

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE
D'ALGER**



المدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Projet de fin d'études pour l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement**

Présenté par :
MAYATA YAMINA

**LA RETENTION DE LA METRIBUZINE SUR LE SOL
EFFET DE pH**

Soutenu devant le jury :

- Présidente :
Mme. Khadija-Meriem MOUSSAOUI, Pr. (ENP).
- Rapporteur :
Mme. Ouzna HAOUCHINE, CC (ENP).
- Examineurs :
M. Abdelkader NAMANE, Dr. M.C.(ENP).
M. Ali SAIBA, Doctorant à l'Université de Blida

***** Année 2009 *****

E.N.P., 10 Avenue Hassen Badi, BP 182, El-Harrach, Alger.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ❖ À mes très chers et tendres parents, que Dieu les protège.
- ❖ À mes chères sœurs : Lamia et Soumaïa.
- ❖ À mes chers frères : Nadhir et Raouf.
- ❖ À ma chère famille.
- ❖ À mes meilleures amies que j'aime beaucoup : Amina, Hadjer, hayet et Nawel.
- ❖ À ma promotion d'ingénieurs de 2009.

Remerciements

Je remercie Dieu tout Puissant pour m'avoir guidée et illuminé mon parcours.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme Ouzna HAOUCHINE, Chargée de Cours à l'ENP, qui a dirigé mon travail en m'accordant toute sa confiance, sa gentillesse, sa disponibilité et sa rigueur scientifique. Plus qu'une Directrice de projet je tiens à lui exprimer mon entière gratitude.

J'exprime toute ma sympathie et ma gratitude à Mme K. M. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont aux membres de jury Mr A. NAMANE, Docteur à l'ENP, et Mr A.SAIBA, Doctorant à l'Université de Blida, qui ont accepté d'être les examinateurs de ce mémoire.

Je remercie enfin tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant toute ma scolarité.

ABBREVIATIONS

ABREVIATIONS

Abréviations

- AFNOR : Association Française de Normalisation.
- AISS : Association Internationale de la science du sol.
- CAS : Chemical Abstracts Service.
- C_a : Concentration adsorbée.
- C_d : Concentration désorbée.
- C_e : Concentration à l'équilibre.
- CEC : Capacité d'échange cationique.
- CMA: Concentration maximale admissible.
- C_0 : Concentration initiale.
- DAD : Détecteur à barrette de diode.
- HPLC: Chromatographie Liquide Haute performance.
- IFEN: Institut Français de L'Environnement.
- INA : Institut National Agronomique.
- IUPAC : International Union for Pure and Applied Chemistry.
- K_d : Coefficient de partage.
- K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique-eau.
- MO : Matière organique.
- OMS : Organisation Mondiale de la Santé.
- p.c.: poids corporel.
- pH : Potentiel Hydrogène.
- pK_a : Constante d'acidité.
- ppm: Partie par million.
- q_a : Quantité adsorbée.
- q_d : Quantité désorbée.
- SM : Spectrométrie de masse.
- UV : Ultraviolet.

SOMMAIRE

Page de garde	
Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Abréviations.....	iii
Sommaire.....	iv
Listes des figures et tableaux.....	vii
Introduction générale.....	1

CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LES HERBICIDES

1.1. Introduction.....	3
1.2. Historique.....	3
1.3. Définitions.....	4
1.4. Composition et formulation.....	4
1.5. Classification.....	5
1.6. Toxicité des herbicides.....	5
1.6.1. Impact sur l'homme.....	5
1.6.2. Impact sur l'environnement.....	6
1.7. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement.....	7
1.7.1. Transport et dispersion des herbicides dans l'environnement.....	8
1.7.2. Présence des herbicides dans les eaux.....	9

CHAPITRE 2 : LE SOL

2.1. Introduction.....	12
2.2. Composition du sol.....	12
2.2.1. Fraction minérale: les argiles.....	13
2.2.2. La fraction organique.....	14
2.3. Devenir des herbicides dans le sol.....	15
2.3.1. Rétention des herbicides dans le sol.....	16
2.3.2. Mobilité des herbicides dans le sol.....	17

CHAPITRE 3 : ADSORPTION DES PESTICIDES SUR LES SOLS

3.1. Définition.....	18
3.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	19
3.2.1. Influence des propriétés de la molécule.....	20
3.2.2. Influence des propriétés des matériaux adsorbants du sol.....	21
3.2.3. Influence des paramètres physico-chimiques du sol.....	21
3.3. Mécanismes d'adsorption.....	23
3.4. Modèles d'adsorption.....	27
3.5. La désorption.....	29

CHAPITRE 4 : LA METRIBUZINE

4.1. Définition.....	31
4.2. Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine.....	31
4.3. Utilisation et mode d'action.....	32
4.4. Comportement de la métribuzine dans l'environnement.....	33
4.5. Rétention de la métribuzine.....	34

4.6. Effets sur la santé.....	35
4.7. Analyse de la métribuzine.....	35

Chapitre 5: MATERIEL ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

5.1. Produits et matériel.....	36
5.1.1. Produits.....	36
5.1.2. Matériel.....	36
5.2. Protocole expérimental.....	37
5.2.1. Echantonnage du sol.....	37
5.2.2. Préparation du sol (adsorbant).....	39
5.2.3. Préparation des solutions de métribuzine.....	39
5.2.4. Installation d'adsorption.....	39
5.2.5. Essais d'adsorption.....	39
5.2.6. Essais de désorption.....	41
5.2.7. La variation du pH.....	41

CHAPITRE 6: RESULTATS ET INTERPRETATION

6.1. Détermination du pic de la métribuzine par HPLC.....	43
6.2. La courbe d'étalonnage.....	44
6.3. Isotherme d'adsorption.....	44
6.4. La désorption.....	45
6.4.1. Cinétique de désorption.....	45
6.4.2. Isotherme de désorption.....	46
6.5. Effet du pH.....	48
6.5.1. Mesure de pH.....	48
6.5.2. Influence du pH sur l'adsorption.....	48
6.5.3. Influence d'un engrais.....	50
6.5.4. Modélisation de l'adsorption.....	50
6.5.5. Détermination de K_d et K_{oc}	52

Conclusion générale.....	53
--------------------------	----

Références bibliographiques

Résumé.

**LISTES DES
FIGURES ET
TABLEAUX**

LES FIGURES

Figure 1.1. Devenir des herbicides dans l'environnement.....7

Figure 2.1. Le sol, réservoir, tampon et transformateur des polluants.....12

Figure 3.1. Les quatre types d'isothermes d'adsorption.....28

Figure 3.2. L'allure d'une cinétique de désorption dans une solution.....30

Figure 4.1. Structure chimique de la métribuzine.....31

Figure. 5.1. Photo de l'installation d'adsorption.....37

Figure 5.2. Classement des particules minérales selon l'AISS.....38

Figure 6.1. Chromatogramme de la métribuzine à 294,7 nm43

Figure 6.2. Courbe d'étalonnage (surface du pic en fonction de la concentration en métribuzine).....44

Figure 6.3. Isotherme d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel (sol naturel à T° ambiante).....45

Figure 6.4. Cinétique de désorption de la métribuzine (sol naturel à T° ambiante).....46

Figure 6.5. Le pourcentage désorbé en fonction du nombre de désorptions.....47

Figure 6.6. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol à différents pH à T° ambiante.....49

Figure 6.7. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel et en présence d'engrais à T° ambiante.....50

Figure 6.8. Isotherme de Freundlich (pH = 5 ± 0,2, à T° ambiante).....51

Figure 6.9. Isotherme de Freundlich (pH = 6 ± 0,2, à T° ambiante).....51

Figure 6.10. Isotherme de Freundlich (pH sol naturel, à T° ambiante).....51

Figure 6.11. Isotherme de Freundlich (pH = 8 ± 0,2, à T° ambiante).....51

Figure 6.12. Isotherme de Freundlich (présence d'engrais, à T° ambiante).....51

LES TABLEAUX

Tableau 3.1. Correspondance entre le type d'interaction et le mécanisme d'adsorption.....26

Tableau 4.1. Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine.....32

Tableau 5.1. Quelques caractéristiques du sol utilisé.....38

Tableau 6.1. Concentrations obtenues après désorption pour les différentes concentrations initiales.....47

Tableau 6.2. La variation du pH du sol en fonction de la quantité d'engrais ajouté.....48

Tableau 6.3. Paramètres des isothermes de Freundlich à différents pH.....52

Tableau 6.4. Les coefficients K_d et K_{oc} à différents pH.....53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis les années 1950, le développement de l'agriculture et la volonté d'augmenter les rendements ont conduit à une utilisation croissante des pesticides. Ces pratiques ont causé, suite à une utilisation massive, une contamination de l'environnement et en particulier une pollution diffuse d'un grand nombre d'aquifères sur l'ensemble du territoire. L'Algérie utilise environ 6 000 à 10 000 tonnes de pesticides par an [1] (environ 400 produits phytosanitaires sont homologues en Algérie [2]). Si l'intérêt s'est porté dans un premier temps sur la contamination du réseau de surface en raison de fortes concentrations détectées précocement, le problème des eaux souterraines est aujourd'hui pertinent.

En effet, 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 contamination ponctuelles et diffuses.

Mais, 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. C'est un mélange hétérogène composé de nombreux constituants (matières organiques et inorganiques) dont la composition et l'activité de surface sont variables. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir des herbicides 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 dans les eaux et les sols, ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés [3].

L'objectif de ce travail est donc d'apporter une contribution à l'étude du comportement d'un herbicide sur un sol agricole algérien. Le choix de l'herbicide s'est porté sur la métribuzine qui est fréquemment utilisée par les cultivateurs en Algérie. Elle fait partie de la famille des triazines souvent présentes dans les eaux et donc présentant un grand risque de contamination et de toxicité.

Pour cette étude, nous avons déterminé, dans un premier temps les isothermes d'adsorption et de désorption de la métribuzine sur un sol naturel (sans aucun additif). Nous

INTRODUCTION GÉNÉRALE]

avons ensuite étudié l'influence de la variation du pH du sol sur cette adsorption.

Et enfin nous avons étudié l'influence de la fertilisation du sol en réalisant un essai d'adsorption contenant de l'engrais NPK 15-15-15 utilisé dans la culture de la pomme de terre.

CHAPITRE 1 :

GENERALITES SUR LES HERBICIDES

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 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 [4].

1.2. Historique

L'utilisation de substances chimiques pour contrôler la végétation remonte à plus d'un siècle. Au 17^{ème} siècle, certains métaux toxiques tels que l'arsenic, le plomb et le mercure étaient utilisés sur les cultures pour éloigner les herbicides. C'est en Allemagne, vers les années 1850, que la première substance herbicide vit le jour, un mélange de sel et de chaux fut alors utilisé [5].

Cependant, le désherbage chimique des cultures a véritablement débuté avec l'emploi de l'acide sulfurique dans la culture, préconisé en France dès 1911 en remplacement du sulfate de cuivre précédemment utilisé.

Les premiers désherbants organiques ont fait leur apparition en 1932 avec les dinitrophénols. Par ailleurs, la découverte et l'identification en 1934 de la première hormone végétale, l'acide indole-acétique, ont conduit pendant la deuxième guerre mondiale à la fabrication de produits de synthèse analogues [3].

Le premier herbicide synthétique, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), fut conçu en 1945 [4 et 6]. A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques ont été développées telles que les triazines (1955) et les chloroacétamides (1956) [4]. Dans les années 70-80, de nouvelles familles d'herbicides à faible dose d'application se sont développées, comme les sulfonilurées et les phosphonates (ayant des propriétés fongicides et herbicides) [7].

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 (50 % du tonnage mondial en 2002, fongicides, 22% ; insecticides, 25% ; et divers, 3%) [8]. Les herbicides représentent 60% des ventes totales mondiales de pesticides [4].

1.3. Définitions

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux indésirables [9]. 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 [4]. Ils permettent de supprimer ou de limiter le développement de plantes non désirées et des mauvaises herbes. 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 exercent leurs effets toxiques sur l'ensemble du végétal [7].

1.4. Composition et formulation

Un produit herbicide 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 formulants qui complètent la formulation. Les formulants sont soit des charges ou des solvants qui n'ont soit qu'un rôle de dilution des matières actives, soit des produits qui améliorent la préparation pour sa qualité : stabilité, présentation et facilité d'emploi, son comportement physique lors de la pulvérisation : mouillage, adhésion, ..., et son activité biochimique : pouvoir surfactant et qualité phytoprotectrice.

La caractérisation d'un produit herbicide signifie la désignation de la matière active, le nom du produit commercial, le fabricant et éventuellement le distributeur local, la teneur de la matière active dans le produit, le type de formulation, le mode d'emploi, la dose d'emploi et la

culture cible [10].

La teneur en matière active s'exprime en g.L^{-1} pour les formulations liquides et en pourcentage (%) pour les formulations solides. La dose d'emploi en produit commercial s'exprime en L.ha^{-1} pour les formulations liquides et en kg.ha^{-1} (ou parfois en g.ha^{-1}) pour les formulations solides. La dose d'emploi en matière active s'exprime toujours en g.ha^{-1} [9].

1.5. Classification

Les herbicides employés aujourd'hui sont d'origine minérale ou d'origine organique [6]. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèses. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive [4].

Les herbicides peuvent être répertoriés suivant leurs caractéristiques physico-chimiques selon les familles suivantes [11] :

- Les triazines
- Les acétamides
- Les aryloxyacides
- Les urées
- Les toluidines

1.6. Toxicité des herbicides

1.6.1. Impact sur l'homme

La contamination par les herbicides peut s'effectuer par inhalation, par ingestion ou par contact avec la peau. Des études scientifiques ont montré que l'exposition à certains pesticides affaiblit le système immunitaire, hormonal et nerveux. Elle peut aussi avoir des effets cancérigènes (notamment le cancer des poumons, du cerveau, de l'intestin et de la prostate) [7].

