

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER**



**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 :  
**Mlle ABDELLATIF HOURIA**

***INFLUENCE DE LA FERTILISATION CHIMIQUE  
SUR L'ADSORPTION D'UN  
HERBICIDE «MÉTRIBUZINE» SUR UN SOL  
CULTIVÉ***

**Soutenu devant le jury :**

Mme Khadija-Meriem MOUSSAOUI	Pr, ENP	Présidente
Mme Ouzna HAOUCHINE	MAA, ENP	Rapporteur
Mme Saliha ZEBOU DJ	MCA, ENP	Examinatrice
Mr M. NAKIB	MAA, ENP	Examineur

***\*Année Universitaire 2010/2011\****

***ENP, 10 Avenue Hassen Badi, BP 182, El-Harrach, Alger.***

# Dédicace

*Avant tous je tiens à dédier ce travail :*

*À la personne que je lui dois tous ce que je suis*

*Ma précieuse mère,*

*À la mémoire de ma tendre grand-mère,*

*À mes chers frères,*

*À mon père,*

*Et à toute ma famille*

*À toutes les personnes que je porte dans le cœur et qui se reconnaîtront car*

*elles en font autant,*

*Je vous dédie cette thèse en guise de reconnaissance car vous m'êtes si chères que je ne peux que vous offrir ce que j'ai appris de mieux dans ma vie.*

# Remerciements

Merci à **Allah** tous puissant, de m'avoir donné la foi, la volonté et le courage d'arriver ou j'en suis, que la prière et le salut soient sur l'ultime prophète Mohamed, sur sa famille et sur ses Compagnons.

Remercier, est le plaisir de se souvenir de tous ceux qui, par leurs encouragements, leur disponibilité, leur amitié et leurs compétences, ont sus créé un cadre qui a mené à bien mon projet de fin d'étude.

De ce fait, je souhaite exprimer mon plus profond remerciement à ma promotrice Mme Ouzna Haouchine, chargée de cours à l'ENP, pour son suivi au quotidien, pour ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse, son travail constructif et pour toute la confiance qu'elle a sue me témoigner et qu'elle ma accordé durant cette étude.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr M. NAKIB pour ses encouragements, ses conseils et sa patience.

Je tiens particulièrement à remercier Mme K.M. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, de m'avoir accueillie si gentiment au sein de son laboratoire, pour sa confiance, sa générosité et sa disponibilité.

Je remercie également, toute l'équipe du laboratoire des pesticides, et tous le Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger.

Mes remerciements vont aussi Mme K.M. MOUSSAOUI, Professeur a l'ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime toute ma gratitude à Madame S. ZEBODJ, Maître de Conférences à l'ENP, et Monsieur M. NAKIB, chargé de cours à l'ENP, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Un merci très chaleureux pour l'ensemble des enseignants du département du génie de l'environnement.

Et à tous ceux qui ont contribués à ma formation de prés ou de loin, *Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et éternelle reconnaissance.*

Je n'oublie surtout pas, mes très chères amies et à toute la promotion Environnement 2011, je vous porterai toujours dans mon cœur. Et je remercie aussi Hamida secrétaire au département du génie de l'environnement pour son soutien morale.

# ABBREVIATIONS

## ABREVIATIONS

---

### **ABREVIATIONS**

AFNOR :	Association Française de Normalisation.
AISS :	Association Internationale de la Science du Sol.
$C_a$ :	Concentration adsorbée.
$C_d$ :	Concentration désorbée.
$C_e$ :	Concentration à l'équilibre.
$C_0$ :	Concentration initiale.
EPA:	Environmental Protection Agency.
FAO :	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture.
Fertial :	Société des fertilisants d'Algérie.
HPLC:	Chromatographie Liquide Haute performance.
$K_d$ :	Coefficient de partage.
$K_{oc}$ :	Coefficient de partage carbone organique-eau.
MO :	Matière organique.
MOS :	Matière organique du sol.
MSUE:	Michigan State University Extension.
NPK :	Engrais ternaire N, $P_2O_5$ et $K_2O$ .
pH :	Potentiel Hydrogène.
PK :	Engrais binaire $P_2O_5$ et $K_2O$ .
$pK_a$ :	Constante d'acidité.
$Q_a$ :	Quantité adsorbée.
$Q_d$ :	Quantité désorbée.
SM :	Spectrométrie de masse.
UAN :	Urée ammonium nitrate.
UV :	Ultraviolet.

## ABREVIATIONS

---

TLM 96 : Limite de tolérance médiane, 96 heures d'exposition.

WSSA: Weed Science Society of America.

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

---

Page de garde	
Dédicace .....	i
Remerciements.....	ii
Abréviations.....	iv
Sommaire .....	v
Listes des figures et tableaux .....	viii

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : LE SOL

Introduction:.....	3
I.1. Composition du sol .....	4
I.1.1. La fraction minérale .....	4
I.1.2. La fraction organique .....	4
I.1.3. Les agents de l'humification .....	5
I.2. Propriétés des sols .....	6
I.2.1. Les propriétés physiques .....	6
I.2.2. Propriétés chimiques: .....	8
I.2.2.1. Complexe argilo-humique .....	8
I.2.2.2. pH et pouvoir tampon du sol .....	8
I.2.2.3. Les propriétés de charge .....	9

## Chapitre II : LA METRIBUZINE

Introduction .....	10
II.1. La métribuzine .....	10
II.2. Devenir de la métribuzine dans l'environnement .....	13
II.2.1. Devenir dans le sol et les eaux souterraines .....	14
II.2.2. Devenir dans l'eau.....	14
II.2.3. Devenir dans la végétation .....	14
II.3. Rétention de la métribuzine.....	14
II.4. Dégradation de la métribuzine .....	15
II.5. Risques, Préventions et premiers secours .....	16
II.6. Analyse de la métribuzine .....	17

# SOMMAIRE

---

## Chapitre III : LES ENGRAIS

Introduction .....	19
III.1. Historique.....	20
III.2. Classification .....	20
III.3. Engrais complexe NPK .....	21
III.4. Devenir des engrais dans le sol .....	22
III.5. Les engrais en Algérie .....	23

## Chapitre IV : ADSORPTION DES PESTICIDES

Introduction .....	24
IV.1. Rétention des produits phytosanitaires .....	24
IV.2. Facteurs influençant l'adsorption .....	26
IV.2.1. Propriétés des molécules de pesticide .....	26
IV.2.2. Propriétés des matériaux adsorbants du sol .....	26
IV.2.3. Facteurs externes .....	27
IV.3. Isothermes d'adsorption.....	27
IV.3.1. Classification des isothermes.....	27
IV.3.2. Modélisation de l'adsorption .....	28
IV.3.2.1. Modèle de Langmuir.....	28
IV.3.2.2. Modèle de Freundlich .....	29
IV.3.3. Coefficient de distribution .....	30
IV.4. Désorption .....	30
IV.5. Dissipation par transformation .....	31
IV.6. Mobilité des herbicides dans le sol .....	31

## Chapitre V : MATERIEL ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V.1. Produits et matériels .....	33
V.1.1. Produits .....	33
V.1.2. Matériels .....	33
V.2. Protocole expérimental .....	34
V.2.1. Echantillonnage du sol .....	34
V.2.2. Préparation du sol (adsorbant) .....	35

## SOMMAIRE

---

V.2.3. Préparation des solutions de métribuzine .....	35
V.2.4. Installation utilisée pour l'étude de l'adsorption .....	35
V.2.5. Essais d'adsorption .....	36
V.2.5.1. Isothermes d'adsorption .....	36
V.2.5.2. Méthode analytique et mesure de concentration .....	36
V.2.6. Essais de désorption .....	37

### Chapitre VI : RESULTATS ET DISCUSSION

VI.1. Conditions d'analyse .....	38
VI.2. La courbe d'étalonnage.....	38
VI.3. Isothermes d'adsorption.....	39
VI.3.1. Influence de la quantité d'engrais.....	39
VI.3.2. Influence de temps de contact sol-engrais .....	40
VI.3.3. Influence du rapport solide/liquide (S/L) .....	43
VI.3.4. Modélisation de l'adsorption .....	44
VI.3.5. Détermination de $K_d$ et $K_{oc}$ .....	46
VI.3.6. Mesure et influence du pH.....	47
VI.4. Isothermes de désorption .....	49
Conclusion générale.....	54

Références bibliographiques

Résumé.

# LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

**LES FIGURES**

Figure I. 1. Classement des particules minérales selon l'AISS .....6

Figure I. 2. Triangle des textures minérales (USDA) ..... 7

Figure I. 3. Complexe argilo-humique.....8

Figure II. 1. Structure chimique la métribuzine ..... 12

Figure II. 2. Devenir des herbicides dans l'environnement..... 13

Figure II. 3. Dégradation de la métribuzine dans les sols ..... 15

Figure IV. 1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll. ....28

Figure IV. 2. Isotherme d'adsorption et de désorption..... 31

Figure V. 1. Photo de l'installation d'adsorption. ....33

Figure VI.1. Chromatogramme de la métribuzine à 294,7 nm. ....38

Figure VI.2. Courbe d'étalonnage (Surface du pic en fonction de la concentration en métribuzine).....39

Figure VI.3. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol à différents pourcentage d'engrais (temps de contact 15 jour) .....40

Figure VI.4. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol à différents pourcentages d'engrais (1 jour) .....41

Figure VI.5. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 1% d'engrais (1et 15 jours).....41

Figure VI.6. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 2% d'engrais (1et 15 jours).....42

Figure VI.7. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 5% d'engrais (1et 15 jours).....42

Figure VI.8. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel pour des rapports S/L = 1/2 et 1/5. ....43

## LISTE DES FIGURES ET TABLEUX

---

Figure VI.9. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel pour un rapport S/L = 1/5. ....	44
Figure VI.10. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol traité avec 5% d'engrais pendant 1 jour. ....	45
Figure VI.11. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol mélangé à 1%, 2% et 5% d'engrais pendant 15 jours .....	45
Figure VI.12. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 1% d'engrais, (pH ajusté à 6,67 et non ajusté).....	48
Figure VI.13. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 2% d'engrais, (pH ajusté à 6,67 et non ajusté).....	48
Figure VI.14. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 5% d'engrais,(pH ajusté à 6,67 et non ajusté).....	49
Figure VI.15. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 1% d'engrais (15 jours de contact). ....	50
Figure VI.16. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 2% d'engrais (15 jours de contact) .....	50
Figure VI.17. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 5% d'engrais (15 jours de contact) .....	51
Figure VI.18. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 5% d'engrais (1 jour de contact).....	51
Figure VI.19. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol naturel (S/L=1/5).....	52

### **LES TABLEAUX**

Tableau II.1. Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine. ....	11
Tableau II.2. Toxicité et sécurité chimique de la métribuzine.....	16
Tableau V.1. Quelques caractéristiques du sol utilisé. ....	35
Tableau VI.1. Paramètres des isothermes de Freundlich.....	46
Tableau VI.2. Les coefficients $K_d$ et $K_{oc}$ pour la rétention de la métribuzine à différents du sol.....	47
Tableau VI.3. La variation du pH du sol en fonction de la quantité d'engrais ajouté. ....	48
Tableau VI.4. Concentrations obtenues après désorption pour les différentes concentrations initiales.....	53

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

### **INTRODUCTION GENERALE**

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 le sauvegarder. En effet, le sol joue un rôle essentiel comme interface de l'environnement vis-à-vis des principales pollutions provoquées par l'homme [1].

La pollution des sols est tout particulièrement liée à celle des eaux souterraines, et celle-ci résulte essentiellement de l'agriculture. Depuis la révolution industrielle, les atteintes à l'environnement de l'homme n'ont cessé d'augmenter, au point de sembler parfois compromettre le devenir des générations futures [2].

En effet, les progrès dans la protection des cultures ont largement contribué à l'augmentation des rendements et à la régularité de la production. Faciles d'accès et d'emploi, relativement peu chers, les produits phytosanitaires de synthèse se sont révélés très efficaces et fiables dans un nombre important de cas, sur de grandes surfaces [3].

