l'ajout d'engrais au sol et avec l'augmentation du pourcentage d'engrais.  $K_F$  passe de 2,81 pour le sol A sans engrais à 4,83 pour un ajout de 2% d'engrais NPKs qui a engendré une diminution de pH de 0,81 qui pourrait expliquer l'augmentation du  $K_F$ .



**Figure VII. 8 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A naturel et additionné de 1% et 2% d'engrais NPKs après un jour de contact, à  $T = 25 \pm 2 \text{ °C}$

**Tableau VII. 5 :** Paramètres de l'adsorption de la métribuzine (modèle de Freundlich) en fonction de la quantité d'engrais NPKs et du temps de contact sol-engrais

Temps de contact sol-engrais		$1/n_a$	$K_F (g^{1-1/n} kg^{-1} L^{1/n})$	$R^2$	$K_d (L kg^{-1})$	$K_{oc}$
	<b>0% d'engrais</b> (pH = 6,67)	0,70	2,81	0,96	$1,9 \pm 0,8$	$109 \pm 46$
<b>1 jour</b>	<b>1% d'engrais</b> (pH = 6,18)*	0,58	3,97	0,99	$1,9 \pm 0,5$	$109 \pm 29$
	<b>2% d'engrais</b> (pH = 5,86)*	0,52	4,83	0,99	$2,4 \pm 1,4$	$137 \pm 80$
<b>15 jours</b>	<b>1% d'engrais</b> (pH = 5,97)*	0,68	2,11	0,99	$1,3 \pm 0,6$	$74 \pm 34$
	<b>2% d'engrais</b> (pH = 5,76)*	0,68	2,53	0,94	$1,7 \pm 0,7$	$97 \pm 40$

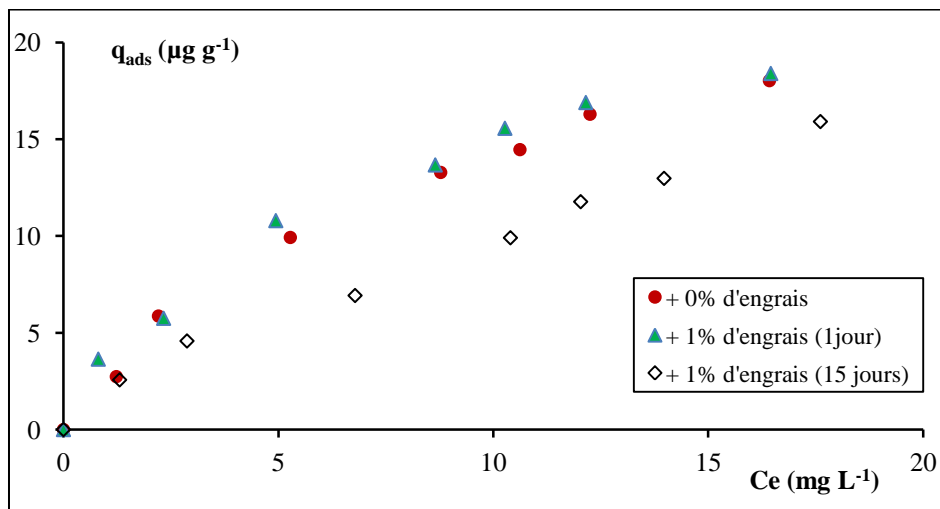
\* pH moyen des suspensions de sols en présence de métribuzine en solution dans  $CaCl_2$  0,01M.

Pour Majumdar et al.,  $K_F$  de la métribuzine passe de 0,27 à 1,14 par addition de 5 % de fumier à un sol contenant 19,8 % d'argile; l'ajout de fumier provoque une augmentation de la matière organique du sol, mais également une diminution du pH du sol d'une unité; mais l'addition de 5% de cendres amène  $K_F$  à 4,61, valeur proche de celle obtenue dans le présent travail après addition de 2% d'engrais NPKs (4,83) au sol à 40% d'argile.

L'augmentation de la proportion d'engrais entre 1% et 2% provoque une augmentation du  $K_d$  de la métribuzine qui passe de 1,9 à 2,4 L kg<sup>-1</sup> pour un temps de contact d'un jour (Tableau VII. 5). Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par Singh pour la métribuzine en utilisant du biocompost (0,64 et 1,16 après ajout de 2,5% et 5% de biocompost respectivement).

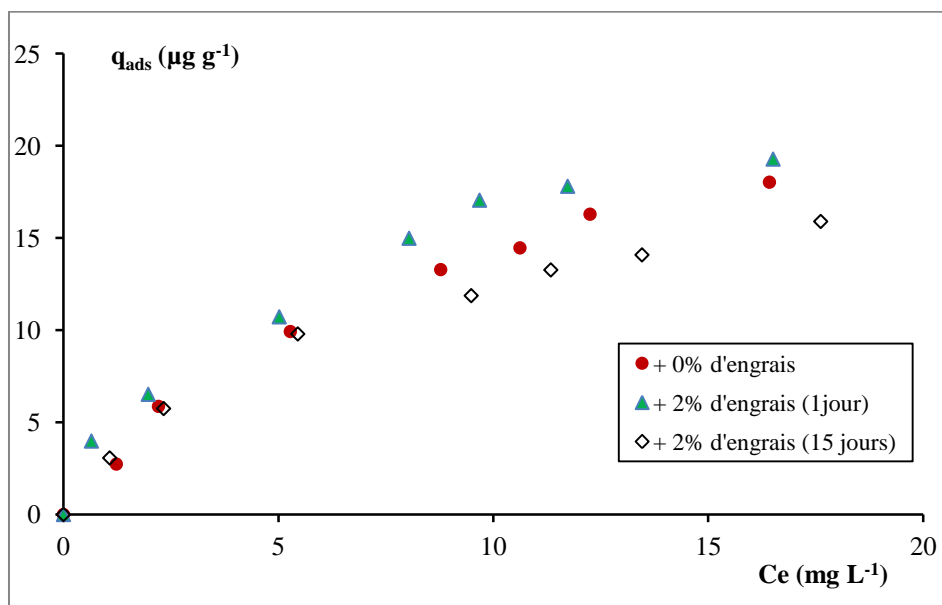
#### VII. 4. 5. 3 Influence du temps de contact sol-engrais

L'engrais étant appliqué sur le sol 10 à 15 jours avant la métribuzine, il est possible que celui-ci réagisse avec le sol et influence l'adsorption de la métribuzine. Aussi, les mélanges sol-engrais ont été laissés en contact pendant 15 jours en mélangeant de temps en temps, avant d'introduire les solutions de métribuzine. Les isothermes obtenues pour les différents taux d'engrais, sont représentées sur les figures VII.9 et VII.10 et les paramètres de l'adsorption ont été rapportés dans le tableau VII. 5.



**Figure VII. 9 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A additionné de 1% d'engrais pour des temps de contact sol-engrais de 1 et 15 jours, à  $T = 25 \pm 2$  °C





**Figure VII. 10 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A additionné de 2% d'engrais pour des temps de contact sol-engrais de 1 et 15 jours, à  $T = 25 \pm 2$  °C

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du temps de contact sol-engrais diminue la capacité d'adsorption de la métribuzine sur le sol. En effet, pour le temps de contact de 15 jours, les quantités adsorbées sont plus faibles que celles obtenues avec un temps de contact d'un jour. Les valeurs des constantes de Freundlich varient peu pour les trois taux étudiés ( $K_F$  varie de 2,11 à 2,53 et  $1/n_a$  de 0,68 à 0,78). Pour le taux 1%, l'adsorption est nettement plus faible quand le temps de contact augmente; la valeur de  $K_F$  passe de 3,93 à 2,11.

Les courbes obtenues sont pratiquement superposées avec celle obtenue avec le sol A naturel et l'adsorption est de plus en plus faible quand le taux d'engrais passe de 2% à 1%.

Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que quand le temps de contact augmente, les composants de l'engrais réagissent avec ceux du sol et modifient les surfaces adsorbantes diminuant ainsi la disponibilité des sites d'adsorption.

L'adsorption des pesticides sur la matière organique du sol est dépendante de la polarité des surfaces. Cette polarité est fixée par l'abondance relative des groupes polaires (groupes fonctionnels azotés et oxygénés) et apolaires (groupes fonctionnels carbonés) (Xing et al., 1994 ; Hu et al., 1995). Les surfaces organiques polaires ayant une plus grande affinité pour les molécules hydrophiles, il est donc compréhensible que la valeur du coefficient  $K_{oc}$

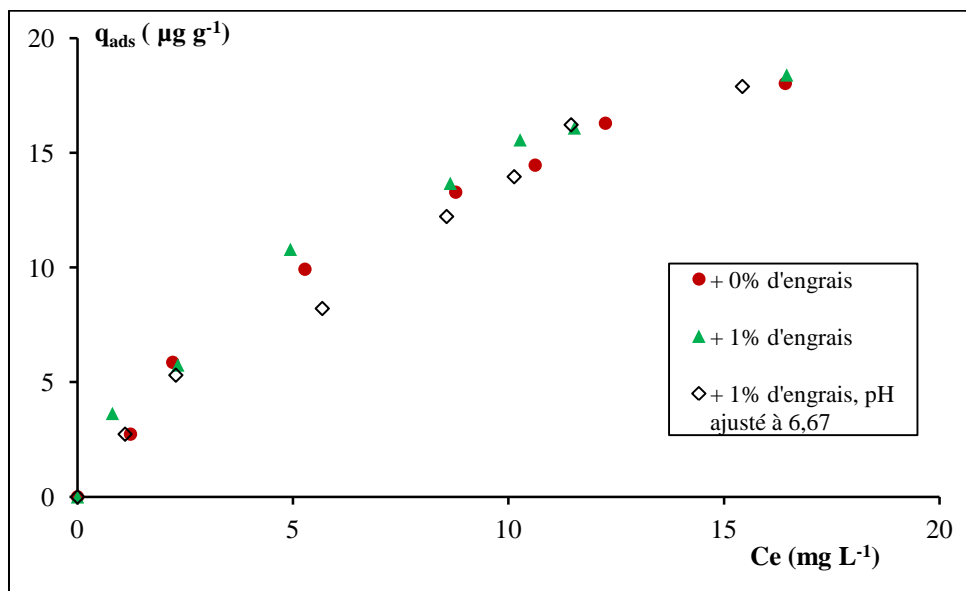
dépende de la nature du sol, mais aussi des transformations subies par la matière organique qui modifient sa composition (Calvet et al., 2005). Ainsi, l'humification de la paille de blé et de la luzerne incorporées à un sol limono-argileux entraîne une augmentation du  $K_{oc}$  de la terbutryne et du diuron (Gaillardon et al., 1983).

L'observation de Benoit et al., sur l'augmentation du coefficient  $K_{oc}$  de chlorophénols adsorbés sur de la paille de blé consécutive à l'humification va dans le même sens.

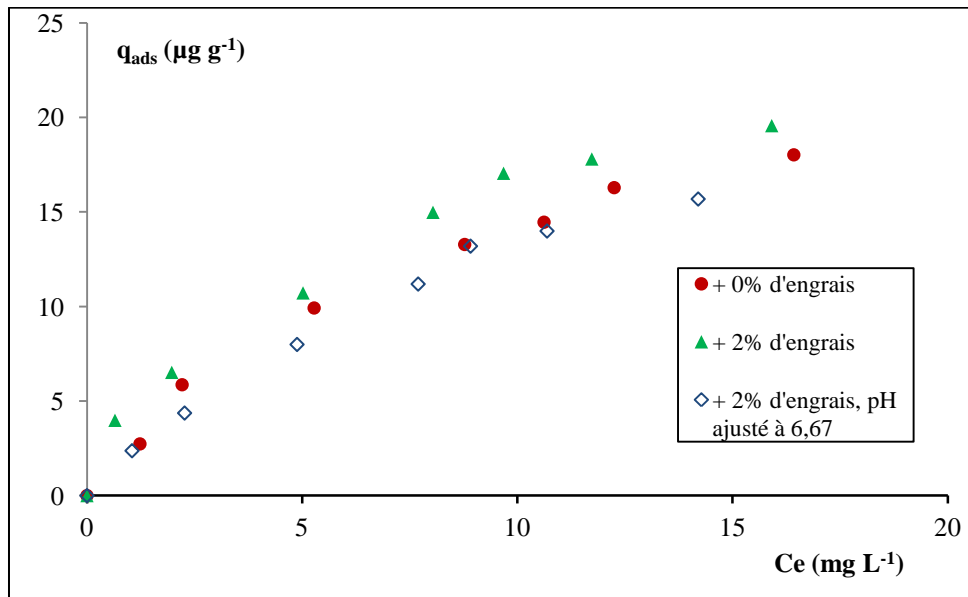
#### VII. 4. 5. 4 Ajustement du pH

Pour vérifier si la modification de l'adsorption est due uniquement à la modification du pH induite par l'apport d'engrais ou à l'engrais lui-même, le pH des suspensions sol-engrais-métribuzine a été ajusté au pH du sol naturel sans engrais (6,67) à l'aide d'une solution de NaOH 0,1N pour le temps de contact de 1 jour.

Les figures VII.11 et VII.12 montrent les isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol additionné de 1% et 2% d'engrais pour un pH non ajusté et pour un pH ajusté à 6,67 et pour un temps de contact sol-engrais d'un jour.



**Figure VII. 11 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A sans engrais (pH = 6,67) et additionné de 1% d'engrais NPKs à pH non ajusté (pH = 6,18) et à pH ajusté à 6,67 à  $T = 25 \pm 2$  °C (temps de contact de 1 jour)



**Figure VII. 12 :** Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A sans engrais (pH = 6,67) et additionné de 2% d'engrais NPKs à pH non ajusté (pH = 5,86) et à pH ajusté à 6,67 à  $T = 25 \pm 2$  °C (temps de contact de 1 jour)

Les paramètres de l'adsorption qui en découlent sont rapportés dans le [tableau VII. 6](#).

**Tableau VII. 6 :** Paramètres de l'adsorption de la métribuzine (modèle de Freundlich) en fonction du taux d'engrais à pH ajusté à 6,67 (temps de contact de 1 jour)

	$1/n_a$	$K_F$ (g <sup>1-1/n</sup> kg <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	$R^2$	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$
<b>Sol A</b> (0% NPK, pH = 6,67)	0,70	2,81	0,96	$1,9 \pm 0,8$	$109 \pm 46$
<b>1% d'engrais</b> (pH ajusté à 6,67)	0,71	2,66	0,99	$3,1 \pm 1,7$	$177 \pm 97$
<b>2% d'engrais</b> (pH ajusté à 6,67)	0,75	2,36	0,99	$2,1 \pm 0,9$	$120 \pm 51$

Il apparaît que les isothermes obtenues aux pH ajustés sont pratiquement superposées à celle obtenue avec le sol A sans engrais pour les trois taux étudiés, en particulier aux concentrations d'équilibres ( $C_e$ ) élevées. Les coefficients de Freundlich sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le sol A sauf pour le taux 5% ( $K_F = 1,7$  et  $1/n_a = 0,87$ ) car aux faibles concentrations, les quantités adsorbées obtenues sont légèrement plus faibles.

Ces résultats suggèrent que l'augmentation de l'adsorption de la métribuzine sur le sol avec le taux d'engrais serait probablement due à la diminution du pH induite par l'apport d'engrais et non aux constituants de l'engrais lui même.

#### VII. 4. 6 Relations entre les différents paramètres influençant l'adsorption

La littérature rapporte des relations entre les coefficients d'adsorption de pesticides et certaines propriétés des sols : teneurs en carbone organique, en argiles ou en oxydes et pH. (Calvet et al., 2005 ; Barriuso et Calvet, 1992 ; Coquet et Barriuso, 2002 ; Weber et al., 2004). La variable "teneur en carbone" est un facteur explicatif de l'adsorption des pesticides non ionisés.

Dans le cas des molécules polaires et/ou ionisables, les constituants minéraux et les propriétés physico-chimiques, en particulier le pH, jouent un rôle déterminant dans leur adsorption. Dans le cas de bases faibles, en plus de la matière organique, d'autres facteurs interviennent, comme le pH (conditionnant le degré de protonation des molécules) ou les argiles (colloïdes minéraux chargés négativement, susceptibles d'adsorber les molécules protonées) (Calvet et al., 1980 ; Barriuso et Calvet, 1992).

D'autres études ont relié la rétention des pesticides à la solubilité dans l'eau (Gagnon-Bertrand 2001). En effet un pesticide très soluble pourra être plus facilement déplacé par ruissellement ou par lessivage qu'un pesticide peu soluble. De plus, la solubilité peut être dépendante du pH et peut donc varier, pour un même composé, à l'intérieur de la gamme de pH normalement rencontrée pour les sols agricoles qui est comprise entre 5 à 8.

Weber et al. ont établi une équation reliant  $K_d$  pour la métribuzine aux pourcentages de matière organique et d'argile ainsi qu'au pH du sol:

$$K_d = (0,9 + 0,18 \text{ MO} + 0,012 \% \text{ argile} - 0,12 \text{ pH}) \pm 0,38. \quad (\text{VII. 2})$$

Si on applique cette équation aux sols A et B, on obtient respectivement  $K_d = 1,02 \pm 0,38$  et  $K_d = 0,66 \pm 0,38$ . Ces résultats sont très proches de celui trouvé par Weber et al. qui est de  $0,94 \pm 0,38$ .

Des équations similaires ont pu être établies avec les résultats obtenus dans le présent travail en étudiant l'influence du pH et de l'engrais sur le sol A. En effet,  $K_d$  est corrélé au pH du sol selon la relation :

$$K_d = -0,5429 \text{ pH} + 5,6107 \quad R^2 = 0,92 \quad (\text{VII. 3})$$

et au % d'engrais par l'équation:

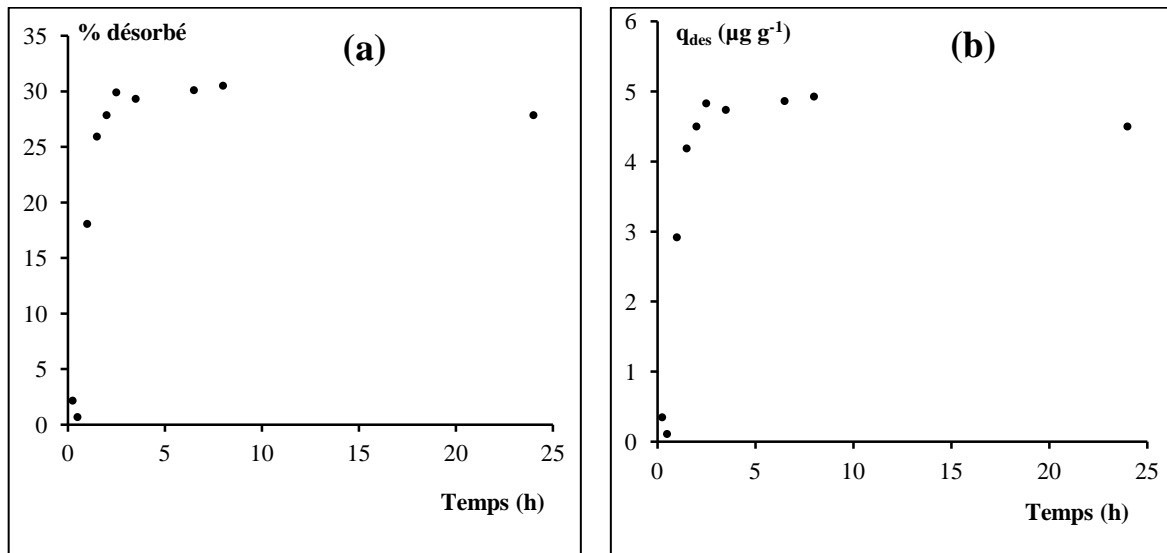
$$K_d = 0,1714 \% \text{ engrais} + 1,8821 \quad R^2 = 0,88 \quad (\text{VII. 4})$$

#### VII. 4. 7 La désorption de la métribuzine

Si l'adsorption des pesticides diminue leur mobilité dans le sol, les molécules adsorbées n'en restent pas moins potentiellement disponibles et peuvent être remobilisées vers la solution du sol par relargage ; c'est le phénomène de désorption. L'étude de la désorption est importante car elle permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des processus de liaison impliqués lors de l'adsorption. Aussi, en complément des expérimentations d'adsorption qui fournissent des informations sur les quantités de métribuzine retenues par le sol, des expériences de désorption ont été menées dans le but de caractériser les capacités de relargage de la métribuzine.