Ainsi, chez les agriculteurs, malgré une espérance de vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous-mortalité par les maladies cardiovasculaires et par cancers en général, il a été remarqué que l'incidence de certains types de cancers a augmenté. Il s'agit en général de

cancers peu fréquents, voire rares, tels que les cancers des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, du mélanome cutané et de la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes, lymphomes). Le cancer de la prostate et de l'estomac, cancers nettement plus fréquents, seraient également concernés. Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques, que la molécule d'origine [12].

L'utilisation des herbicides a aussi engendré une contamination plus directe des consommateurs. En effet, une étude de l'Académie des Sciences Américaine (1987) a mentionné la présence de résidus de pesticides dans les différents aliments.

1.6.2. Impact 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, les apports résultent d'épandages multiples au cours de l'année. Environ 2,5 millions de tonnes de pesticides 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. Elle est évaluée à 0,3%, ce qui veut dire que 99,7 % des substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement, principalement dans les sols et les eaux [13].

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 contaminant. Or, de l'utilisation accumulée de l'herbicide résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent ainsi être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture.

Ainsi, les herbicides parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Ces dégradations cumulées ont un effet nocif sur la fertilité du sol. Les vers de terre, agents actifs de la fertilité, sont particulièrement atteints par les herbicides via l'eau polluée qui imbibe le sol.

1.7. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement

Durant les épisodes pluvieux, les herbicides présents sur les plantes ou adsorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux superficielles [12].

Les herbicides sont libérés dans l'environnement sous l'effet d'activités anthropiques. Ils peuvent contribuer à deux formes de pollution, la pollution ponctuelle ou la pollution diffuse. Une source de pollution est dite ponctuelle s'il s'agit par exemple d'un tuyau du système urbain de captage des eaux d'où se déverse, à un endroit précis, une eau contaminée par des herbicides. Une source de pollution est dite diffuse lorsque, par exemple, le phénomène d'érosion d'une terre agricole provoque le ruissellement du sol (contaminé par des herbicides) un peu partout dans l'environnement [14].

D'après les études réalisées en milieu tempéré, une faible part des herbicides est emportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol; une part est adsorbée par les argiles et les matières organiques du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbologique [9]. La **figure 1.1** illustre le parcours effectué par certains herbicides dans l'environnement.

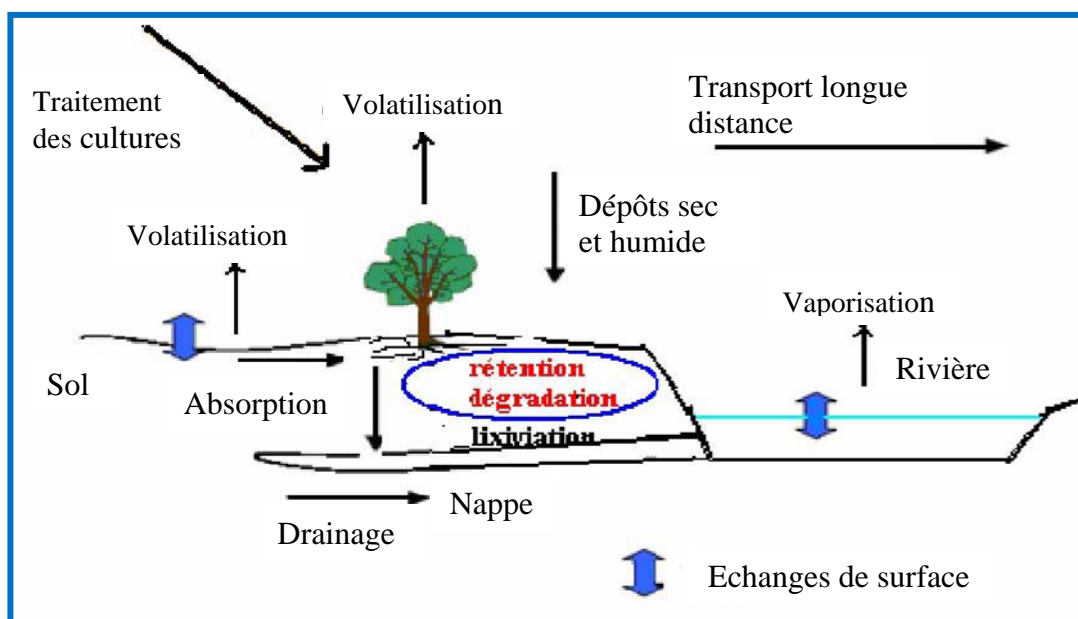


Figure 1.1. Devenir des herbicides dans l'environnement [15].

Les propriétés intrinsèques des produits phytosanitaires, celles du sol, les paramètres et techniques d'application, les pratiques culturales ainsi que les conditions climatiques et hydrologiques interviennent dans leur devenir dans l'environnement et doivent être considérés dans l'évaluation de leur probabilité d'occurrence et de leur risque potentiel de contamination.

Une des principales caractéristiques qui influe sur les risques de contamination du milieu par les produits phytosanitaires est leur persistance plus ou moins longue dans un environnement donné. On désigne sous ce terme la durée pendant laquelle une substance est décelable dans le milieu considéré [16].

1.7.1. Transport et dispersion des 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 [16].

Avant d'atteindre la nappe phréatique, plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques complexes interviennent le long du parcours des herbicides [17].

Les principaux modes de dispersion dans l'environnement sont:

- La diffusion par infiltration qui entraîne une contamination du sol au-dessous du site d'entreposage. Elle peut provoquer la contamination des eaux souterraines et, si la diffusion se poursuit, la contamination des eaux de surface (par exemple des lacs et des cours d'eau).
- La dispersion sous l'effet du vent qui a pour effet de contaminer la surface de la zone proche du site (dispersion éolienne).
- La dispersion des pesticides par les eaux de ruissellement.
- La lixiviation vers les eaux souterraines et la dispersion dans le sous-sol [18].

1.7.1.1. Transport et transfert vers les eaux souterraines

Le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines ou lixiviation, 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. Ces transferts de solutés varient en

fonction des caractéristiques du produit phytosanitaire, des propriétés du sol, de la vitesse d'infiltration par exemple et de l'épaisseur de la zone non saturée [8].

1.7.1.2. Transfert vers les eaux de surface

Le transfert vers les eaux de surface se fait essentiellement par ruissellement. Les produits phytosanitaires vont pouvoir être transportés de deux façons: en solution dans l'eau qui ruisselle ou accrochés à des particules de sol qui sont arrachées par l'eau qui ruisselle. Si le parcours qu'emprunte l'eau le permet, en l'absence de zones d'infiltration notamment, les substances actives se retrouveront dans les eaux de surface [8].

1.7.1.3. Transport et dispersion dans le sol

L'eau est le principal vecteur de migration des herbicides et à ce transport par l'eau se greffent des processus d'adsorption/désorption et des processus de dégradation, qui peuvent freiner ou parfois accélérer la migration. Si le principe de la dose juste au bon moment n'est pas respecté et si les sols n'ont pas une capacité de rétention suffisante, les herbicides ont une grande probabilité d'être entraînés par les eaux pluviales vers les cours d'eau et les nappes d'eau souterraines [14 et 19].

Selon la forme sous laquelle est appliqué l'herbicide, les herbicides liquides s'écoulent dans le sol et se dissolvent dans l'eau du sol. Les herbicides solides se dispersent d'ordinaire tout d'abord depuis l'application à la surface du sol (par exemple sous l'effet du vent ou du ruissellement) et risquent ensuite de s'infiltrer dans le sol après dissolution dans les eaux fluviales. Les herbicides finiront toujours par se diluer dans l'eau du sol. La concentration maximal d'herbicide dans le sol dépend de sa solubilité dans l'eau [18].

1.7.2. Présence des herbicides dans les eaux

Un certain nombre d'actions préventives devraient être entreprises, mais a priori n'évitent pas la présence des herbicides dans les milieux aquatiques pour les raisons suivantes:

- Les herbicides sont libérés dans le milieu par des utilisateurs variés, principalement l'agriculture en termes de tonnage, mais aussi le secteur non agricole où l'on relève de nombreuses situations à risques.
- Une importante cause de « fuite » d'un herbicide réside dans l'insuffisance des

précautions de manipulation. De plus, sur le terrain, la nécessité du traitement, les conditions climatiques d'application, l'état et le réglage de l'appareil de traitement pèsent également beaucoup dans les quantités migrant vers les eaux.

- Les modes d'application liés aux produits, la capacité de rétention des terrains, les protections naturelles (couverture de nappes, bordures de cours d'eau ...), sont autant de facteurs conditionnant le taux d'entraînement d'herbicides vers les eaux.

Dans la plupart des cas, les contaminants provenant des pratiques agricoles sont présents dans les eaux souterraines en faibles concentrations et leur détection n'a été possible que grâce au développement de la chimie analytique durant ces dernières décennies. Ces produits peuvent migrer sur de grandes distances sans que leur toxicité soit diminuée par des processus d'atténuation. Quoique les composés organiques soient généralement moins solubles dans l'eau souterraine que les composés inorganiques, leurs concentrations dépassent souvent les normes de potabilité et les risques auxquels ils exposent la santé humaine sont non négligeables [17].

Aux Etats Unis, 39 à 50 pesticides ont été détectés dans des puits de 24 états. L'aldicarbe, l'atrazine et le carbofurane sont des pesticides fréquemment détectés et observés dans les eaux souterraines. En Europe, les herbicides triazines et leurs dérivés sont souvent rencontrés dans les eaux souterraines des aquifères [17].

Des analyses effectuées sur des échantillons d'eau prélevés dans la région de Staoueli (Alger) ont montré que dans plus de 30% des échantillons, la concentration de certaines molécules organochlorées et des organophosphorés, dépasse les valeurs guides préconisées par l'OMS [1].

L'Institut Français de l'Environnement (IFEN) a publié en 2002 son sixième bilan annuel sur les pesticides dans les eaux de surface (y compris les eaux littorales) et les eaux souterraines, et qui met en évidence la présence de pesticides dans les trois quarts des points de mesure de la qualité des milieux aquatiques. Sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été décelées dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Les herbicides et particulièrement les triazines sont les composés les plus retrouvés dans les eaux [20].

La problématique de la contamination de l'eau, tant en milieu naturel qu'urbain, est ressentie comme une des préoccupations majeures actuelles. Selon plusieurs groupes, l'eau

potable est constamment soumise à de multiples expositions aux pesticides, que ce soit par contact avec l'air, par ruissellement ou à la suite des précipitations [7 et 14].

CHAPITRE 2 :

LE SOL

2.1. Introduction

Le sol est certainement la composante de l'environnement la plus mal connue alors qu'il constitue le support direct de la plupart des activités humaines. Ce n'est que récemment, et souvent à la suite de la mise en évidence de la pollution des sols par les activités industrielles ou agricoles, que l'on a pris conscience de l'importance des fonctions du sol et de la nécessité de les sauvegarder. En effet, le sol joue un rôle essentiel comme interface de l'environnement vis-à-vis des principales pollutions provoquées par l'homme [3 et 21] (figure 2.1).

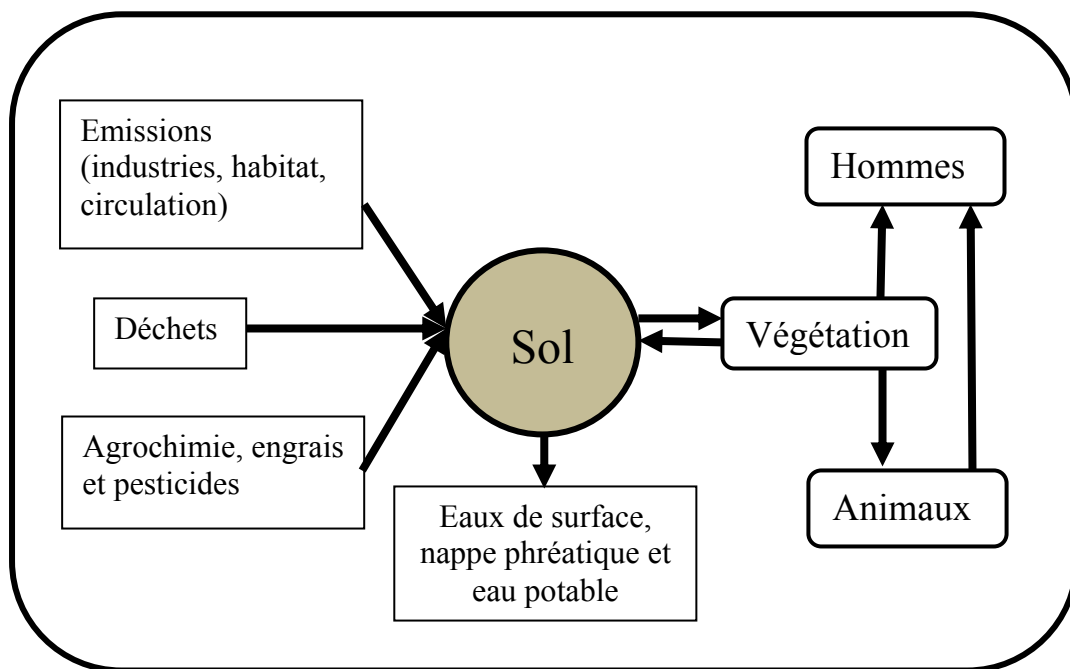


Figure 2.1. Le sol, réservoir, tampon et transformateur des polluants [22].

2.2. Composition du sol

Le sol peut être défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air, et d'organismes formant la pédosphère. Celle-ci comprend la couche extérieure, souvent meuble, de la surface de la terre y compris les matières premières qu'elle contient et la nappe phréatique ; son épaisseur est de quelques décimètres à quelques mètres. Ainsi le sol est le matériau de la surface terrestre situé entre l'air d'un côté et la roche en sous-sol de l'autre [22 et 23].

En dehors des constituants primaires issus de la roche mère (silicates, carbonates), le sol comprend des constituants secondaires minéraux (argiles, oxydes, hydroxydes) et des constituants organiques formés à partir des résidus végétaux et animaux (humus). Ces divers

constituants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent de remarquables capacités de rétention [3].

2.2.1. Fraction minérale : les argiles

La partie minérale du sol est essentiellement constituée de quartz, de feldspath, d'argiles et d'oxydes minéraux.