Limitée, l'agriculture n'est pas néfaste, mais participe plutôt à la diversification des paysages et des espèces. Le problème naît de son intensification: les immenses surfaces cultivées favorisent l'usure du sol; l'utilisation exagérée d'engrais et de pesticides divers est toxique et destructrice, non seulement pour la zone cultivée, mais aussi pour les zones boisées alentour et les rivières qui recueillent les résidus.

Mais aujourd'hui, l'utilisation systématique de ces produits est remise en question, avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement, voire pour la santé de l'homme [3].

Effectivement, la pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier. Ainsi, des chercheurs de divers horizons (chimie, géologie, agronomie,

## INTRODUCTION GENERALE

---

microbiologie...) s'intéressent de plus en plus à l'identification, à la rétention et à l'élimination des polluants anthropiques dans les sols [1].

En 2001, on estime que la quantité des pesticides utilisée annuellement en Algérie est d'environ 6000 à 10000 tonne de pesticides [4].

Pour contribuer à l'étude de leur devenir dans les sols, nous avons choisi un herbicide : la métribuzine, car elle est fréquemment utilisée par les agriculteurs en Algérie, en arboriculture et pour les cultures intensives telles que la pomme de terre, la tomate et le blé.

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude de la rétention de la métribuzine par un sol provenant d'une parcelle cultivée, afin d'évaluer les risques de contamination de la nappe phréatique. Ceci, en réalisant des essais d'adsorption et de désorption de la métribuzine sur le sol additionné d'engrais NPK 15-15-15 à différents teneurs (0%, 1%, 2% et 5%).

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- La première est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur le sol, la métribuzine, les engrais et les phénomènes d'adsorption et de désorption.
  
- La deuxième partie traite des expérimentations réalisées et des résultats obtenus pour l'adsorption et la désorption de la métribuzine sur le sol additionné d'engrais.

Chapitre I :

LE SOL

**Introduction :**

Toute vie terrestre dépend du sol, mince couche de quelques centimètres ou dizaines de centimètres d'épaisseur, interface entre la roche mère et l'atmosphère. Les définitions du sol sont multiples et ont évolué dans le temps. Quelques définitions sont proposées ici, rendant compte de la multiplicité des objectifs et utilisateurs potentiels.

**Définition 1 :** Le sol est la couche externe de la croûte terrestre caractérisée par la présence de nombreux êtres vivants. Il est le siège d'un échange intense de matière et d'énergie entre l'air, l'eau et les roches. Le sol, en tant que partie de l'écosystème terrestre, occupe une position clé dans les cycles globaux des matières [5].

**Définition 2 :** Le sol est le produit, remanié et organisé, de l'altération de la couche superficielle de la croûte terrestre, essentiellement sous l'action d'agents climatiques et biologiques [6].

**Définition 3 :** le sol est un objet naturel, c'est-à-dire, dont l'existence initiale ne dépend pas de l'homme, continu et tridimensionnel, pouvant être nommé « couverture pédologique » [7].

Si on s'intéresse au sol lui-même, il définit un système interactif, constitué d'une phase solide (éléments minéraux, matière organique vivante, organismes vivants), d'une phase gazeuse (air) et d'une phase liquide (eau) ; ces deux dernières remplissant l'espace porale du sol. La composition et la proportion de ces différents compartiments influencent fortement les propriétés physiques (la texture, la structure, et la porosité), chimiques et biologiques du sol. A leurs tours, ces propriétés affectent les mouvements d'air et d'eau dans le sol, ce qui va jouer sur le fonctionnement hydrique du sol, sa stabilité structurale, sa fertilité et son pouvoir épurateur, directement liés aux fonctions du sol [8].

## I.1. Composition du sol

### I.1.1. La fraction minérale [9]

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

Les minéraux sont classés suivant les éléments chimiques qui les composent. Les plus fréquents sont les oxydes et les silicates. Parmi ceux-ci, les argiles qui constituent une « famille » de minéraux ayant une implication prépondérante dans les phénomènes de transfert des polluants. L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée qui explique leur structure fibreuse et leurs qualités d'adsorption.

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

Les minéraux les plus communs dans les argiles sont :

- La kaolinite;
- La montmorillonite, dans laquelle plusieurs couches d'eau peuvent prendre place entre deux feuillets. La séparation entre deux feuillets peut aller de 0,96 nm à la séparation complète ;
- L'illite est la plus répandue ;
- Les chlorites, pour lesquelles l'espace inter-foliaire est garni par une couche composée de magnésium et d'ions hydroxydes.

Ces minéraux ne se rencontrent pas isolément, mais dans des roches composées d'un mélange de minéraux (sable, oxydes de fer, calcaire) et de débris végétaux.

Les argiles, comme les oxydes et hydroxydes de fer, possèdent des groupements OH de surface qui peuvent s'ioniser en fonction du pH.

### *1.1.2. La fraction organique*

La fraction organique est formée en grande partie de cellulose et d'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant du matériel décomposé. Cette matière organique (MO) contient également de petites quantités de protéines et des fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ou aromatiques issus de l'activité biologique [10].

L'inconvénient majeur de la matière organique des sols (MOS) est que sa structure chimique est très incertaine. Il est en effet impossible aujourd'hui de donner une structure moléculaire développée exacte de l'ensemble des composés qui la constituent.

La matière organique du sol est constituée d'une fraction dite libre (résidus animaux et végétaux, et biomasse microbienne) et d'une fraction dite liée formée de produits relativement stables, adhérant éventuellement à la fraction minérale, regroupés sous le terme d'humus. Dans la première fraction, on trouve tous les produits (polymères) issus des végétaux (amidon, cellulose, lignine) alors que dans la seconde (l'humus) on trouve un ensemble de polymères beaucoup moins bien définis et plus complexes : les substances humiques. Celles-ci se divisent en trois catégories : humine, acides humiques et acides fulviques. L'humine est la fraction insoluble résultant des traitements acido-basiques. Les acides humiques (solubles en milieu basique) sont des macromolécules acides formées par oxydation de la lignine et des polyphénols provoquant leur polymérisation. Les acides fulviques (solubles en milieux acide et basique) sont de même nature que les acides humiques mais constitués de molécules plus petites et moins polymérisées [9].

### *1.1.3. Les agents de l'humification*

L'ensemble des organismes vivants constitue la biomasse microbienne, qui, en fait, est composée non seulement de la microflore (bactéries, champignons), mais aussi de la faune du sol [11]. Le sol constitue donc, une réserve génétique importante [12]. Cette biomasse joue un rôle essentiel dans l'humification, à la fois direct (par transformation de la biomasse morte) et indirect (par l'action enzymatique qu'elle exerce au cours des différentes étapes de l'humification) [11]. L'activité biologique contribue non seulement à la dégradation de la matière organique et à la formation des

composés organiques spécifiques du sol (les acides humique) mais aussi de manière prépondérante à l'altération des roches et des minéraux [13].

## I.2. Propriétés des sols :

### I.2.1. Les propriétés physiques :

Les propriétés physiques du sol sont déterminées par la taille des particules de ces constituants (texture) et par leur organisation (structure).

En fonction de la taille des particules, on distingue, en général, les fractions supérieures à  $2\ \mu\text{m}$ , les limons ( $2$  à  $50\ \mu\text{m}$ ) et les sables ( $50\ \mu\text{m}$  à  $2\ \text{mm}$ ) qui vont constituer le squelette, et la fraction inférieure à  $2\ \mu\text{m}$ , les argiles, parfois appelée plasma. Le squelette a un rôle essentiel et stérique : il constitue la carcasse du sol et ménage une certaine porosité. La fraction argile a des propriétés colloïdales qui sont corrélées avec ses propriétés de surface.

La circulation et la rétention de l'eau se font grâce au réseau poreux [12].

La structure d'un sol désigne le mode d'assemblage, à un moment donné, des constituants d'un sol. La structure, contrairement à la texture qui ne change pas, est un état qui évolue dans le temps [14].

Il existe trois grandes tendances de sol (argileux, limoneux, sableux) qui sont classés suivant une échelle granulométrique :

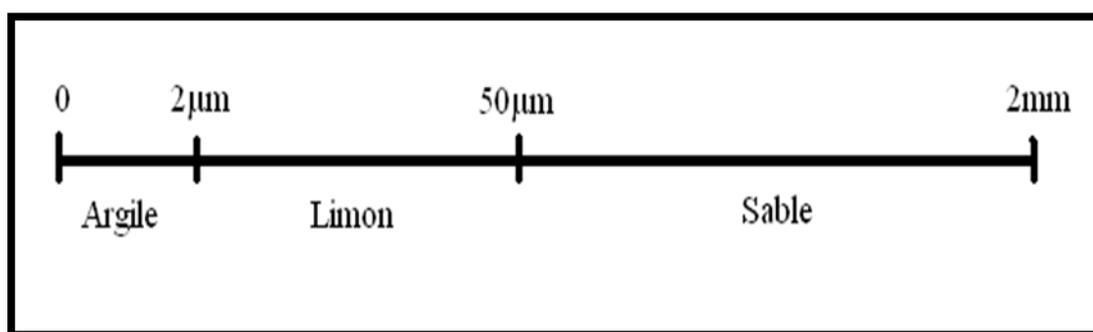


Figure I. 1. Classement des particules minérales selon l'AISS [15].

Tous les sols ne sont pas que argileux ou limoneux mais plutôt un mélange d'argile, de limon et de sable; seul une analyse granulométrique peut donner les

pourcentages exacts de ce mélange. Ensuite, grâce à ces pourcentages, il est possible d'en déduire la désignation du sol grâce au triangle des textures.

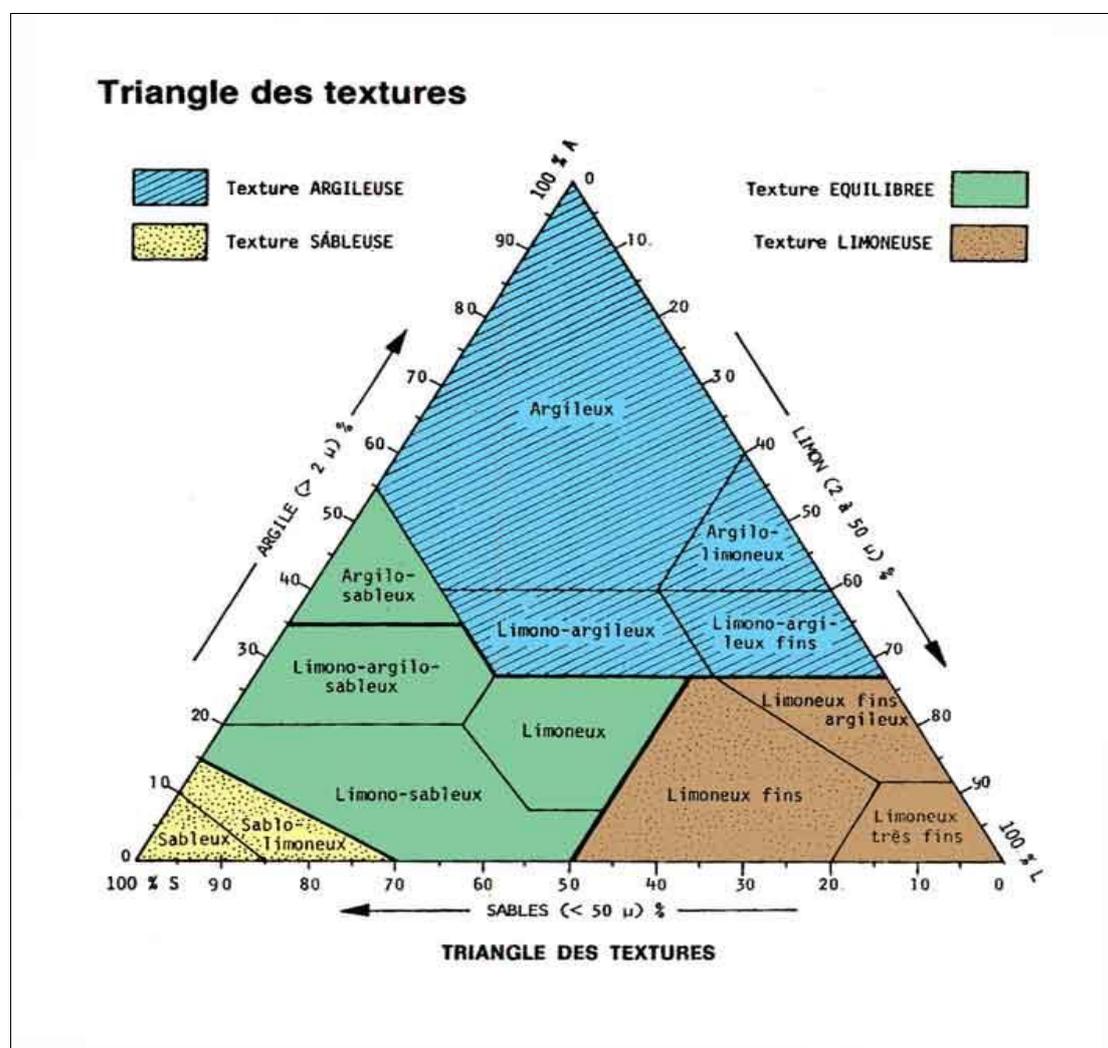


Figure I. 2. Triangle des textures minérales (USDA) [16].