##### VII. 4. 7. 1 Cinétique de désorption

L'étude de la cinétique de désorption de la métribuzine a été effectuée sur le sol A naturel qui a subi au préalable une adsorption avec une solution de métribuzine à  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , concentration la plus élevée utilisée pour le tracé des isothermes d'adsorption. La quantité moyenne initialement adsorbée dans les conditions de l'expérience était de  $16,913 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . La courbe représentant la quantité désorbée  $q_{\text{des}}$  en fonction du temps est donnée sur la [figure VII. 13](#).



**Fig. VII. 13 :** Cinétique de désorption de la métrébuzine du sol A pour une concentration initiale introduite de métrébuzine égale à  $25 \text{ mg L}^{-1}$  à  $T = 25 \pm 2 \text{ °C}$   
**(a) :** % désorbé =  $f(t)$ , **(b) :**  $q_{\text{des}} = f(t)$

Cette figure montre que le processus de désorption se déroule de la même manière que celui de l'adsorption. En effet, le processus est très rapide pendant les deux premières heures ( $\approx 27\%$  de métrébuzine désorbée) et se stabilise au-delà de 5 heures. Le pourcentage maximum désorbé à l'équilibre est d'environ 30 %.

Pour la suite de l'étude, un temps d'équilibre de désorption de 8 heures a été retenu, en accord avec la littérature (même temps pour l'adsorption et la désorption) (Khoury et al., 2003).

#### VII. 4. 7. 2 Isothermes de désorption

Après avoir été soumis à l'adsorption, le sol A naturel et additionné d'engrais (un jour de temps de contact) subit cinq désorptions successives. Il apparaît qu'au bout de la quatrième désorption, plus aucune trace de métrébuzine n'est détectée dans la solution de lavage.

Après chaque étape de désorption, les quantités qui restent retenues par le sol sont calculées, en tenant compte de l'eau retenue par le sol et de l'humidité initiale du sol, à l'aide de l'équation V. 6 vue précédemment:

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{adso}} - (V C_e) / m_s \quad (\text{V. 6})$$

$q_{\text{adso}}$  étant la quantité initialement adsorbée.

Par ailleurs, comme dans le cas de l'adsorption, le formalisme de Freundlich modifié a été utilisé pour modéliser les isothermes de désorption de la métribuzine (équation V. 7).

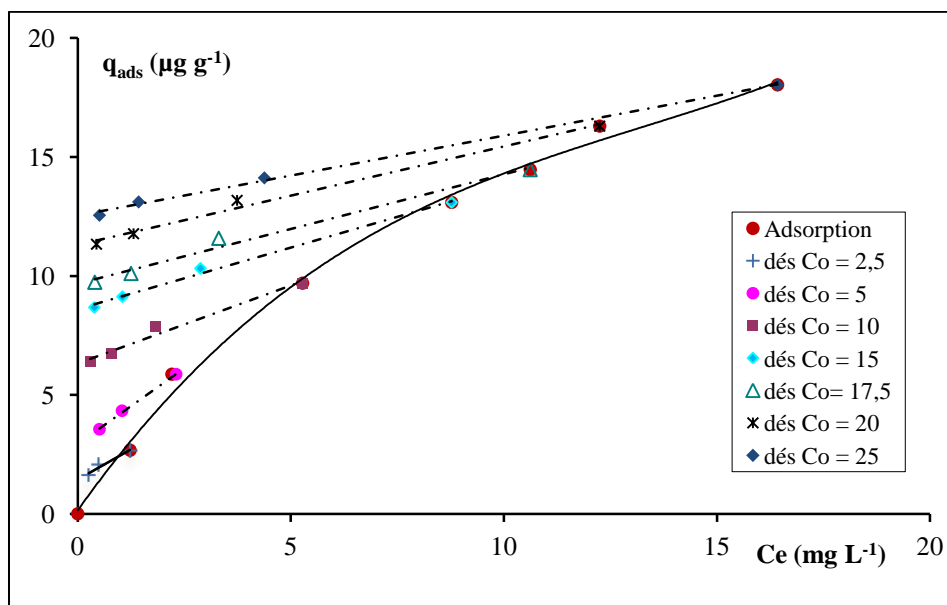
$$q_{ads} = q_{adso} - K_{Fd} (C_{e_0} - C_e)^{1/n_d} \quad (V.7)$$

où  $C_{e_0}$  représente la concentration en équilibre avec  $q_{adso}$  correspondant aux conditions initiales d'adsorption,  $K_{Fd}$  et  $1/n_d$  sont les constantes de Freundlich pour la désorption.

$K_{Fd}$  rend compte des capacités de désorption des sols et  $1/n_d$  traduit le degré de non-linéarité de l'isotherme de désorption.

#### a - Résultats obtenus avec le sol A naturel (sans engrais)

La figure VII. 16 sur laquelle est reportée l'évolution des quantités de métribuzine qui restent adsorbées après les désorptions successives montre que la désorption de la métribuzine se caractérise par une forte hystérésis mettant en évidence le caractère irréversible de l'adsorption.



**Figure VII. 14 :** Isothermes d'adsorption (— ads) et de désorption (--- dés) pour différentes valeurs de  $C_o$  (en  $\text{mg L}^{-1}$ ) de la métribuzine sur le sol A, à  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 6,67$

La linéarisation des isothermes de désorption montre que ces dernières sont correctement décrites par le modèle de Freundlich, bien que les coefficients de corrélation soient inférieurs à ceux trouvés pour l'adsorption ( $R^2 \geq 0,87$ ) (Tableau VII. 7).

**Tableau VII. 7 :** Paramètres du modèle de Freundlich appliqué aux isothermes de désorption de la métribuzine du sol A naturel (sans engrais)

Co (mg L <sup>-1</sup> )	K <sub>Fd</sub>	1/n <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	% désorbé	% lessivé*	% non désorbable
2,5	2,66	0,36	1	38,8	68,9	-
5	4,24	0,17	1	39,4	66,9	6,7
10	7,19	0,11	0,89	33,9	69,6	10,9
15	9,30	0,09	0,94	33,6	72,0	13,6
17,5	10,30	0,08	0,87	32,7	73,0	13,9
20	11,95	0,07	0,92	30,5	73,1	11,6
25	12,95	0,05	0,99	30,4	76,1	17,4

\* Pourcentages de métribuzine qui restent en solution après l'adsorption et les désorptions successives

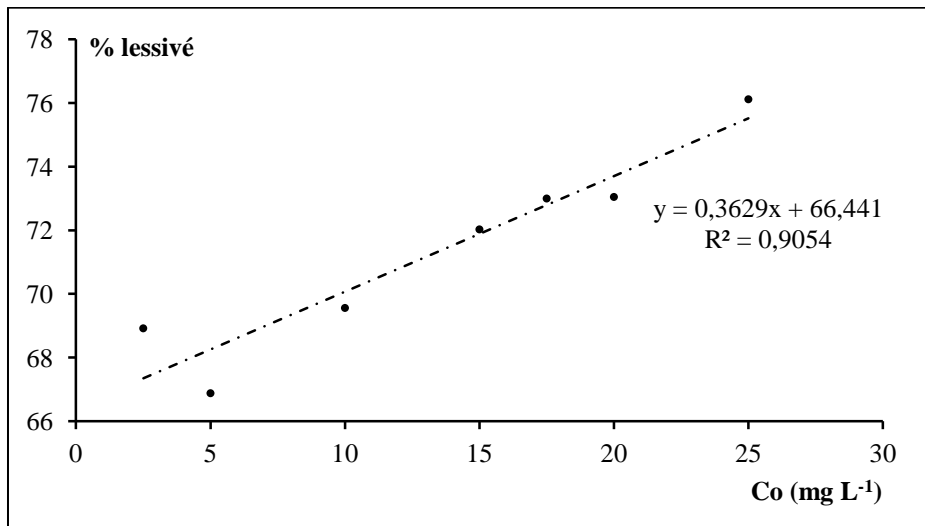
Les valeurs de 1/n<sub>d</sub> sont très faibles (< 0,4) et diminuent quand la concentration initiale de métribuzine augmente, à l'inverse des valeurs de K<sub>Fd</sub>. Ces valeurs ne sont pas comparables à celles classiquement retrouvées dans la littérature, où les isothermes de désorption sont en général décrites par une équation de Freundlich, supposant que tout le pesticide adsorbé est désorbable. Khoury et al. rapportent, pour une étude sur colonne de sol, des valeurs de K<sub>Fd</sub> = 0,18 pour la métribuzine sur un sol argileux pour un horizon 20-30 cm et 0,007 pour un horizon 0-5 cm, mais pour lequel la désorption est quasi-totale entre (98,8 et 100 %).

Les résultats rapportés dans le [tableau VII. 7](#) montrent que la proportion de la métribuzine désorbée augmente quand la concentration initiale de l'herbicide diminue. Ainsi, pour le sol A naturel, le pourcentage désorbé est de 39% de la quantité initialement adsorbée à partir d'une concentration initiale de métribuzine introduite de 5 mg L<sup>-1</sup> et seulement 30% pour une concentration initiale de 25 mg L<sup>-1</sup>.

Les pourcentages de métribuzine qui restent en solution (après l'adsorption et les désorptions successives) sont compris entre 69 et 76 % (≈ 3/4). Ces pourcentages sont corrélés aux concentrations initiales introduites ([figure VII. 15](#)) par l'équation :

$$\% \text{ lessivé} = 0,363 \text{ Co} + 66,44 \quad R^2 = 0,91 \quad (\text{VII. 5})$$





**Figure VII. 15 :** Corrélation entre le pourcentage susceptible d'être lessivé et la concentration initiale  $C_0$  obtenue avec le sol A naturel

Le formalisme de Freundlich appliqué à la désorption permet d'obtenir une estimation de la quantité non désorbable. En effet, lorsque  $C_e$  tend vers zéro,  $q_{\text{ads}}$  tend vers la quantité non désorbable ou irréversiblement adsorbée. Les résultats obtenus pour le sol A naturel (tableau VII. 7) montrent que ces quantités sont faibles ; elles sont comprises entre 6 et 17% des quantités initialement retenues.

D'après certains auteurs, la plupart des molécules organiques sont susceptibles de former des "résidus non extractibles" dans les sols avec des taux variables mais pouvant représenter jusqu'à 90% des quantités initialement appliquées (cas des carbamates) (Barriuso et al., 2008).

L'existence de pesticides sous forme de résidus non extractibles pose le problème de leur devenir. En effet, si dans un premier temps, ces résidus peuvent être considérés comme une forme "stabilisée" de la molécule, la possibilité de leur libération constitue une préoccupation essentielle tant du point de vue agronomique qu'écologique. Des travaux ont montré que ces résidus pouvaient être remobilisés notamment via la modification physicochimique des composantes du sol ou encore via l'action des micro-organismes (Khan, 1982).

La remise en circulation des résidus non extractibles serait un phénomène lent qui aboutirait soit (Guimont, 2005):

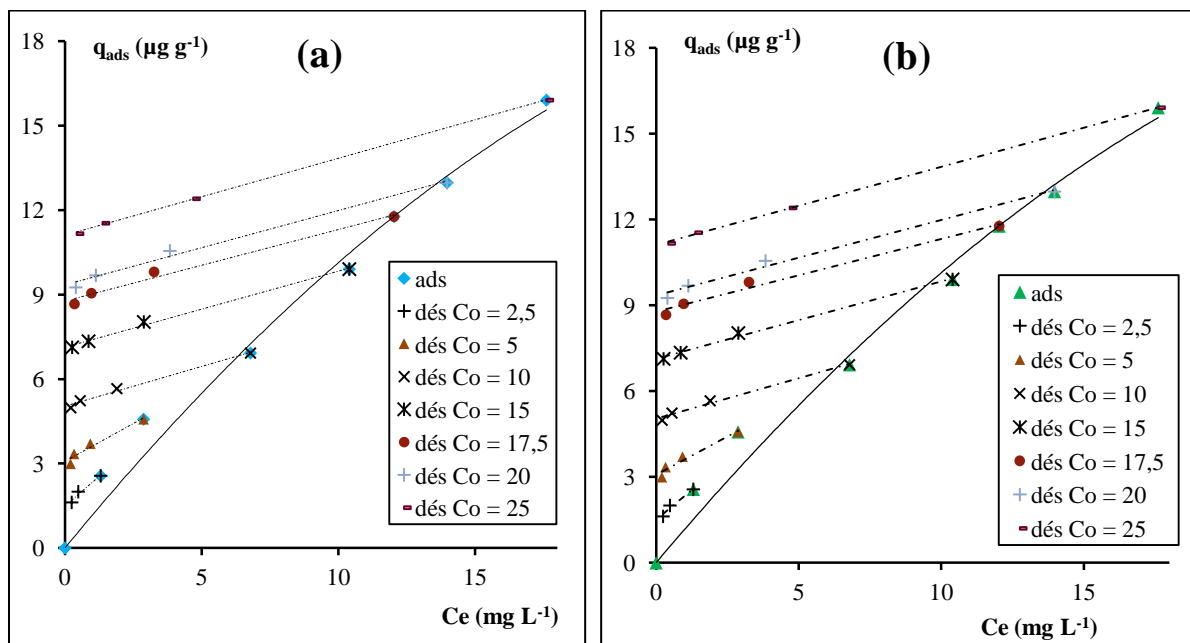
- A leur minéralisation et/ou à leur réincorporation dans l'humus ;

- A leur relargage dans la solution du sol, évoquant un possible transfert en profondeur.

La stabilisation des pesticides (ou de leurs métabolites) peut par conséquent permettre leur neutralisation vis-à-vis d'un éventuel transfert vers les eaux de surface ou profondes. Cependant, elle ne garantit pas leur innocuité, leur élimination définitive n'étant possible qu'après minéralisation.

### *b - Résultats obtenus avec le sol A additionné d'engrais*

La désorption de la métribuzine à partir du sol A additionné d'engrais s'effectue de la même manière que pour le sol A naturel. Les résultats obtenus sont représentés sur la [figure VII. 16](#).



**Figure VII. 16 :** Courbes d'adsorption (— ads) et de désorption (--- dés) de la métribuzine sur le sol A additionné de 2% d'engrais (a) et de 1% d'engrais (b), pour différentes valeurs de Co (en mg L<sup>-1</sup>), pour un temps de contact sol-engrais de 15 jours, à T = 25 ± 2 °C

Comme pour le sol naturel, les isothermes de désorption obtenues à partir du sol additionné d'engrais, montrent que la désorption est irréversible et indiquent la présence d'un phénomène d'hystérésis très accentué. Ceci est en accord avec l'étude de Selim dans laquelle il montre l'irréversibilité du processus d'adsorption pour un sol limono-argileux.

Les paramètres de Freundlich pour la désorption ainsi que les pourcentages désorbés calculés pour le sol A additionné de 2% et 1% pour un temps de contact de 15 jours sont donnés dans le [tableau VII. 8](#).

**Tableau VII. 8 :** Paramètres du modèle de Freundlich appliqué aux isothermes de désorption de la métribuzine du sol A additionné de 2% d'engrais et de 1% d'engrais pour un temps de contact = 15 jours

Co (mg L <sup>-1</sup> )	Sol A + 2% d'engrais				Sol A + 1% d'engrais			
	K <sub>Fd</sub>	1/n <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	% désorbé	K <sub>Fd</sub>	1/n <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	% désorbé
2,5	2,10	0,35	1	40,7	2,50	0,31	1	36,8
5	3,98	0,16	1	39,1	3,78	0,13	1	34,6
10	7,05	0,07	0,96	33,9	5,44	0,06	0,99	28,1
15	8,34	0,07	0,93	31,0	7,55	0,05	0,93	28,0
17,5	9,38	0,05	0,95	31,1	9,15	0,06	0,98	26,4
20	9,83	0,05	1	33,2	9,72	0,06	0,98	28,7
25	11,10	0,05	0,93	32,2	11,52	0,04	0,96	29,8

Les valeurs de 1/n<sub>d</sub> calculées pour la désorption de la métribuzine varient de 0,04 à 0,35 pour le sol A additionné d'engrais et sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le sol A sans engrais. Il en est de même pour les valeurs de K<sub>Fd</sub> qui vont de 2,10 à 11,52. (2,66 – 12,95 pour le sol naturel).

Les pourcentages désorbés sont aussi faibles que ceux obtenus avec le sol sans engrais et vont de 26,4 à 40,7%. On remarque toutefois que la désorption est légèrement influencée par la quantité d'engrais ajoutée. En effet, le pourcentage désorbé diminue avec le taux d'engrais. Celui-ci descend à 26,4% avec le taux de 1%.

Pour le sol A naturel ou additionné d'engrais, on observe la présence d'une hystérésis importante qui augmente avec la quantité adsorbée initialement.

Le phénomène d'hystérésis a été observé dans de nombreuses études portant sur des herbicides (Pignatello et al., 1991; Loiseau, 2001 ; Lesan et al., 2003 ; Drori et al., 2005). Pour la métribuzine, l'hystérésis a également été mise en évidence très tôt dans la littérature et est plus ou moins importante selon la nature du sol et de la molécule, comme le montrent

Henriksen et al. De plus, Sharom et al. ont montré que sur des sols très riches en matières organiques, la désorption n'était pas totale même après 10 étapes de désorption successives.

L'interprétation des données concernant la désorption ne constitue pas un exercice évident. Cette difficulté provient en partie du fait que le phénomène d'hystérésis résulte de processus physico-chimiques complexes propres au sol, aux molécules et aux interactions conduisant à l'établissement de différentes forces de liaison ou de piégeage physique dans la microporosité (Boivin 2003 ; Mamy, 2004).

D'après certains auteurs, l'hystérésis observée peut avoir plusieurs origines :

- Les polluants ayant diffusé à l'intérieur des structures microporeuses seraient empêchés de repasser en solution ou le feraient avec des cinétiques de désorption très lentes (Barriuso et al., 1992 ; Gaillardon, 1996) ;
- Les interactions responsables de la rétention évoluent vers des interactions plus fortes et moins réversibles (Beigel et al., 1997 ; Koskinen et al., 2001 ; Barriuso et al., 2008). Celles-ci culminent avec la formation des résidus de polluant non extractibles; ces résidus sont appelés "résidus liés" (Barriuso et al., 1996).

Dans cette étude, une des causes possibles de l'hystérésis serait liée au contenu en argile du sol A et au rapport sol / solution relativement élevé (1/2) qui ne permettrait pas une bonne diffusion du soluté au sein de la suspension concentrée.

Tous ces résultats suggèrent que, malgré la forte mobilité intrinsèque de la métribuzine en raison de sa faible adsorption, la métribuzine adsorbée l'est fortement et est donc peu désorbable, atténuant les risques de lixiviation de la proportion adsorbée.

#### **VII. 4. 8 Evaluation des risques de mobilité de la métribuzine**

Tous les résultats précédents suggèrent des risques de mobilité non négligeables de la métribuzine dans le sol et par conséquent, la contamination des nappes phréatiques par cet herbicide.

Il ressort de ces résultats que les risques de contamination des nappes phréatiques par la métribuzine sont liés à sa grande mobilité dans les sols, en relation entre autre avec sa solubilité élevée dans l'eau. La littérature rapporte des travaux réalisés sur différents sols, dans le but de prévoir son mouvement vers les eaux souterraines à travers la zone non saturée du sol.