Les argiles sont des hydroaluminosilicates constitués en couches ; ils sont réactifs et peuvent gonfler par ajout de molécules d'eau dans leur structure. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions. Les argiles peuvent fixer des cations qui sont faiblement liés à la surface ou entre les couches des structures aluminosilicates. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO_4 (couches T) et de couches d'octaèdres AlO_6 (couches O) en alternance. Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets : Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} et OH^- [22, 24 et 25].

Les différents argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent à la fois des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent [3].

La structure des argiles conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Très grande surface spécifique [22].
- La présence de charges électriques qui conditionne la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables) [3].
- Les argiles apportent une contribution importante à l'effet tampon du sol et, comme elles stockent les cations des substances nutritives (K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), elles ont en outre une action déterminante sur sa fertilité [22].

2.2.2. La fraction organique

La fraction organique peut être définie comme une matière hydrocarbonée provenant des êtres vivants végétaux et animaux. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg) [26 et 27]. La matière organique des sols résultant de la biodégradation et de la décomposition chimique des plantes et animaux morts au niveau des sols est appelée humus [21]. La matière organique totale peut se diviser en plusieurs catégories:

- les organismes vivants constituant la biomasse (racines, faune du sol, microorganismes...),
- les composés en voie de dégradation (cellulose, hémicellulose, lignine, protéines,...),
- les substances humiques. Les sols agricoles en contiennent normalement 1 à 2%, les sols noirs de 2 à 7 %, les prairies 10% et les sols marécageux de 10 à 20 % [22].

2.2.2.1. Les organismes vivants

Bien que très petits, les micro-organismes vivants ont une importance dans le sol qui est de loin supérieure à leur taille. Ils décomposent les résidus animaux, synthétisent l'humus et les aliments de cycles tels que le carbone et l'azote. Les sous-produits chimiques des réactions microbiennes lient ensemble les particules du sol sous forme d'agrégats stables résistant à l'érosion.

L'activité biologique des organismes vivants du sol contribue à construire et à maintenir la structure du sol et à le garder meuble. Les fourmis, les insectes et les vers de terre par exemple, creusent des tunnels (macropores) qui permettent à l'eau de pénétrer dans le sol et d'y circuler rapidement.

2.2.2.2. La lignine

Les matières végétales constituent la principale source de carbone du sol. Certains composés tels que la cellulose ou les hémicelluloses sont facilement décomposables et disparaissent rapidement contrairement aux lignines très résistantes aux attaques fongiques et bactériennes. Très répandue dans certains tissus végétaux, la lignine représente une fraction souvent importante de la masse végétale (18 à 35 % dans les bois, 20 à 30 % dans les pailles) [27].

2.2.2.3. Les substances humiques

L'humus est le composé final de la dégradation de la matière organique. C'est un composé organique stable à noyaux aromatiques et, comme la lignine, riche en radicaux libres. Il est la source naturelle d'azote la plus importante, et régularise l'agencement du sol en eau, en air et en chaleur [22].

Il comprend des acides fulviques (solubles en milieu aqueux quelque soit le pH) et humiques (solubles en milieu alcalin), ainsi que l'humine (totalement insoluble quelque soit le pH). Il comprend également des composés de masse moléculaire élevée. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme les complexes argilo-humiques qui jouent un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques et chimiques [3].

2.3. Devenir des herbicides dans le sol

Le sol est un compartiment clé dans le devenir des herbicides dans l'environnement: une grande proportion des pesticides appliqués lors du traitement des cultures arrive au sol par application directe et/ou par lessivage du feuillage [28]. Leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement (eau, plante et atmosphère) dépendra donc de leur comportement dans les sols, et en particulier de l'intensité de leur rétention [29].

L'adsorption/désorption des herbicides est l'un des processus les plus importants qui influencent leur devenir dans l'environnement. C'est un processus primordial dans tous les modes de transfert des polluants organiques.

Les herbicides peuvent être transformés dans les sols par dégradation chimique ou biologique. Les réactions chimiques qui affectent les herbicides dans le sol sont en général des hydrolyses, des oxydoréductions ou des réactions de substitution nucléophiles par des groupements actifs présents sur la matière organique [9].

Il est important de connaître la vitesse de dissipation des herbicides dans l'environnement. Elle peut se faire selon deux voies : la dégradation qui conduit à une transformation de la molécule organique pouvant aller jusqu'à la minéralisation, et le passage dans un autre compartiment de l'environnement [30].

Deux caractéristiques de ces molécules permettent d'évaluer l'importance de ces voies de dissipation au niveau de la parcelle agricole : la persistance (relative aux voies de dégradation) et la mobilité (relative aux mouvements des herbicides au sein d'un même milieu ou d'un milieu à l'autre) [30].

2.3.1. Rétention des herbicides dans le sol

La rétention est le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide imputable à des phénomènes réversibles ou irréversibles appelés sorption. Par sorption, sont désignés les mécanismes d'adsorption, d'absorption et de précipitation difficilement identifiables séparément [31]. En général, la contribution la plus importante concerne les phénomènes physico-chimiques d'adsorption et de désorption [28].

La rétention englobe aussi les processus d'adsorption sur le sol lui-même, par 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 influe sur les transports des herbicides vers l'atmosphère, les eaux de surface et les eaux souterraines [32]. Elle va conditionner leur disponibilité assimilée à leur capacité à se trouver dans une phase fluide (en particulier la solution du sol), à être mobilisé dans le sol, mais aussi à être dégradé par la microflore ou absorbé par les plantes.

Cette disponibilité est donc interprétable en termes de mobilité dont l'évaluation constitue une étape clé dans l'estimation des risques de contamination et des impacts environnementaux des herbicides [28].

Les processus de rétention des herbicides dans le sol réduisent leur mobilité et diminuent ainsi, au moins temporairement, leur transfert vers l'air ou l'eau [33].

Cette rétention des herbicides dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée et des différents constituants du sol. Les premières études ont montré qu'elle est affectée par les propriétés physico-chimiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange de cations, la surface spécifique, le taux d'humidité, la quantité d'argiles, d'oxydes et de matière organique.

Par ailleurs, certaines molécules sont résistantes à toute action de dégradation. Les polluants qui sont piégés dans les pores du sol, trop étroits pour que les bactéries puissent y pénétrer, deviennent inaccessibles aux micro-organismes et s'accumulent. Les produits phytosanitaires peuvent aussi être complexés avec des polymères organiques résistants à la

biotransformation; c'est le cas de lignines et de composés humiques.

L'accumulation peut aussi être due à des conditions non favorables au développement des micro-organismes (manque de nutriment par exemple). Les herbicides et leurs produits de dégradation peuvent aussi être piégés temporairement par les animaux ou les végétaux. C'est le phénomène de bioaccumulation [9].

2.3.2. Mobilité des herbicides dans le sol

La mobilité de substances organiques actives dans le sol dépend de leur capacité à se fixer au complexe argilo-humique d'un sol donné. Cette propriété peut être étudiée et mesurée grâce à des tests sur colonnes ou par des mesures de constantes d'adsorption qui caractérisent alors indirectement la mobilité d'une substance active dans un sol donné [8].

La mobilité est fonction des paramètres du sol (K_{oc} , micro-organismes, etc.), de sa texture, de sa porosité, de sa densité, du taux d'humidité dans les différentes couches du sol, des vitesses des courants d'eau et de la stabilité des agrégats. Elle dépend aussi de la substance active (solubilité dans l'eau, temps de demi-vie, et des phénomènes d'adsorption/désorption).

Ainsi, les herbicides présentent une faible mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} fort ($K_{oc} > 1000$) ce qui va de pair avec une forte adsorption. Dans ce cas, les produits sont adsorbés soit par le sol, soit sur des sédiments, ce qui permet un transport de ces produits dans le milieu aquatique sous forme adsorbée par ruissellement et drainage. Inversement, les herbicides présentent une forte mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} faible, ce qui va de pair avec une faible adsorption ou une grande capacité à se désorber. Dans ce cas, les polluants sont présents sous forme dissoute dans le milieu aquatique et peuvent subir différents processus de transfert comme le ruissellement, les infiltrations, la lixiviation ou encore les courants ascendants par capillarité [30].

CHAPITRE 3 :

ADSORPTION DES PESTICIDES SUR LES SOLS

3.1. Définitions

L'adsorption est définie comme la fixation, par un processus physico-chimique, de composés en solution à la surface de particules solides. Ce processus est toujours exothermique. Il peut être irréversible (chimisorption) ou réversible (physisorption) [34 et 35].

L'adsorption stricto-sensu est définie comme un phénomène interfacial rapide. Cependant, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'occurrence de cinétiques d'adsorption lente. Elles seraient régularisées par la diffusion moléculaire du pesticide dans la matrice du sol et entraîneraient une incomplète réversibilité. Dans la littérature, les deux phénomènes « adsorption » et « diffusion » sont confondus sous le terme de sorption [36].

La surface du matériau sur lequel prend place l'adsorption est le plus souvent désignée comme le substrat. Les liaisons substrat-molécules adsorbées sont dans de nombreux cas plus fortes que les liaisons entre molécules adsorbées [35].

Une manière simple de quantifier l'adsorption consiste à écrire le coefficient de distribution (K_d) entre l'adsorbant (sol) et la phase liquide (pesticide) [9]:

$$K_d = \frac{\text{quantité de pesticide adsorbée par unité de masse d'adsorbant}}{\text{concentration de pesticide dans la phase liquide à l'équilibre}}$$

Dans le cas de rétention de composés organiques par les sols, le coefficient de distribution est supposé lié à la teneur du sol en carbone organique ce qui signifie que l'adsorption est principalement due à la matière organique; de ce fait, on obtient le K_{oc} , appelé coefficient d'adsorption par le carbone organique défini par [30] :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\text{fraction de carbone organique dans le sol (\%)}} \times 100$$

Ces coefficients peuvent être utilisés dans le cadre de modèle de transport dans les sols.

3.2. Facteurs influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est directement lié aux caractéristiques de la molécule et à celles de l'adsorbant. Différentes interactions ou liaisons peuvent s'établir entre une molécule organique et un support d'adsorption ; il peut s'agir de forces de Van Der Waals, de liaisons hydrogène, d'interactions dipôle-dipôle, de liaisons ioniques, de liaisons covalentes ou d'effet de protonation. On peut également rencontrer des interactions hydrophobes [37]. Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des pesticides et des constituants du sol, les liaisons sol/pesticides peuvent être classées selon les catégories suivantes [3]:

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

Il est souvent difficile d'étudier les interactions entre les pesticides et le sol en raison de l'existence simultanée de plusieurs types de liaisons. De ce fait, il est également difficile de généraliser les comportements des différents pesticides et de prévoir leur transfert ou leur fixation dans les sols [7].

Ainsi, divers facteurs agissent sur l'adsorption d'un pesticide par le sol. Ce sont: la température, les pH du sol et de l'eau, la distribution de taille des particules et la surface spécifique des solides, les particules en suspension dans les eaux superficielles, le rapport sol/eau, les propriétés physiques de l'adsorbant, et la composition du sol (matière organique, argile ou autre constituant, etc.) [30].

3.2.1. Influence des propriétés de la molécule

Les propriétés moléculaires du pesticide jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Cette adsorption est affectée par les facteurs suivants : la composition chimique, la taille et la configuration des molécules du pesticide, leur acidité ou basicité, leur solubilité dans l'eau et la polarité des molécules [17]

Ainsi, les propriétés suivantes sont déterminantes :

- la structure électronique de la molécule. Les pesticides polaires ou cationiques vont s'adsorber facilement sur un site chargé négativement. C'est essentiellement la matière organique solide du sol qui retient les herbicides par adsorption. Si la fraction minérale est élevée et la fraction de matière organique est inférieure à 5%, ce sont les argiles qui font office de site d'adsorption et la mobilité des pesticides est réduite [9].
- la solvation des molécules par l'eau ou les solvants organiques. Plusieurs auteurs rapportent que l'adsorption des pesticides hydrophobes augmente avec la teneur en carbone organique du sol (matière organique) et en minéraux argileux (dans ce dernier cas, pour les pesticides ioniques) [17].
- La solubilité du composé dans l'eau. C'est une caractéristique dominante dans les interactions des sols avec certaines familles de composés. En effet, les s-triazines et les urées substituées par exemple présentent une relation entre solubilité dans l'eau et adsorbabilité sur les argiles [36].

3.2.2. Influence des propriétés des matériaux adsorbants 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, oxyde, hydroxydes et allophanes (aluminosilicates hydratés)), et de sa composition en constituants organiques [32]:

- La surface spécifique de l'adsorbant étant inversement proportionnelle à la taille des particules, les sols riches en argile présenteraient des capacités supérieures d'adsorption. D'autre part, les sols dont les particules ont un diamètre élevé vont contenir plus d'espace vide (pore) et la capacité pour contenir de l'eau ou de l'air sera plus importante, privilégiant la mobilité des pesticides via les phases gazeuse et liquide [9].
- Les minéraux argileux selon leur nature, leur charge électrique totale, la présence et la nature des cations échangeables à leur surface, revêtent une certaine importance dans le cas d'interaction, notamment avec des pesticides cationiques [36]. Des travaux ont montré que les propriétés d'adsorption des argiles provenaient très souvent de la présence d'hydroxydes amorphes sur ces surfaces [32].
- Le contenu et la nature de la matière organique (MO) du sol jouent un rôle majeur dans le devenir des pesticides [36]. De manière générale, l'adsorption des pesticides est significativement plus importante pour les sols dont la teneur en carbone organique est la plus forte. Celle-ci est essentiellement responsable de la rétention des matières actives non ioniques [32].

3.2.3. Influence des paramètres physico-chimiques du sol

La rétention des pesticides dans les sols et donc leur disponibilité pour une possible dégradation, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface ont fait l'objet de nombreuses études. Il faut cependant noter que la majorité de ces études est quantitative et ne donne pas d'information ni sur les mécanismes de sorption ni sur le type d'interaction entre l'herbicide et la surface du sol. De plus, il est souvent difficile de comparer les résultats entre eux car les expériences sont souvent menées dans des conditions physico-

chimiques différentes [3 et 34]. Cette "non- reproductibilité" a deux origines; la première est liée au fait que les substrats étudiés soient très hétérogènes car l'échantillonnage représentatif d'un sol ou d'un autre type de substrat n'est pas facilement réalisable; la deuxième est due au fait que de très nombreux paramètres influencent l'adsorption, mais hélas ne peuvent pas être tous pris en compte [32].