Les constituants minéraux présentent d'importantes propriétés de surface. Ainsi, lorsque la taille des particules diminue, la surface augmente. Si on prend l'exemple d'un solide cubique dont l'arrête est  $A$ , la surface spécifique sera une fonction du rapport entre la surface externe et le volume. Donc, pour un solide composé de grains de sable de la taille de 1 mm, sa surface est de  $60 \text{ cm}^2$  par gramme du solide. Un gramme de particules d'argiles cubiques de  $1 \mu\text{m}$  a déjà une surface de  $6 \text{ m}^2$  par gramme de solide [12].

On peut déduire alors, que la surface spécifique des argiles est très importante (relative à leurs petites tailles).

Dans le cas des composés organiques, l'absence de forme bien définie empêche tout calcul.

### I.2.2. *Propriétés chimiques :*

#### I.2.2.1. **Complexe argilo-humique :**

Les composés organiques constitutifs de la MOS sont très souvent associés aux minéraux des sols. Ces associations conduisent notamment au complexe argilo-humique qui est constitué d'argile et de matières organiques. La cohésion de ces constituants chargés négativement est assurée par des cations de la solution du sol ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ...). Par exemple, en sols neutres et alcalins, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  jouent le rôle de ciment entre les particules d'argile et la matière organique. En sols acides ou décalcifiés, le calcium est remplacé par l'ion  $\text{H}^+$ . Le complexe argilo-humique reste globalement chargé négativement. Cette charge négative est compensée par les cations majeurs des eaux naturelles (cations dits échangeables car très faiblement fixés).

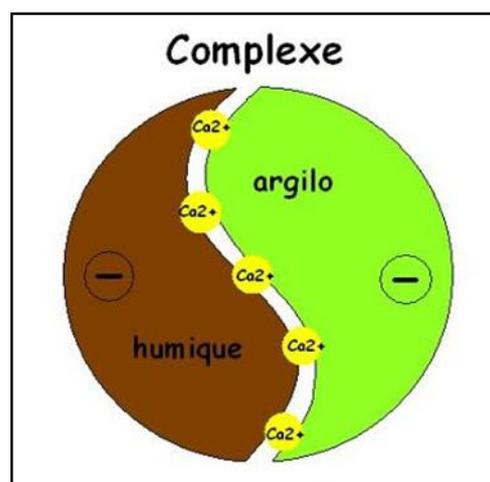


Figure I.3. Complexe argilo-humique [9].

Les oxydes peuvent également être fortement liés à la matière organique. Ils participent aux capacités d'échange du sol à des niveaux parfois importants. Ils jouent donc, un rôle majeur dans la rétention des polluants dans les sols [9].

#### I.2.2.2. **pH et pouvoir tampon du sol :**

Le pH des sols est une propriété chimique essentielle qui détermine non seulement le comportement des éléments chimiques, mais aussi le comportement des êtres vivants [12].

Le pH du sol peut avoir des effets directs sur le composé chimique si sa stabilité est dépendante du pH. Ce dernier peut également avoir des effets indirects en modifiant les propriétés des composantes du sol.

Le pouvoir tampon des sols constitue une autre propriété importante des sols qui va déterminer leur aptitude à s'opposer plus ou moins efficacement aux variations brutales du pH, lorsqu'on lui incorpore, soit des acides, soit des bases [11,12].

#### **I.2.2.3. Les propriétés de charge :**

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

La charge des argiles et de la matière organique étant négative, elles vont donc fixer des cations par liaison physique de type électrostatique, ce qui explique qu'ils soient échangeables par d'autres cations présents en solution [12].

Chapitre II :

LA METRIBUZINE

**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'infestation 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 [17,18].

La métribuzine est l'un des herbicides les plus couramment utilisé pour la protection de différentes cultures notamment la pomme de terre, la tomate et le blé.

**I.1. La métribuzine**

La métribuzine est un herbicide de synthèse. Elle se présente sous forme d'un solide cristallin blanc, présentant une légère odeur de soufre [1]. Elle appartient à la famille des triazines, employée en prélevée et en poste levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles [17, 19]. Elle est absorbée essentiellement par les racines, et circule à travers la plante dans le courant de la sève. Son action consiste essentiellement à inhiber la photosynthèse. Le logarithme de son coefficient de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) est de 1,70 ; par conséquent, cette substance produit une faible bioaccumulation [20, 21].

Les propriétés physicochimiques de la métribuzine sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1. Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine [22, 25, 26].

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

Sa formule semi-développée est représentée sur la figure II.1.

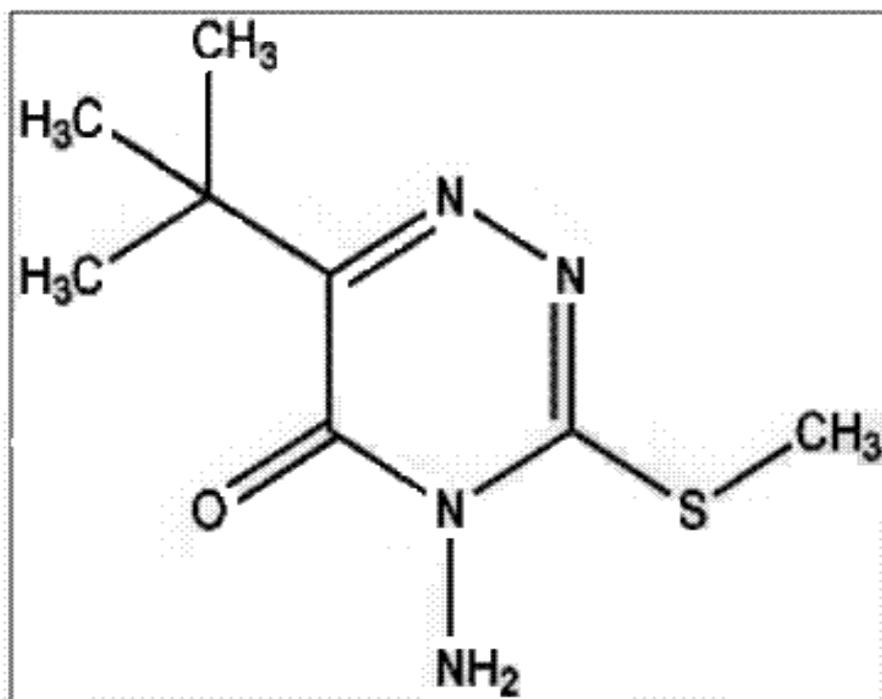


Figure II. 1. Structure chimique la métribuzine [22].

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

Les propriétés des pesticides ainsi que la quantité appliquée déterminent leur devenir dans l'environnement après application au champ. La volatilité, l'hydrosolubilité et les phénomènes d'adsorption vont déterminer la distribution relative du pesticide entre la phase vapeur (volatilisation et évapotranspiration), la phase liquide (dissolution) et les surfaces solides (fixation sur particules du sol, racines, micro-organismes...). Ainsi, la persistance d'un pesticide dans un sol va dépendre directement de ses propriétés physico-chimiques et de celles du sol. Un composé persistant va être difficilement hydrolysable, faiblement biodégradable, avec une constante de volatilisation faible et un fort coefficient de partage. Il va ainsi limiter la contamination des eaux souterraines ou de surface mais augmenter la bioaccumulation [24].

La figure II.2 illustre le parcours effectué par la plupart des herbicides dans l'environnement.

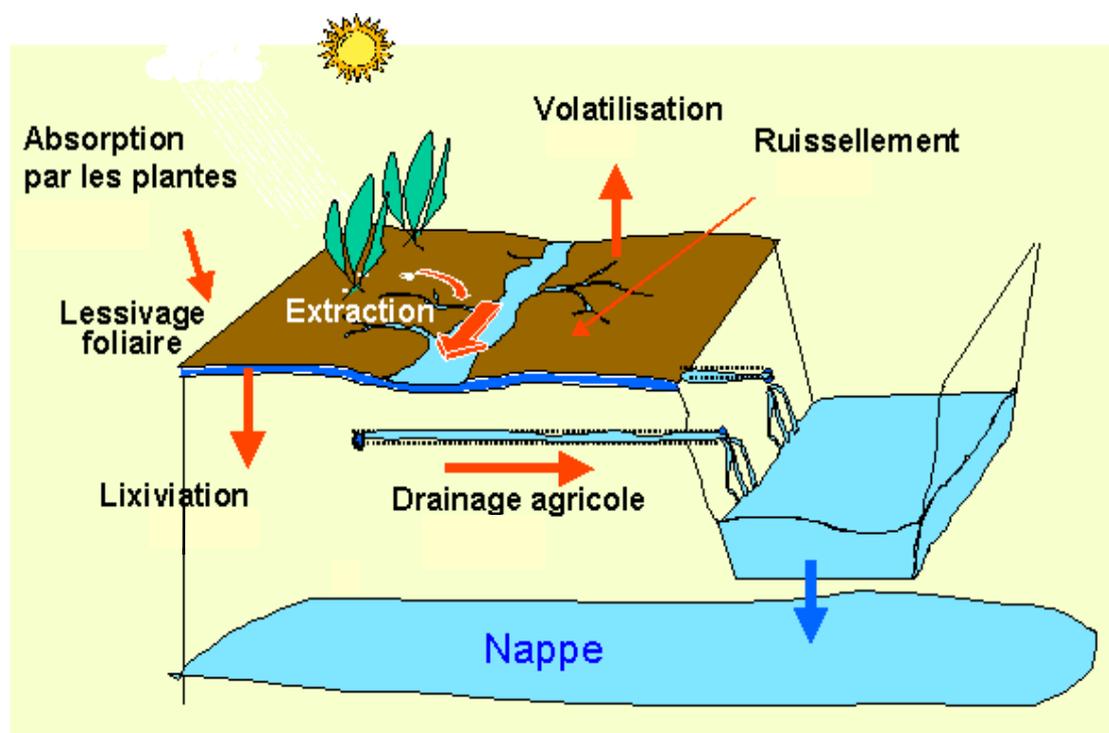


Figure II. 2. Devenir des herbicides dans l'environnement [24].

### II.2.1. Devenir dans le sol et les eaux souterraines

La métribuzine est très soluble dans l'eau, ce qui lui confère une certaine solubilité. Elle a donc une capacité modérée à s'adsorber sur la plupart des sols ; toutefois, cette capacité varie avec les propriétés du sol telle que la teneur en argile et en matière organique [31,32].

Les valeurs de  $K_{oc}$  rapportées dans la littérature sont comprises entre 9 et 95 [33,34]. Dans les sols sableux à faible teneur en argile et en matière organique, l'herbicide est facilement lessivé.