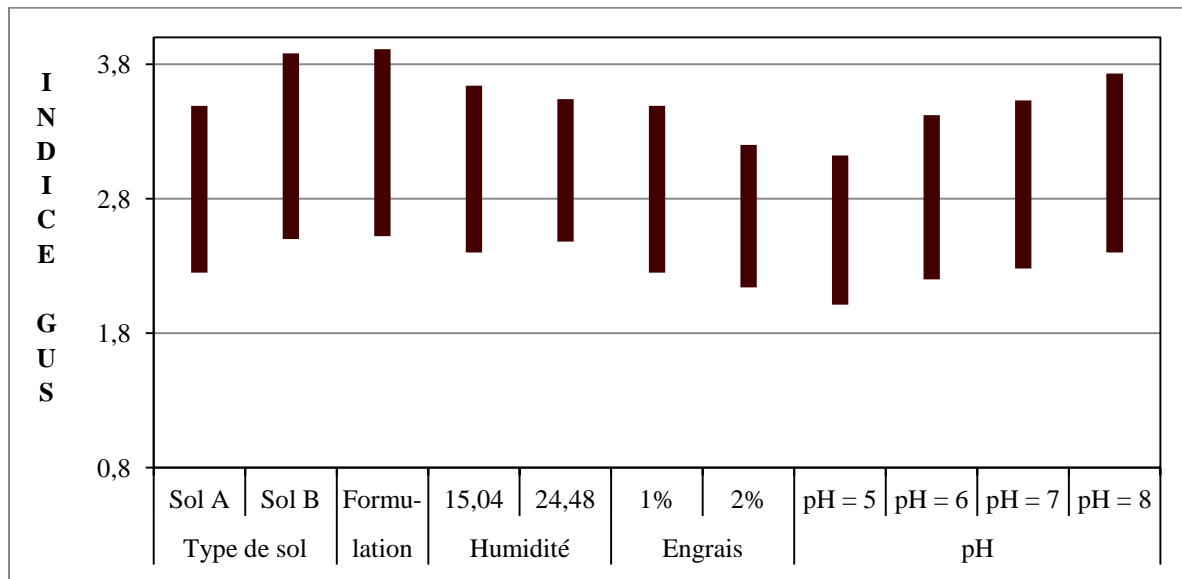
Des valeurs du coefficient d'adsorption  $K_{oc}$  comprises entre 9 et 120 sont rapportées dans la littérature (Burgard et al., 1994 ; Singh, 2009 ; Bakhsh et al., 2004 ; Kah et al., 2007), ce qui caractérise une grande mobilité dans le sol comme le montrent les travaux de Bowman, Selim, Cerejeira et al. et Sharratt et al.

Selon Gustafson, rétention et dégradation ne sont pas des phénomènes indépendants : la rétention conditionne la disponibilité des produits pour leur dégradation. En pratique, c'est le couple rétention-dégradation qui détermine la mobilité des substances. Il a introduit l'indice empirique de lixiviation GUS (Groundwater Ubiquity Score) pour qualifier le comportement des molécules actives, faisant intervenir leur dégradation et leur adsorption. Cet indice donne une indication sur la capacité potentielle d'infiltration d'une molécule. Il permet de classer les pesticides par rapport à leur aptitude à être transférés vers les eaux souterraines (équation III. 1).

$$\text{GUS} = \log DT_{50} (4 - \log K_{oc}) \quad (\text{III. 1})$$

$DT_{50}$  étant le temps de dégradation de 50 % de la quantité initiale de métribuzine. Un indice GUS inférieur à 1,8 correspond à une molécule peu mobile, une molécule au GUS supérieur à 2,8 est très mobile tandis qu'un GUS compris entre 1,8 et 2,8 définit une molécule de mobilité intermédiaire.

Dans la présente étude, le calcul de l'indice GUS pour deux valeurs extrêmes du domaine de variation de la  $DT_{50}$  de la métribuzine (14 et 60 jours) données dans la littérature (Bowman, 1991 ; Sharratt et Knight, 2005), conduit aux valeurs rapportées sur la figure VII. 17. D'après ces valeurs, la métribuzine présente un grand risque de lixiviation dans les deux sols pour une  $DT_{50} > 30$  jours ( $2,9 \leq \text{GUS} < 3,9$ ), mais le risque est plus grand dans le sol B car il contient plus de sable et moins de matière organique. Pour une  $DT_{50}$  de 14 jours, le risque existe mais il est plus modéré ( $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ ).



**Figure VII. 17 :** Variation de l'indice GUS pour deux valeurs extrêmes de la  $DT_{50}$  de la métribuzine (14 et 60 jours) pour les différents facteurs étudiés

Il est néanmoins important de souligner les limites de cet indice car, d'une part, les valeurs de la  $DT_{50}$  utilisées ne sont pas déterminées expérimentalement, et d'autre part, cet indice considère uniquement les propriétés des molécules et ne prend pas en compte les caractéristiques physiques et climatiques des milieux et les phénomènes de transfert.

## VII. 5 Conclusion

Cette étude, réalisée en batch, a montré que la métribuzine est effectivement adsorbée par les sols algériens de type limono-argileux. Toutefois, les quantités adsorbées restent faibles, malgré le caractère fort de la rétention: seulement 30 à 40% de la métribuzine initialement adsorbé est libéré après désorption. En fait, environ les 3/4 de la métribuzine introduite ne sont pas retenus par le sol A et pourraient être transférés vers les eaux souterraines.

L'adsorption semble être directement dépendante de la matière organique et du contenu du sol en argile, la rétention sur le sol B étant d'environ 42% de moins que sur le sol A. En outre, la métribuzine formulée (Metriphar) a montré une réduction détectable de l'adsorption sur le sol A par rapport à la métribuzine pure, ce qui augmente le risque de transfert vers la nappe phréatique. Inversement, l'ajout d'un engrais NPKs juste avant le traitement à la métribuzine, conduit à une augmentation de l'adsorption d'environ 10%, induite par une diminution du pH du sol de 6,67 à 5,86.

L'estimation de l'indice GUS ( $> 1,8$ ), qui est une première approche pour combiner mobilité et persistance de la métribuzine, confirme le risque important de contamination de l'eau souterraine.

Mais, par ailleurs, l'étude de la désorption de la métribuzine a mis en évidence que, bien que les quantités adsorbées de cet herbicide sur le sol soient faibles, il y est retenu assez fortement, diminuant les risques de contamination des eaux souterraines.

Cependant, la rétention de la métribuzine par les sols est décrite avec des constantes d'adsorption et de désorption obtenues en conditions d'équilibre. Mais les phénomènes impliqués dans la rétention évoluent, provoquant des modifications sensibles de ces constantes en fonction du temps de résidence du polluant dans le sol (Boesten *et al.*, 1989 ; Barriuso *et al.*, 1992 ; Gaillardon, 1996). Aussi, il s'est avéré intéressant d'étudier l'adsorption de la métribuzine en mode dynamique sur colonne de sol.

# CHAPITRE VIII

## ETUDE DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION SUR COLONNE DE SOL



## ETUDE DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION SUR COLONNE DE SOL

Différentes méthodes sont envisageables pour étudier le comportement de solutés dans un milieu poreux. Des études en réacteurs fermés (mode discontinu en batch) peuvent apporter des renseignements utiles comme mentionné dans le chapitre précédent. Cependant, seules des expérimentations en mode dynamique qui intègrent les phénomènes d'écoulement et d'interactions soluté-matrice permettent de s'approcher des conditions de transfert réalistes. L'utilisation de colonnes de sol permet d'étudier le transport d'un soluté dans des conditions contrôlées plus proches des conditions réelles, tout en rendant possible la prépondérance de flux unidirectionnels.

Cependant, les inconvénients majeurs de ces expérimentations sont la difficulté de mise en place afin qu'elles soient reproductibles ainsi que le temps d'expérimentation très long, généralement de plusieurs semaines.

### VIII. 1 Matériels et produits utilisés

#### VIII. 1. 1 Produits chimiques

- $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  pour analyse, Riedel-de-Haën 31307, pureté : min 99 % ;
- KBr, SIGMA-ALDRICH, pureté 99,5 % ;
- Standard (étalon) pur de métribuzine en poudre à 99,3% de pureté (Riedel-de-Haën) ;
- Méthanol pour HPLC (SIGMA – ALDRICH).

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

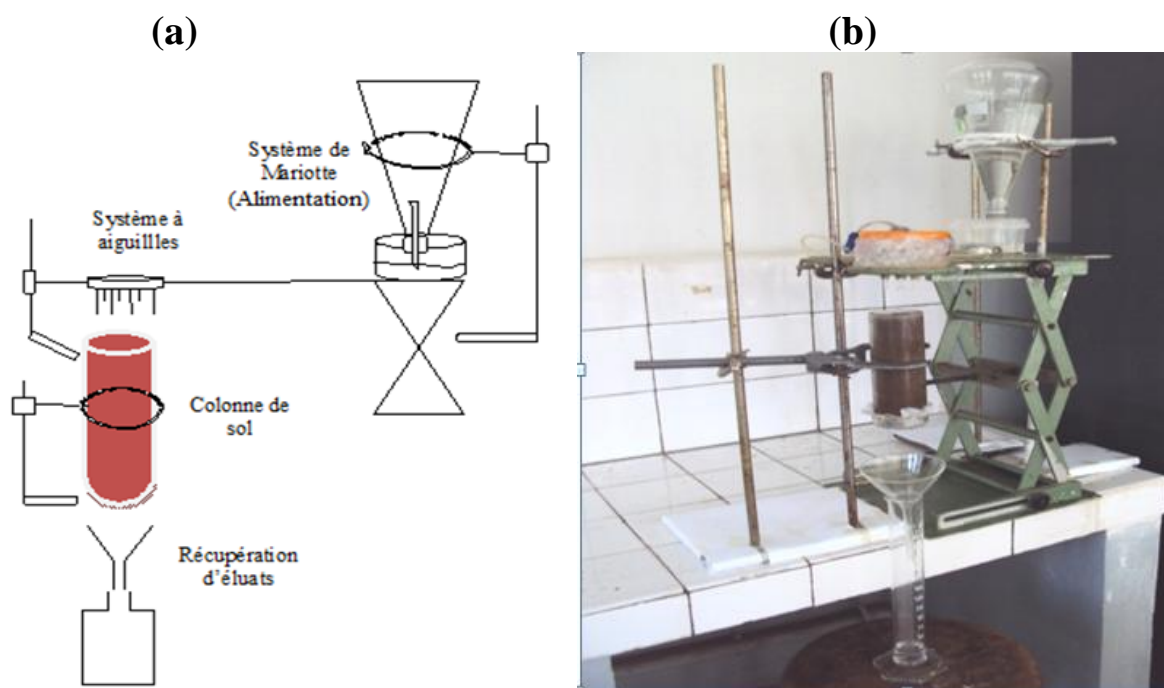
#### VIII. 1. 2 Matériels

- Verrerie courante de laboratoire ;
- pH-mètre (Thermo Scientific, ORIAN STAR series) ;
- Balance de précision (DENVER Instruments,  $d = 0,1 \text{ mg}$ ,  $\text{max} = 210 \text{ g}$ ) ;
- Electrode combinée spécifique aux Bromures THERMO SCIENTIFIQUE ORION ;
- Dispositif expérimental réalisé au laboratoire donné ci-dessous ;
- HPLC (WATER 600 controler, détecteur PAD WATER 2996, Logiciel: Millenium Empower pro), utilisant une colonne NOCLEOSIL 5 C18,  $L=250 \text{ mm}$ ,  $D=4,6 \text{ mm}$ .

## VIII. 2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'étude utilisé et donné sur la [figure VIII. 1](#), a été conçu au laboratoire (Z. Telmat et O. Haouchine, 2011) Il comprend :

- Une colonne en plexiglas de 5 cm de diamètre intérieur et 16,8 cm de hauteur remplie de sol sur une hauteur de 15 cm;
- Un système d'alimentation en eau ou en solution aqueuse de la colonne de sol;
- Un flacon de récupération des éluats.



**Figure VIII. 1** Dispositif d'étude de l'adsorption de la métribuzine sur colonne de sol : schéma de principe (a) et photo (b) (Telmat, mémoire de magister)

### VIII. 2. 1 Le système d'alimentation

Le système d'alimentation comprend un erlenmeyer de 2 litres contenant la solution d'alimentation, retourné sur un flacon en plastique maintenant la solution à un niveau constant et dont le réglage du débit est basé sur le principe de fonctionnement d'un vase de Mariotte. Il comprend également un système d'aspersion pour simuler la pluie qui consiste en un récipient en plastique étanche à la base duquel sont fixées des aiguilles hypodermiques de

0,4mm de diamètre interne pour assurer une alimentation la plus uniforme possible sur toute la surface de la colonne.

Les deux flacons en plastique sont reliés par un petit tuyau en polyéthylène sur lequel est fixée une roulette pour régler le débit.

## **VIII. 2. 2 La colonne**

### ***VIII. 2. 2. 1 Préparation de la colonne***

Le bas de la colonne est fermé par deux épaisseurs de textile fin en nylon entre lesquelles est insérée une grille en plastique rigide pour empêcher la perte de particules fines sans toutefois influencer l'écoulement des solutions. Celles-ci sont fixées à la base de la colonne par un anneau de serrage.

Pour éviter le colmatage du textile, une couche de 1cm de sable fin est répartie uniformément sur le fond de la colonne. Le sable est recouvert d'un filtre fin en plastique pour le séparer du sol à étudier.

Il a été vérifié auparavant que le filtre et le nylon ne réagissaient pas durant l'essai et n'adsorbait pas les ions bromures et la métribuzine en les plongeant durant trois jours dans les solutions correspondantes.

### ***VIII. 2. 2. 2 Remplissage de la colonne***

La technique de remplissage de la colonne doit, d'une part, assurer l'homogénéité du milieu poreux structuré et, d'autre part, faciliter la reproductibilité afin de fabriquer systématiquement des colonnes ayant des propriétés hydrodynamiques comparables.

La méthode adoptée est la suivante : une masse connue de sol séché à l'air libre et tamisé à 2 mm est introduite dans la colonne par petites quantités correspondant à une hauteur de colonne de 2,5 cm environ. Entre chaque ajout, le sol est tassé légèrement en tapotant la colonne. Cette phase est importante car le tassement du sol (compacité) dans la colonne influence directement ses différents paramètres hydrodynamiques (masse volumique, porosité, teneur en eau).

La colonne est pesée avant et après chaque étape afin de déterminer la masse des différents constituants (sable, sol et eau).

La colonne remplie de sol sur une hauteur de 15 cm est insérée dans le montage expérimental qui contient déjà les systèmes d'alimentation et de récupération des percolâts. Le haut de la colonne reste ouvert et est donc soumis à la pression atmosphérique.

### **VIII. 3 Protocole expérimental pour l'étude de percolation**

#### **VIII. 3. 1. Préparation de la colonne de sol**

##### ***VIII. 3. 1. 1 Mise en eau ou saturation de la colonne***

Cette étape est réalisée par capillarité en plongeant la partie inférieure de la colonne dans une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $10^{-2}$  M durant 24 heures, en accord avec plusieurs études bibliographiques (Duwig, 2009; EPA 712-C-08-010, 2008 ; ISO/DIS 18772, 2006 ; O.C.D.E., 2004). Le but principal de cette phase est de chasser au maximum l'air contenu dans la colonne, afin d'éviter la formation de flux préférentiels durant les essais.

##### ***VIII. 3. 1. 2 Drainage de la colonne***

Un drainage de 48 heures suit l'étape précédente et permet d'atteindre un état où il n'y a plus d'écoulement (donc, plus de perte de masse). On peut donc supposer que la colonne a atteint un état d'équilibre hydrostatique, c'est-à-dire que la charge en eau dans le sol est constante (Novak et al., 2000 ; Majumdar et Singh 2007 ; Siczek et al., 2008).

##### ***VIII. 3. 1. 3 Conditionnement de la colonne***

Après la saturation et le drainage, une phase de conditionnement chimique de la colonne est nécessaire pour s'assurer de l'équilibre chimique entre la solution d'alimentation et le milieu poreux. Celle-ci est réalisée en alimentant la colonne de sol par le haut avec une solution de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M jusqu'à obtention d'un régime d'écoulement permanent (débit d'élution et teneur en eau du sol constants). La colonne est alors considérée à l'équilibre (Duwig, 2009 ; EPA 712-C-08-010, 2008 ; O.C.D.E., 2004).

La solution de  $\text{CaCl}_2$  permet d'éviter la migration des petites particules d'argiles et aide ainsi à conserver la structure du sol lors de la percolation tout en limitant les risques de colmatage. Elle permet aussi de s'approcher de la force ionique de la solution de sol sur le terrain (ISO/DIS 18772, 2006 ; Moeys, 2007).

### VIII. 3. 2 Principe des expériences de percolation

En régime hydrodynamique permanent, l'étude expérimentale du transport d'un soluté à travers un milieu poreux consiste à injecter un signal, ou fonction d'entrée, dans la colonne et à mesurer la réponse de la colonne, appelée **courbe d'élution** ou **courbe de percée**, à cette sollicitation.

#### VIII. 3. 2. 1 Tracé des courbes d'élution

Pour le tracé des courbes d'élution, les coordonnées les plus appropriées sont:

- En ordonnée, la concentration normée,  $C/C_0$ ,  $C_0$  étant la concentration initiale imposée en entrée de colonne ;
- En abscisse, soit le temps d'élution, soit le volume relatif adimensionnel : volume élué  $V$  au cours du temps divisé par le volume total d'eau ou de solution dans la colonne  $V_0$ .  $V_0$  correspond au volume minimal d'eau ou de solution à injecter dans une colonne saturée pour renouveler toute la phase liquide qu'elle contient; il est appelé aussi **volume poral** (ou de pores) ou **volume interstitiel**.

La représentation  $C/C_0 = f(V/V_0)$  permet :

- De préciser le type d'écoulement en vérifiant si toute l'eau initialement présente dans la colonne a été expulsée avant la sortie du traceur. Dans ce cas, lorsque  $C/C_0 = 0,5$ ,  $V/V_0 \geq 1$  (Pomerleau, 1997) ;
- De calculer la masse de soluté adsorbée sur le sol en faisant la différence entre les surfaces sous la courbe d'élution du traceur et celle du soluté.

L'introduction du soluté dans le milieu poreux est réalisée classiquement par une injection de type "échelon" ou "créneau" en fonction des paramètres que l'on souhaite dériver. Une injection en échelon consiste à remplacer « brusquement » au temps  $t_0$  la solution de conditionnement par une solution contenant le soluté à la concentration  $C_0$ . Pour l'injection de type créneau, l'apport de soluté est limité dans le temps ; il est précédé et suivi par l'injection d'une solution sans soluté.

### VIII. 3. 2. 2 Exploitation des courbes d'élué

L'analyse des courbes d'élué permet, d'une part, l'identification des processus impliqués dans le transfert d'un soluté à travers la matrice du sol, et d'autre part, l'estimation des paramètres qui rendent compte de ces processus.

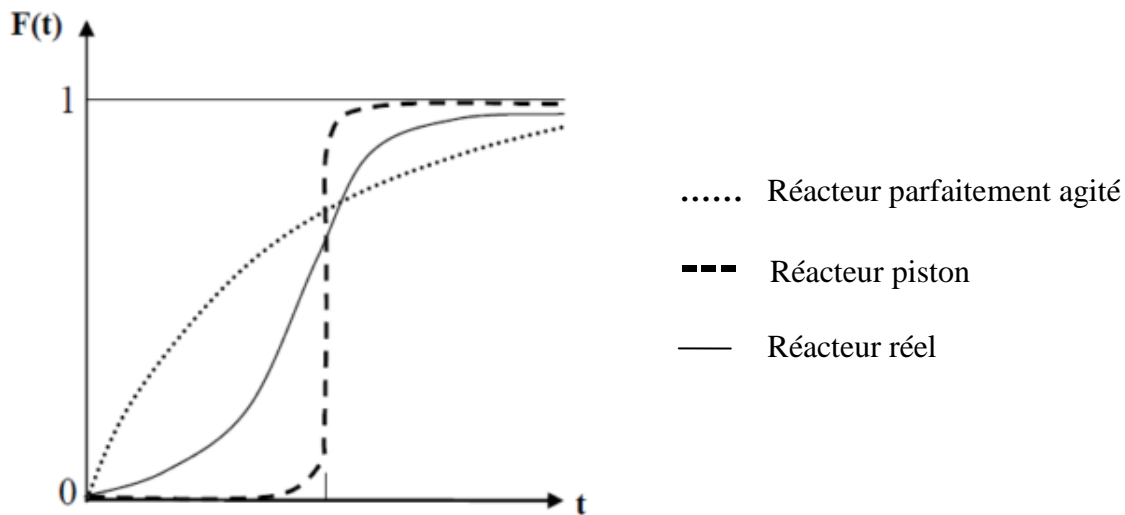
Une colonne peut être assimilée à un réacteur ouvert avec des solutions de percolation en entrée et des éluats en sortie. Le temps nécessaire pour aller de la section d'entrée à la section de sortie, varie d'une molécule d'eau à une autre. C'est pourquoi la courbe  $C(t)$  qui décrit la restitution dans le temps de  $n$  molécules de traceurs injectées en entrée, est représentative de la distribution des temps de parcours des molécules dans le milieu poreux. Expérimentalement,  $C(t)$  est obtenue en mesurant les variations de concentrations du traceur à la sortie de la colonne.