Les recherches bibliographiques indiquent que les facteurs les plus importants sont le pH, la température [17], la capacité d'échange de cations, la matière organique et la granulométrie [32].

- **Influence du pH**

Un changement de pH peut altérer la charge nette des pesticides ionisables et/ou des composants du sol, modifiant directement les interactions de sorption. Des variations de pH peuvent également modifier l'adsorption en jouant sur le degré d'agrégation du sol. Ainsi, un pH élevé associé à la présence de cations monovalents et une conductivité ionique faible entraînent une dispersion des argiles et des substances humiques [36]. Les valeurs de pH rencontrées pour les sols vont de 4,5 à 8,5 [32].

La majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH du sol est égal au pKa (constante d'acidité) du pesticide. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités du premier car il dépend de la quantité de groupements carboxyliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu car il ne peut pas être facilement modifié [38].

- **Influence de la capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité du sol à retenir les éléments nutritifs comme le potassium, le magnésium, le calcium et d'autres ions chargés positivement comme le sodium et l'hydrogène. Elle dépend de la quantité et du type d'argiles présents dans le sol, ainsi que de la matière organique présente.

Les matières organiques (MO) humifiées présentent des propriétés colloïdales et des charges négatives; c'est pourquoi le "complexe argilo-humique " a la propriété de retenir des cations provenant de la solution du sol. Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du

cation à son pouvoir adsorbant mais notons que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur [38].

Il faut noter aussi que la CEC ne permet d'obtenir qu'un ordre de grandeur du nombre de sites de surface du sol, car elle varie avec le pH, avec la nature du cation saturant et avec les conditions opératoires [39].

- **Influence de la température**

La solubilité d'un composé est fonction de la température, de la pression de vapeur mais aussi de l'excitation moléculaire. La solubilité augmente souvent avec la température et, l'adsorption chimique étant un phénomène exothermique, devrait théoriquement diminuer lorsque la température augmente [32, 36].

- **Substances humiques dissoutes**

Les études montrent que les substances humiques dissoutes affectent, par des réactions de complexation, la mobilité des substances hydrophobes en faibles concentrations dans le sol [17].

- **L'état d'hydratation**

Une variation de l'état d'hydratation peut modifier l'agrégation de l'adsorbant et augmenter ou diminuer les surfaces accessibles aux molécules de soluté. Cette augmentation est attribuée à l'effet de l'acidité de la surface de l'argile qui est moins neutralisée dans les échantillons à faibles teneurs en eau [32].

3.3. Mécanismes d'adsorption

Deux mécanismes fondamentaux sont impliqués dans les phénomènes d'adsorption/désorption [30 et 17]:

- **la chimisorption** : qui implique des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes et hydrogènes). Celles-ci étant généralement lentes et n'aboutissant pas à l'équilibre, elles se rencontrent surtout dans le cas de pesticides ioniques et particulièrement avec des sols argileux.

- **la physisorption** : qui correspond aux liaisons de faible énergie type Van der Waals (mettant en jeu des moments dipolaires). La physisorption assure un équilibre chimique local dans lequel l'adsorption se fait d'une façon instantanée et réversible. Ce type d'adsorption est principalement responsable de la rétention des pesticides dans la zone saturée d'un aquifère [17].

Pour mieux qualifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composé/adsorbant sont:

- liaisons de fortes énergie ($>80 \text{ kJ.mol}^{-1}$): liaisons chimiques et échanges de ligands.
- liaisons de faibles énergie ($<80 \text{ kJ.mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes [38].

Ainsi on distingue trois mécanismes principaux [38]

3.3.1. Adsorption par liaison chimique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits phytosanitaires sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements phénoliques et carbonyliques ionisés ou facilement ionisables des substances humiques. Ces liaisons sont très souvent peu réactives.

3.3.2. Adsorption par liaisons hydrogène

Certaines substances humiques peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions oxygénées et hydroxylés. Elles peuvent interagir par liaison hydrogène avec les groupes complémentaires des pesticides, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

Ce type d'interaction pourrait jouer un rôle très important dans la rétention de plusieurs pesticides polaires et neutres, mais aussi des molécules acides et anioniques pour certaines valeurs de pH.

3.3.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

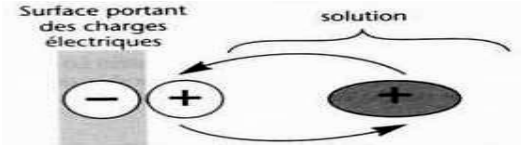
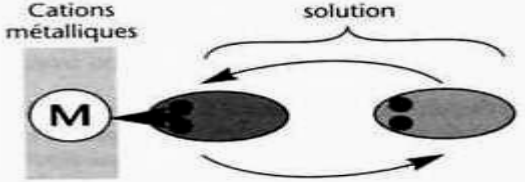
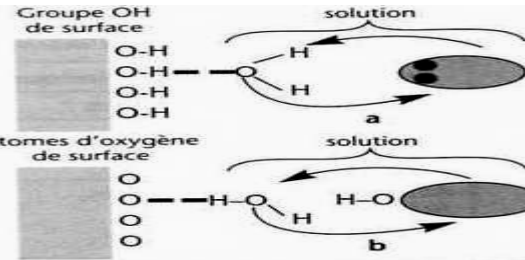
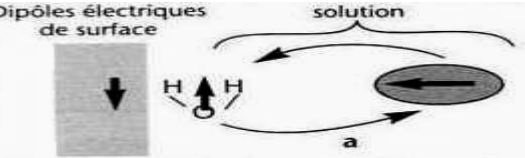
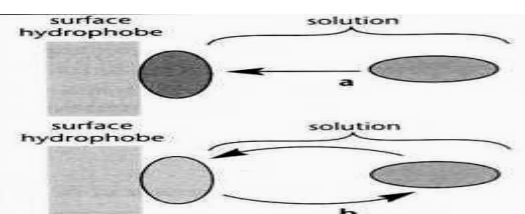
Les forces de Van der Waals sont des forces attractives induites par le mouvement des électrons d'un atome ou d'une molécule. Des dipôles ainsi créés, résultent de faibles forces d'attraction (énergie de l'ordre de 4,18 à 8,36 kJ.mol⁻¹) [27].


Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Ces forces sont additives : si la molécule est assez volumineuse et qu'elle s'adapte à la surface de l'adsorbant, alors leur rôle peut devenir important.

D'autres types de mécanisme peuvent intervenir dans l'adsorption. On peut citer entre autres : l'adsorption hydrophobe, le transfert de charges, la création de liaisons covalentes ou de coordination, l'échange de ligand et la séquestration. Cependant, ces mécanismes sont beaucoup plus spécifiques à certains produits et substrats.

Tous ces mécanismes sont rassemblés dans le **tableau 3.1**

Tableau 3.1. Correspondance entre le type d'interaction et le mécanisme d'adsorption [40].

Interaction molécule/surface	Mécanisme d'adsorption	Représentation schématique du mécanisme	Exemple de pesticide
Liaison ionique	échange d'ion		Ions pyridinium, bases faibles ionisées
Liaison de complexation	échange de ligands		Acides faibles ionisés, urées substituées, carbamates
Liaison Hydrogène	échange de molécules		Acides faibles non ionisés, triazines, urées substituées, carbamates
Interactions Polaires	échange 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.

3.4. Modèles d'adsorption

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont souvent très simplifiés, mais reposent sur les deux hypothèses suivantes [38]:

- L'équilibre d'adsorption s'établit instantanément;
- Le mécanisme est totalement réversible.

La mesure des quantités adsorbées à l'équilibre pour différentes concentrations du pesticide en solution est fréquemment utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption. Les mesures sont effectuées à température constante et les courbes obtenues sont appelées «isothermes». Ces isothermes peuvent être décrites par le modèle de Freundlich, de Langmuir ou par une expression polynomiale de la concentration à l'équilibre [30].

3.4.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption des pesticides même si les concentrations restent faibles [41]. Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide [42] :

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

où :

q : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide pour le produit.

C_e : concentration à l'équilibre

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour le solide en laboratoire principalement [41].

La linéarisation par passage au logarithme de la relation de Freundlich conduit à l'équation :

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Selon la valeur de $1/n$, les allures des isothermes diffèrent; ainsi, on distingue [41] :

- $1/n = 1$: l'isotherme linéaire de type C ;

- $1/n > 1$: l'isotherme concave de type S;
- $1/n < 1$: l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme de type H.

Ces différents types d'isothermes sont schématisés sur la **figure 3.1** où q_a est la quantité adsorbée.

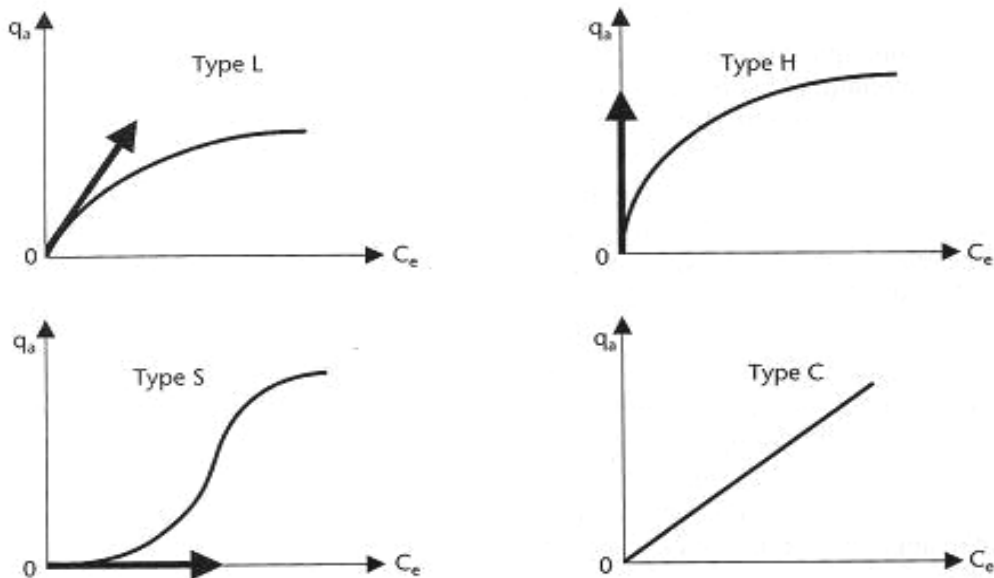


Figure 3.1. Les quatre types d'isothermes d'adsorption [40].

3.4.2. Le modèle de Langmuir [41 et 42]

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant; son usage est répandu pour le charbon actif et les argiles.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)]$$

où :

q : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant ;

Q_m : quantité adsorbée maximale théorique ;

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est :

$$1/q = [(1 / Q_m \cdot K_L) \cdot (1/C_e) + 1 / Q_m]$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$.

3.5. La désorption :

Nous avons vu que la concentration d'une solution d'un pesticide mis en contact avec un solide adsorbant diminue à la suite de l'adsorption d'une partie du soluté. Après un certain temps plus ou moins long selon la vitesse de sorption, la concentration devient constante et le système solution-solide est alors à l'équilibre. Si, ensuite, la concentration de la solution est diminuée par la dilution de la phase liquide, l'équilibre thermodynamique est rompu. Le système évolue à nouveau vers un nouvel équilibre, en provoquant le passage dans la solution d'une certaine quantité de pesticide. Ce passage est le phénomène de désorption.

La plupart des informations sur la désorption sont obtenues avec des suspensions. Quelle que soit la méthode utilisée cependant, la mobilisation révèle souvent un phénomène d'hystérésis, voire même de rétention irréversible comme dans le cas de la stabilisation des résidus de pesticides [40].

La figure 3.2 représente l'allure d'une cinétique de désorption dans une solution.

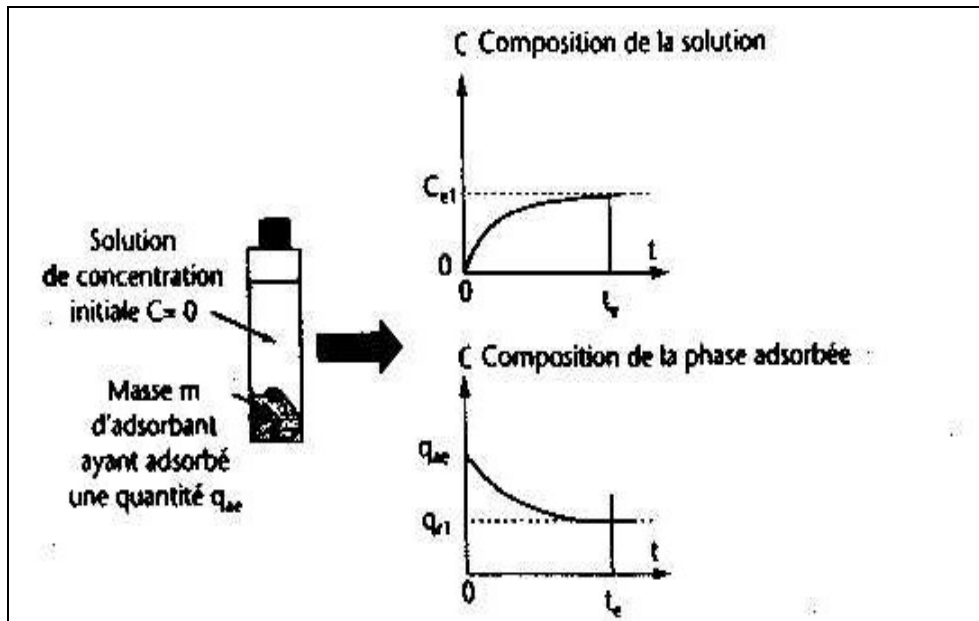


Figure 3.2. L'allure d'une cinétique de désorption dans une solution [40].