L'EPA estime que la métribuzine a le plus grand potentiel de lessivage, et donc elle ne devrait pas être appliquée lorsque la nappe phréatique est proche de la surface ou lorsque les sols sont très perméables [28].

La dégradation biologique est la conséquence de la présence de certains micro-organismes dans le sol. Elle est considérée comme la voie principale de dissipation des pesticides dans le sol. La densité de la population des micro-organismes diminue

avec la profondeur, on observe donc, une diminution de la biodégradation dans les couches profondes. Ainsi, la dégradation abiotique devient prépondérante (phénomènes chimiques qui peuvent conduire à une transformation des matières actives) [24].

### ***II.2.2. Devenir dans l'eau***

La demi-vie de la métribuzine dans l'eau du bassin est d'environ sept jours. La demi-vie d'hydrolyse de la métribuzine est de neuf à 28 semaines [19,22].

La concentration maximale de la métribuzine dans l'eau potable est fixée à 0,08 mg/L [19].

### ***II.2.3. Devenir dans la végétation***

La métribuzine est absorbé par les feuilles ou par la principale voie d'absorption, le système racinaire [22].

## **II.3. Rétention de la métribuzine**

La rétention englobe les processus d'adsorption sur le sol lui-même, sur les micro-organismes du sol ainsi que sur les plantes. La rétention contrôle et est contrôlée par des procédés de transformation chimique ou biologique ; elle influence les transports du pesticides vers l'atmosphère, les eaux de surfaces ou les eaux souterraines. Elle est l'un des principaux facteurs responsables de l'efficacité d'un pesticide [24].

La rétention des pesticides dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée et des différents constituants du sol.

Les informations détaillées sur les mécanismes d'adsorption de la métribuzine sur les particules de sol sont limitées. Cette adsorption est due à des groupements méthylthio et du groupe amine aux positions C3 et N4 de la molécule (figure II.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 [17].

#### II.4. Dégradation de la métribuzine

La décomposition de la métribuzine dans l'environnement est due en grande partie aux processus microbiologiques et chimiques et la dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la métribuzine du sol. Elle serait rapidement détoxiquée par désamination par le champignon du sol [17,19].

La dégradation de la métribuzine augmente avec l'augmentation du pH [24].

Les métabolites de la métribuzine sont la déaminométribuzine (DA), la déaminodikétométribuzine (DADK) et la dikétométribuzine (DK) [24, 29] présentés dans la figure II.3.

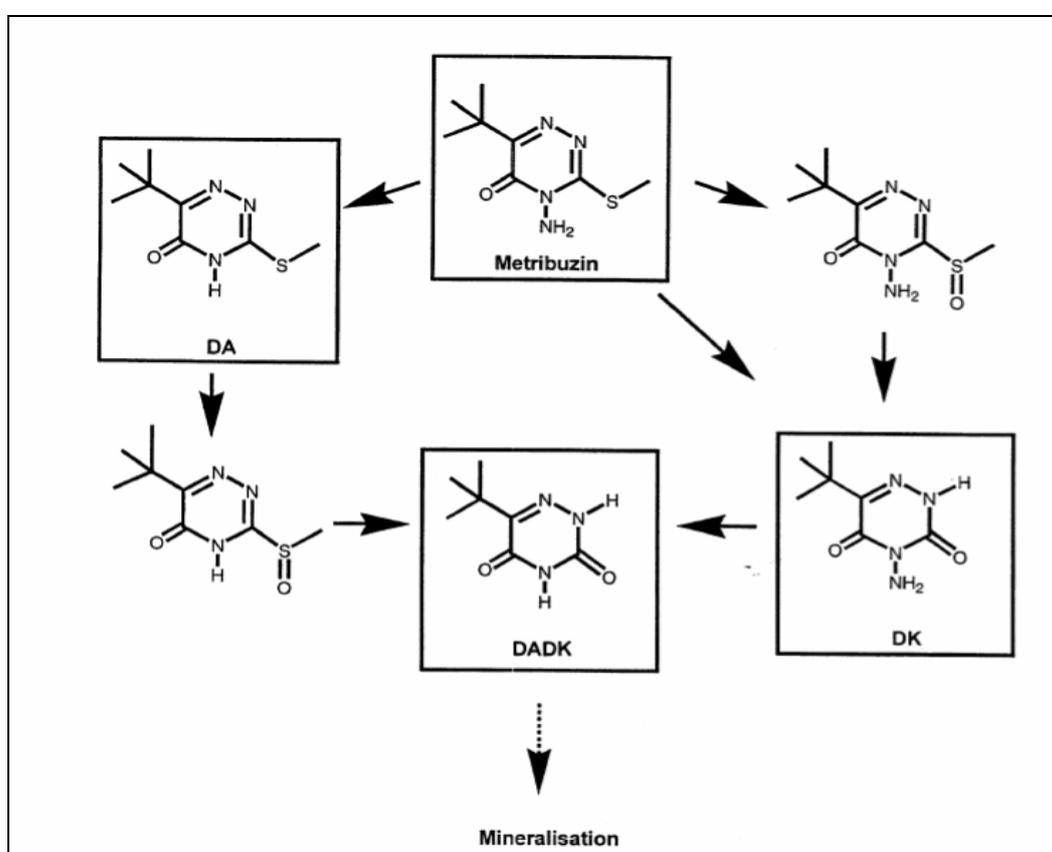


Figure II. 3. Dégradation de la métribuzine dans les sols [24].

#### II.5. Risques, Préventions et premiers secours

Les différentes formes de préventions à prendre ainsi que les premiers secours à faire pour pouvoir éviter les risques qui peuvent être causés par la métribuzine sont

donnés par la fiche internationale de sécurité chimique qui est résumée dans le tableau II.2.

Tableau II. 2. Toxicité et sécurité chimique de la métribuzine [24].

Types de risques/ Expositions	Risques/ Symptômes aigus	Préventions	Premiers secours/ Agents d'extinction
Incendie	Combustible : la substance se décompose lors d'incendie, produisant des fumées et des gaz toxiques (oxydes d'azote et soufre).	Pas de flamme nue. Conserver et stocker dans un lieu froid et sec.	Eau pulvérisée, poudre.
Explosion	Les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs dans l'air.		
Contact physique		Eviter la dispersion de poussière	
Inhalation	Somnolence. affaiblissement. Maux de tête.	Aspiration locale ou protection respiratoire	Air frais, repos. Consulter un médecin
Ingestion		Ne pas manger, ne pas boire, ni fumer pendant le travail	Rincer la bouche, repos. Consulter un médecin
Déversement		Ne pas jeter dans l'égout	Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients, puis emporter en lieu sûr

**II.6. 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 [30].

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 [15].

# Chapitre III :

# LES ENGRAIS

### Introduction

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

Les engrais sont des substances, le plus souvent des mélanges d'éléments minéraux, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures. L'action consistant à apporter un engrais s'appelle la fertilisation. Mais les effets de certains produits sur l'environnement, qui préoccupent de plus en plus les industries agricoles, incitent aujourd'hui les producteurs d'engrais à limiter et à prévenir les problèmes de pollution, soulevés notamment par la teneur en nitrates des nappes phréatiques [35].

Les engrais minéraux comprennent :

- ✓ Les éléments fertilisants majeurs qui sont l'*azote* (N), le *phosphore* (P) et le *potassium* (K) dont la teneur est exprimée respectivement en poids d'azote, qui est toujours exprimée en (N), en anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ) et en oxyde de potassium ( $K_2O$ ) ou en (P) et en (K) selon le pays d'origine. Le trio «*NPK*» constitue la base de la plupart des engrais vendus de nos jours.
- ✓ Les éléments fertilisants secondaires qui sont le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le sodium (Na) et le soufre (S).
- ✓ Les oligo-éléments qui sont les corps simples, métaux ou métalloïdes, autres que l'azote, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium, le sodium et le soufre, apportés sous formes chimiques diverses et qui participent à faibles doses à la nutrition des végétaux.

Un engrais est caractérisé par:

- Sa composition (nature du ou des sels minéraux ou organiques) ;
- Sa provenance (industrielle ou naturelle) ;
- Sa teneur en éléments fertilisants ;
- Sa solubilité.

Les amendements organiques produisent des éléments fertilisants minéraux après dégradation dans le sol. Ces amendements organiques sont d'origine animale ou végétale (fumier, compost urbain, boues d'épuration, déchets de ferme...) [36].

### III.1. Historique

Dès l'Antiquité, on ajoutait au sol, de façon empirique, les phosphates des os (calcinés ou non), l'azote des déjections animales et humaines, le potassium des cendres. L'utilisation d'engrais chimiques commence au XVII<sup>e</sup> siècle avec l'emploi du salpêtre (nitrate de potassium). En 1842, l'agriculteur anglais John Lawes met au point une méthode de fabrication de superphosphates par action de l'acide sulfurique sur les os. Mais il faudra attendre la substitution des os par les phosphates minéraux naturels pour que la production s'industrialise. Si la synthèse de l'ammoniac, à partir de l'azote atmosphérique, est réalisée dès 1909 par le chimiste allemand Fritz Haber, l'industrie des nitrates synthétiques ne prend son essor qu'après la Première Guerre mondiale. De 1945 jusqu'aux années 1970, les progrès de la chimie et de la biologie modifient profondément la recherche appliquée au domaine des engrais, qui vit alors son âge d'or. À la fin de cette période, le prix de l'énergie, la crise de l'agriculture mondiale et l'acuité des problèmes de l'environnement déterminent l'évolution d'une industrie en cours de restructuration.

### III.2. Classification

Les engrais peuvent être constitués par un seul corps ou sel apportant un seul élément fertilisant (N, P, ou K). Ce sont alors les engrais dits *simples*.

Les engrais dits *composés*, au contraire, contiennent au moins deux éléments fertilisants principaux, apportés par des corps différents. Les engrais composés sont classés suivant le procédé de fabrication de la façon suivante :

- ✓ *Engrais composés de mélange* obtenus par broyage et mélange intime de 2 ou plusieurs engrais simples, sans véritable combinaison chimique : Les engrais ternaires contiennent les 3 éléments de base, N, P, K et les engrais binaires n'en contiennent que 2, P et K ou N et P.
- ✓ *Engrais complexes* obtenus par voie de réaction chimique. Le plus souvent ternaires, ils peuvent être binaires aussi (N et P). Ils contiennent des sels mettant

le phosphore et la potasse à la disposition de la plante sous une forme directement assimilable [36].

### III.3. Engrais complexe NPK

Un engrais complexe NPK est un mélange contenant du nitrate d'ammonium, des phosphates, des sels de potassium et certains ou tous les composants suivants :

Charges inertes (telles que la chaux), matières enrobées, et éléments secondaires.

Un épandage excessif de cet engrais peut avoir un impact défavorable sur l'environnement, tel que l'eutrophisation des eaux de surface ou une contamination de la nappe phréatique.

Les principales propriétés de cet engrais :

Apparence : granulés, blanc gris ou brun.

Odeur : Inodore.

pH : en général  $> 4,5$  en solution aqueuse ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Décomposition : si la température est  $> 130 \text{ °C}$  selon la composition.

Densité : vrac entre  $900$  et  $1100 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Solubilité dans l'eau : Soluble dans l'eau, mais la solubilité varie selon sa composition.

La plupart des formules sont hygroscopiques.

Mobilité : Très solubles dans l'eau, les ions  $\text{NH}_4^+$  sont absorbés par le sol. Les ions  $\text{NO}_3^-$ , forme ionique non retenue par les colloïdes du sol, sont immobiles et peuvent dans certains cas être entraînés par les eaux de pluies:

- par ruissellement sur les sols en pente, vers les cours d'eau,
- par percolation vers les nappes phréatiques.

Pour limiter ce phénomène, il est recommandé d'appliquer l'engrais selon les règles de fertilisation raisonnée et de fractionner les apports en plusieurs fois selon le rythme des besoins de chaque culture.