Pour caractériser l'écoulement à travers une colonne de sol, on utilise souvent la **distribution de temps de séjour (DTS)** qui est une approche statistique (Février, 2001 ; Szenknect, 2003 ; Benhabib, 2005).

Dans le cas d'un écoulement en régime permanent, la DTS est représentée par une fonction  $E(t)$ , telle que  $E(t) dt$  est la fraction de débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre  $t$  et  $t+dt$ .  $E(t)$  peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour  $t$  dans le débit de sortie et, par définition :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{VIII. 1})$$

En général, pour un réacteur réel, les courbes de DTS obtenues avec une injection échelon sont des courbes intermédiaires entre les deux comportements idéaux, le réacteur parfaitement agité (mélange maximal) et le réacteur piston (aucun mélange). La figure VIII. 2 montre les courbes de DTS dans les trois cas.



**Figure VIII. 2 :** Représentation de la Distribution des Temps de Séjour dans un réacteur réel pour une injection échelon (Mangeret, 2009)

La DTS est une fonction de distribution accessible à l'expérience à partir de la courbe d'éluion  $C(t) / C_0 = f(t)$ . Elle se fait autour du temps de passage théorique encore appelé **temps de passage hydraulique** ( $\tau$ ) directement déterminé à partir des conditions opératoires et des grandeurs du système à l'aide de l'équation :

$$\tau = \frac{V_0}{q} \quad (\text{VIII. 2})$$

où  $q$  est le débit de liquide ( $\text{mL T}^{-1}$ )

Des moments statistiques ayant une importance particulière dans l'exploitation des courbes de réponse des réacteurs réels sont définis à partir de la DTS. Le moment d'ordre  $n$  par rapport à l'origine est donné par l'expression :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (\text{VIII. 3})$$

Le moment d'ordre 1 représente le **temps de séjour moyen** ( $t_s$ ) des molécules ou temps nécessaire à une molécule pour aller de l'entrée à la sortie du réacteur (Dabaliz, 2002):

$$t_s = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (\text{VIII. 4})$$

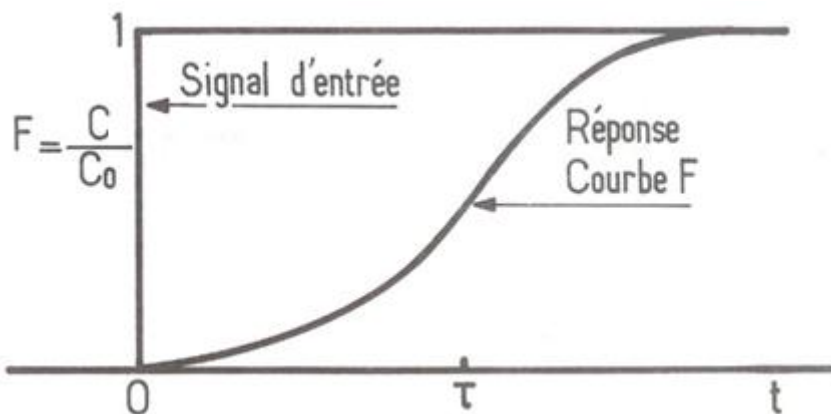
Le **moment centré d'ordre 2** est la variance de la distribution des temps de séjour  $\sigma^2$  qui caractérise son étalement autour de la moyenne.

$$\mu_2 = \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_s)^2 E(t) dt \quad (\text{VIII. 5})$$

Afin de mesurer expérimentalement la DTS dans une colonne de sol, un traceur non interactif est injecté selon un signal d'entrée. Puis on compare les signaux mesurés en entrée et en sortie de colonne. Les hypothèses suivantes doivent être respectées :

- Le milieu poreux est homogène à l'échelle macroscopique ;
- Le fluide est incompressible ;
- L'écoulement est monodimensionnel, permanent et purement convectif en entrée et en sortie de colonne.

Pour une injection de type échelon, la concentration du traceur à l'entrée du réacteur passe brusquement de 0 à  $C_0$ . La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et le tracé de  $C(t)/C_0 = f(t)$  donne la courbe adimensionnelle comprise entre 0 et 1 qui est donnée sur la figure VIII. 3.



**Figure VIII. 3** : Courbe d'éluion résultant d'une injection échelon d'un soluté  
(Limousin, 2006)

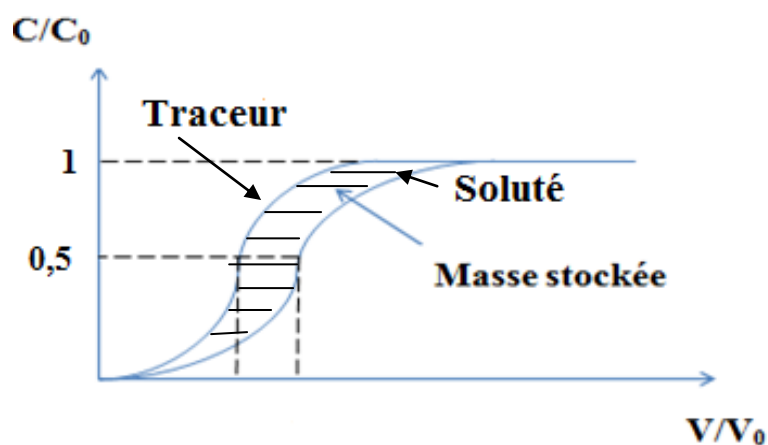
Le **facteur de retard** ( $R$ ) d'un soluté réactif par rapport à un traceur est évalué en comparant les temps de séjour moyens de ce soluté et du traceur de l'écoulement :

$$R = \frac{t_s(\text{soluté})}{t_s(\text{traceur})} \quad (\text{VIII. 6})$$

Si le facteur de retard est supérieur à 1, cela signifie que le soluté subit des interactions avec la matrice poreuse (adsorption) qui le ralentissent par rapport aux molécules de traceur.



L'aire comprise entre les courbes d'éluion  $C(t)/C_0 = f(V/V_0)$  du traceur et du soluté correspond à la masse de soluté retenue dans la colonne de sol (figure VIII. 4).



**Figure VIII. 4 :** Visualisation du retard sur la courbe d'éluion (Mermoud, 2006)

### VIII. 3. 3 Essais de percolation

L'étape préliminaire à toute expérimentation en colonne de sol consiste à étudier ses propriétés hydrodynamiques par l'intermédiaire de traçages afin de dissocier, dans l'étude des transferts de solutés, les mécanismes chimiques des mécanismes hydrodynamiques. En effet, il est important d'observer le déplacement réel de l'eau avant d'étudier ceux du polluant dans les mêmes conditions et de comparer ensuite les deux transferts (Limousin, 2006).

#### VIII. 3. 3. 1 Percolation des ions bromures utilisés comme traceurs

Après avoir équilibré la colonne avec la solution de  $\text{CaCl}_2$ , une solution de  $\text{KBr}$   $5 \cdot 10^{-2}$  M a été injectée sous forme d'un signal d'entrée échelon avec un débit de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$ . L'ion bromure ( $\text{Br}^-$ ) a été choisi car il n'interagit pas avec la matrice poreuse. En effet, idéalement, le traceur employé doit avoir en tout point un comportement identique à celui de l'eau qui s'écoule à travers le milieu poreux. Il doit donc être indifférent vis-à-vis du contenu de la colonne, ou du moins présenter un minimum d'interaction avec la matrice poreuse. Sa restitution complète en sortie de colonne en fait une espèce conservative.

Les essais ont été effectués sur une masse de sol A de 422 g (les caractéristiques du sol ont été données dans le tableau VII. 1) avec un volume d'alimentation de 2 litres et ont duré une semaine chacun. La durée de l'essai a été déterminée lors d'essais préliminaires. Elle est

dépendante du débit d'alimentation, des dimensions et du remplissage de la colonne et de la nature du sol.

### VIII. 3. 3. 2 Percolation de la solution de métribuzine

Les essais avec la métribuzine ont été effectués dans les mêmes conditions qu'avec le traceur sur une masse de sol de 415 g et avec une solution de métribuzine de concentration  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ .

### VIII. 3. 4 Analyse des éluâts

Les volumes percolés pendant des intervalles de temps donnés sont recueillis et conservés au réfrigérateur à 4 °C, jusqu'à analyse.

Les ions bromures ont été dosés par la mesure de la conductivité électrique et la métribuzine est analysée par HPLC dans les mêmes conditions que précédemment (chapitre VII, paragraphe VII. 3. 7).

## VIII. 4 Résultats et discussion

### VIII. 4. 1 Essai de traçage aux ions bromures

A l'issue du conditionnement, le volume de pores  $V_0$  et la teneur en eau volumique  $\theta$  de la colonne s'obtiennent par la différence de masse entre la colonne au début de l'essai et son poids à l'état sec. Ces deux grandeurs sont reliées par l'équation :

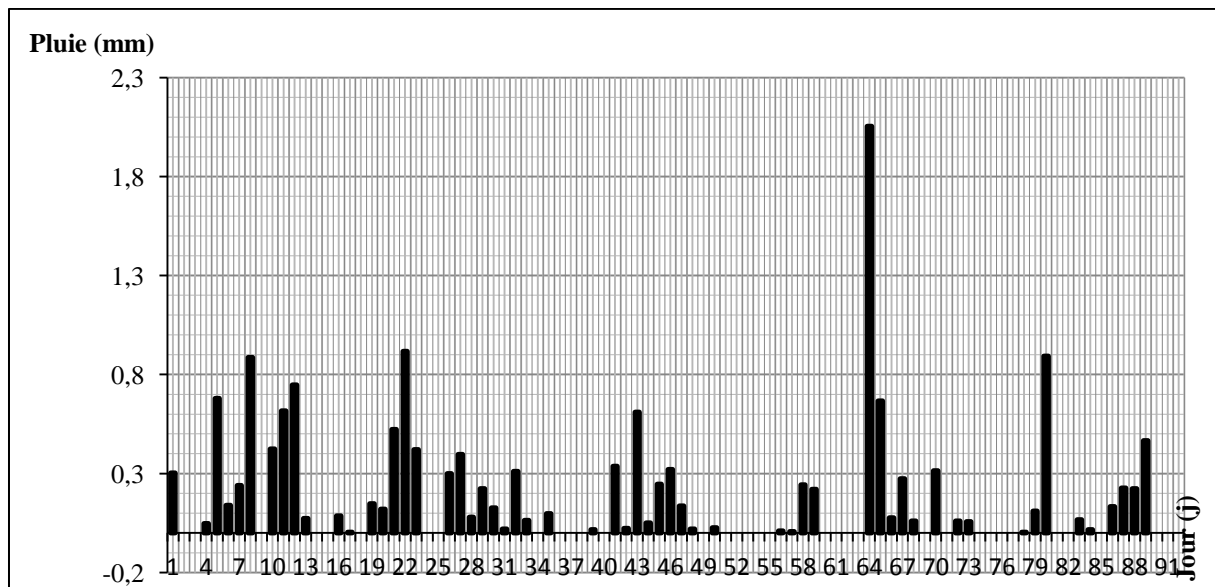
$$\theta = V_0 / V_t \quad (\text{VIII. 7})$$

$V_t$  étant le volume total de la colonne.

La teneur en eau initiale a été mesurée après séchage à l'étuve à 105 °C pendant au moins 24 heures (jusqu'à poids constant). Elle a une valeur moyenne  $\theta$  de 4,62 %.

La masse volumique de l'eau pure  $\rho_{\text{eau}}$  est considérée égale à 1 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C.

Le calcul des débits moyens à appliquer au dispositif expérimental s'est basé sur les précipitations journalières des années 2006, 2007 et 2008 obtenues auprès des services Météo-Alger. La période choisie pour la culture de la pomme de terre sur la parcelle étudiée s'étalant sur les mois de mars, avril et mai, les moyennes des précipitations sont calculées à partir des quantités reçues pendant ces 3 mois des 3 années consécutives (Figure VIII. 5).



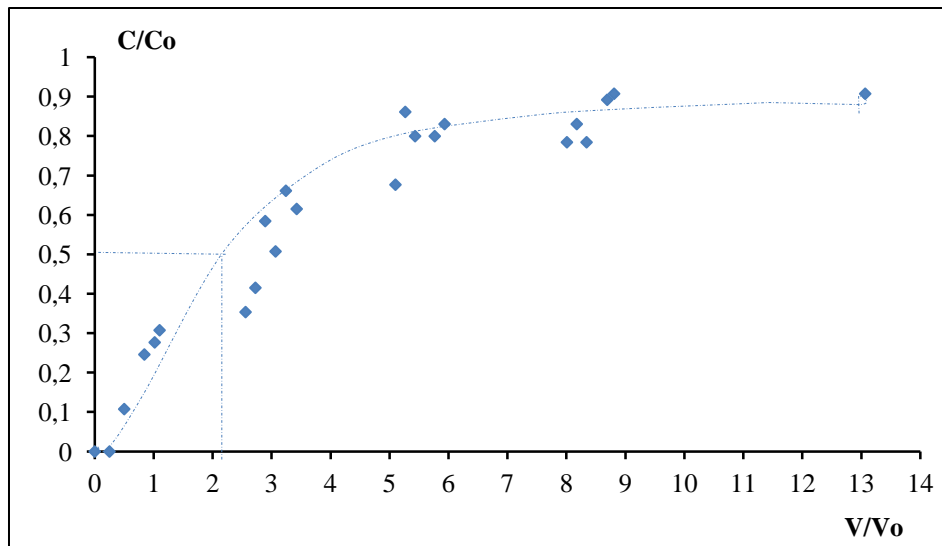
**Figure VIII. 5 :** Moyennes des précipitations journalières dans la région d'Alger du 1<sup>er</sup> mars au 31 mai des années 2006, 2007 et 2008.

Les paramètres hydrodynamiques obtenus avec les ions bromures sont résumés dans le [tableau VIII. 1](#).

**Tableau VIII. 1** Paramètres hydrodynamiques lors du traçage aux ions bromures pour un débit d'alimentation de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$  et  $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

<b>Hauteur de la colonne (cm)</b>	15
<b>Masse de sol (g)</b>	422
<b><math>\rho_d</math> (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	1,40
<b>Teneur en eau massique W (%)</b>	30,5
<b>Teneur en eau volumique <math>\theta</math> (%)</b>	42,7
<b>Volume de pore <math>V_0</math> (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	120
<b><math>\tau = V_0/q</math> (h)</b>	7,14

La courbe d'éluion  $C/C_0 = f(V/V_0)$  obtenue avec les ions bromures est donnée sur la [figure VIII. 6](#).



**Figure VIII. 6 :** Courbe d'élution des ions bromures ( $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) pour un débit de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$

Cette figure montre que pour  $C/C_0 = 0,5$ ,  $V/V_0 = 2,15 > 1$ , ce qui indique qu'il y a eu expulsion complète de l'eau contenue initialement dans la colonne avant la sortie du traceur. Ceci est probablement dû à un flux d'injection faible sur un sol contenant un grand pourcentage d'argile, ce qui réduirait, voir éliminerait, les écoulements préférentiels.

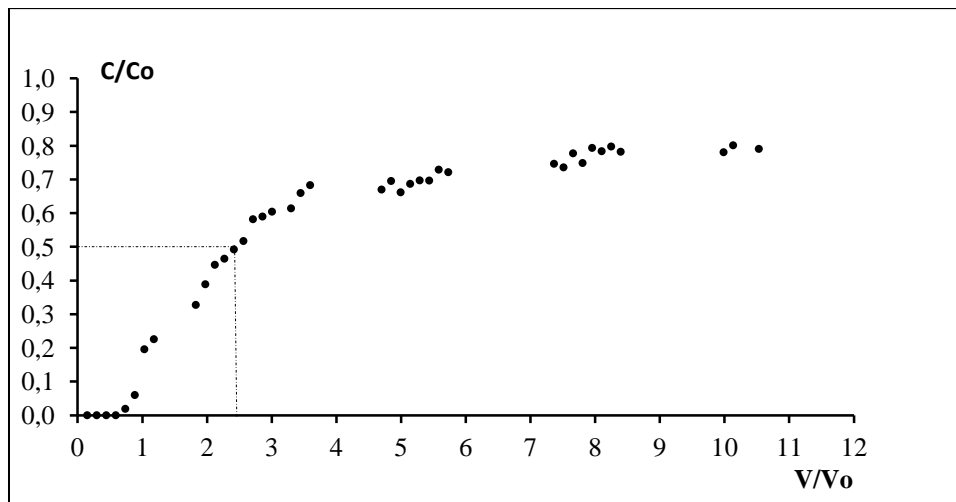
#### VII. 4. 2 Résultats de l'étude du transport de la métribuzine par percolation

Les paramètres déduits de l'essai de percolation avec la métribuzine sont donnés dans le tableau VIII. 2.

**Tableau VIII. 2** Paramètres hydrodynamiques lors de l'essai de percolation avec la métribuzine ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ) pour un débit d'alimentation de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$

<b>Hauteur de la colonne (cm)</b>	15
<b>Masse de sol (g)</b>	415
<b><math>\rho_d</math> (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	1,41
<b>Teneur en eau massique W (%)</b>	32,5
<b>Teneur en eau volumique <math>\theta</math> (%)</b>	45,8
<b>Volume de pore <math>V_0</math> (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	135
<b><math>\tau = V_0/q</math> (h)</b>	8,04

La courbe d'éluion  $C/C_0 = f(V/V_0)$  obtenue avec la métribuzine est donnée sur la figure VIII. 7.



**Figure VIII. 7 :** Courbe d'éluion de la métribuzine pour un débit de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$  et  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$

D'après cette courbe, pour  $C/C_0 = 0,5$  nous obtenons un rapport  $V/V_0 = 2,56$  supérieur au rapport  $V/V_0$  obtenu avec les ions bromures. Ceci signifie que la sortie de la métribuzine est retardée par rapport à celle du traceur. Les molécules de métribuzine subissent donc des interactions avec la matrice poreuse (phénomènes de rétention) qui tendent à les ralentir par rapport aux molécules du traceur.

Cette courbe montre également que la colonne présente un comportement piston au début de l'expérience, suivi par une montée relativement importante jusqu'à atteindre une déformation qui caractérise un écoulement de type dispersif.

#### VIII. 4. 2. 1 Calcul de la masse de métribuzine adsorbée sur le sol

La masse de métribuzine adsorbée est calculée en faisant la différence entre les surfaces sous la courbe d'éluion des ions bromures et celle de la métribuzine. Le calcul des surfaces a été fait manuellement en utilisant la méthode des trapèzes.