CHAPITRE 4 :

LA METRIBUZINE

4.1. Définition :

La métribuzine est un herbicide systémique sélectif. Cette matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois-chiche, féverole, maïs de grande culture, lentilles, pois, pomme-de-terre, soja, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) et les brise-vents pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones [43].

4.2. Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine

La métribuzine est un herbicide de la famille des triazines, des hétérocycles à six chaînons comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote.

La métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) (**figure 4.1**) est une molécule aromatique, qui possède un groupement amine, un groupement soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine. Son nom chimique est *4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one*.

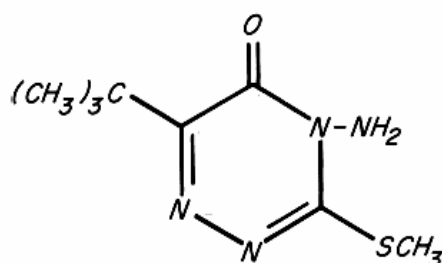


Figure 4.1. Structure chimique de la métribuzine.

Ces principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales sont données dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1. Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine[44].

Fonction	Herbicide
Numéro CAS	21087-64-9
Famille chimique	Triazine
Matière active	Métribuzine
Nom chimique: IUPAC	4-amino-6-fert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one.
Formule brute	$C_8H_{14}N_4OS$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	214,3
Solubilité dans l'eau à 20°C ($g.L^{-1}$)	1,05
Kow (log) à pH=5,6 et à 20°C	1,6
Pression de vapeur à 20°C (mP)	1,3
DT50 photodégradation sol (jour)	5-20
LD ₅₀ ($mg.kg^{-1}$)	1090-2300

4.3. Utilisation et mode d'action

La métribuzine est un herbicide appartenant à la famille des triazines, employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles [44]. Les herbicides de prélevée sont très dépendants de l'état physique du sol [45]:

Les triazines pénètrent essentiellement par les racines et exercent leur action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute [12 et 45]. Elles

constituent actuellement la famille d'herbicides la plus importante [6].

4.4. Comportement de la métribuzine dans l'environnement :

- Les applications seront peu régulières sur un sol trop motteux et la détérioration des mottes laissera apparaître du sol qui n'aura pas reçu de produit.
- La pulvérisation sera captée et n'atteindra pas la zone racinaire si le sol est couvert par un paillis dense.
- La disponibilité des herbicides dans la solution du sol dépend de la texture. Dans un sol riche en argile ou en matière organique, la dose d'emploi doit être augmentée. Dans un sol sableux, les risques de phytotoxicité sont accrus puisque tout le produit apporté est disponible.
- Les pulvérisations des herbicides ne diffusent convenablement en surface que si l'humidité du sol est suffisante [9].

Au niveau de sa dispersion dans l'environnement, la métribuzine présente des qualités intéressantes lorsqu'utilisée avec un surfactant approprié. Le degré de la lixiviation dans la nappe phréatique est une fonction inverse de la teneur du sol en matières organiques [44].

4.4.1. Comportement de la métribuzine dans l'eau

Aujourd'hui, les herbicides sont reconnus comme des substances chimiques relativement dangereuses pour les écosystèmes [5]. La concentration maximale de la métribuzine dans l'eau potable est fixée à $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Sa demi-vie dans les eaux stagnantes est d'environ sept jours [44 et 46].

4.4.2. Comportement dans les sols

La métribuzine est de persistance modérée dans le sol. Les pertes par la volatilisation et/ou photo-dégradation sont négligeables [47].

4.5. Rétention de la métribuzine

La rétention ou l'adsorption de la métribuzine par le sol a été étudiée par plusieurs auteurs. Il a été montré que l'adsorption dépendait des propriétés physico-chimiques des sols.

La métribuzine est adsorbée par les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques; le degré d'adsorption diminue avec une augmentation du pH, mais dépend la plupart du temps du type de sol [20, 44, 48 et 49].

4.5.1. Adsorption sur les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates constitués en couches. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions et donc de grande surface spécifique [23 et 30]. L'adsorption de la métribuzine sur les minéraux argileux dépend de la nature de l'argile et augmente avec l'augmentation de la surface spécifique du sol [45].

4.5.2. Adsorption sur les constituants organiques des sols

La métribuzine est fortement adsorbée sur la matière organique [45]. Le paramètre permettant l'évaluation de l'adsorption d'un composé est donc le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (Koc). Dans le cas de la métribuzine, les coefficients de sorption changent de 0,56 dans un sol pauvre en matière organique à 31,7 dans un sol contenant 60% de matière organique [50].

Une meilleure compréhension de la structure chimique des matières organiques doit nous aider à mieux élucider le comportement des polluants dans les sols [51].

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 methylthio et du groupe amine aux positions C₃ et N₄ de la molécule (**figure 3.1**). Ces groupements influent sur la densité d'électron 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 de sol. Mallawantantri et Mulla (1992) ont suggéré un mécanisme d'adsorption sur la matière organique du sol par la formation de liaison hydrogène [48].

4.6. Effets sur la sante

Les herbicides sont connus comme étant des substances chimiques relativement dangereuses pour la santé humaine. Cependant, ce ne sont pas tous les herbicides qui ont la même toxicité pour l'environnement [5].

Des rapports indiquent que des rats ayant reçu par sonde gastrique 1 à 200 mg.kg⁻¹ p.c. de métribuzine marquée radioactivement, ont été éliminés à environ 80 % la première journée suivant l'administration, à 95 % après la deuxième journée. Des quantités pratiquement égales ont été trouvées dans l'urine et les matières fécales.

La métribuzine ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne ponctuelle. Les résultats d'un essai de mortalité dominante chez la souris ont été négatifs. La métribuzine n'a induit aucune anomalie chromosomique dans la spermatogonie du hamster [44].

4.7. Analyse de la métribuzine

L'analyse de la métribuzine est principalement effectuée par chromatographie. De nombreux travaux ont démontré les performances de la HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) dans le domaine des pesticides [52].

Elle permet le dosage des composés thermolabiles et ioniques. La colonne la plus utilisée est celle qui contient une phase stationnaire greffée en C18. Le détecteur UV est très sollicité dans les dosages de routine, cependant, le détecteur à barrettes de diode (DAD) offre de grandes possibilités d'identification des composés. Le couplage de la HPLC et la spectrométrie de masse (SM) permet le dosage d'un large éventail de produits et surtout d'éliminer les interférences de la matrice [53].

CHAPITRE 5 :

MATERIEL ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

5.1. Produits et matériel

5.1.1. Produits

- Standard (étalon) pur de métribuzine à 99,3% de pureté (SIGMA-ALDRICH).
- Méthanol pour HPLC (SIGMA – ALDRICH).
- Chlorure de calcium-2-hydraté à 99 % de pureté (RIEDEL-DE HAEN).
- Engrais NPK 15-15-15 sulfaté (N,P₂O₅,K₂O).
- Eau déionisée.

5.1 2. Matériel

- Tubes en polypropylène de 50 mL.
- Appareil d'agitation par rotation (**figure 5.2**).
- Verrerie courante de laboratoire (pipette, fiole, ...).
- Membranes de porosité 0,45 µm en acétate de cellulose (SARTORIUS 0,45 µm, diamètre = 47 mm).
- pH mètre (HANNA instruments, pH 209).
- Balance de précision (DENVER Instruments, d=0,1 mg, max=210 g).
- Pompe à vide (PHYWE, KNF NEUBERGER, 4 bars).
- Centrifugeuse, (MIKRO 22 R, 6000 tr.min⁻¹).
- HPLC (WATER 600 controler, détecteur: PAD WATER 2996, Logiciel: millennium (Empower pro)), utilisant une colonne (NOCLEOSIL 5 C18, L=250 mm, D=4,6 mm).



Figure 5.1. Photo de l'installation d'adsorption

5.2. Protocole expérimental

5.2.1. Echantillonnage du sol

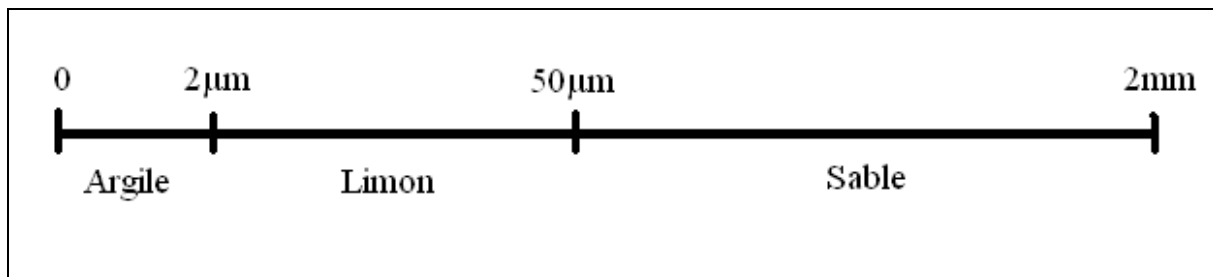
L'échantillon de sol a été prélevé sur une profondeur de 30 cm selon un protocole expérimental établi selon la norme AFNOR NFX31-100 [53]. Il provient d'une parcelle cultivée, située à CHEBACHEB, à une vingtaine de kilomètres à l'est d'ALGER dans la plaine de la MITIDJA.

Ce sol a été analysé au laboratoire de physique du sol du département pédologie de l'INA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Quelques caractéristiques du sol utilisé.

Caractéristiques	Le sol
Argile %	39,45
Limon %	40,33
Sable %	20,22
Matière organique %	3,01
Carbone organique %	1,75
Densité réelle	2,51
Densité apparente	1,49
Porosité	0,41
pHeau	7,48

L'analyse granulométrique a consisté à séparer la partie minérale de la terre en catégories classées d'après les dimensions des particules minérales inférieures à 2 mm. Ce classement s'est effectué selon l'échelle internationale (Association Internationale de la Science du Sol, AISS 1930) de la façon suivante [53] :

**Figure. 5.2. Classement des particules minérales selon l'AISS [53].**

La nature du sol déterminée selon le triangle des textures minérales est : limono-argileux à la limite de argilo-limoneux et/ou argileux ;

5.2.2. Préparation du sol (adsorbant)

Avant de les mettre en contact avec les solutions de métribuzine, les échantillons de sol ont été préparés de la façon suivante :

- Emiettement des mottes ;
- Séchage à l'air ;
- Broyage grossier pour réduire les agrégats ;
- Tamisage à 2 mm ;

5.2.3. Préparation des solutions de métribuzine

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de métribuzine de 50 mg.L^{-1} , obtenue par dissolution directe du standard pur dans une solution de CaCl_2 $0,01\text{M}$ pour éviter sa coagulation. A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées de $2,5$ à 25 mg.L^{-1} par dilution dans une solution de CaCl_2 $0,01 \text{ M}$.

5.2.4. Installation utilisée pour l'étude de l'adsorption

Les essais d'adsorption et de désorption ont été effectués à l'aide du montage qui est schématisé sur la **figure 5.2**.

Il est constitué principalement de :

- Un moteur ;
- Deux axes principaux de rotation ;
- Deux bouteilles en verre contenant les tubes "réacteur" et qui sont entraînées par rotation des deux axes ;

5.2.5. Essais d'adsorption

5.2.5.1. Isothermes d'adsorption

La méthode d'adsorption en batch a été appliquée pour obtenir les isothermes d'adsorption de la métribuzine. Cette adsorption se traduit par la variation de sa concentration dans la solution. 10 mL d'une solution de métribuzine de concentration C_0 variant de $2,5$ à 25 mg.L^{-1} est mise en contact avec 5 g de sol dans les tubes de 50 mL hermétiquement fermés. Ces

derniers sont soumis à une agitation continue par rotation assurée par le montage précédemment décrit pendant 7 heures à une vitesse de rotation 75 tr.min^{-1} . En effet, d'après la cinétique d'adsorption [54], une durée de 5 heures (75 % de la quantité totale adsorbée) serait suffisante pour étudier l'adsorption de la métribuzine sur le sol, quoique de faibles quantités continuent à s'adsorber au-delà de 5 heures. Dans la littérature, certains auteurs ont montré qu'une durée de 8 heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre pour un sol argileux ou limono-sableux à pH neutre [55].

Nous avons travaillé avec un temps d'agitation égal à 7 heures.

Chaque expérience a été effectuée deux fois.

5.2.5.2. Méthode analytique et mesure de concentration

Une fois l'équilibre atteint (après 7 heures d'agitation), les solutions de sol récupérées sont :

- centrifugées pendant 20 minutes à 6000 tr.min^{-1} .
- filtrées sous vide en utilisant des membranes $0,45 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose.

Les filtrats récupérés sont stockés au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse par HPLC-PAD (Chromatographie Liquide Haute Performance).

Le sol qui reste dans chaque tube est gardé pour la désorption.

Un volume $V=10 \text{ mL}$ d'une solution de métribuzine est mis en contact avec une masse $M_s = 5 \text{ g}$ de sol. L'adsorption de la métribuzine se traduit par une diminution de sa concentration dans la solution et par une augmentation simultanée de sa concentration dans le sol.

L'équation suivante nous permet de calculer la quantité q_a de métribuzine adsorbée:

$$q_a = (V(C_0 - C_e)) / M_s \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$$

où :

C_0 : est la concentration initiale en métribuzine (mg.L^{-1}).

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

5.2.6. Essais de désorption

5.2.6.1. Cinétique de désorption

Pour étudier la cinétique de désorption, nous avons mis 5g de sol en contact avec 10 mL de solution de 25 mg.L⁻¹ en métribuzine dans plusieurs tubes. Après 7 heures d'adsorption, les suspensions sont centrifugées et le surnageant est remplacé par un volume équivalent de CaCl₂ 0,01M. Les tubes sont alors mis de nouveau en agitation pour la désorption. Chaque tube correspond à un temps d'agitation t déterminé allant de 15 min à 24 heures.

5.2.6.2. Isothermes de désorption

Après son application sur le sol, la métribuzine peut être soumise à plusieurs lessivages qui sont dus soit à la pluie, soit à l'arrosage.

Aussi, après l'adsorption de différentes concentrations (de 2,5 à 25 mg.L⁻¹). Nous avons effectué cinq désorptions successives en suivant le même protocole que pour la cinétique de désorption.