Persistance / Dégradation : L'ion nitrate est la forme prédominante de la nutrition de la plante. Il suit le cycle naturel nitrification/dénitrification pour donner de l'azote.

Bioaccumulation : Les engrais NPK ne présentent aucun phénomène de bioaccumulation.

Ecotoxicité : Faible toxicité par rapport à la vie aquatique. TLM 96 (limite de tolérance médiane, 96 heures d'exposition) entre 10 et 100 ppm. Une trop forte

concentration en nitrates dans l'eau ( $> 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) peut la rendre impropre à la consommation.

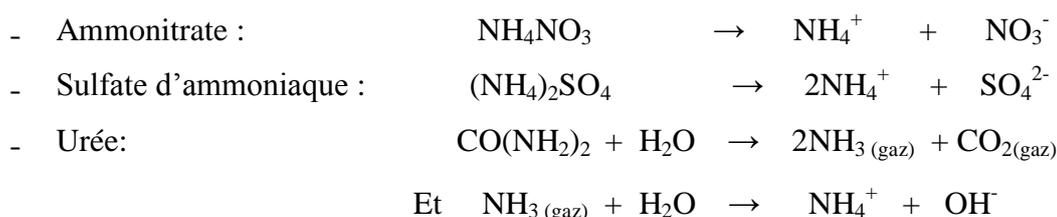
Un engrais NPK à base de nitrate est un produit stable, dans les conditions normales de stockage et de manipulation. Il n'est ni explosif, ni inflammable, mais il peut se décomposer lorsqu'il est chauffé à plus de  $130^\circ\text{C}$  avec dégagement de fumées toxiques contenant des gaz toxiques et corrosifs ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ , ...). L'inhalation de ces gaz, peut alors causer irritation et effets corrosifs sur le système respiratoire avec des problèmes pulmonaires pouvant survenir après coup. Cette décomposition peut être auto-entretenue, pouvant se poursuivre après l'arrêt de la source d'énergie [37].

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

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

Les réactions que les engrais composés subissent dans le sol peuvent être déduites à partir de leur composition.

Engrais Azotés : Les trois principaux engrais azotés subissent les réactions suivantes :



L'ammonitrate et le sulfate d'ammoniaque produisent du nitrate ou du sulfate et de l'ammonium. Les nitrates sont absorbés immédiatement par les plantes en cas de besoin, sinon ils peuvent être entraînés en profondeur par les pluies ou l'eau d'irrigation, puisque leur charge électrique négative ne leur permet pas d'être retenus par les colloïdes du sol. Les nitrates du sol peuvent aussi être perdus sous forme de gaz d'oxydes d'azotes ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , ...) par dénitrification, en cas d'excès d'eau. Les ions ammonium peuvent être soit absorbés, mais à moindre degré que les nitrates, par

les plantes, soit transformés en nitrates par la nitrification, soit fixés par les charges électriques négatives des colloïdes du sol. Sous certaines conditions, l'ammonium peut se transformer en ammoniac et se volatiliser.

*Les engrais phosphatés* : Les engrais phosphatés apportés au sol libèrent le phosphore sous forme de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ , selon le pH du sol. Une partie de ces anions sont absorbés par les racines. Une autre partie va réagir avec des cations tels que le calcium en sol basique, et le fer et l'aluminium en sol acide pour former des minéraux qui sont peu solubles et donc moins disponibles pour les plantes. Ces réactions sont à l'origine de la très faible mobilité du phosphore dans le sol [38].

Les engrais minéraux utilisés sans discernement peuvent entraîner à long terme une baisse préjudiciable de la fertilité des sols ferrallitiques ; on peut craindre en effet une acidification des sols ou leur appauvrissement en cations mineurs [39].

### III.5. Les engrais en Algérie

Selon une étude faite en 2005 [35], la superficie totale de l'Algérie s'élève à 238 millions d'hectares dont 191 millions sont improductifs. La surface agricole est de 8,2 millions d'hectares dont presque la moitié est habituellement mise en jachère. Les cultures herbacées couvrent 3,8 millions d'hectares.

L'Algérie, malgré ses richesses (en ressources naturelles dont deux des principales matières premières nécessaires à la fabrication des engrais, le phosphate naturel et le gaz naturel), ses potentialités et ses capacités, utilise peu d'engrais comparativement au Maroc. L'utilisation semble se stabiliser autour de 45 unités d'éléments nutritifs/ha, mais reste en deçà des normes d'intensification des cultures et d'amélioration de la productivité. Au long des années, ce manque n'est expliqué que par la pluviosité, certes un facteur prépondérant, mais mal mis à profit par la faiblesse d'utilisation des engrais, paramètre essentiel de productivité et de qualité.

L'agriculture algérienne ne consomme que 100 000 tonnes environ d'éléments fertilisants par an alors que, selon la moyenne mondiale, la consommation devrait se situer à 850 000 tonnes par an.

L'utilisation des engrais par l'agriculture n'est pas connue exactement, à cause du manque de bases de données et/ou de publications se rapportant à la fertilisation d'une manière générale et à l'utilisation des engrais par culture en particulier, sauf

pour les agriculteurs chargés du programme d'intensification des céréales et pour les agriculteurs cultivant la pomme de terre.

Le groupe Asmidal est spécialisé dans la production, la commercialisation et le développement des engrais, de l'ammoniac et ses dérivés. La filiale Fertial en est le principal fabricant.

En 2005, le groupe disposait de capacités de production annuelles de:

- 1 million de tonnes d'ammoniac.
- 825 000 tonnes d'ammonitrates.
- 240 000 tonnes d'urée ammonium nitrate (UAN).
- 800 000 tonnes d'engrais phosphatés (NPK 15-15-15 à base de sulfate de potasse; NPK 15-15-15 à base de chlorure de potasse; PK 0-20-25...).

En 30 ans, le groupe Asmidal a développé une gamme d'engrais assez large et relativement adaptée aux besoins de l'agriculture. Le groupe apporte aux agriculteurs un conseil d'expert afin d'accompagner les performances des exploitations agricoles et préserver l'environnement, par l'utilisation rationnelle et au bon moment des engrais.

Les ressources en matières premières du pays permettent une production rentable d'engrais azotés et phosphatés, destinés au marché intérieur et à l'exportation. Toutefois l'utilisation des engrais en Algérie reste en dessous des besoins [35].

**Chapitre IV :**  
**ADSORPTION**  
**DES PESTICIDES**

## Introduction

Lors de l'application d'un produit phytosanitaire, la substance active va se répartir, dans des proportions variant avec le stade de la culture, la formulation du produit, la cible, la technique d'application ( liquide pulvérisé, incorporation, dépôt de granulés...) et les conditions météorologique, entre le sol, le feuillage de la plante ou les résidus de culture, et les pertes dues à la dérive (entraînement par le vent). Dès qu'ils atteignent le sol, les pesticides sont soit dégradés (chimiquement ou biologiquement), soit dispersés, soit retenus. Les matières actives peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surfaces environnantes ou les eaux souterraines. Elles peuvent également être adsorbées par les particules du sol, les plantes ou les organismes du sol.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : *adsorption physique* ou *physisorption* et *adsorption chimique* ou *chimisorption*. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) car l'énergie de liaison est faible. Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [40].

### IV.1. Rétention des produits phytosanitaires

La rétention des pesticides dans les sols fait intervenir des processus d'adsorption/désorption. Ces derniers sont basés sur des phénomènes de surface qui correspondent au passage d'une espèce en solution sur une surface solide. Le

processus inverse correspondant à la libération en solution d'une espèce adsorbée est la désorption. L'adsorption et la désorption peuvent être regroupées sous le terme général de sorption.

Il existe deux méthodes pour étudier la rétention d'un pesticide sur un sol :

- La méthode en « *batch* » à l'équilibre, ou méthode statique ;
- L'étude en colonne ou méthode dynamique.

Les quantités adsorbées sur le sol sont le plus souvent obtenues de manière indirecte, par différence entre les quantités initiales et finales de pesticide en solution. Il est en effet difficile, de déterminer avec précision les quantités adsorbées, par analyse directe du solide adsorbant [9].

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

Le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans le devenir des produits phytosanitaires dans les sols. Leur transport à travers les sols, leur dégradation, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface en dépendent. Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des pesticides et des constituants du sol, les liaisons sol/pesticides peuvent être de différentes natures [1]:

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

- liaisons de coordination entre des atomes donneurs des pesticides (azote ou oxygène) et les atomes accepteurs (métaux de transition ou cations échangeables) ;

- 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 ;

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

## **IV.2. Facteurs influençant l'adsorption**

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

### ***IV.2.1. Propriétés des molécules de pesticide:***

Les principales propriétés moléculaires du pesticide qui jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption sont :

- La structure électronique de la molécule qui conditionne la répartition de charge et donc la polarité ;
- L'aptitude à être ionisée ;
- Le volume molaire ;
- La solvatation des molécules par l'eau ou les solvants organiques [41] ;
- La taille et forme de la molécule [20].

### ***IV.2.2. 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, oxydes et hydroxydes) et de sa composition en constituant organique. Elle dépendra également des paramètres physicochimiques du sol en question. Des travaux ont montré que les propriétés d'adsorption des argiles provenaient très souvent de la présence d'hydroxydes amorphes sur ces surfaces. Tandis que les oxydes et les hydroxydes cristallisés jouent un rôle minime dans les phénomènes d'adsorption des

bases faibles. Les hydroxydes libres présentent, quant à eux, une grande capacité d'adsorption en raison de leur surface élevée ( $400-800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). La teneur en matière organique (MO) est un indice essentiel dans l'adsorption des pesticides dans le sol. De manière générale, l'adsorption des pesticides est significativement plus importante pour les sols dont la teneur en carbone organique est la plus forte [41].

### ***IV.2.3. Facteurs externes***

La composition ionique de la phase liquide est importante notamment parce qu'elle joue sur le pH de la solution et que les ions minéraux en solution peuvent entrer en concurrence avec les produits phytosanitaires chargés.

La forme ionique de la molécule dépend du pH. En effet, suivant que le pH est inférieur ou supérieur au pKa de la molécule, les formes neutre, protonée et déprotonée coexistent en proportions différentes.

Les paramètres du milieu naturel comme la température ou l'humidité du sol modifient également l'adsorption. Généralement, on considère que le taux d'adsorption augmente lorsque la teneur en eau diminue. L'adsorption étant un processus exothermique, elle est plus importante à basse température qu'aux hautes températures.

Les molécules qui restent en solution sont plus biodégradables que celles qui sont adsorbées car ces dernières sont moins facilement accessibles aux enzymes produits par les micro-organismes du sol. Ces molécules restent toutefois partiellement dégradables par voie chimique. Des adsorbants comme les argiles ou les acides humiques pourraient même catalyser certaines transformations [42].

## **IV.3. Isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption représente, à une température donnée, les quantités de pesticide adsorbées ( $Q_a$ ) sur le solide en fonction de la concentration restant en solution ( $C_e$ ) à l'équilibre.

### ***IV.3.1. Classification des isothermes d'adsorption***

Les isothermes d'adsorption des pesticides sur les sols peuvent prendre différentes allures décrites par la classification de Giles et al. qui compte quatre principaux types d'isothermes : L, H, S et C (figure IV.1.). L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié.

- Les courbes de type S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté
- Les isothermes de type C sont des droites. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [42].

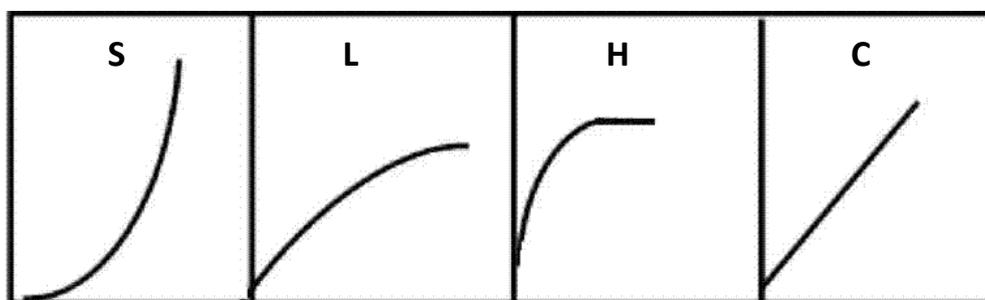


Figure IV. 1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [43].