La masse moyenne de métribuzine retenue par la colonne de sol est alors trouvée égale à  $1,8 \pm 0,2 \text{ mg}$ , ce qui correspond à une quantité adsorbée par gramme de sol sec :

$$q_{\text{ads}} = 4,5 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$$

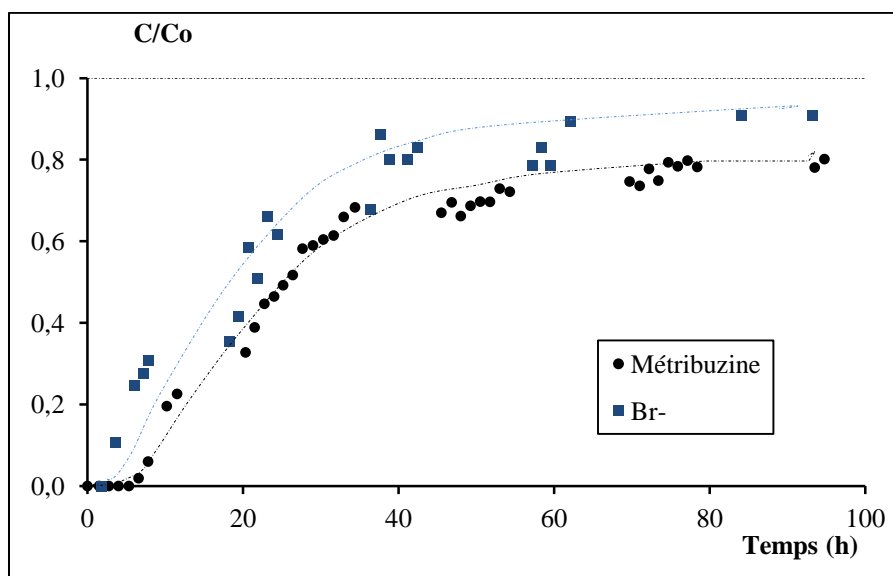
La masse de sol sec obtenue en tenant compte de l'humidité initiale du sol (4,62%) est de 395,8 g.

Cette masse de métribuzine retenue par le sol n'est qu'une estimation car, d'une part, le traceur  $\text{Br}^-$  utilisé comme référence est légèrement adsorbé par le sol ( $C/C_0 < 1$ ), et d'autre part, la méthode de calcul manuelle utilisée est probablement entachée d'erreur. Néanmoins, ces résultats confirment bien que la métribuzine est adsorbée par le sol même en mode dynamique, conditions des champs dans les cas de pluie ou d'arrosage.

#### VIII. 4. 2. 2 Détermination des temps de séjour moyens

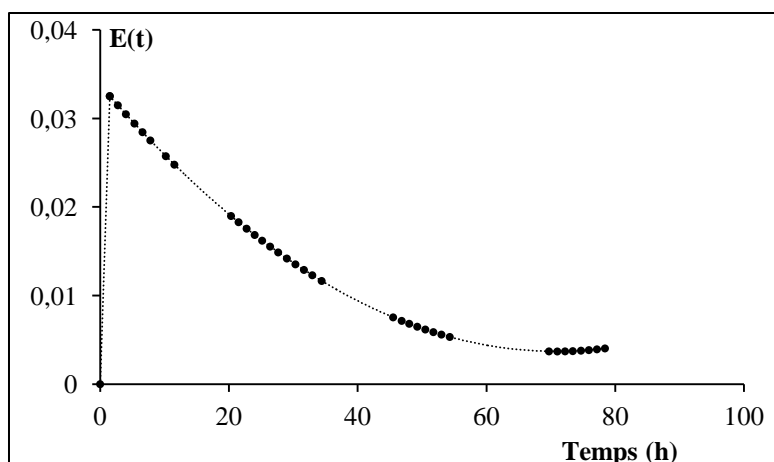
Le tracé des courbes d'élution  $C/C_0$  en fonction du temps donné sur la figure VIII. 8, permet de déterminer la fonction  $E(t) = dF(t)/dt$  et donc de déduire les temps de séjours moyens du traceur et de la métribuzine.

La fonction  $C(t)/C_0 = F(t)$  est déterminée par lissage polynomial.



**Figure VIII. 8 :** Courbes d'élution  $C/C_0 = f(t)$  de la métribuzine ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ) et des ions bromures ( $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) pour un débit de  $0,28 \pm 0,03 \text{ mL min}^{-1}$

La courbe  $E(t)$  obtenue pour la métribuzine est donnée sur la figure VIII. 9.



**Figure VIII. 9 :** Courbe de DTS  $\{E(t)\}$  obtenue pour la métribuzine

Selon la courbe  $E(t)$ , l'écoulement au sein de la colonne peut être assimilable à un écoulement piston puis à un écoulement de type dispersif. Le transfert de soluté pourra être décrit par les équations de l'écoulement de convection-dispersion (CDE) utilisé par le modèle numérique HYDRUS.

Les temps de séjour moyens du traceur et de la métribuzine ont été déterminés à l'aide de l'équation VIII. 4. Les résultats obtenus sont :

- Pour le traceur  $\text{Br}^-$  :  $t_s = 8,2 \pm 0,9 \text{ h}$ ,
- Pour la métribuzine :  $t_s = 11,7 \pm 0,8 \text{ h}$

Le calcul du facteur de retard  $R$  à l'aide de l'équation VIII. 6, confirme que la métribuzine subit des interactions avec la matrice poreuse (phénomènes de rétention).

$$R = \frac{t_s(\text{soluté})}{t_s(\text{traceur})} = 1,43 > 1$$

On remarque que  $t_s > \tau$  aussi bien pour le traceur que pour la métribuzine, car les volumes  $V_o'$  de solution impliqués dans le transfert sont supérieurs aux volumes  $V_o$ . En effet, à la fin de l'essai avec la métribuzine, le volume  $V_o'$ , déterminé par pesée, est de 157 mL (au lieu de 135 mL initialement). Ceci est probablement dû au faible débit appliqué à la colonne de sol et à une obstruction partielle des pores de la grille en textile fin disposée au bas de la colonne.

### VIII. 4. 2. 3 Calcul du $K_d$ de la métribuzine

L'équation associant l'aspect hydrodynamique de l'écoulement et son aspect physico-chimique, est à la base des modèles de transport réactif.

Le plus simple des modèles de migration d'un soluté repose sur l'hypothèse d'une fixation instantanée, réversible et représentée par une relation linéaire entre concentration du soluté sur le solide et celle dans le liquide. Dans ce cas, le retard est déterminé uniquement à l'aide des caractéristiques physiques de la matrice poreuse (masse volumique du solide  $\rho_d$  et teneur en eau volumique  $\theta$ ) et de la constante d'adsorption  $K_d$  déterminée en batch (Besnard, 2003, Ardois et al., 2007). Le facteur retard  $R$  s'écrit alors :

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \quad (\text{VIII. 8})$$

Pour la métribuzine, avec  $\rho_d = 1,41$ ,  $\theta = 0,43$  et  $R = 1,43$ , on trouve  $K_d = 0,13 \text{ L kg}^{-1}$ .

Cette valeur est nettement inférieure à celle trouvée en batch qui est de  $1,9 \text{ L kg}^{-1}$ . Ceci pourrait s'expliquer en partie par le fait qu'aux concentrations élevées, l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire comme supposé pour l'établissement de la relation précédente.

## VIII. 5 Comparaison des résultats des études en batch et en colonne

La comparaison des résultats des expériences d'éluion en colonne et de l'étude de l'adsorption en batch a mis en évidence des capacités d'adsorption du sol A vis-à-vis de la métribuzine. Cependant, l'étude en colonne a montré des quantités lessivées plus faibles.

Selon Wang et al., une cause essentielle des écarts observés entre quantités adsorbées en batch et en colonne vient du rapport solide/liquide. En effet, la proportion de produits adsorbés augmente lorsque le rapport sol/solution diminue (Boesten, 1990 ; Graham-Bryce, 1981). Ainsi la préparation de suspensions très diluées conduira à une surestimation de l'adsorption du composé. Ce phénomène serait principalement dû à une destruction quasi exhaustive des agrégats augmentant les surfaces de contact (Calvet et al., 1980) ; une partie de la surface adsorbante accessible dans ces conditions est en réalité indisponible lors d'expérimentation en colonne. De plus, en conditions réelles, les sols sont rarement dans un état de saturation en eau similaire à celui recréé lors de ce type d'expérimentation.



**MODELISATION**

**NUMERIQUE**

# CHAPITRE IX

## MODELISATION NUMERIQUE DU TRANSPORT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX

## MODELISATION NUMERIQUE DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX

### IX. 1 Choix du modèle

A l'échelle de la colonne de laboratoire, et parmi les modèles mécanistes déterministes, HYDRUS-1D est l'un de ceux qui reposent sur l'équation de Richards et sur l'équation de convection-dispersion (**CDE**) à l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER).

Dans le cadre du transport de la métribuzine, l'objectif de ce travail étant d'une part de disposer d'un modèle pouvant être utilisé pour apprécier les processus hydrochimiques du sol et, d'autre part, d'un outil transférable dans différentes conditions, le code de calcul HYDRUS-1D a été choisi pour modéliser les résultats des essais.

### IX. 2 Code HYDRUS-1D

#### IX. 2. 1 Généralités

HYDRUS-1D est un logiciel open source téléchargeable sur le site du développeur, spécialisé dans l'analyse des flux d'eau et le transport de soluté dans les milieux poreux (Simunek et al., 1998).

La version 4.08 est une interface du code SWMS-2D (Safe Work Method Statement), qui permet de simuler des écoulements de l'eau (mobile et immobile) et le transport de solutés dans un milieu poreux incompressible et variablement saturé, pour un système de dimensions métriques et pour divers pas de temps. Ce code résout l'équation de convection-dispersion pour le transport de solutés et l'équation de Richards sous sa forme mixte. Il fournit en sortie, pour chaque nœud du maillage, les valeurs de pression, de teneur en eau et les composantes verticales du vecteur vitesse.

Les équations régissant l'écoulement de l'eau (équation de Richards) et le transport de solutés (équations du type convection/dispersion CDE) sont résolues numériquement par la méthode des éléments finis (type Galerkin linéaire) pour l'aspect géométrique et par la méthode de Crank-Nicholson pour l'aspect temporel.

Pour la partie hydraulique, les propriétés hydrodynamiques du sol sont décrites par l'intermédiaire des courbes caractéristiques de rétention d'eau et de conductivité hydraulique

définies par les fonctionnelles soit de Mualem-van Genuchten (1980), soit de Brooks et Corey (1964), soit enfin d'une fonction analytique dérivée du modèle de van Genuchten permettant de mieux représenter les propriétés hydrauliques des sols proches de la saturation.

L'effet d'hystérésis de l'eau peut également être incorporé par l'intermédiaire du modèle empirique introduit par Scott et al. (1983) et Kool et Parker (1987).

Les conditions aux limites de la partie hydrodynamique sont fixées par l'intermédiaire, soit de la pression de l'eau (condition de type Dirichlet), soit du flux d'eau (vitesse de Darcy, condition de type Neumann), soit par des conditions atmosphériques. La valeur des paramètres peut être définie soit de façon constante, cas du régime permanent, soit variable, cas du régime transitoire.

Pour la partie transport, les équations sont basées sur la mobilité de l'élément liée aux phénomènes de convection, de dispersion et de diffusion dans les phases liquide et gazeuse.

Les phénomènes de rétention du soluté par la matrice solide sont pris en compte par l'intermédiaire du coefficient de distribution  $K_d$ .

Les conditions aux limites pour la partie transport du modèle peuvent être définies, soit en terme de concentration de soluté, soit en terme de flux. Elles peuvent aussi être définies soit par des constantes, soit par des variables fonction du temps.

Pour toutes les régions et à tous les pas de temps préalablement sélectionnés par l'utilisateur, HYDRUS-1D calcule un bilan de masse pour estimer les pertes dues aux approximations sur les différentes variables au cours du calcul. Il évalue ainsi la précision de celui-ci.

L'application du modèle nécessite la connaissance des paramètres caractéristiques de l'écoulement (coefficient de diffusion  $D_{dif}$ , coefficient de dispersion ou dispersivité  $\alpha$  et nombre de Péclet  $Pe$ ) et des paramètres caractéristiques de la rétention (coefficient de partage  $K_d$ ).

Les caractéristiques relatives à l'écoulement de l'eau et au transport de soluté peuvent être générées par le code HYDRUS-1D (pour un sol de composition donnée). Mais pour plus de précision, il est préférable de les déterminer au préalable soit expérimentalement (ce qui a été fait dans ce travail), soit en utilisant des relations applicables dans des conditions proches des conditions réelles.

## IX. 2. 2 Paramètres caractéristiques du code

Certains paramètres caractéristiques du code HYDRUS-1D ont été déterminés au préalable en prenant en considération les résultats obtenus avec les essais sur colonne. Le calcul de ces paramètres s'est fait pour une simulation sur une colonne cylindrique de 5 cm de diamètre contenant un seul matériau (sol A, dont la composition granulométrique est donnée dans le tableau VII. 1), à plan horizontal et pour 2 longueurs différentes :

- Une colonne de 15 cm de hauteur de sol, pour vérifier les résultats obtenus avec la colonne utilisée au laboratoire,
- Une colonne de 100 cm de hauteur de sol, pour prévoir le comportement des études sur le terrain.

La colonne est librement drainée et le flux est considéré comme constant. L'application de la métribuzine s'est faite en continu, en gardant une concentration constante à la limite supérieure de la colonne tout le long de la simulation ( $C_0 = 1,167 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-3}$  correspondant à  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ).

La durée de l'essai a été de 100 heures et l'unité de longueur considérée est le centimètre.

### IX. 2. 2. 1 Conductivité hydraulique à saturation ( $K_s$ )

La conductivité hydraulique a été déterminée avec la méthode k-Henin, au laboratoire des sols de l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH).

L'essai a été réalisé deux fois et la valeur moyenne obtenue est :

$$K_s = 1,055 \text{ cm h}^{-1}$$

### IX. 2. 2. 2 Coefficient de diffusion ( $D_{dif}$ )

Le calcul du coefficient de diffusion a été effectué à partir de l'équation de Wilke et Chang :

$$D_{dif} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\rho M_m)^{0,5} T}{\eta V_m^{0,6}} \quad (\text{IX. 1})$$

où :

T est la température absolue (Kelvin)

$\phi$  est un paramètre d'association du solvant (pour l'eau,  $\phi = 2,6$ ).

$M_m$  est la masse molaire du solvant ( pour l'eau,  $M_m = 18 \text{ g mole}^{-1}$ )

$\eta$  est la viscosité dynamique de la solution en cPoise (pour l'eau à 25 °C,  $\eta \approx 1 \text{ cPoise}$ )

$V_m$  est le volume molaire du soluté (pour la métribuzine,  $V_m$  estimé =  $167 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Cette équation est généralement utilisée pour les solutions aqueuses diluées et pour les composés faiblement dissociés avec une précision de  $\pm 10 \%$  (Bird, 1960).

Le résultat obtenu avec la métribuzine dans l'eau, pour T = 25 °C est :

$$D_{\text{dif}} = 6,99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 2,516 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$$

### IX. 2. 2. 3 Le nombre de Péclet (Pe)

Le nombre de Péclet est estimé afin de comparer l'importance relative des processus de diffusion moléculaire et de dispersion convective dans la colonne. Il est calculé à l'aide de l'équation :

$$Pe = v \frac{d_o}{D_{\text{dif}}} \quad (\text{IX. 2})$$

où v est la vitesse d'écoulement [ $\text{L.T}^{-1}$ ] et  $d_o$  est le diamètre moyen des grains [L].

Pour un grand nombre de Péclet, les effets convectifs sont prépondérants, tandis que pour un petit nombre de Péclet, ce sont les effets diffusifs qui dominent. Pfannkuch définit cinq (5) régimes de dispersion selon les valeurs croissantes de Pe :

- diffusion pure,
- superposition de la diffusion et dispersion hydrodynamique,
- dispersion hydrodynamique prédominante,
- dispersion hydrodynamique pure,
- dispersion hydrodynamique hors du domaine de validité de la loi de Darcy.

Il est généralement admis que pour (Dalla Costa, 2007) :

- $Pe \gg 1$ , le transport de matière est essentiellement assuré par la convection,
- $Pe \ll 1$ , c'est la diffusion qui est dominante.

Pour des valeurs intermédiaires, les deux phénomènes se superposent.

Pour le diamètre des grains  $d_o$ , on utilise souvent le diamètre efficace le " $d_{10}$ " correspondant à 10% sur la courbe granulométrique en pourcentage cumulés obtenue par tamisage. Cette définition a le mérite d'insister sur le grand rôle que jouent les grains de petit diamètre sur la perméabilité (Chauvetau, 1965).

La valeur de  $Pe$  trouvée avec les conditions des essais sur colonne est :

$$Pe = 2,378 \cdot 10^{-4} * 1,60 \cdot 10^{-2} / 6,99 \cdot 10^{-6} \approx 0,55$$

#### IX. 2. 2. 4 La dispersivité ( $\alpha$ )

La dispersion hydrodynamique résulte de deux phénomènes : la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. Le coefficient de dispersion mécanique  $D_m$ , dans des conditions de flux monodimensionnel, s'écrit :

$$D_m = \alpha v \quad (\text{IX. 3})$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dispersivité [L] du milieu poreux.

La dispersivité dépend de la vitesse réelle de l'écoulement et des propriétés dispersives du milieu poreux. Ce paramètre est la somme de deux composantes : la dispersivité longitudinale et la dispersivité transversale.

Dans cette étude, seule la dispersivité longitudinale est prise en compte car la dispersivité transversale est beaucoup plus petite (généralement prise égale à 1/10 de la valeur de la dispersivité longitudinale) (Domenico et Schwartz, 1990 ; Paris Anguella, 2004). L'équation s'écrit alors :

$$D_m = \alpha_x v \quad (\text{IX. 4})$$

La dispersivité longitudinale n'est pas un paramètre directement mesurable. La méthode la plus simple pour l'estimer est une règle basée sur le fait que celle-ci est fonction de l'échelle considérée ou de la distance effectuée par un contaminant à partir d'une source.

Plusieurs équations ont été proposées telle que celle de Gelhar et al. :

$$\alpha_x = 0,1 L \quad (\text{IX. 5})$$

où  $L$  est la distance traversée par un contaminant à partir de la source en mètre.

Mais celle qui permet des estimations plus précises est celle de Neumann par l'intermédiaire des deux équations suivantes :

$$\alpha_x = 0,075 L^{1,46} \quad \text{pour } L \leq 100 \text{ m} \quad (\text{IX. 6})$$

$$\alpha_x = 0,32 L^{0,83} \quad \text{pour } L > 100 \text{ m} \quad (\text{IX. 7})$$

L'utilisation de l'équation (IX. 6) pour les deux longueurs de colonne utilisées (0,15 et 1 m), conduit à  $\alpha_x = 0,47 \text{ cm}$  et  $\alpha_x = 0,075 \text{ cm}$  respectivement.

### IX. 2. 3 Paramètres d'entrée, options, conditions initiales et aux limites

Avant de commencer la simulation, il est nécessaire de fournir au logiciel certaines données relatives aux caractéristiques du sol et à celles du soluté :

- Les unités d'espace et de temps choisies,
- La géométrie du système,
- La durée de la simulation,
- Les conditions variables d'alimentation sous forme d'un tableau des flux d'eau ou des pressions en fonction du temps.
- Les paramètres hydriques : selon le choix du modèle d'écoulement (relations hydriques, double porosité, hystérésis), leur nombre varie (au moins 5 paramètres).
- Les conditions aux limites hydrauliques : elles sont prédéfinies (flux constant, flux variable, pression d'eau constante, pression d'eau variable, pression atmosphérique avec accumulation d'eau, drainage à l'air libre, présence de drains horizontaux...)
- Les conditions aux limites pour les solutés : les trois types de conditions aux limites usuelles (Dirichlet, Neumann et Cauchy) sont disponibles dans HYDRUS-1D.
- Les conditions initiales, spécifiées sur tous les points du domaine. Ces conditions peuvent être exprimées en charge de pression ou en teneur en eau pour l'hydrodynamique, et en concentration pour le transport des solutés.

### IX. 3 La simulation

Le code HYDRUS-1D est utilisé pour simuler l'évolution des variables hydrauliques et de transport de soluté dans le temps et dans l'espace unidimensionnel. L'interface du logiciel se présente comme le montre la [figure IX. 1](#).