Le temps d'agitation est le même que celui de l'adsorption (7 heures) [55].

5.2.6.3. Mesure de concentration

Un volume V=10 mL d'une solution de CaCl₂ est mis en contact avec une masse M_s=5 g de sol contenant la métribuzine. La désorption de la métribuzine se traduit par une augmentation de sa concentration dans la solution et par une diminution simultanée de sa concentration dans le sol.

L'équation suivante nous permet de calculer la quantité q_d de métribuzine désorbée:

$$q_d = (V.C_e) / M_s \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$$

où :

C_e: la concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹).

5.2.7. La variation du pH :

L'utilisation des engrais (en plus de la lutte contre les adventices) est surement la technique qui a contribué le plus à l'augmentation des rendements des céréales. Il en est de même pour la pomme de terre où on assiste à une utilisation intensive des engrais NPK 15-15-15 [56].

Ce composé par son constituant azote peut changer le pH du sol à court et long terme et avoir des conséquences sur la rétention des pesticides.

Aussi, nous avons, dans un premier temps, étudié la variation du pH du sol en fonction du pourcentage d'engrais NPK 15-15-15 ajouté en suite nous avons étudié l'influence du pH sur l'adsorption de la métribuzine.

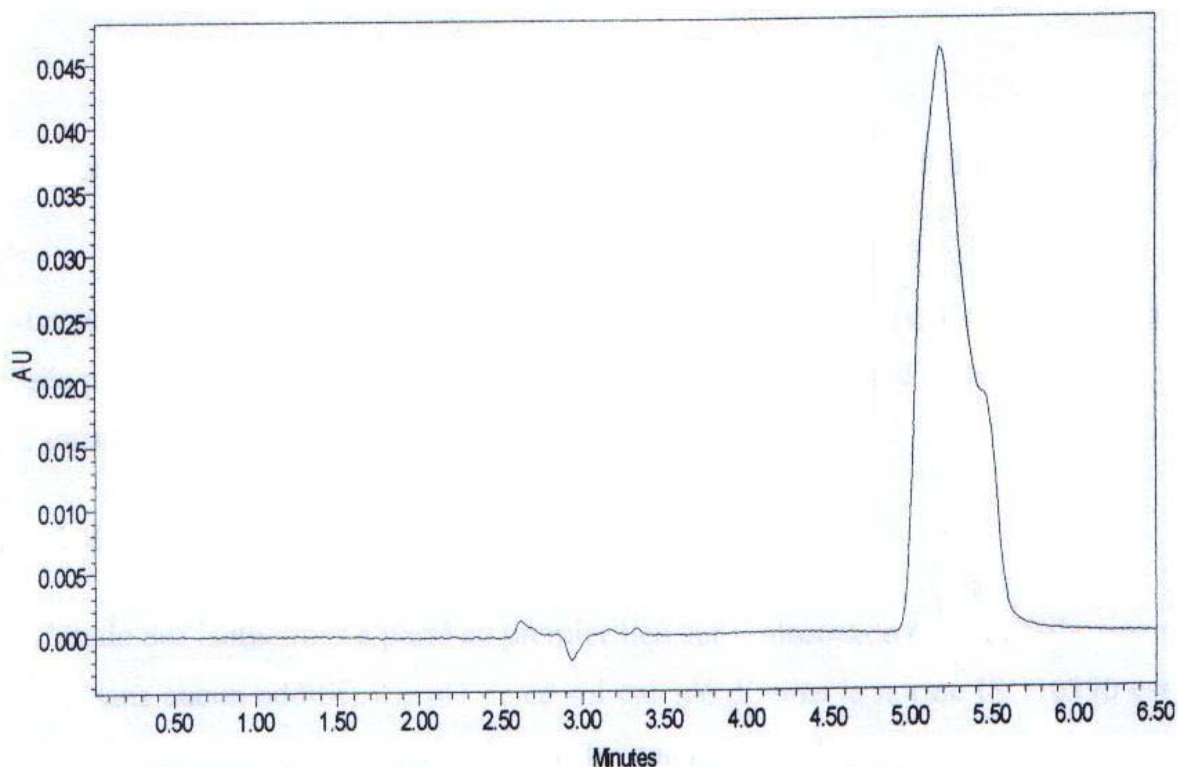
Les différents pH sont obtenus par ajustement de la solution à des valeurs acides ($5,0 \pm 0,2$ et $6,0 \pm 0,2$) par ajout de HCl 1N et à une valeur basique ($8,0 \pm 0,2$) à l'aide d'une solution de NaOH 1N.

CHAPITRE 6 :

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

6.1. Détermination du pic de la métribuzine

Afin de déterminer la longueur d'onde à laquelle il faut doser la métribuzine, nous avons d'abord déterminé son spectre UV. Il a été obtenu par l'analyse d'une solution de métribuzine de concentration de 20 mg.L^{-1} par HPLC-PAD entre 210 et 400 nm. L'appareillage utilisé est de marque WATER 600 contrôlé muni d'un détecteur PAD WATER 2996 et d'une colonne NOCLEOSIL 5 C18 de 250 mm de longueur et de 4-6 mm de diamètre. Les conditions d'analyse sont les suivantes : phase mobile méthanol/eau : 65/35 V/V, débit : 1 mL.min^{-1} , injection : $25 \text{ }\mu\text{L}$. Nous avons constaté un maximum d'absorbance à 294,7 nm. Nous avons effectué toutes les analyses à cette longueur d'onde. Le chromatogramme de la **figure 6.1** montre le pic de la métribuzine.



**Figure 6.1. Chromatogramme de la métribuzine à 294,7 nm.
(Phase mobile : méthanol/eau : 65/35 V/V, débit : 1 mL.min^{-1}).**

6.2. La courbe d'étalonnage

Une série de solutions étalons de 2,5 à 25 mg.L⁻¹ a été préparée et analysée par HPLC-PAD. Les résultats de l'analyse des solutions nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée sur la **figure 6.2**.

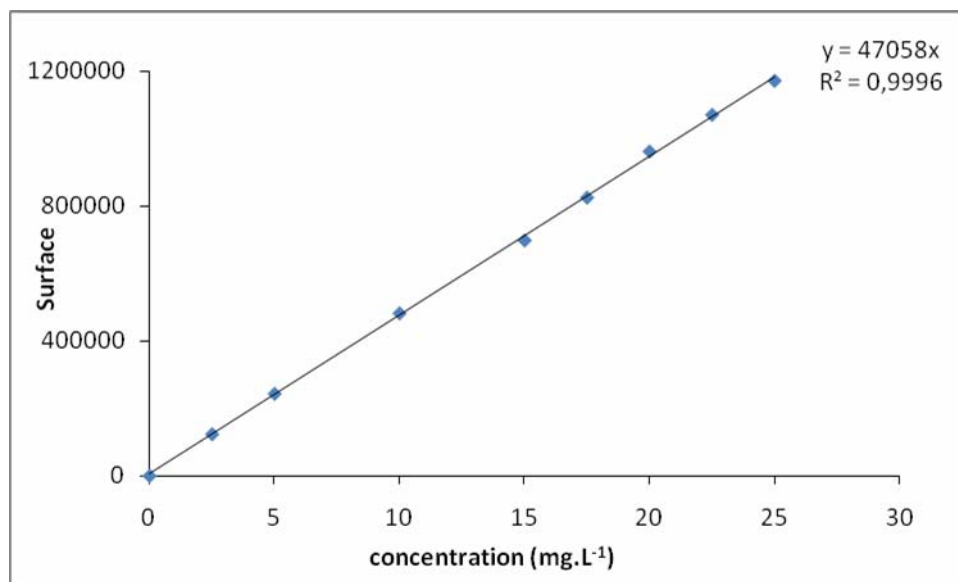


Figure 6.2. Courbe d'étalonnage (surface du pic en fonction de la concentration en métribuzine).

Le coefficient de corrélation obtenu est satisfaisant et implique que cette courbe peut être utilisée pour évaluer correctement la suite du travail. Cette courbe d'étalonnage a été vérifiée pour tous les essais d'adsorption.

6.3. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes a porté en premier lieu sur l'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel (sans aucun additif). Le pH de ce sol calculé d'après la norme ISO10390 est de 7,48 (rapport sol/eau = 1/5) et il est voisin de celui calculé dans le rapport 1/2 (même rapport que pour l'adsorption) qui est de 7,46.

Toutefois, ce pH varie après mise en contact du sol avec la métribuzine dissoute dans une solution de CaCl₂ (0,01 M). Ce pH est de 6,67.

Ce sol sera noté "sol naturel" et la valeur du pH arrondie à 6,7.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption C_a (concentration adsorbée) en fonction de C_e (concentration à l'équilibre) comme le montre la **figure 6.3**.

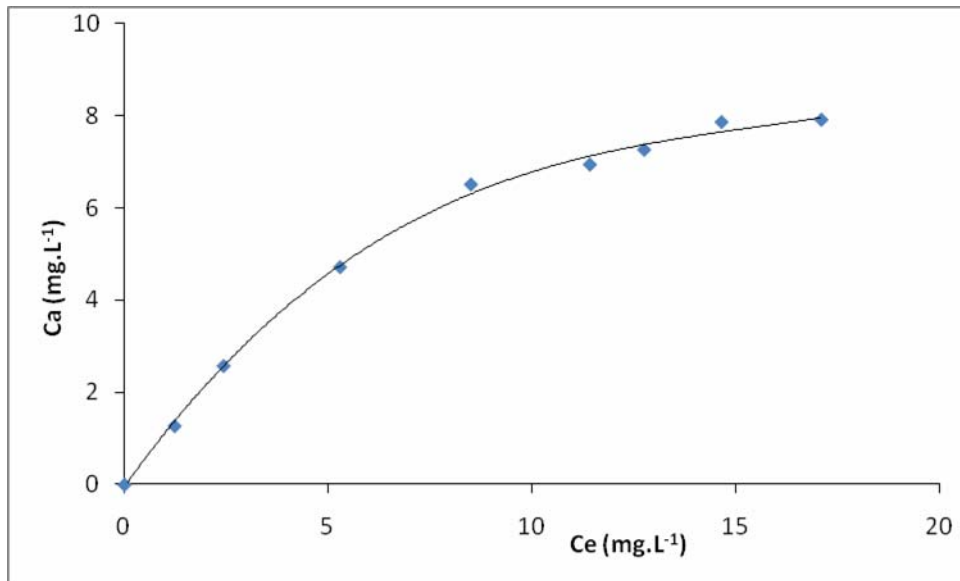


Figure 6.3. Isotherme d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel.
(sol naturel à T° ambiante).

Cette figure montre bien que la métribuzine est retenue par le sol, mais les quantités adsorbées restent modérées.

La quantité adsorbée la plus élevée obtenue avec la concentration initiale la plus élevée (25 mg.L⁻¹) est de 7,9 mg.L⁻¹ et représente 32% de la quantité initiale.

L'isotherme obtenue est de type L ; ce qui signifie une diminution des sites d'adsorption disponibles quand la concentration de la solution augmente [57].

6.4. La désorption

6.4.1. Cinétique de désorption

L'étude de la cinétique de désorption de la métribuzine a été effectuée sur le sol naturel qui a subi au préalable une adsorption et a retenue 7,5 mg.L⁻¹ de métribuzine.

Il existe plusieurs manières de tracer une courbe de cinétique de désorption ; nous avons choisi de tracer C_d (la concentration de la métribuzine désorbée) en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 6.4**.

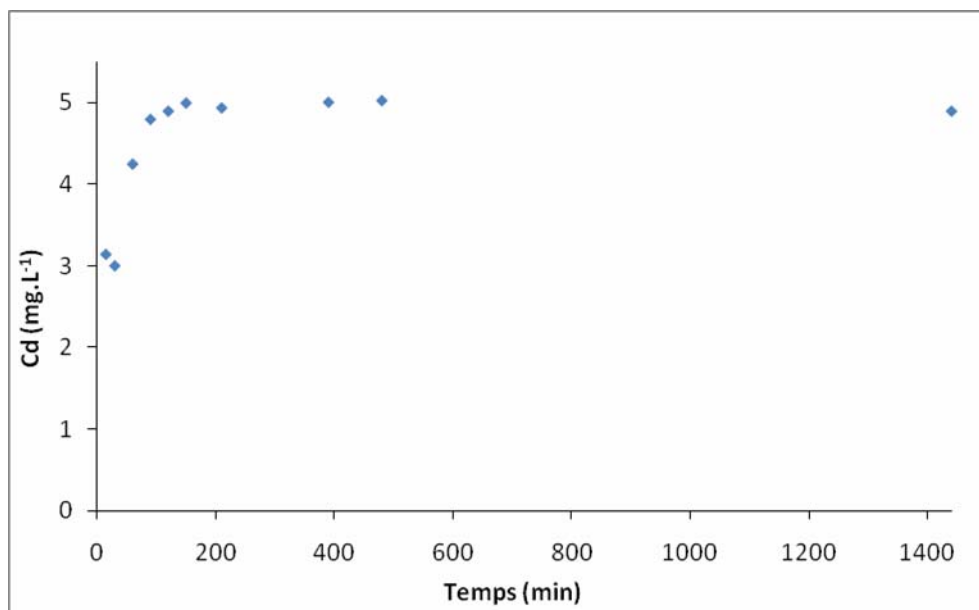


Figure 6.4. Cinétique de la première désorption de la métribuzine (sol naturel à T° ambiante).

Cette figure montre que le processus de désorption est très rapide pendant la première heure (56,67% de la métribuzine adsorbée), moyen à lent jusqu'à 3 heures et stable au-delà de 5 heures. Le pourcentage maximum atteint est de 66,67%.

Nous avons retenu un temps d'équilibre de désorption de 7 heures, en accord avec la littérature (même temps pour l'adsorption et la désorption) [55].

6.4.2. Isotherme de désorption

Les résultats obtenus lors des différentes désorptions de la métribuzine sont résumés dans le **tableau 6.1**.

Tableau 6.1. Concentrations obtenues après désorption pour les différentes concentrations initiales.