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

### ***IV.3.2. Modélisation de l'adsorption***

#### **IV.3.2. 1. Modèle de Langmuir**

Le formalisme de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses. Il suppose que la surface de l'adsorbant est homogène, ce qui sous-entend que tous les sites présentent la même énergie d'adsorption. Par ailleurs, il fait l'hypothèse que la quantité adsorbée est limitée à une seule couche de molécules sur la surface (monocouche).

Enfin, d'après cette formulation, il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbat.

La relation de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$Q_a = (Q_a)_{\max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

où  $Q_a$  est la quantité adsorbée rapportée à l'unité de masse de solide adsorbant ( $\text{mol.g}^{-1}$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ...), et  $C_e$  est la concentration à l'équilibre exprimée par rapport au volume de solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\text{mg.L}^{-1}$ ...) ;  $K_L$  est la constante ou le coefficient de Langmuir. Il reflète l'affinité du pesticide pour l'adsorbant. Sa valeur est d'autant plus grande que l'énergie d'adsorption est forte en valeur absolue.  $(Q_a)_{\max}$  correspond à la quantité maximale de pesticide pouvant être retenue sur le solide. Elle représente donc la quantité adsorbée correspondant à une couche complète de molécules.

Cependant, dans de nombreux cas, la formulation de Langmuir ne permet pas de décrire les résultats expérimentaux.

#### IV.3.2.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique s'applique aux surfaces hétérogènes. Il est très souvent appliqué à l'adsorption de pesticides sur des sols naturels qui sont intrinsèquement hétérogènes de par la variété des fractions minérales et organiques qui le constituent et la diversité des groupements chimiques pouvant être impliqués dans la rétention. L'adsorption n'est pas limitée à une couche monomoléculaire comme dans le cas de l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de palier de saturation.

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

$$Q_a = K_F \times C_e^{1/n}$$

où  $K_F$  est la constante ou le coefficient de Freundlich qui reflète l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ;  $1/n$  est une constante qui représente le degré de non-linéarité.

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

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

La validation de ce modèle avec les points expérimentaux permet de déterminer les paramètres de Freundlich : la détermination de la pente de la droite obtenue et de l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de  $K_F$  et  $1/n$  [9].

### IV.3.3. Coefficient de distribution

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) [42]:

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

Dans le cas d'un sol, il est parfois difficile d'établir une relation étroite entre le coefficient  $K_d$  et la teneur en MO. La constante normalisée  $K_{oc}$  (coefficient de distribution carbone organique/eau, en  $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) est définie par la relation suivante :

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{\%CO}$$

où  $K_d$  (le coefficient de partage sol-eau) exprime le degré d'adsorption du pesticide dans le sol et %CO est le pourcentage de carbone organique du sol considéré ;  $K_{oc}$  rend compte de la mobilité du pesticide [44].

## IV.4. Désorption

L'étude de la désorption des pesticides est très importante car elle permet de caractériser la réversibilité des phénomènes de rétention dans les sols. Elle est donc indispensable pour pouvoir prédire la mobilisation des molécules vers les eaux de surface et les nappes phréatiques.

Différents cas peuvent être observés. La désorption peut être parfaitement réversible et identique à l'adsorption. Il n'y a donc pas de différence observée entre les isothermes d'adsorption et de désorption. La relation qui relie les quantités adsorbées aux concentrations dans la phase liquide est donc identique que l'on procède par adsorption ou par désorption.

Cependant, dans la plupart des cas, il existe un phénomène d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption, c'est-à-dire que les courbes d'adsorption et de désorption ne sont pas superposables (figure IV.2.). Toutes les molécules adsorbées sur le sol peuvent être libérées en solution (figure IV.2.a) ou seulement une partie (figure IV.2.c). Il peut également arriver qu'aucune des molécules retenues ne soit désorbée (figure IV.2.b) [9].

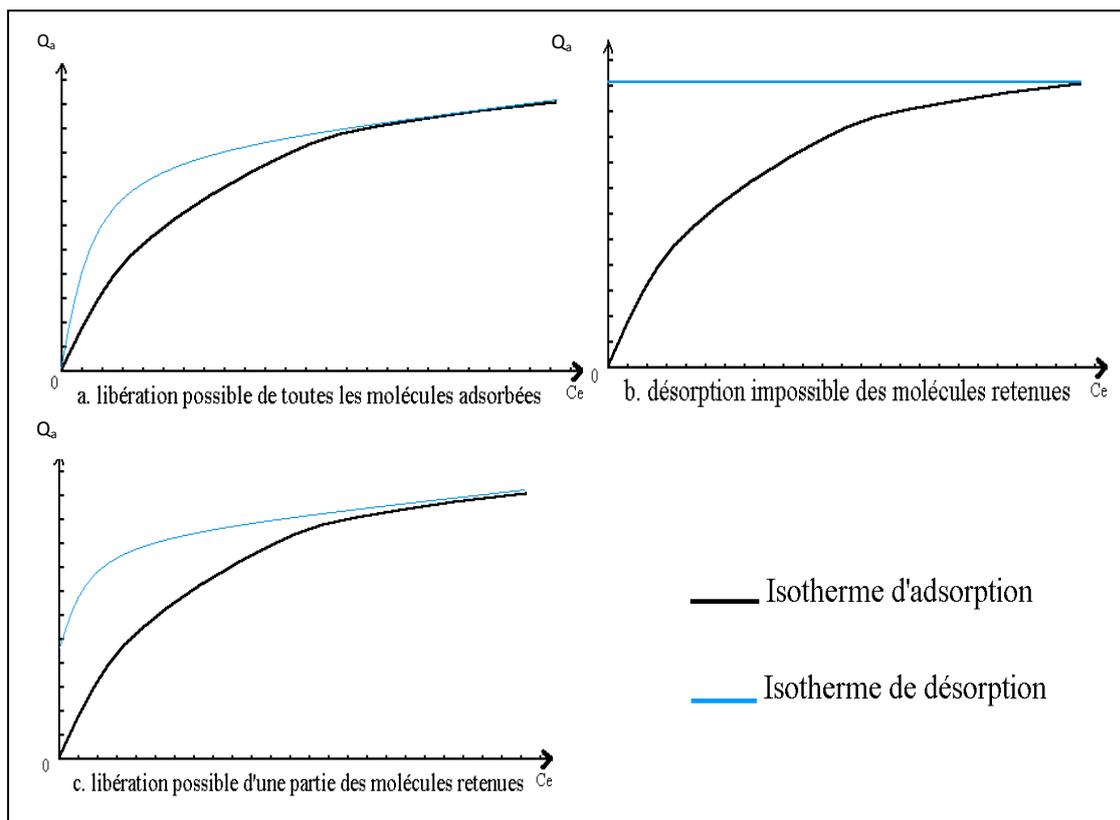


Figure IV.2. Isotherme d'adsorption et de désorption [9].

#### IV.5. Dissipation et transformation

Lors de l'application, une partie du produit entre en contact avec la surface des constituants du sol, tandis qu'une autre partie peut rester dans la solution du sol. En fonction de cette répartition, de la nature des constituants du sol, de l'activité biologique et des propriétés physico-chimiques, diverses réactions chimiques et/ou biochimiques peuvent intervenir et conduire à la transformation, voire à la minéralisation du pesticide [24].

#### IV.6. Mobilité des herbicides dans le sol

L'évaluation des risques environnementaux liés à l'usage des pesticides passe par l'étude de leur mobilité dans les sols. Celle-ci dépend de leur rétention, ainsi que de leur persistance [9].

La mobilité de substances organiques actives dans le sol 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 paire 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. Inversement, les herbicides présentent une forte mobilité lorsqu'ils ont un  $K_{oc}$  faible, ce qui va de paire 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 ou encore les courants ascendants par capillarité [17].

Un autre paramètre de plus en plus considéré est l'effet du temps de séjour des molécules dans le sol qui correspond au phénomène de vieillissement et qui contribue à augmenter la rétention des pesticides à la surface des constituants de sol. Ce phénomène encore mal compris serait à l'origine de la diffusion des molécules phytosanitaires dans la microporosité du sol ou de l'évolution des interactions vers des interactions plus fortes. Cela se traduit alors par une désorption plus difficile voire irréversible des pesticides adsorbés.

Tous ces facteurs physiques, pédologiques et climatiques viennent donc s'ajouter aux processus de rétention et de dégradation et doivent être considérés tous ensembles afin de prédire le plus justement possible le devenir des pesticides dans les différents compartiments de l'environnement et à l'élaboration de systèmes prédictifs du risque de contamination [42].

# Chapitre V :

**MATERIEL ET PROTOCOLE**

**EXPERIMENTAL**

## V.1. Produits et matériels

### V.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 ( Fertial;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ );
- NaOH purissime en pastilles (Riedel-de-Haen).

### V.1.2. Matériels

- Tubes en polypropylène de 50 mL ;
- Appareil d'agitation par rotation (figure V.2.1.) ;
- Verrerie courante de laboratoire (pipette, fiole, ...) ;
- Membranes de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  en acétate de cellulose (SARTORIUS 0,45  $\mu\text{m}$ , diamètre = 47 mm) ;
- pH mètre (Thermo scientific, ORIAN STAR series) ;
- Balance de précision (DENVER Instruments, d=0,1 mg, max=210 g) ;
- Filtres seringues en acétate de cellulose (CHMLAB 0,45  $\mu\text{m}$ , diamètre 25mm) ;
- Centrifugeuse, (MIKRO 22 R, 6000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ;
- 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 V. 1. Photo de l'installation d'adsorption.

## V.2. Protocole expérimental

### V.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 [15]. 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 V.1. 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.

Tableau V. 1. Quelques caractéristiques du sol utilisé.

Caractéristiques	valeurs
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
pH <sub>eau</sub>	7,48

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

### V.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.

### V.2.3. Préparation des solutions de métribuzine

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de métribuzine de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , obtenue par dissolution directe du standard pur dans une solution de  $(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  0,01M pour éviter la floculation du sol. A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées de 2,5 à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  par dilution dans une solution de  $(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  0,01 M.

#### *V.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 représenté sur la figure V.1. Il est constitué principalement de :

- Un moteur ;
- Deux axes principaux de rotation ;
- Une bouteille en verre contenant les tubes réacteur entraînée par rotation des deux axes.

#### *V.2.5. Essais d'adsorption*

##### **V.2.5.1. Isothermes d'adsorption**

L'engrais réduit en poudre à l'aide d'une spatule est pesé (50, 100 et 250 mg) dans un tube de 50 mL puis est additionné de sol jusqu'à 5g pour obtenir des mélanges à 1%, 2% et 5% d'engrais. Après homogénéisation manuelle, le mélange est mis en contact avec la solution de métribuzine pour l'étude de l'adsorption en batch.

Pour ce faire, nous avons procédé comme suit : 10 mL d'une solution de métribuzine de concentration  $C_0$  variant de 2,5 à 25 mg 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 de  $75 \text{ tr min}^{-1}$ . Le temps d'équilibre est déterminé au préalable d'après l'étude de la cinétique d'adsorption.

Chaque expérience a été effectuée deux fois.

##### **V.2.5.2. Méthode analytique et mesure de concentration**

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

- Centrifugées pendant 15 minutes à  $6000 \text{ tr min}^{-1}$ .
- Filtrées à l'aide de filtres seringues en acétate de cellulose de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ .

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.

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

$$Q_a (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_s}$$

où :

$M_s$  : la masse du sol sec (g) ;

$C_0$ : la concentration initiale en métribuzine ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;

$C_e$ : la concentration à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;

$V$  : le volume de la solution de métribuzine mis en contact avec la masse du sol (mL).