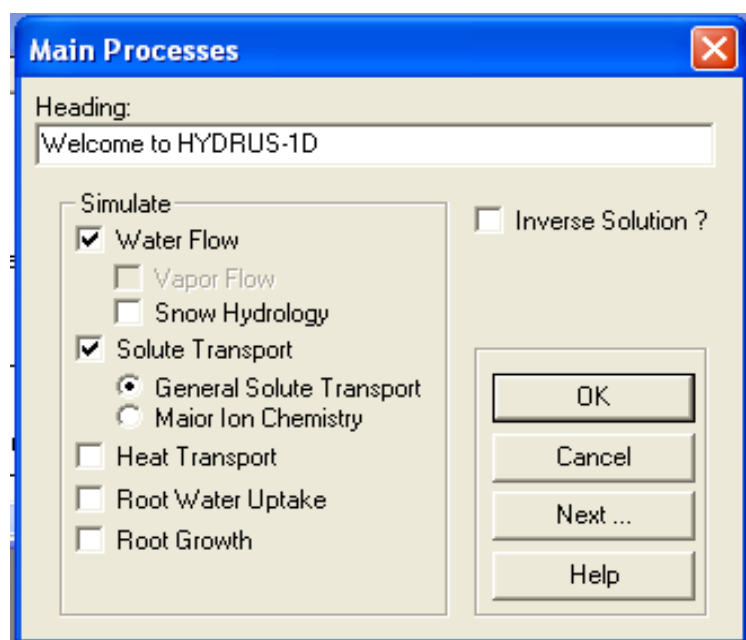


Figure IX. 1 : Interface du logiciel HYDRUS-1D

### IX. 3. 1 Modèle de conductivité hydraulique

Le modèle de Mualem-van Genuchten sans hystérésis (pour l'eau) sera utilisé pour décrire la variation de la teneur en eau (en fonction de la pression) et de la conductivité hydraulique (en fonction de la teneur en eau). Ce modèle est en effet plus souple et plus utilisé pour mieux rendre compte de la non-linéarité des propriétés hydrodynamiques (Vogel et al., 2001).

Le reste des paramètres sera généré par les tables d'interpolation interne du code HYDRUS-1D.

### IX. 3. 2 Valeurs des paramètres de l'écoulement

Les différents paramètres utilisés dans la simulation par HYDRUS -1D du transport de la métribuzine dans le sol sont donnés dans le [tableau IX. 1](#).

**Tableau IX. 1:** Paramètres utilisés dans Hydrus-1D pour simuler la migration de la métribuzine dans le sol A

Masse volumique $\rho_d$ (g cm <sup>-3</sup> )	Teneur en eau $\theta$ (%)	Coefficient de diffusion $D_{dif}$ (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	Dispersivité $\alpha_x$ (cm)	Nombre de Péclet (Pe)**	Flux (cm h <sup>-1</sup> )
1,41*	45,8*	$2,516 \cdot 10^{-2}$	0,47	0,55	0,856

\* Valeurs expérimentales données dans le [tableau VIII. 2](#)

\*\* Le diamètre utilisé est obtenu par l'analyse granulométrique :  $d_{10} = 160 \mu\text{m}$ .

### IX. 3. 3 Paramètres du transport de soluté

Le coefficient de partage utilisé pour caractériser l'adsorption est celui obtenu en batch sur le sol A (chapitre VII), soit  $K_d = 1,9 \text{ L kg}^{-1} = 0,407 \text{ mL mmol}^{-1}$ .

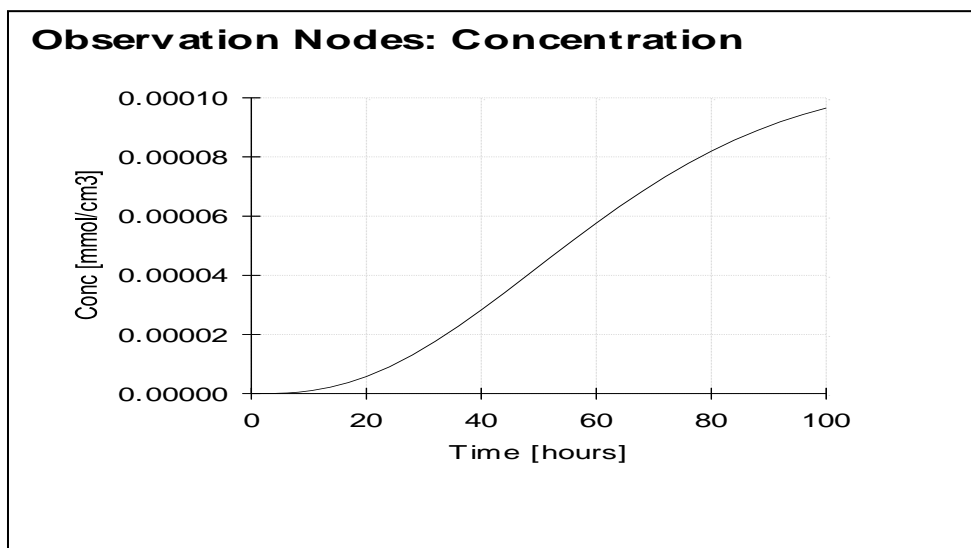
## IX. 4 Résultats des simulations sur colonnes

### IX. 4. 1 Résultats obtenus avec la colonne de 15 cm

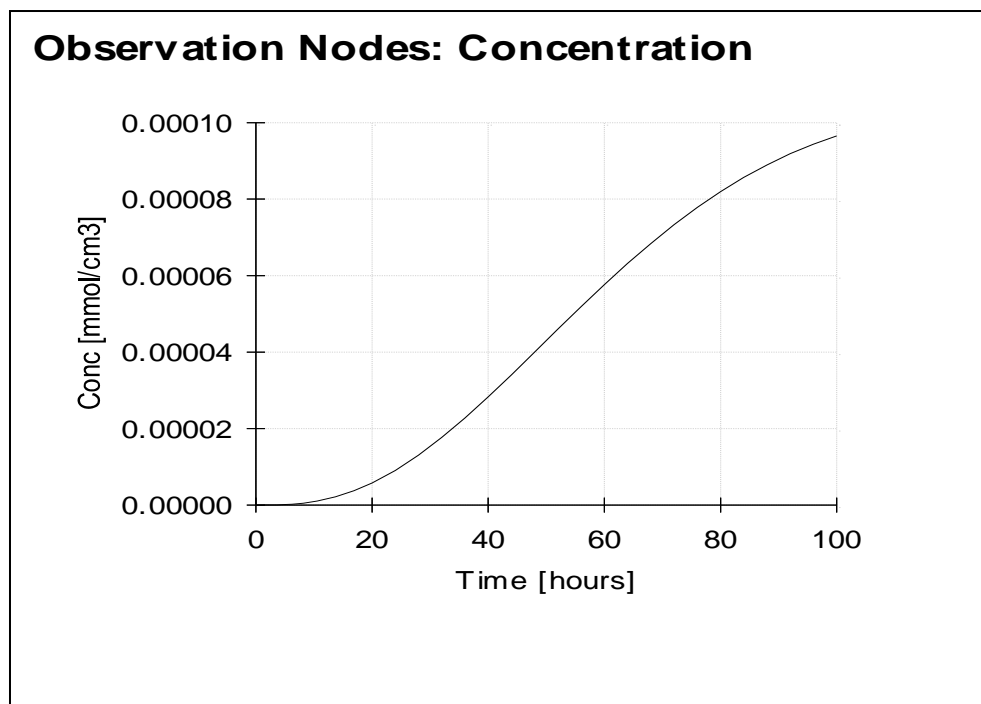
Les observations sont faites au bas de la colonne (le haut de la colonne correspondant à  $z = 0$ ) ; les points choisis sont :

- ✓  $z = -10 \text{ cm}$ ,
- ✓  $z = -15 \text{ cm}$  correspondant à la profondeur maximale de la petite colonne.

Les courbes obtenues sont données sur les figures IX. 2 et IX. 3.



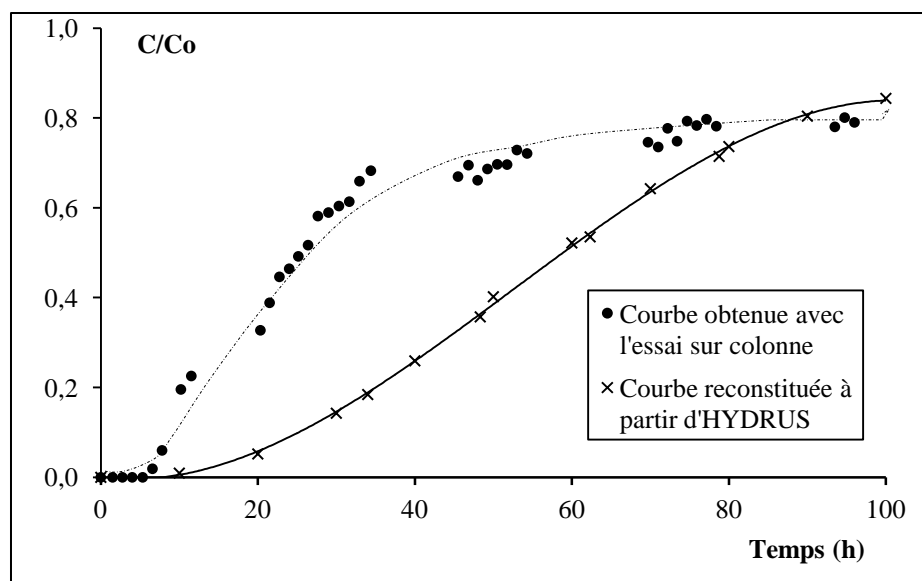
**Figure IX. 2** : Evolution de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 15 cm, à  $z = -15 \text{ cm}$  (bas de la colonne)



**Figure IX. 3 :** Evolution de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 15 cm, à  $z = -10$  cm

Ces deux courbes montrent que l'évolution de la concentration est lente au départ ( $t < 20$  heures) mais augmente au fur et à mesure pour changer de courbure et entamer un palier au voisinage de 100 h. Ce palier indique que la concentration maximale atteinte ( $C_0 < 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-3}$ ) est inférieure à la concentration de métribuzine introduite ( $C_{\text{max}} = 1,167 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-3}$ ), ce qui correspondrait à une rétention partielle de la métribuzine par le sol.

Pour mieux apprécier les résultats de la modélisation par HYDRUS, la courbe d'élution  $C = f(t)$  est transformée en  $C/C_0 = f(t)$  (colonne de 15 cm) et est tracée sur le même graphe que celle obtenue expérimentalement sur colonne de sol (figure IX. 4).



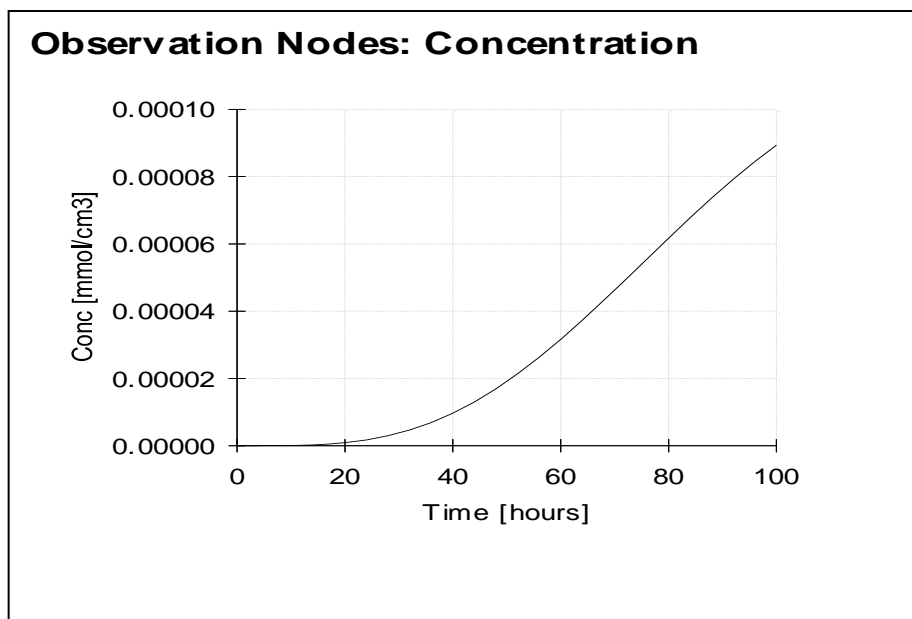
**Figure IX. 4 :** Comparaison de la courbe d'éluion de la métribuzine obtenue avec l'essai sur colonne de sol et celle reconstituée à partir de la modélisation avec HYDRUS-1D (pour la colonne de 15 cm, à  $z = -15$  cm)

Ces deux courbes ont des allures similaires au début et à la fin de l'écoulement et le temps d'apparition du soluté est du même ordre de grandeur. Toutefois, le cheminement intermédiaire est un peu différent et la courbe reconstituée a une pente moins grande. Ceci pourrait s'expliquer par:

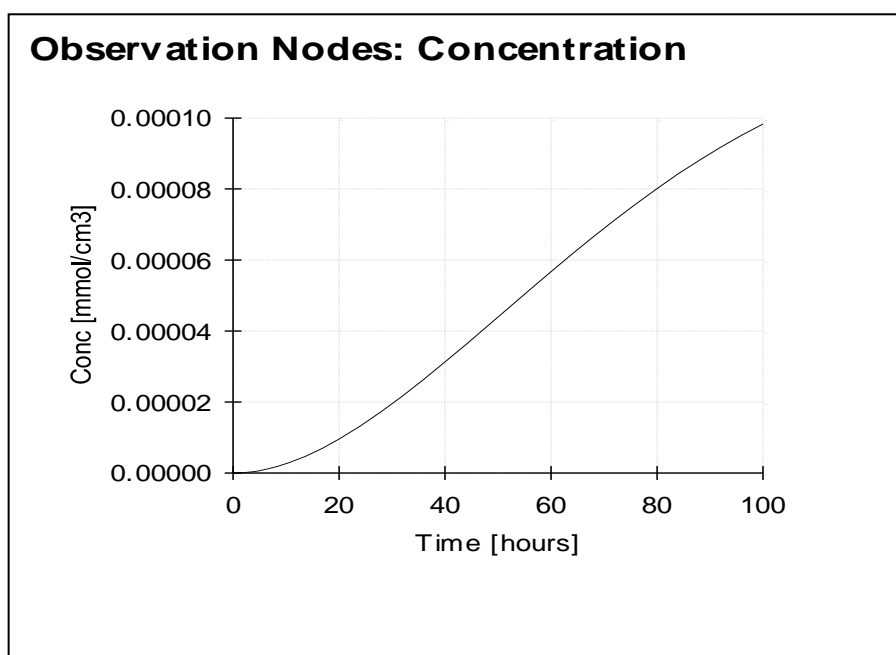
- Le fait que HYDRUS ne tienne pas compte des chemins préférentiels,
- L'utilisation d'un coefficient  $K_d$  obtenu en batch et qui est supérieur à celui obtenu en dynamique ; ce qui traduit une rétention plus grande de la métribuzine
- Les conditions aux limites initiales et les différentes grandeurs calculées ( $D_{dif}$ ,  $\alpha_x$ ,  $Pe$ ,  $d_0$ ) sont probablement entachées d'erreurs.

#### IX. 4. 2 Résultats obtenus avec la colonne de 100 cm

Pour faciliter la comparaison des résultats entre les deux colonnes, les points d'observation choisis sont les mêmes ( $z = -15$  cm et  $z = -10$  cm). Les courbes obtenues pour ces profondeurs sont données sur les figures IX. 5 et IX. 6



**Figure IX. 5 :** Evolution de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 100 cm, à  $z = -15$  cm

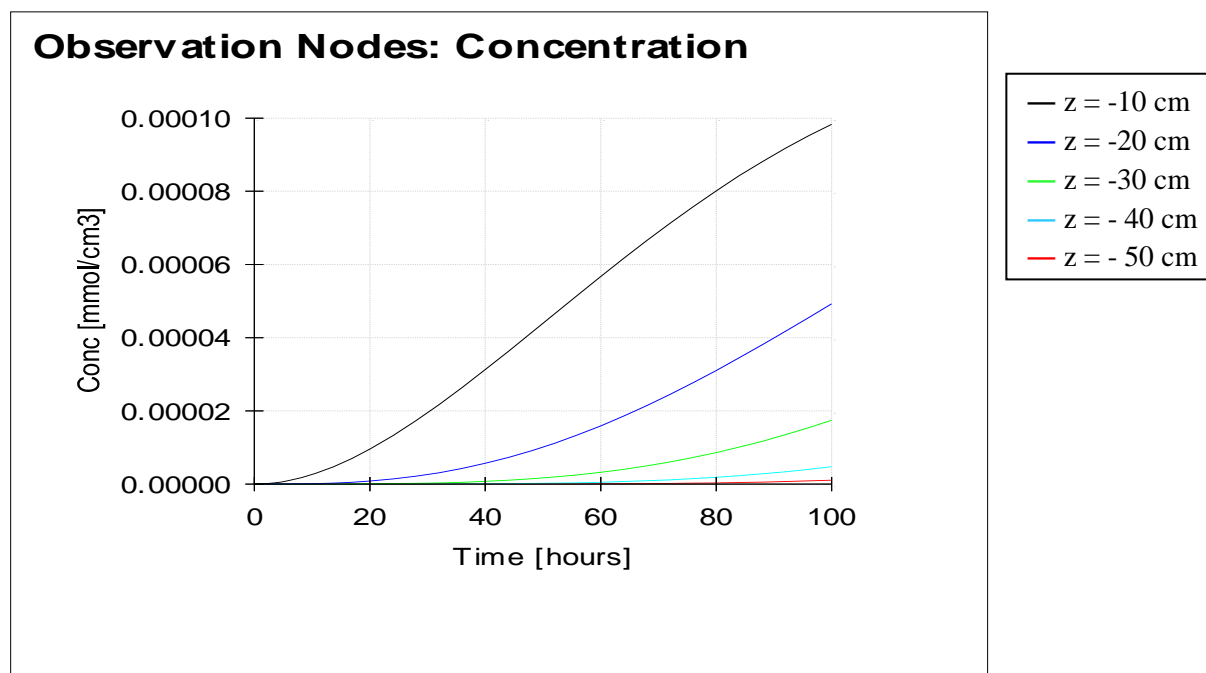


**Figure IX. 6 :** Evolution de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction du temps (h) pour la colonne de 100 cm, à  $z = -10$  cm

Cette courbe présente pratiquement la même allure que celle obtenue avec la colonne de 15 cm pour  $t < 70$  heures. Mais au-delà, la concentration continue d'augmenter et ne présente pas encore de palier car le temps d'apparition du soluté est plus long dans la colonne de 100

cm. Ceci est probablement dû à un drainage difficile qui provoquerait une accumulation de la solution de métribuzine (HYDRUS-1D ne tenant pas compte des écoulements préférentiels).

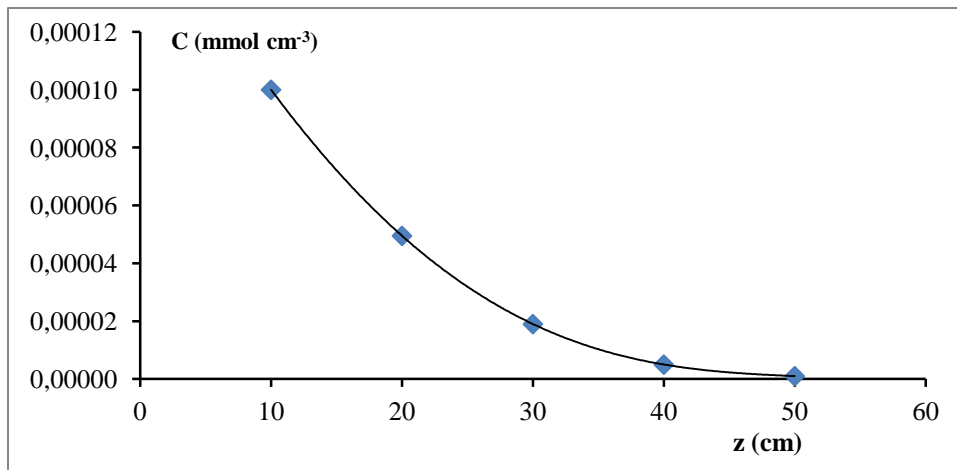
Les courbes obtenues pour la variation de la concentration en fonction du temps à différentes profondeurs sont données sur la [figure IX. 7](#). Les concentrations ne sont plus significatives au-delà de la profondeur  $z = -40$  cm car au bout de 100 heures, le soluté n'a pas encore atteint cette partie de la colonne.