C_0 (mg.L ⁻¹)	2,5	5	10	15	17,5	20	22,5	25	
C_a (mg.L ⁻¹)	1,27	2,57	4,71	6,50	6,93	7,25	7,85	7,90	
C_d (mg.L ⁻¹)	1 ^o désorption	0,48	1,20	1,64	2,68	3,34	3,54	4,15	4,58
	2 ^o désorption	0,22	0,53	0,61	0,85	1,07	1,11	1,40	1,63
	3 ^o désorption	0	0	0,11	0,29	0,25	0,34	0,53	0,51
	Σ désorptions	0,70	1,73	2,36	3,82	4,66	4,99	6,08	6,72

Après la 4^o et la 5^o désorption, on ne détecte aucune trace de métribuzine dans les solutions de lavage.

Nous constatons que pour toutes les concentrations, les quantités désorbées sont inférieures aux quantités adsorbées (de 52% à 85% selon les concentrations). Cette différence est probablement due au fait que lors de l'adsorption de la métribuzine, plusieurs mécanismes sont mis en jeu comme souligné dans la littérature [38 et 58].

Lorsqu'il y a formation de liaisons (hydrogène ou par des forces électrostatiques...) entre les molécules de métribuzine et les particules du sol, la désorption est plus difficile.

Le tracé du pourcentage désorbé en fonction du nombre de désorption donné sur la **figure 6.5** montre que trois lessivages suffisent pour désorber le maximum de métribuzine.

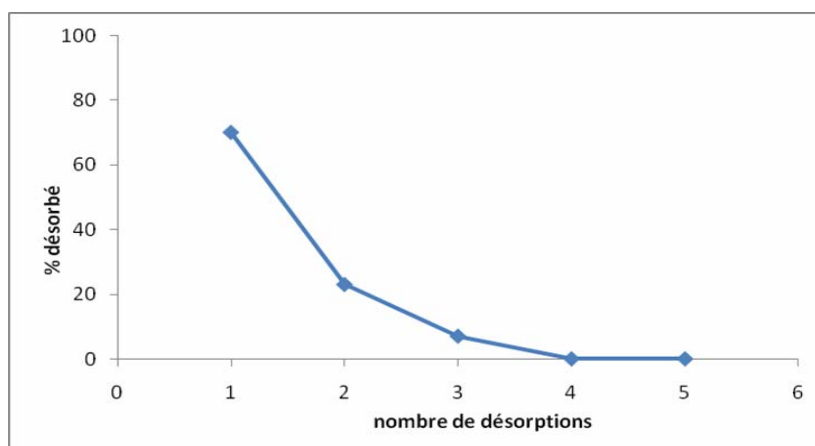


Figure 6.5. Le pourcentage de métribuzine désorbée en fonction du nombre de désorptions (pour $C_0=25$ mg.L⁻¹).

6.5. Effet du pH :

6.5.1. Mesure de pH :

Comme le pH du sol dépend de sa fertilisation, nous avons mesuré la variation du pH en fonction de la quantité d'engrais ajouté. Nous avons également mesuré le pH du sol en présence de la métribuzine et de l'engrais.

Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le **tableau 6.2**.

Tableau 6.2. La variation du pH du sol en fonction de la quantité d'engrais ajouté (le % est en poids) :

	pH
Sol + 0,2 % d'engrais	6,63
Sol + 0,5 % d'engrais	6,34
Sol + 1 % d'engrais	6,18
Sol + 2 % d'engrais	5,95
Sol + 2% d'engrais + métribuzine dans CaCl ₂	5,86

Ce tableau montre bien que l'ajout d'engrais influe sur le pH du sol mais les variations restent faibles à cause probablement des faibles temps de contact sol-engrais.

Aussi, nous avons élargi le domaine de variation du pH.

6.5.2. Influence du pH sur l'adsorption

Nous avons effectué les essais d'adsorption aux pH suivants : $5,0 \pm 0,2$, $6,0 \pm 0,2$ et $8,0 \pm 0,2$.

Les autres conditions sont maintenues constantes.

La **figure 6.6** représente les différentes isothermes.

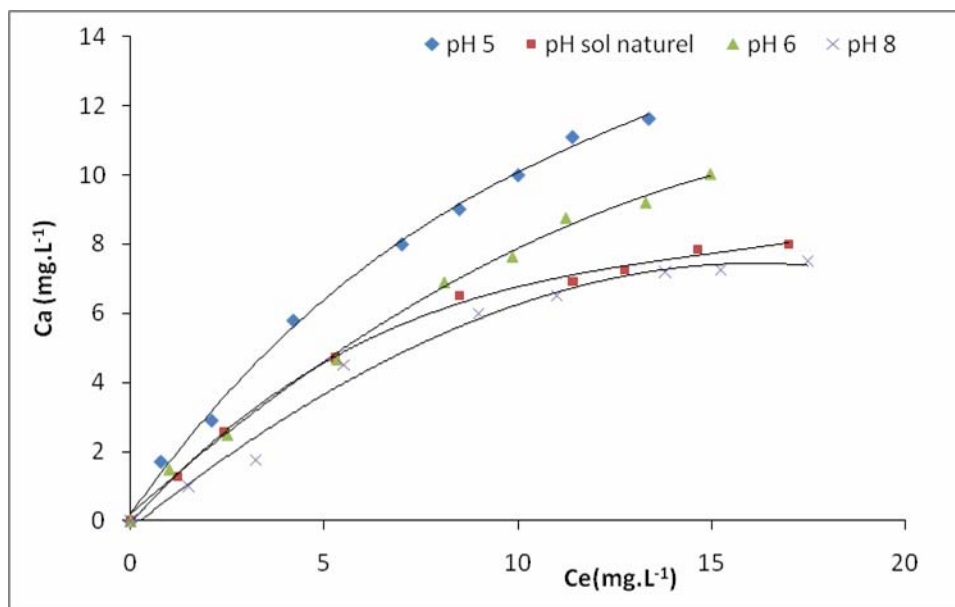


Figure 6.6. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol à différents pH à T° ambiante.

L'étude comparative de ses isothermes montre que l'adsorption de la métribuzine augmente quand le pH du milieu diminue.

Ce constat paraît en parfait accord avec les résultats obtenus par d'autres études [40 et 57]. D'après R. Calvet et al. (2005) [40], pour les pesticides ionisables, la nature du mécanisme d'adsorption dépend du pH. Plusieurs mécanismes peuvent coexister dans des conditions données.

Les propriétés basiques de la métribuzine sont dues aux fonctions amines et aux atomes d'azote inclus dans son cycle aromatique. L'ionisation des bases faibles croît avec la diminution du pH ; l'importance des liaisons ioniques et donc du mécanisme d'échange de cations augmentent également. Quand le pH augmente, la proportion de molécules non ionisées augmente ; l'importance des interactions polaires, des liaisons hydrogènes et donc du mécanisme d'échange de molécules augmente aussi.

La quantité maximale adsorbée est obtenue pour le pH 5. Elle est de 11,63 mg.L⁻¹ et représente 46,5 % de la quantité initialement appliquée, alors qu'elle n'est que de 7,5 mg.L⁻¹ et représente 30% pour le pH 8.

6.5.3. Influence de l'engrais

Comme le traitement à la métribuzine se fait généralement sur un sol qui a subi au préalable une fertilisation, nous avons réalisé un essai d'adsorption sur un sol contenant 2% d'engrais.

La courbe obtenue est représentée sur la **figure 6.7** en même temps que celle obtenue sur le sol naturel pour comparaison.

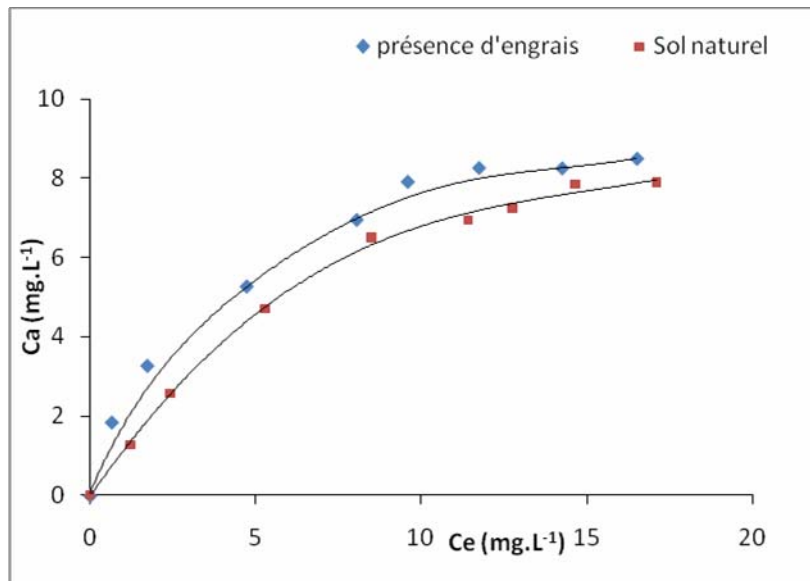


Figure 6.7. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel et en présence d'engrais à T° ambiante.

Nous constatons une meilleure adsorption en présence d'engrais qui pourrait s'expliquer par la différence de pH mais aussi par des interactions entre les molécules de métribuzine et l'engrais.

6.5.4. Modélisation de l'adsorption

L'application du modèle linéarisé de Freundlich aux différentes isothermes nous permet d'obtenir les graphes représentés sur les **figures 6.8 à 6.12**.

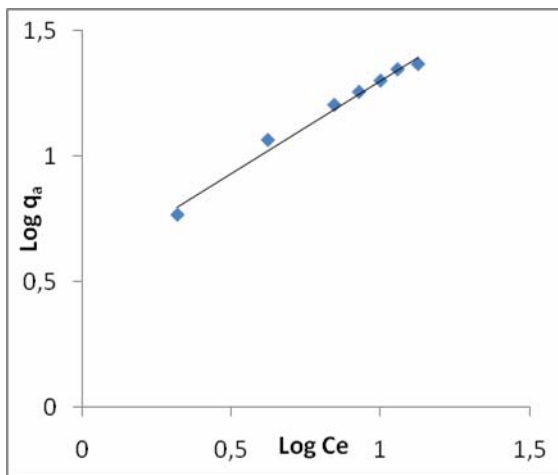


Figure 6.8. Isotherme de Freundlich (pH = 5 ± 0,2, à T°ambiante).

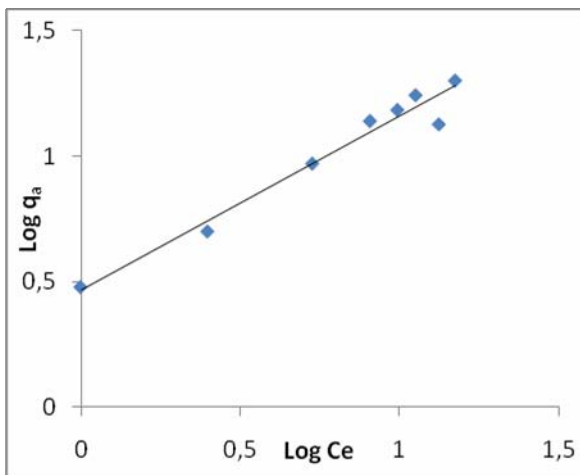


Figure 6.9. Isotherme de Freundlich (pH = 6 ± 0,2, à T°ambiante).

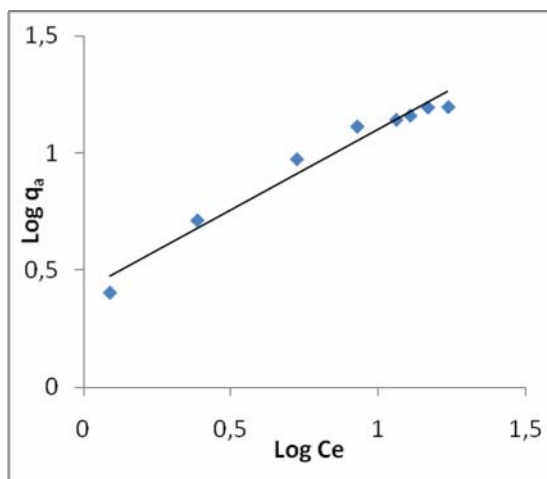


Figure 6.10. Isotherme de Freundlich (pH sol naturel, à T°ambiante).

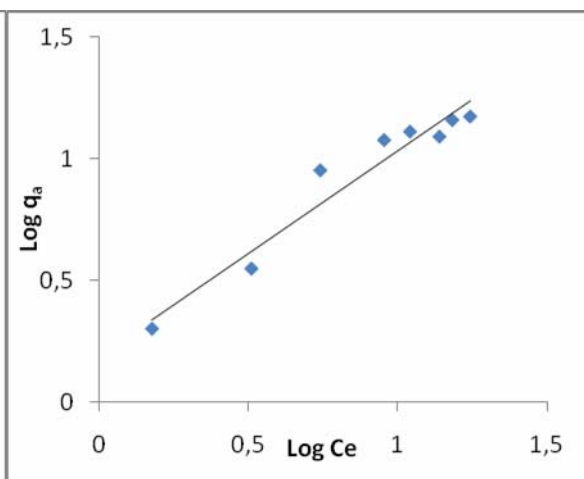


Figure 6.11. Isotherme de Freundlich (pH = 8 ± 0,2, à T°ambiante).

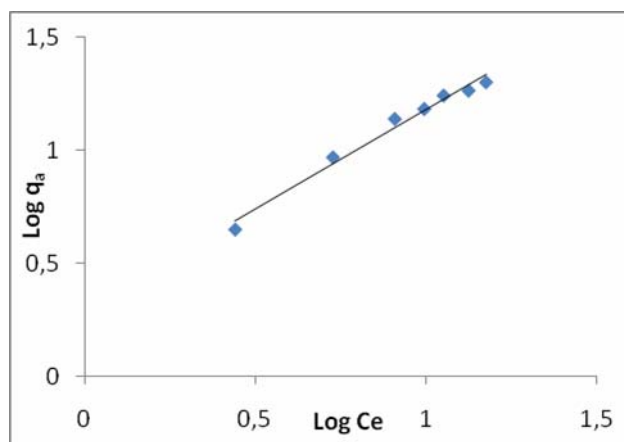


Figure 6.12. Isotherme de Freundlich (présence d'engrais, à T°ambiante)

Les constantes de Freundlich sont regroupées avec les coefficients de corrélation dans le **tableau 6.3**.