### *V.2.6. Essais de désorption*

Il est intéressant de compléter les études réalisées sur la rétention de la métribuzine par adsorption sur le sol par des études de désorption car après son application sur le sol, la métribuzine peut être soumise à plusieurs lessivages (pluie ou arrosage). Aussi, les échantillons de sol soumis à l'adsorption, sont récupérés après centrifugation et filtration et sont ensuite soumis à quatre désorptions successives. Pour chaque désorption, le liquide surnageant est retiré de chaque tube puis remplacé par 10 mL de solution de ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0,01 M. la désorption est effectuée dans les mêmes conditions que l'adsorption.

La désorption de la métribuzine se traduit par une augmentation de sa concentration dans la solution et par une diminution simultanée de la quantité dans le sol. En tenant compte de l'eau retenue par le sol, les quantités qui restent adsorbées sont calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_a (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = Q_{a_0} - \frac{V \cdot C_e}{M_s}$$

où :

$Q_{a_0}$  : la quantité initialement adsorbée.

**Chapitre VI :**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSION**

### VI.1. Conditions d'analyse

Les conditions d'analyse sont les suivantes : phase mobile méthanol/eau : 65/35 V/V, débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>, injection : 20 µL, longueur d'onde de détection : 294,7 nm. Le chromatogramme de la figure VI.1. montre le pic de la métribuzine.

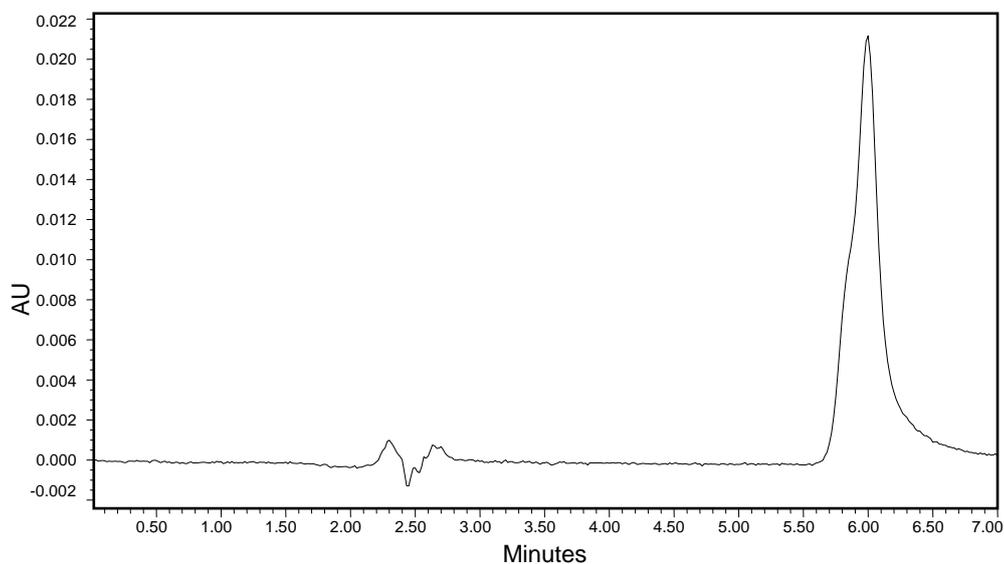


Figure VI.1. Chromatogramme de la métribuzine à 294,7 nm.  
(Phase mobile : méthanol/eau : 65/35 V/V, débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>).

### VI.2. La courbe d'étalonnage

Une série de solutions étalons de 2,5 à 25 mg.L<sup>-1</sup> a été préparée et analysée par HPLC-DAD. Les résultats de l'analyse des solutions nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée sur la figure VI.2.

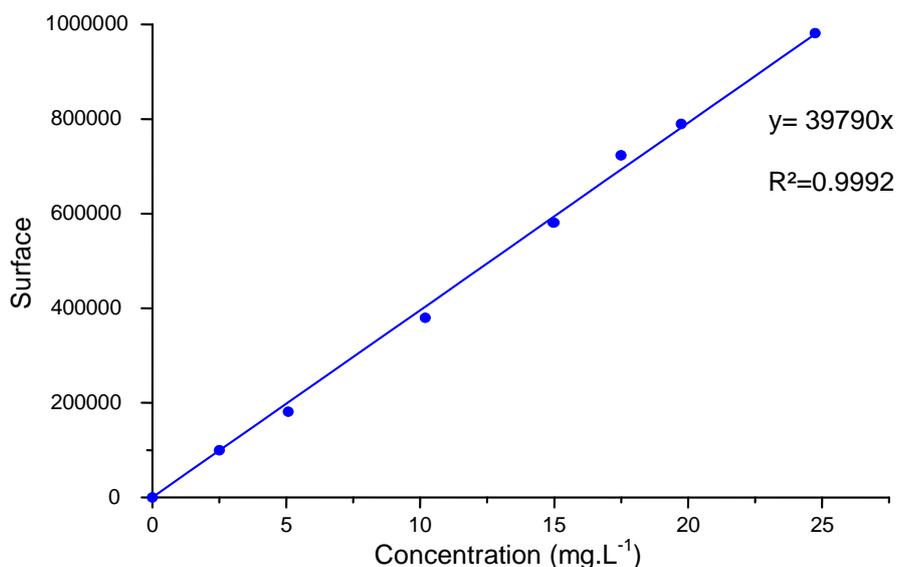


Figure VI.2. Courbe d'étalonnage (Surface du pic en fonction de la concentration en métribuzine).

Le coefficient de corrélation obtenu ( $R^2=0,992$ ) est satisfaisant. Ainsi cette courbe peut être utilisée pour la suite du travail. Cette courbe d'étalonnage est refaite pour chaque analyse pour tous les essais d'adsorption.

### VI.3. Isothermes d'adsorption

#### VI.3.1. Influence de la quantité d'engrais

La fertilisation de la culture de la pomme de terre en Algérie se fait essentiellement avec un engrais complexe NPKs (à base Sulfate) dont l'azote est sous forme de Nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Cette pratique culturale pourrait alors influencer sur le pH du sol et modifier la mobilité de la métribuzine qui est appliquée quelques jours seulement (10 et 15 jours) après l'engrais.

Aussi, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol additionné 15 jours auparavant à de l'engrais à différentes teneurs (1%,2% et 5%).

Les isothermes obtenues sont données sur la figure VI.3.

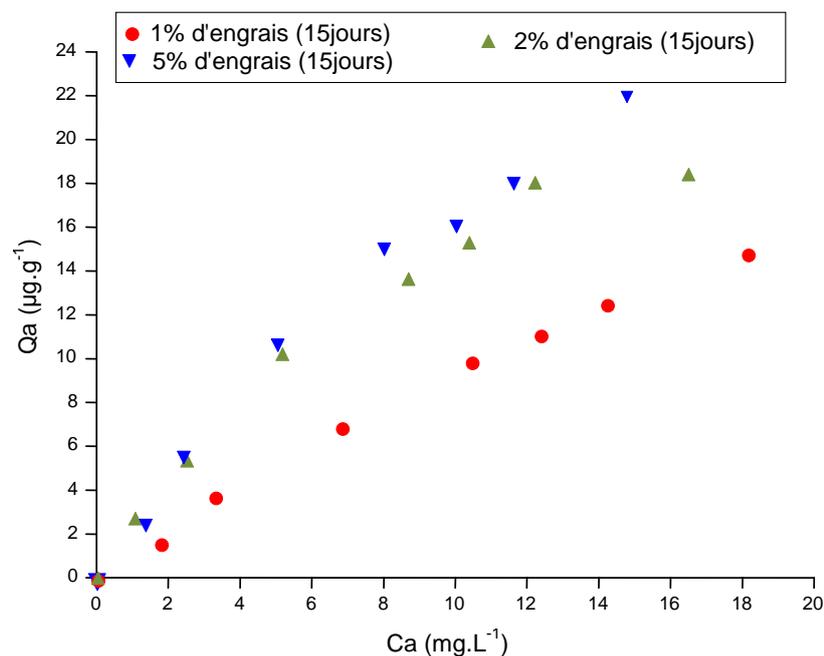


Figure VI.3. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol traité à différents pourcentage d'engrais (temps de contact 15 jour).

### VI.3.2. Influence de temps de contact sol-engrais

Lors des essais effectués antérieurement au laboratoire [48], l'engrais (1% et 2%) a été mélangé au sol seulement un jour avant l'adsorption (figure VI.4.). Aussi, pour comparer les résultats avec les deux temps de contact, nous avons tracé les courbes sur les graphes (figures VI.5., VI.6. et VI.7.) pour chaque taux d'engrais. Les résultats antérieurs ont été complétés par des essais à 5% en engrais après un temps de contact d'un jour.

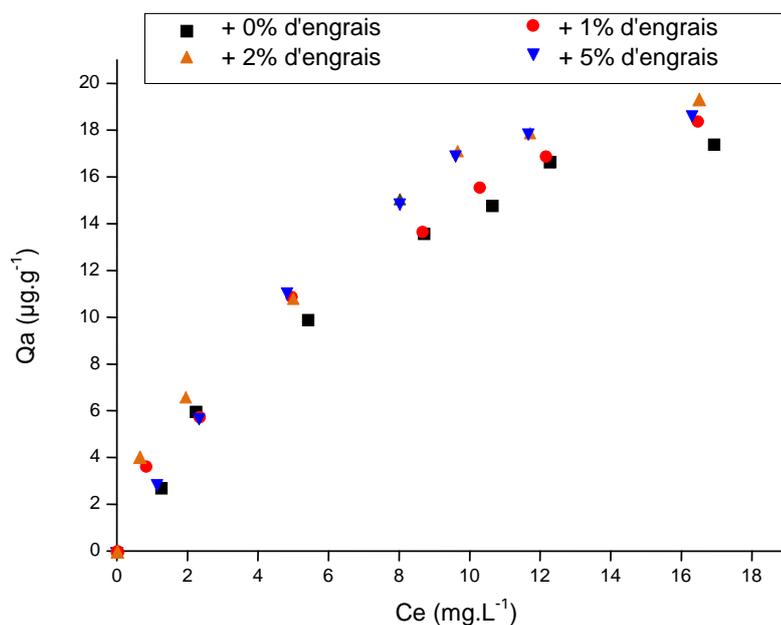


Figure VI.4. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol traité à différents pourcentages d'engrais (1 jour).

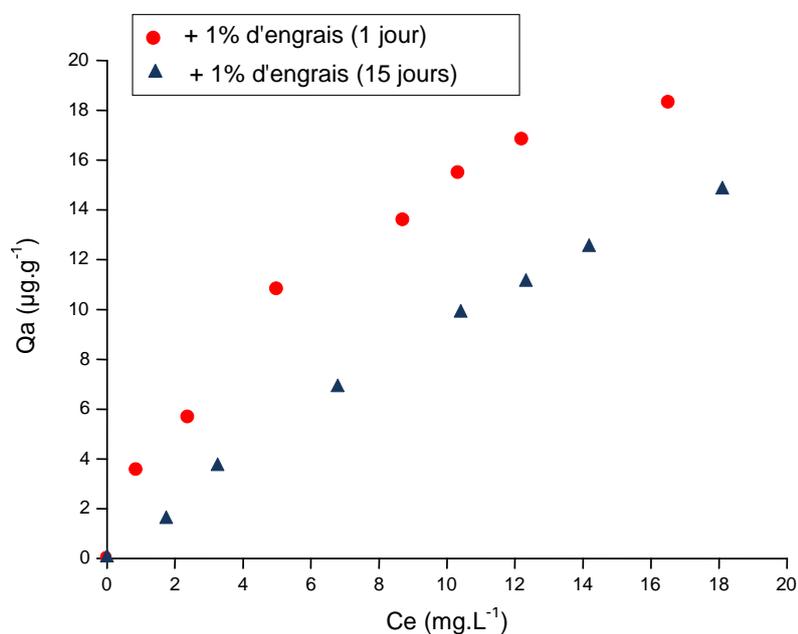


Figure VI.5. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 1% d'engrais (1et 15 jours).