**Figure IX. 7 :** Variation de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction du temps pour différentes profondeurs de la colonne de 100 cm

D'après ces figures, on peut remarquer que les courbes ont pratiquement la même allure. En effet, la concentration augmente rapidement les premières heures puis prend une allure linéaire. Cette augmentation pourrait s'expliquer par un drainage difficile du au pourcentage élevé d'argile dans le sol qui provoquerait une accumulation de la solution de métribuzine.

Le tracé de la concentration en fonction de  $z$  pour  $t = 100$  heures, conduit à la courbe de la [figure IX. 8](#).



**Figure IX. 8:** Variation de la concentration en métribuzine ( $\text{mmol cm}^{-3}$ ) en fonction de la profondeur  $z$  à un temps de 100 heures

Cette courbe montre bien que pour un temps donné, la concentration en métribuzine diminue quand  $|z|$  augmente, mais cette diminution est de moins en moins importante ; la métribuzine s'accumulerait donc en profondeur.

La modélisation numérique des résultats obtenus a conduit à des courbes de percée simulées comparables à celles obtenues en colonne. Toutefois, il serait intéressant de faire d'autres essais en compliquant graduellement le milieu poreux par la variation de certains facteurs tels que l'utilisation de sol non remanié, de colonnes de dimensions plus grandes, la variation du taux d'humidité du sol et du débit d'alimentation.

La validation du modèle avec des résultats obtenus sur le terrain serait également une perspective intéressante.

# *CONCLUSION GENERALE*



## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'apporter une contribution à l'étude du transfert de la métribuzine à travers un sol agricole argilo-limoneux de la région de la Mitidja afin d'évaluer les risques de contamination de la nappe phréatique sous-jacente.

Les expériences réalisées d'abord **en batch** ont conduit aux valeurs des paramètres du modèle de Freundlich déduits des isothermes d'adsorption et de désorption. Elles ont montré que la métribuzine est modérément, mais fortement, adsorbée par les sols agricoles algériens limono-argileux étudiés et que sa désorption est incomplète. L'étude des différents facteurs a conduit aux conclusions suivantes :

- L'adsorption est positivement corrélée au taux de matière organique du sol et à son contenu en argile. En effet, la rétention sur un sol moins riche en MO et en argile (sol B) est environ 42% moins importante que sur le sol A (les valeurs de  $K_{oc}$  sont 66 et 109 respectivement).
- L'adsorption de la métribuzine commerciale est quantitativement plus faible que celle du produit pur (11% de moins environ pour  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ), ce qui augmente le risque de transfert vers la nappe phréatique.
- L'augmentation du taux d'humidité initiale du sol diminue les quantités de métribuzine adsorbée. En effet, les valeurs de  $K_F$  passent de 2,81 pour le taux d'humidité de 4,85% à 1,81 pour un taux de 24,48%.
- L'adsorption est favorisée par la diminution du pH du sol. Les valeurs de  $K_F$  varient en sens inverse du pH (1,57 pour pH 8 et 4,17 pour pH 5).
- L'addition d'un engrais NPKs (1% et 2%) juste avant le traitement à la métribuzine conduit à une augmentation de l'adsorption d'environ 10% induite par une diminution du pH du sol de 6,67 à 5,86 comme l'a montré l'ajustement du pH des solutions au pH du sol naturel en solution (6,67).
- La désorption de la métribuzine à partir du sol étudié se caractérise par une importante hystérésis mettant en évidence le fort caractère irréversible de l'adsorption. En effet, seulement 30 à 40% de la métribuzine initialement adsorbée est libérée après désorption. Environ les 3/4 de la métribuzine introduite initialement ne sont pas retenus par le sol A et pourraient être transférés vers les eaux souterraines.

L'estimation de l'indice GUS ( $> 1,8$ ) confirme que la métribuzine présente un risque de lixiviation dans les deux sols étudiés pour une  $DT_{50} \geq 30$  jours ( $2,9 \leq GUS < 3,9$ ), mais le risque est plus grand dans le sol B car il contient plus de sable et moins de matière organique. Pour une  $DT_{50}$  de 14 jours, le risque existe mais il est plus modéré ( $1,8 < GUS < 2,8$ ).

Les expériences réalisées ensuite **en colonne** de sol ont également mis en évidence les capacités d'adsorption du sol A vis-à-vis de la métribuzine. Cependant, les quantités lessivées sont plus faibles dans ce cas qu'en batch (environ 25% de la quantité maximale retenue par le sol A naturel). Ces différences pourraient s'expliquer par un rapport solide/liquide beaucoup plus faible en batch et à la surface adsorbante accessible plus faible lors d'expérimentations en colonne.

La démarche expérimentale au laboratoire a été choisie afin de s'affranchir de la variabilité du terrain et de travailler dans des conditions contrôlées sur un sol remanié. **La modélisation numérique** du transfert de la métribuzine à travers le sol à l'aide du code HYDRUS-1D a permis d'en compléter la compréhension. Cette **modélisation** a conduit à des courbes de percée simulées comparables à celles obtenues en colonne. Seulement, comme l'adéquation du modèle dépend des conditions initiales imposées, il serait intéressant de comparer ces résultats avec ceux que donnerait son application avec des conditions plus proches encore de celles du terrain.

Cette étude a montré les risques de lixiviation de la métribuzine impliquant une éventuelle contamination de la nappe phréatique. Cependant, d'autres expérimentations sont nécessaires afin de mieux évaluer cette pollution. Ce travail ouvre donc la voie à d'autres recherches et à de nouvelles perspectives. En effet, les essais en colonne ont été effectués en régime permanent et à saturation. Cependant, pour se rapprocher davantage des conditions réelles, il conviendrait d'étudier l'effet d'autres facteurs tel que le flux (régime transitoire) et la teneur en eau (variable) sur la rétention de la métribuzine.

Des études directement sur terrains apporteront également des informations plus précises et permettront de vérifier la pertinence des processus et la validation du modèle.

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

#### Sites

Fichiers EXTTOXNET. Version révisée 1996 . [www.extoxnet.orst.edu/pips/metribuz.htm](http://www.extoxnet.orst.edu/pips/metribuz.htm)

Footprint PPDB (2001), <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/>

Généralités sur les engrais <http://tpe-engrais.e-monsite.com/pages/travaux-realisés/généralites-sur-les-engrais.html>

Index des produits phytosanitaires. Métribuzine. 2007:

[http://www.psa.blw.admin.ch/index\\_fr-5-3-706.html](http://www.psa.blw.admin.ch/index_fr-5-3-706.html)

La métribuzine. Février 1986 (révisé en juin 1989). [www.hc-sc.gc.ca Metribuzin - Chemical Details | Chemical Search | Pesticides | US EPA](http://www.hc-sc.gc.ca/Metribuzin-Chemical-Details-Chemical-Search-Pesticides-US-EPA)

[Cambridge Journals Online - Abstract - Two-dimensional convection from heated wires at low Reynolds numbers](#)

#### Normes

**AFNOR NF X 31 - 105 (ISO 10693), 1995.** Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonates - Méthode du calcimètre de Bernard

**AFNOR NF X 31 - 109 (ISO 10694 ), 1995.** Qualité du sol – Dosage du carbone organique et du carbone organique total après combustion sèche (analyse élémentaire) - Méthode Anne

**AFNOR NF X31 - 107, 2003.** Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette.

**AFNOR NF X31- 117 (ISO 10390), 2005.** Qualité du sol - Détermination du pH

**ISO/DIS 18772 (Draft International Standard), 2006.** Soil quality-Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials. International Organization for Standardization.

#### Articles et ouvrages

**Al Bitar, A., 2007.** Modélisation des écoulements en milieu poreux hétérogènes 2D / 3D, avec couplages surface / souterrain et densitaires. Thèse de Doctorat, INP Toulouse, France.

**Ariaz-Estévez, M., Lopez-Priago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C., Garcia-Rio, L., 2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agr. Ecosyst. Environ., 123, 247-260

## REFERENCES

---

- Arya, L. M. et Paris, J. F., 1981.** A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1023-1030.
- Assouline, S., Tessier, D. et Bruand, A., 1998.** A conceptual model of the soil water retention curve. *Water Resour. Res.*, 34, 223-231.
- Aubert, G., Boulaine, J., 1980.** La pédologie. Paris, Presses universitaires de France.
- 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.
- Bailey, G. W. et White, J. L., 1964.** Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implication concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.*, 12, 324-332.
- 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. Proc.*, 32, 222-234.
- Bailey, G. W. et White J. L., 1970.** Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, 32, 29-92.
- Baize, D., Girard, M. C., Boulaine, J., Cheverry, C., Ruellan, A., 1992.** Référentiel pédologique. Ed. INRA, Paris.
- Bakhsh, A., Ma, L., Ahuja, L.R., Hatfield, J. L., Kanwar, R. S., 2004.** Using RZWQM to predict herbicide leaching losses in subsurface drainage water. *Amer. Soc. Agric. Eng.*, 47, 1415-1426.
- Barriuso, E., Baer, U., Calvet, R., 1992.** Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, 21, 359-367.
- Barriuso E., Calvet R., 1992.** Soil Type and Herbicide Adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46,117-128.
- Barriuso E., Laird D. A., Koskinen W., Dowdy R. H., 1994.** Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1632–1638.
- Barruiso E, Calvet R, Schiavon M, Soulas G. 1996.** Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformation et dissipation. *Et. Gest. Sols*, 3, 279-296.
- Barriuso, E., Soulas G., Schiavon M., 2000.** Rétention et dégradation des pesticides dans le sol. *Hydrogéologie*, 1, 49-56.

## REFERENCES

---

- Barriuso, E., Bnoit, P., Dubus, I., 2008.** Formation of Pesticide Nonextractable (Bound) Residues in Soil: Magnitude, Controlling Factors and Reversibility. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1845-1854.
- Bear J. et Bachmat Y., 1991.** Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Kluwer academic publishers group.
- Beckert, M., Dessaux, Y., Charlier, C., Darmency, H., Richard, C., Savini, I., Tibi, A. (éditeurs), 2011.** Les variétés végétales tolérantes aux herbicides. Effets agronomiques, environnementaux, socio-économiques. Expertise scientifique collective, rapport, CNRS-INRA, France.
- Beigel, C. et Di Pietro, L., 1999.** Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of non equilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 1077-1086.
- Beigel, C., Barriuso, E., 2000.** Influence of formulation on triticonazole solubilisation and sorption in a soil-water system. *Pest. Manag. Science*, 56, 271-276.
- Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., Calvet R., 1996.** Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D). *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 567-578.
- Boulke, S., Brown C. D., Fryer C. J., van Beinum W., 2004.** Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*. 57, 481-490.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 1960.** Transport Phenomena. John Wiley and Sons. NY.
- Boivin, A., Cherrier, R. et Schiavon, M., 2005.** A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61, 668-676.
- Bowman, B.T., 1991.** Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plainfield sand using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 573-579.
- Brooks, R. H. et Corey, A. T., 1964.** Hydraulic properties of porous media, Hydrology Paper 3, Colorado State Univ., Fort Collins, CO.
- Burgard, D. J., Dowdy, R. H., Koskinen, W. C., Cheng, H. H., 1994.** Movement of metribuzin in loamy soil under irrigated potato production. *Weed Science*, 42, 446-452.
- Calderbank, A., 1989.** The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 108, 71-103.
- Calvet, R., Tercé, M., Arvieu, J. C., 1980.** Mise au point bibliographique - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants - IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption. *Annales Agronomiques*, 31, 385-411.

## REFERENCES

---

- Calvet, R., 1989.** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspec.*, 83, 145-177.
- Calvet, R. et Charnay, M.-P., 2002.** Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques. Pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement. Ed ACTA, Paris, 805-833.
- Calvet, R., 2003.** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, Dunod, Paris, France.
- Calvet R., Barriusso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.-P., Coquet Y., 2005.** Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Éditions France Agricole, Dunod, Paris, France.
- Campbell, G. S., 1974.** A simple method for determining unsaturated conductivity moisture retention data. *Soil Sci.*, 117, 311-314.
- Carrera G, Fernandez P, Vilanova, T. M., Grimalt, J., 2001.** Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atm. Environ.*, 35, 245-254.
- Cerejeira, M. J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valerio, M. J., Silva, A. Ferreira, M., Silva-Fernandes, A. M., 2003.** Pesticides in Portuguese surface and groundwaters. *Water Res.*, 37, 1055-1063.
- Chauvetau, G., 1965.** Essai sur la loi de Darcy et les écoulements laminaires à perte de charges non linéaire. Thèse de docteur-ingénieur, Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, France.
- Cooke, C. M., Shaw G., Collins C. D., 2004.** Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.*, 132, 541-552.
- Coquet, Y., 2002.** Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Manag. Sci.*, 58, 69-78.
- Coquet, Y. et Barriusso E., 2002.** Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie*, 22 , 389-398.
- Crest, M., 2007.** Etude multi-échelle de percolations instationnaires à travers un résidu minéral réactif et modélisations hydrodynamiques associées - Application de la norme NF EN 12920. Thèse de doctorat, Institut des Sciences Appliquées, Lyon, France.
- Crosnier, J., 1999.** Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales. Influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèses de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, France.

## REFERENCES

---

- Curran, W.S., 1998.** Persistence of herbicides in soil, Agronomy Facts 36, Penn State College Agric. Sci. Univ. Park, Pennsylvanie, USA.
- Dabaliz A., 2002.** Etude d'un réacteur (contacteur) gaz-liquide à jet vertical immergé en vue de son application dans le traitement des eaux usées. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lyon, France.
- Dalla Costa, C., 2007.** Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu poreux fissuré : expérimentations et modélisations. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble I, France.
- De Jonge, H. et De Jonge, L. W., 1999.** Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39, 753-763.
- Delle Site, A., 2001.** Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. *Rev. J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30, 187-439.
- Desorbes, A., 2000.** La pollution des eaux souterraines en Picardie. Mémoire maîtrise. Faculté des sciences, Amiens, France .
- Devez, A., 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse doctorale de L'ENGREF, Montpellier, France.
- Domenico, P. A. et Schwartz, F. W., 1990.** Physical and Chemical Hydrogeology. Second Edition, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Doucette W. J., 2003.** Quantitative structure-activity relationship for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 1771-1788.
- Duchaufour, P., 2004.** Introduction à la science du sol : sol, végétation, environnement. Ed. Dunod, Liège, Belgique.
- Duwig, C., 2009.** Le transfert multi échelle des produits agroalimentaires dans les sols tropicaux d'origine volcanique. H. D. R. ,Université Joseph Fourier, Grenoble I, France.
- El Arfaoui Benaomar A., 2010.** Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires. Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne- Ardenne, France.
- Ertli, T., Marton, A., Foldenyi, R., 2004.** Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. *Chemosphere*, 57, 771-779.
- FAO, 2005.** Service de la gestion des terres et de la nutrition des plantes, Division de la mise en valeur des terres et des eaux. Utilisation des engrais par culture en Algérie. FAO, 1<sup>er</sup> édition.
- Fertial, 2004.** Engrais complexe NPK, Fiche de données de sécurité. Algérie.



## REFERENCES

---

- Fevrier, L., 2001.** Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- Flogeac, K., 2004.** Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèses de doctorat, Université de Rennes, France.
- Flury, M., Leuenberger, J., Studer, B., Flühler, H., 1995.** Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. *Water Resour. Res.*, 31, 823-835.
- Flury, M., 1996.** Experimental evidence of transport of pesticides through field soils : A review. *J. Environ. Qual.*, 25, 25-45.
- Fouque-Brouard, C. M. et Fournier, J. M. 1996.** Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta*, 43, 1793-1802.
- Gagnon-Bertrand, E., 2001.** Influence des pratiques culturales sur le contenu en herbicides de l'eau de drainage. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Agriculture et de l'Alimentation. Université de Laval, Canada.
- Gaillardon, P. et Dur, J. C. 1995.** Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pest. Sci.*, 45, 297-303.
- Gaillardon, P., Leroux, P., Delorme, R. 2001.** Evolution des produits phytosanitaires à usage agricole-I-Les herbicides. *Phytoma-La défense des végétaux*, 544, 10-16.
- Gajbhiye, V. et Gupta, S. 2001.** Adsorption-desorption behaviour of flufenacet in five different soils of India. *Pest. Manag. Sci.*, 57, 633-639.
- Gelhar, L. W., Welty, C., Rehfeldt, K. R., 1992 .** A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resour. Res.*, 28, 1955-1974.
- Geyer, H., Politzki, G., Freitag, D., 1984.** Prediction of ecotoxicological behaviour of chemicals: relationship between n-octanol/water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga *Chlorella*. *Chemosphere*, 13, 269-284.
- Gish, T.G., Shirmohammadi, A., Wienhold, B. J., 1994.** Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23, 355-359.
- Gobat J.M., Aragno M., Matthey, W., 2003.** Le sol vivant : bases de pédologie, biologie des sols. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, 2ème édition, France.
- Gouy, V., 1993.** Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Cemagref, Groupement de Lyon, France .

## REFERENCES

---

- Gouy, V., Garon-Boucher, C., Ravanel, P., Tissut, M., 2001.** Les produits phytosanitaires : de la parcelle au cours d'eau. Actes du colloque Lyon-Fleuves : Scientifiques et décideurs, agir ensemble pour une gestion durable des systèmes fluviaux, organisation Agence de l'Eau RMC. Lyon, France.
- Griffith, S. M. et Schnitzer, M., 1975.** Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 861-867.
- Guimont, S., 2005.** Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Gustafson, D. I., 1989.** Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.
- Hang, S., Barriuso, E., Houot, S., 2003.** Behaviour of <sup>14</sup>C atrazine in argentinean topsoils under different cropping managements. *J. Environ. Qual.*, 32, 2216-2222.
- Harper, S., 1988.** Sorption of metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta Region. *Weed Sci.*, 36, 84-89.
- Hesterberg, D., 1998.** Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 67, 121-133.
- Henriksen, T., Svensmark, B., Juhler, R. K., 2002.** Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic-tandem mass spectrometry. *J. chromat. A*, 957, 79-87.
- Henriksen, T., Svensmark, B., Juhler, R. K., 2004.** Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.*, 33, 619-627.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003.** Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.*, 18, 955-972.
- Hutson, J. L., Wagenet, R. J., 1992.** LEACHM, Leaching Estimation And Chemistry Model, a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone, version 3, Research Series 92-3. Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, Cornell University, NY, USA.
- Jarvis, N. J., 1994.** The MACRO model (version 3.1). Technical description and sample simulations. Reports and Dissertations no. 19. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- Kah, M. et Brown, C. D., 2007.** Prediction of adsorption of ionizable pesticides in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 2312-2322.