Tableau 6.3. Paramètres des isothermes de Freundlich à différents pH.

	R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$
pH = 5	0,98	3,63	0,74
pH = 6	0,96	2,92	0,69
Sol naturel (pH = 6,67)	0,97	2,57	0,69
pH = 8	0,94	1,55	0,84
En présence d'engrais (pH = 5,86)	0,98	1,98	0,88

D'après les droites et les coefficients obtenus, nous pouvons conclure que le modèle de Freundlich décrit bien les isothermes d'adsorption.

Les valeurs de $1/n$ étant inférieures à l'unité, les isothermes sont donc de type L ; ce qui signifie une diminution des sites d'adsorption disponibles quand la concentration de la solution augmente.

Le paramètre $1/n$ traduit la courbure des isothermes et donne une indication de l'affinité du composé pour les sites d'adsorption.

6.5.5. Détermination de K_d et K_{oc}

Il est très fréquent de caractériser l'adsorption par le coefficient de distribution K_d ou par son expression normalisée K_{oc} (par rapport à la fraction de carbone organique).

Ces constantes étant dépendantes de la concentration pour les isothermes non linéaires, nous les avons calculées pour la concentration $2,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ qui correspond à la dose de métribuzine appliquée pour la culture de la pomme de terre (1 kg de métribuzine 70% à l'hectare).

Les valeurs obtenues pour les différents pH sont données dans le **Tableau 6.4**.

Tableau 6.4. Les coefficients K_d et K_{oc} à différents pH.

	K_d (L.kg ⁻¹)	K_{oc} (L.kg ⁻¹)
pH = 5	3,00	171,43
pH = 6	2,09	119,43
Sol naturel (pH = 6,67)	2,09	119,43
pH = 8	1,52	86,86
En présence d'engrais (pH = 5,86)	2,87	164,00

Les valeurs de K_d obtenues sont voisines de celles obtenues pour K_F et augmentent quand le pH diminue.

La valeur de K_d obtenue pour le sol naturel (2,09) est supérieure à celle obtenue par N.Singh (0,38) pour un sol sablo-limoneux (12,4% d'argile) à 0,51% en carbone organique [56].

Les K_{oc} sont relativement faibles et confirment la mobilité de la métribuzine ($K_{oc} \ll 1000$) [30].

Toutefois l'usage de ces deux constantes reste soumis à beaucoup de restrictions.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La contamination des ressources en eaux par les pesticides en zones agricoles a attiré l'attention des scientifiques et des gouvernements depuis la fin des années 1970, où des analyses d'eau souterraine, de surface et de drainage révélaient la présence des s-triazines (herbicides) et d'autres produits phytosanitaires agricoles. La problématique de la contamination des sol et de l'eau, tant en milieu naturel qu'urbain, s'est imposée comme une des préoccupations majeures actuelles. En effet, l'eau potable est constamment soumise à de multiples expositions aux pesticides, que ce soit par contact avec l'air, par ruissellement ou à la suite de précipitations. Les quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des herbicides. En effet, la persistance d'un herbicide dans un sol est une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau et vers les sources d'eau adjacentes.

Aussi, l'objectif de ce travail a été d'étudier la rétention de la métribuzine sur un sol argilo-limoneux ainsi que l'influence de la variation du pH sur cette rétention.

La détermination des isothermes d'adsorption et de désorption a montré que la métribuzine est modérément adsorbée sur le sol et sa désorption est lente et incomplète.

La baisse du pH a amélioré la rétention de la métribuzine ce qui pourrait retarder son infiltration dans le sol et faciliter sa dégradation.

La quantité maximale adsorbée ($11,63 \text{ mg.L}^{-1}$) est obtenue à pH 5 et représente 46,5% de la concentration initiale.

L'application de la transformée de l'équation de Freundlich nous a conduit à des droite et nous a permis de conclure que ce modèle peut être appliqué pour décrire les résultats obtenus avec des paramètres adéquats.

Toutefois, ces résultats restent à l'échelle du laboratoire et devraient être confirmés par des études sur le terrain.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]: K.M. Moussaoui, R. Boussahel, Y. Tchoulak, O. Haouchine, M. Benmami, N. DalachiA, 2001. Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole Nationale Polytechnique.
- [2] :M. Bouziani- Epidémiologiste, 2007. Le guide de la médecine et de la santé en Algérie. L'usage immodéré des pesticides : De graves conséquences sanitaires. Faculté De Médecine d'Oran.
- [3] : K. Flogeac, 2004. Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse doctorale à l'Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [4] : M.C. EdelahiD, 2004. Contribution à l'étude de dégradation un situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse doctorale à l'Université de Marne la Vallée).
- [5] :J.C. Fortier, C. Messier, 2005. Revue en science de l'environnement Vertigo. V (Canada).
- [6] :R. Perrin, J.P. Scharff, 1997. Chimie industrielle. 2^{ème} édition, Paris.
- [7] :F. Fdil, 2004. Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse doctorale à l'Université de Marne-La-Vallée.
- [8] :M. Thiollet-Scholtus, 2004. Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole. Thèse doctorale à l'ITNPL.
- [9] :H. Coulibaly, 2005. Le SCV (Semis direct sous Couverture Végétale), un élément stratégique de gestion durable des terres agricoles : une expérience française comme base de réflexion pour le Mali. Mémoire (DEPA. France).
- [10] :Cirad-Ca Gec AmatrOP, 2000. Les herbicides, agroecologie.cirad.fr/2007/docs/1015714804.pdf.
- [11] :A. Scheyer, 2000. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuses, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie.
- [12] :F. Pelletier, 1992. Impact de différentes pratiques culturales sur la persistance de l'herbicide atrazine et sur la biomasse microbienne du sol. Mémoire INRS-Eau (Québec).

- [13] :J. Marc, 2004. Effets toxiques d'herbicides à base de glyphosate sur la régulation du cycle cellulaire et le développement précoce en utilisant l'embryon d'oursin. Thèse doctorale de l'Université de Rennes I).
- [14] :A. Desbordes, 2000. La pollution des eaux souterraines en Picardie. Mémoire. Maitrise B6, Faculté des Sciences, Amiens.
- [15] :F. Marliere, 2000. Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Laboratoire Central de surveillance de la Qualité de l'Air. Document d'INERIS. Convention 18/99.
- [16] :A. Devez, 2004. Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse doctorale de L'ENGREF, Centre de Montpellier.
- [17] :L. Ait-Sai, 1993. Modélisation stochastique du transfert des pesticides dans les sols et les eaux souterraines. Application à la vulnérabilité des puits. Thèse doctorale d'INRS-Eau du Québec.
- [18] :Document de terrain GCP/INT/650/NET. Rome, © FAO 2000. Collection FAO : Elimination des pesticides. Evaluation de la contamination des sols. Manuel de référence des notions.
- [19] :T. Ertli, A. Marton, R. Foldenyi, 2004. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. Chemosphere, 57.
- [20] :Rapport de ITFEN, 2004. Les pesticides dans les eaux. <http://www.ifen.fr/pestic/2004/pestic2004.pdf>.
- [21] :O. Atteia, 2005. Chimie et pollutions des eaux souterraines. Editions TEC & doc, Lavoisier.
- [22] :C. Bliefert, R. Perraud, 2001. Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets. Edition, Paris ; Bruxelles : De Boeck université.
- [23] :S.E. Manahan, 2000. Environmental chemistry. 7^{ème} édition, CRC Press LLC, New York.
- [24] :T. Roussel, 2001. Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne. Thèse doctorale de l'INPL.
- [25] :P. O'Neill, 1985. Environmental chemistry. 2^{ème} édition, CHAPMAN & HALL.
- [26]:R. Alfred, Conklin, 2005. Introduction to soil chemistry: Analysis & instrumentation. Edition J.D.WINEFORDNER (America).
- [27] :S. Dridi-Dhaouadi, 1997. Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polycycliques aromatiques en milieux poreux naturels saturés: Expérience en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions. Thèse doctorale de l'INPL.

- [28] :L. Mamy, 2004. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides selectifs: caracterisation de leur devenir dans le sol et modélisation. Thèse doctorale de l'institut National Agronomique de Paris-Grignon.
- [29] :E. Barriuso, R. Calvet, M. Schiavon, G. Soulas, 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. «Le sol un patrimoine menace ? », numéro spécial, Paris.
- [30] :N. Chafik, 2002. Contribution à l'étude du comportement de l'herbicide triflusaluron méthyld dans le sol et dans les milieux aquatiques : étude de la photo-dégradation en milieux aqueux. Préparation et étude de nouvelles formulations à libération contrôlée. Thèse doctorale de l'université HASSAN II Maroc.
- [31] :F. Colin, 2000. Approche spatiales de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires cas de l'atrazine dans le bassin versant du sousson (GERS, France). Thèse doctorale de l'ENGREF. Montpellier.
- [32] :S. Gendault-Derveaux, 2004. Etude d'un traitement combine bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse doctorale d'INSA de l'université de Lyon.
- [33] :Synthese du rapport d'expertise réalise par l'INRA et le Cemagref, 2005. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Expertise scientifique collective.
- [34] :E. Barriuso, R. Calvet, 1992. Soil Type and Herbicides Adsorption. Environmental Analytical Chemistry.
- [35] :M.P. Delplancke, G.A. Somorjai, 1995. Chimie des surfaces et catalyse. Delmas Et Cie, Paris.
- [36] :S. Guimont, 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 doctorale de l'INPL.
- [37] :A. Vigouroux-Villard, 2005-2006. Niveaux d'imprégnation de la population générale aux pesticides: sélection des substances à mesurer en priorité. Rapport de stage (Université de Paris).
- [38] :C. Garon-Boucher/Margoum, 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Thèse EDISCE (GRINOBLE1).
- [39] :S. GABET, 2004. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse doctorale de l'université de Limoges.
- [40] : R. Calvet, E. Barriuso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet. 2005. « Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales ». Édition France Agricole. France.

- [41] : M. O.-S.-A. Ould Kankou. 2004. « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : étude en laboratoire du comportement de deux pesticides ». Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges. France.
- [42] : O. Bouras. 2003. « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de Doctorat. Faculté des sciences et Techniques, Université de Limoges. France.
- [43] : Document de décision de réévaluation- RRD 2006-15. Réévaluation de la métribuzine. (ARIA) de Santé Canada.
- [44] : La métribuzine, 1986. Document sur le site web : www.hc-sc-gc.ca.
- [45]: K. Majumdar, N. Singh, 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66.
- [46] : Document d'aide technique pour les normes directives et objectif associés à la qualité de l'eau potable en Ontario. (2003).
- [47]: F. Nilufar, 2005. Fate and transport of herbicides in soil in the presence of surfactants in irrigation water.
- [48] : M.D Landgraf, S.C. da Silva, M.O. de O. Rezende, 1998. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid simples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica Acta*.
- [49] : J. Ludvik, P. Zuman, 2000. Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin. *Microchemical Journal*.
- [50]: J.F. Huertas-Perez, M. del Olmo Iruela, A.M. Garcia-Campafia, A. Gonzalez-Casado, Antonio Sanchez-Navarro, 2006. Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electokinetic chromatography. *Chromatography A*.
- [51] : I. Madrigal-Monarez, 2004. Rétention des pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbes et boise rôle des matières organiques. Thèse doctorale à l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon.
- [52] : C. Cun, J.-M. Ollivier et M. Lorleach. 2002.
« Analyse de carbamates par extraction on-line HPLC/UV-DAD ». *Journal européen d'hydrologie* .
- [53] : C. Mathieu. 1998.
« Analyse physique des sols : méthodes choisies ». Édition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.

- [54] : A.Saiba. 2008. « Adsorption d'un herbicide-la métribuzine- sur un sol cultivé»,mémoire de magistère à l'ENP d'Algérie.
- [55] : R KHOURY, A GEAHCHAN, C M COTE,J-F COOPER§ & A BOBE§. 2003.
«Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon». Lebanese University, Lebanon.
- [56] : Neera Singh 2008. « Biocompost from sugar distillery effluent : effect on metribuzin degradation, sorption and mobility».
- [57] : ISMAEL MADRIGAL-MOUARREY.2004. « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés-rôle des matières organiques » INRA Paris-Grignon.
- [58] : M. D. Landgraf, S. Claudino da Silva, M. et O. d. O. Rezende. 1998.
« Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost ». Analytica Chimica Acta

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة استبقاء الميتريبيوزين من طرف تراب طمي طيني و مدى تأثير امتزاز بتغير ال pH و هذا التغير يسببه إضافة الأسمدة الميتريبيوزين تحليل العينات تم بجهاز HPLC-DAP وان نموذج فراندلش استعمل لوصف الايزوترم الحمضي pH النتائج المتحصل عليها تبين ان ظاهرة المج للميتروبيزون بطيئة و غير مكتملة أن ال الميتريبيوزين يعزز امتزاز

الأسمدة - امتزاز - المج - الايزوترم - ميتريبيوزين - تراب - pH - كلمات مفاتيح استبقاء -

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention de la métribuzine par un sol limono-argileux ainsi que l'influence de la variation du pH due à l'ajout d'un engrais sur son adsorption.

L'analyse des échantillons est effectuée par HPLC-PAD et les isothermes sont décrites par le modèle de Freundlich.

Les résultats obtenus indiquent que la désorption de la métribuzine est lente et incomplète et que son adsorption est favorisée aux pH acides.

Mots clés : métribuzine, sol, pH, adsorption, désorption, cinétique, isothermes, engrais.

Abstract :

The objective of this work is studied the retention of metribuzin by a silty clay soil and the influence of the change in pH due to the addition of fertilizer in its adsorption.

Analysis of samples is carried out by HPLC-PAD and the isotherms are described by the Freundlich model.

The results indicate that the desorption of metribuzin is slow and incomplete and that its adsorption is favored at acidic pH.

Keywords: metribuzin, soil, pH, adsorption, desorption, kinetics, isotherms, fertilizers.