## REFERENCES

---

- Kersante, A., 2003.** Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l'herbicide atrazine en sol cultivé tempéré. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France.
- Khan, S. U., 1982.** Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Reviews*, 84, 1-25.
- Khan, A. U. et Jury, W. A., 1990.** A laboratory study of the dispersion scale effect in column outflow experiments. *J. of Contam. Hydrol.*, 5, 119-131.
- Khoury, R., Geahchan, A., Coste, C. M., Coopers, J. F., Bobe, A., 2003.** Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon. *Weed Res.*, 43, 252-259.
- Klein, M., 1995.** PELMO Pesticide Leaching Model, version 2.0. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Deutschland .
- Kool, J. B. et Parker J. C., 1987.** Development and evaluation of closed-form expressions for hysteretic soil hydraulic properties. *Water Resour. Res.*, 23, 105-114.
- Koskinen, W. C., Connor G. A., Cheng H. H., 1979.** Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 871-874.
- Koskinen, W.C. et Harper, S.S., 1990.** The retention processes: mechanisms, In *Pesticides in the soil environment*, Ed Chen HH, 51-77.
- Koskinen, W.C., Rice, P. J., Sakaliene, O., Moorman, T. B., Arthur, E. L., 2002.** Sorption-desorption of aged sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 5368-5372.
- Kraft, P. et Multsch, S., 2010.** Using Python as a coupling platform for integrated catchment models. *Adv. Geosci.*, 27, 51-56.
- Kumar, M. et Philip, L., 2006.** Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62, 1064-1077.
- Kumar, M. et Singh, N., 2009.** Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 632-636.
- Ladlie, J. S., Meggitt, W. F., Penner, D., 1976.** Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption and mobility of metribuzin. *Weed Sci.*, 24, 477-481.
- Laird, D. A., Yen, P. Y., Koskinen, W. C., Steinhelmer, T. R. et Dowdy, R. H., 1994.** Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1054-1061.
- Landgraf, M. D., Da Silva, S. C., De O. Rezende, M. O., 2001.** Mechanism of metribuzine herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica Acta*, 368, 155-164.

## REFERENCES

---

- Leistra M., Wolters A. , Van den Berg F., 2008.** Volatilization and competing processes computed for a pesticide applied to plants in wind tunnel system. *Pest Manag. Sci.*, 6, 669-675
- Leonard, R. A., Knisel, W. G., Still, D. A., 1987.** GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. *Am. Soc. Agr.Eng.*, 3, 1403-1418.
- Lesan, H. M. et Bhandari, A., 2000.** Evaluation of atrazine binding to surface soils. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, Denver, CO.* 2325.
- Limousin, G., 2006.** Transfert de solutés réactifs dans la zone non saturée des sols à différentes échelles d'observation. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France.
- Limousin, G., Gaudet, J-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, 22, 249-275.
- Louchart, X., 1999.** Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole. INRA/ENSAM Laboratoire de science du sol. Montpellier, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier, France.
- Louchart X., Voltz, M., Andrieux, P., 2000.** Temporal Variation in the Availability of Diuron to Transport by Overland Flow. *C.R. Acad. Sci. Paris, Earth Planet. Sci.*, 331, 475-481.
- Madier, S., 2007.** De la mesure à la modélisation de transferts de produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant : quantification des incertitudes et définition de stratégies d'échantillonnage. Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), Paris, France.
- Majumdar, K. et Singh, N., 2007.** Effect of soil amendment on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66, 630-637.
- Marliere, F., 2000.** Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Document d'INERIS. Convention 18/99.
- Mathieu, C., Pieltain, F., 1998.** Analyse physique des sols : Méthodes choisies. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, France.
- Mathieu, C., Pieltain, F., 2003.** Analyse chimique des sols : Méthodes choisies. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, France.
- Mc Dougall, P., 2010.** AgriServices pour l'Union des Industries de la Protection des Plantes (U.I.P.P.).

## REFERENCES

---

- Musy, A. et Soutter, M., 1991.** Physique du sol. Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse.
- Montoya, J. C., Costa, J. L., Liedl, R., Bedmar, F., Daniel, P., 2006.** Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 137, 161-173.
- Mora, M., Hermosin, M. C., Cornejo, J., 1997.** Mobility of terbacil as influenced by soil characteristics. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 66, 149 -161.
- Moughli L., 2000.** Les engrais minéraux : caractéristique et utilisations. Transfert de technologie en agriculture, bulletin mensuel d'information, 72, 1- 4.
- Ndira, V., 2006.** Substances humiques du sol et du compost. Analyse élémentaire et groupements atomiques fictifs : vers une approche thermodynamique. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Neumann, S. P., 1990.** Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resour. Res.*, 26,1749-1758.
- Oades, J. M., 1989.** An introduction to organic matter in mineral soils. In: *Minerals in soil Environments*, Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed, Madison, 89-159.
- OCDE n° 106, 2000.** Guideline for the testing of chemicals, Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method.
- Oukali-Haouchine, O., Barriuso, E., Mayata, Y. Moussaoui, K. M., 2013.** Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. *Environ. Monit. Assess.*, 185, 4107-4115.
- Paris Anguella, T., 2004.** Etude du transfert d'eau et de soluté dans un sol à nappe superficielle drainée artificiellement. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris, France.
- Pfannkuch, H. O., 1963.** Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 18, 1-54.
- Pignatello, J. J. et Huang, L. Q., 1991.** Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.*, 20, 222-228.
- Pignatello, J. J., 1998.** Soil organic matter as a non porous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 77, 445-467.
- Porro, I., Wierenga, P. J., Hills, R. G., 1993.** Solute Transport Through Large Uniform and Layered Soil Columns. *Water Resour. Res.*, 29, 1321-1330.
- Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A. et Martinez-Cordon, M. J., 2005.** Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *J. Contam. Hydrol.*, 81, 63-88.

## REFERENCES

---

- Robert, M., 1996.** Le sol: Interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris, France.
- Saffman, P. G., 1959.** A theory of dispersion in porous media. *J. Fluid Mech.*, 3, 321-349.
- Sakaliene, O., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C. et Spokas, K. A., 2007.** Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *J. Environ. Sci. Health*, 42, 641-647.
- Sayen, S. et Guillon, E., 2010.** Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau. Techniques de l'ingénieur, référence AF6820.
- Schiavon, M., Barriuso, E., Portal, J. M., Andreux, F., Bastide, J., Coste, C., Millet, A., 1990.** Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une Massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au <sup>14</sup>C. Rapport SRETIE/MERE, France, N° 7219.
- Scorza, R.P., Boesten, J. J. T. I., 2005.** Simulation of pesticide leaching in a cracking clay soil with the PEARL model. *Pest Manag. Sci.*, 61, 432-448.
- Scott, P. S., Farquhar, G. J., Kouwen N., 1983.** Hysteresis effects on net infiltration, *Advances in infiltration. Am. Soc. Agri. Eng., St. Joseph, Mich.*, 163-170.
- Selim, H. M., 2003.** Retention and runoff losses of atrazine and métribuzine in soil. *J. Environ. Qual.*, 32, 1058-1071
- Shackelford, C. D. et Daniel, E. D., 1991.** Diffusion in saturated soil. I: background. *J. Geotech. Eng.*, 117, 467-484.
- Sharratt, B. S., Knight, C.W., 2005.** Dissipation of bromide and metribuzin affected by tillage and crop residue management in Subarctic Alaska. *Arctic.*, 58, 260-267.
- Sharom, M. S., Stephenson, G. R., 1976.** Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Sci.*, 24, 153-160.
- Sheng, G., Jhonston, C.T., Teppen, B. J., Boyds, A., 2001.** Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2899-2970.
- Shipitalo, M. J., Edwards, W. M., Owens, L. B., 1997.** Herbicide Losses in Runoff from conservation-Tilled Watersheds in a Corn-Soybean Rotation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 267-272.
- Shirzadi, A., Simpson, M. J., Kumar, R., Baer, A. J., Yunping, X., Simpson, A. J., 2008.** Molecular interactions of pesticides at the soil-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5514-5520.

## REFERENCES

---

- Simunek, J., Sejna, M., van Genuchten, M. T., 1998.** Hydrus 1D software package for simulating the one-dimensional movement of water heat and multiple solutes in variably saturated media : v. 2.0. Technical report, IGWMC, Colorado School of Mines, USA.
- Singh, N., Kloeppe, H., Klein, W., 2001.** Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *J. Environ. Sci. Health*, 36, 397-407.
- Singh, N., 2006.** Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertilizer. *Pest Manag. Sci.*, 62, 402-406.
- Singh, N., 2008.** Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest Manag. Sci.*, 64, 1057-1062.
- Singh, N., 2009.** Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 168, 233-237.
- Soulas G., 2002.** Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement. Les cahiers des clubs CRIN « Environnement et Société », Paris, France.
- Sun, L. M. et Meunier, F., 2003.** Adsorption, aspect théorique. *Techniques de l'ingénieur*. J, 2730, 1-16.
- Szencknect, S., 2003.** Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl. Thèse de Doctorat, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Nanterre, France.
- Taylor, A.W. et Spencer, W.F., 1990.** Volatilization and vapor transport processes. *Pesticides in the soil environment : processe, impacts and modeling*. CHENG H.H., 213-269.
- The Pesticide Manual, 1988.** 11<sup>th</sup> edition, British Crop Protection Council, Surrey, UK. Editor CDS Tomlin.
- Thorstensen, C. W., Lode, O., Eklo, M., Christiansen, A., 2001.** Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.*, 30, 2046-2052.
- USDA, 1975.** Soil taxonomy. Agriculture Handbook Nr 436, Soil survey staff, U.S. Department of Agriculture, Washinton.
- US-EPA, 2003.** Health Effects Support Document for Metribuzin. Office of Water. Washington DC.
- US-EPA, 2008 .** Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. Leaching Studies; Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101).
- Vanclouster M., Viaene, P., Diels, J., Christiaens, K., 1994.** WAVE, a mathematical model for simualting water and agrochemicals in the soil and vadose environment. Reference and

## REFERENCES

---

user's manual (release 2.0). Institute for Land and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium.

**van Genuchten, M. T., 1980.** A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.

**Vauclin, M., 1994.** Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 81-102.

**Vogel, T., van Genuchten, M. T., Cislerova, M., 2001.** Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions. *Adv. Water Resour.*, 24, 133-144.

**Wagenet, R. J. et Rao, P. S. C., 1990.** Modelling pesticide fate in soils. In "Pesticides in the Soil Environment". Processes, Impacts and Modelling, Cheng, H. H., Ed., Soil Soc. Am., Madison, USA, 351-400.

**Wauchope, R. D., Estes, T.L., Allen, R., Baker, J. L., Hornsby, A. G., Jones, R. L., Richards, R. P., Gustafson, D. I., 2002.** Predicted impact of transgenic, herbicide-tolerant corn on drinking water quality in vulnerable watersheds of the mid-western USA. *Pest Manag. Sci.*, 58, 146-160.

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

**Weber, W. J., Warren, R. L., Swain, L. R., Yelverton, F. H., 2007.** Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicides mobility in field lysimeters. *Crop Prot.*, 26, 299-311.

**Wietersen, R. C., Daniel, T. C., Fermanich, K. J., Girard, B. D., Mcsweeney, K., Lowery, B., 1993.** Atrazine, alachlor, and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. *J. Environ. Qual.*, 22, 811-818.

**Wilke, C. R. et Chang, P., 1955.** Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A.I.Ch.E. Journal*, 1, 264-270.

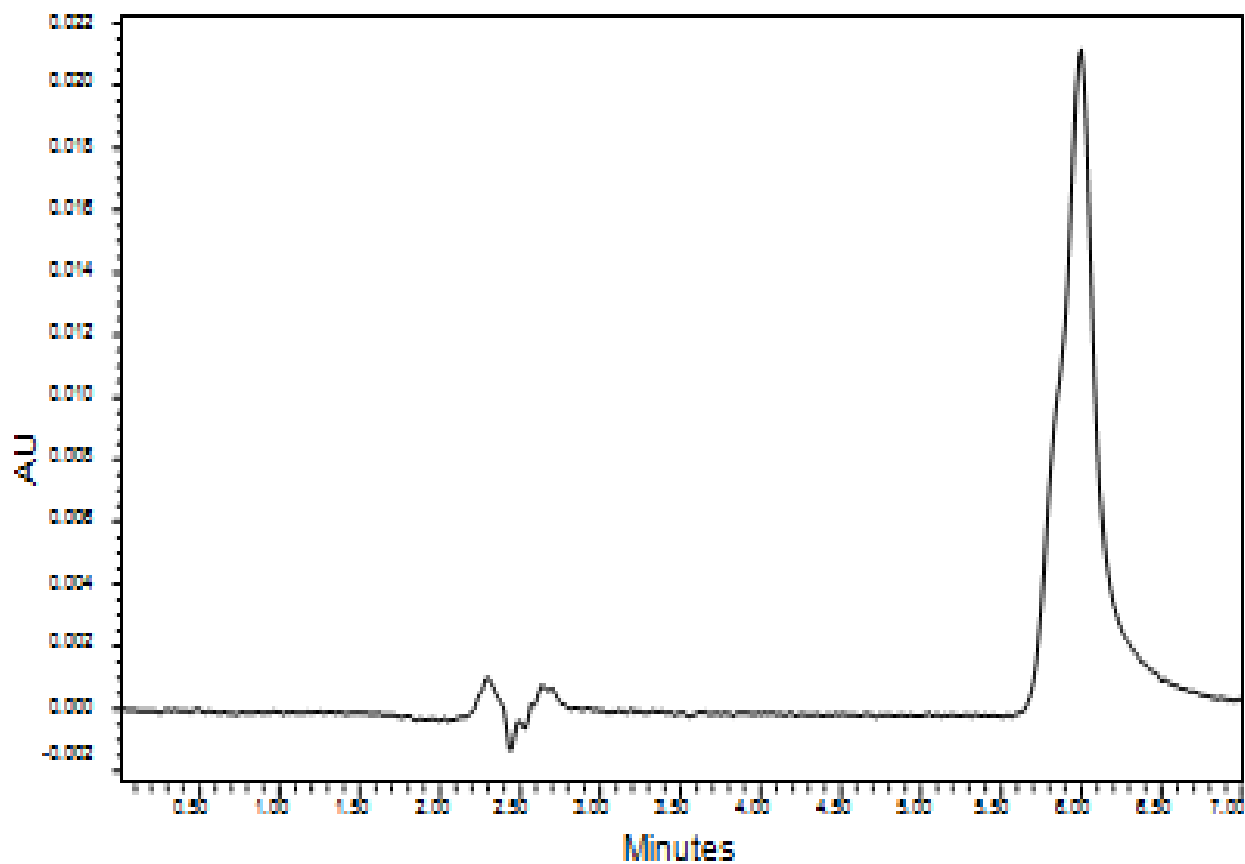
**Xing, B., McGill, W. B., Dudas, M. J., 1994.** Cross-correlation of polarity curves to predict partition correlation coefficient of non ionic organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1929-1933.

**Xing, B. et Pignatello, J. J., 1997.** Dual-mode sorption of low polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 792-799.

**Zurmühl, T. et Durner, W., 1996.** Modeling transient water and solute transport in a bioporous soil. *Water Resour. Res.*, 32, 819-829.



## ANNEXE



Chromatogramme de la métribuzine à 294,7 nm sur colonne Nucleosil 5 C18  
(Phase mobile : méthanol/eau : 65/35 V/V, débit : 1 mL min<sup>-1</sup>)

**عنوان:** تأثير مبيد الأعشاب - Metribuzin - على البيئية ودمج نذله عن طريق حله ترشياً  
ملخص:

قمنا بدراسة احتقان مبيد الأعشاب متربزين على التربة الزراعية الطينية (argilo-limoneux) لمنطقة المتيجة (التربة ا) في المختبر لتقييم مخاطر تلوث المياه الجوفية الكامنة.

التجارب الأولى التي تمت في مفاعل ديناميكي بتغيير عدة عوامل (طبيعة التربة و المتربزين و pH التربة وإضافة الأسمدة NPKS) أظهرت من خلال معاملات نموذج فروندليتش أن امتزاز المتربزين على التربة المدروسة كان قويا و 30 الى 40% من الكمية الممتزة الابتدائية فقط طرحت خلال العملية العكسية للامتزاز.

نسبة المواد العضوية (MO) في التربة ومحتوى هذه الأخيرة من الطين يؤثران إيجابيا على الامتزاز: ادمصاص مبيد الأعشاب على التربة الأقل غنا بال MO والطين (التربة ب) هو حوالي 42% أقل من على التربة ا (قيم KOC هي 66 و 109 على التوالي). امتزاز المتربزين التجاري هو أقل من المتربزين النقي (حوالي 11% ل Co = 25 ملغ ل<sup>-1</sup>). وعلى العكس، فإن إضافة 1% و 2% من الأسمدة NPKS الى التربة يؤدي إلى زيادة بنحو 10% في الامتزاز و التي يسببها انخفاض في pH التربة 6,67-5,86. تقدير مؤشر GUS (< 1.8) يؤكد ارتفاع مخاطر تلوث المياه الجوفية.

قمنا بعد ذلك بتجارب على عمود يحوي التربة، الكمية الممتزة هي أقل (حوالي 25% من الكمية القصوى التي احتفظت بها التربة الطبيعية ا). النمذجة العددية لتحويل المتربزين أدى إلى الحصول على منحنيات اختراق تتوافق بشكل جيد مع منحنيات الاختراق التجريبية على عمود يحوي التربة.

كلمات مفتاح: متربزين ، التربة، pH، ادمصاص، أسمدة، Hydrus-1D.

**Titre :** Impact d'un herbicide - la métribuzine - sur l'environnement et modélisation de son transfert dans le sol par percolation

**Résumé :**

La rétention de l'herbicide métribuzine sur un sol agricole argilo-limoneux de la Mitidja (sol A), a été étudiée au laboratoire afin d'évaluer les risques de contamination de la nappe phréatique sous-jacente.

Les expériences réalisées d'abord **en batch**, en faisant varier différents facteurs (natures du sol et de la métribuzine, pH du sol et addition d'engrais NPKs), ont montré, grâce aux paramètres du modèle de Freundlich, que la métribuzine est modérément, mais fortement adsorbée par le sol étudié ; mais après désorption, seulement 30 à 40% des quantités initialement adsorbées sont libérées. Le taux de matière organique (MO) du sol et son contenu en argile influencent positivement l'adsorption : la rétention sur un sol moins riche en MO et en argile (sol B) est en effet environ 42% moins importante que sur le sol A (les valeurs de K<sub>oc</sub> sont 66 et 109 respectivement). L'adsorption de la métribuzine commerciale est plus faible que celle du produit pur (11% environ pour Co = 25 mg L<sup>-1</sup>). Inversement, l'addition de 1% et 2% d'engrais NPKs au sol conduit à une augmentation de l'adsorption d'environ 10%, induite par une diminution du pH du sol de 6,67 à 5,86. L'estimation de l'indice GUS (> 1,8) confirme le risque important de contamination de l'eau souterraine.

Des expériences réalisées ensuite **en colonne de sol**, ont montré que les quantités retenues sont plus faibles qu'en batch (environ 25% de la quantité maximale retenue par le sol A naturel) .

La modélisation numérique du transfert de la métribuzine à travers le sol a conduit à des courbes de percée simulées comparables à celles obtenues en colonne.

**Mots Clés :** Métribuzine, sol, rétention, pH, engrais, Hydrus-1D.

**Title :** Environmental impact of an herbicide –the metribuzine- and modelling of its leaching through the soil

**Abstract:**

Retention of the herbicide metribuzin on a clayey-silt agricultural soil of Mitidja (soil A), was studied in laboratory experiments to assess the contamination risk of the groundwater.

Firstly, **batch** experiments have been performed by varying different factors (nature of soil and metribuzin, soil pH and addition of an NPKs fertilizer). They showed through the Freundlich model parameters, that metribuzin is moderately, but strongly adsorbed by the studied soil; after desorption, only 30 to 40% of the initially adsorbed amounts are released. The rates of organic matter (OM) and soil clay content influence positively the adsorption : retention by a less OM and clay rich soil (soil B) is about 42% less than on soil A (K<sub>oc</sub> values are respectively 109 and 66). Commercial metribuzin adsorption is lower than that of the pure product (about 11% for Co = 25 mg L<sup>-1</sup>). Inversely, the addition to the soil of 1% and 2% of NPK<sub>s</sub> fertilizer leads to an increase of about 10% in adsorption, induced by a decrease of the soil pH from 6.67 to 5.86. The estimate of the GUS index (> 1.8) confirms the high risk of groundwater contamination.

Secondly, **soil column** experiments have been performed and showed that the adsorbed quantities are lower than in the batch experiments (about 25% of the maximum amount retained by the natural soil A).

Numerical modelling of metribuzin transfer in the soil has led to simulated breakthrough curves comparable to those obtained in the column experiments.

**Keywords:** metribuzin, soil, retention, pH, fertilizer, Hydrus-1D.