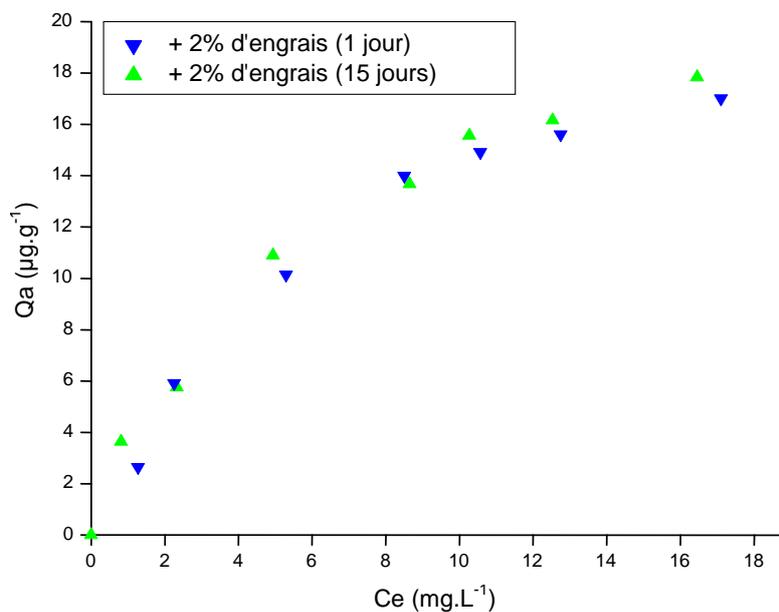


Figure VI.6. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 2% d'engrais (1et 15 jours).

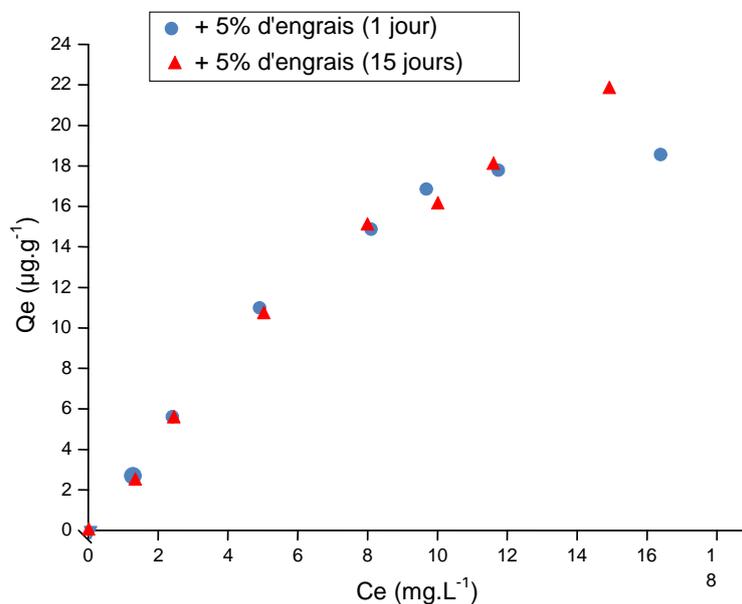


Figure VI.7. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 5% d'engrais (1et 15 jours).

D'après ces isothermes, nous pouvons conclure que l'adsorption de la métribuzine sur le sol est améliorée par la présence d'engrais et qu'elle augmente avec le pourcentage d'engrais. Toutefois, les variations restent faibles surtout pour le taux 1%. Quant aux résultats obtenus en modifiant le temps de contact de l'engrais avec le sol, la différence dans les quantités de métribuzine adsorbées n'est pas significative pour les taux 2% et 5%. Par contre, pour le taux 1%, l'adsorption semble plus importante quand le temps de contact est faible.

### VI.3.3. Influence du rapport solide/liquide (S/L)

Dans tous les essais effectués, le rapport sol/liquide est maintenu égal à 1/2 (5g du sol, 10 mL de la solution de métribuzine). Mais certains auteurs ont travaillé avec des rapports différents : 2/5 [45] et 1/5 [49].

Aussi, pour étudier l'effet de ce rapport, nous avons effectué des essais d'adsorption sur le sol naturel avec un rapport S/L = 1/5 obtenu en mettant en contact 2g de sol dans 10 mL de solution de métribuzine.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes représentées sur la figure VI.8.

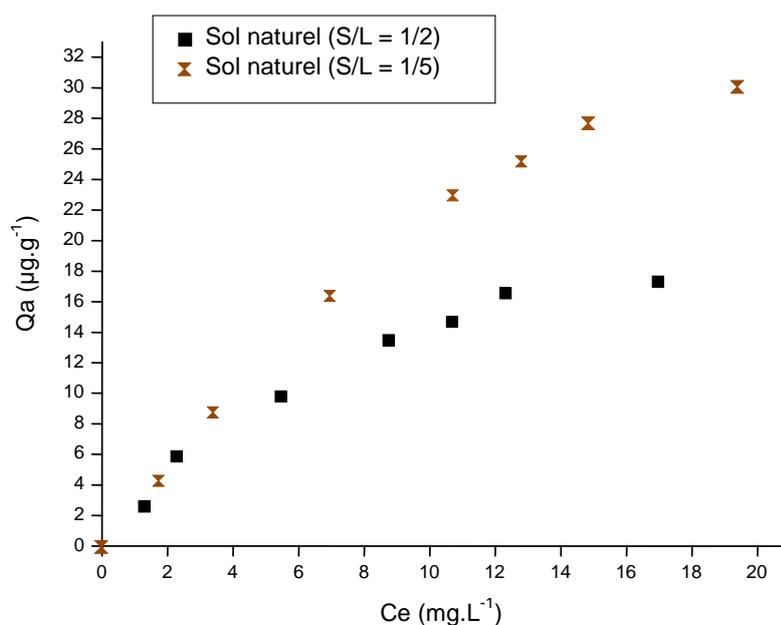


Figure VI.8. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel pour des rapports  $S/L = 1/2$  et  $1/5$ .

Cette figure montre que les quantités de métribuzine adsorbées dans le sol naturel pour  $S/L = 1/5$  sont plus élevées que celles obtenues avec le rapport  $1/2$ . La quantité adsorbée la plus élevée est obtenue avec la concentration initiale de métribuzine de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  ; elle est de  $30,22 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  pour  $S/L=1/5$  mais seulement de  $18,03 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  pour  $S/L=1/2$ . Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour le rapport  $1/5$  pour le quel il y a moins de sol dans la suspension, l'accès aux sites d'adsorption est plus facile pour les molécules de métribuzine.

#### VI.3.4. Modélisation de l'adsorption

L'application du modèle linéarisé de Freundlich aux différentes isothermes nous permet d'obtenir les graphes des figures VI.9. VI.10. et VI.11.

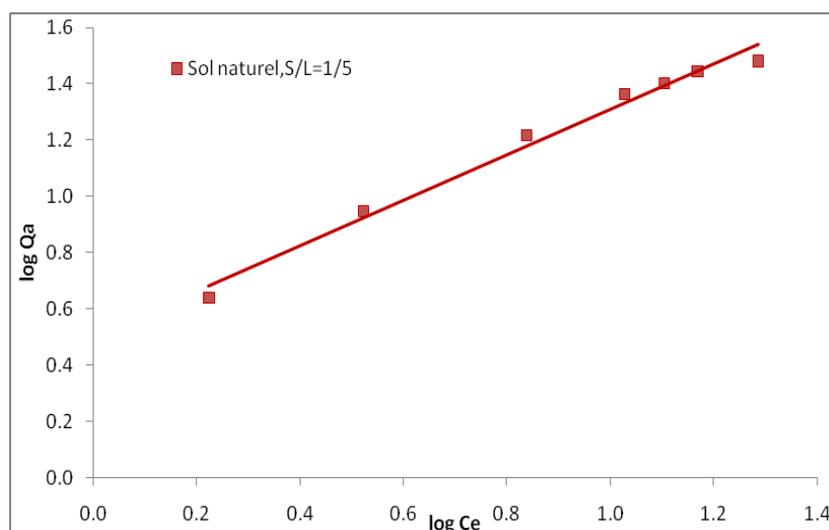


Figure VI.9. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol naturel pour un rapport  $S/L = 1/5$ .

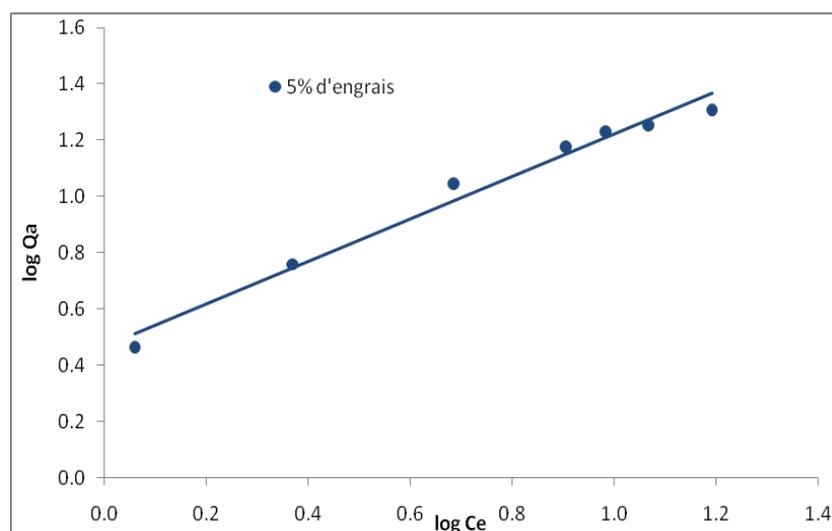


Figure VI.10. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol traité avec 5% d'engrais pendant 1 jour.

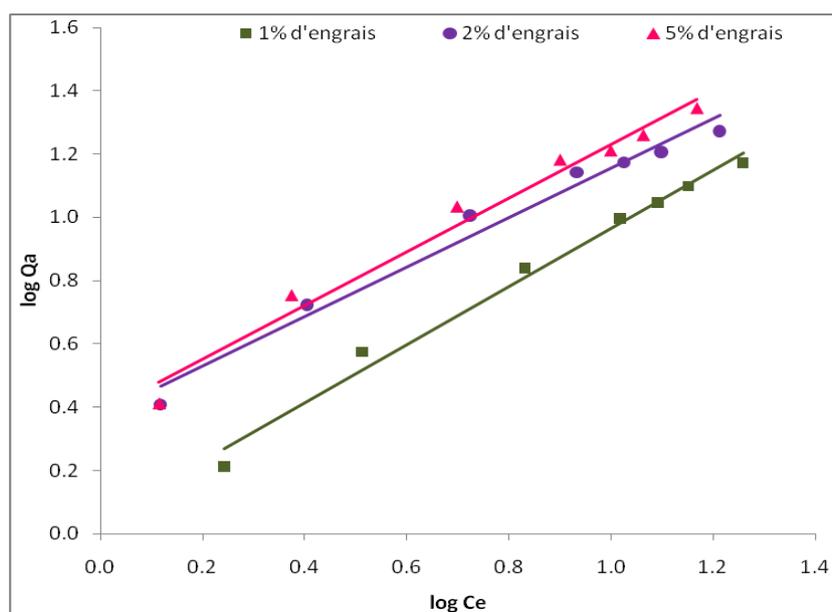


Figure VI.11. Isothermes linéarisés de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur le sol mélangé à 1%, 2% et 5% d'engrais pendant 15 jours.

Les constantes de Freundlich sont regroupées dans le tableau VI.1. avec les coefficients de corrélation ;

Tableau VI.1. Paramètres des isothermes de Freundlich.

Sol		$K_F$ (mg <sup>(1-1/n)</sup> .L <sup>1/n</sup> .Kg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>
Sol nature (S/L=1/2)		2,88	0,69	0,96
0% d'engrais (S/L=1/5)		3,16	0,81	0,99
1 jour de contact	5% d'engrais (S/L=1/2)	2,95	0,76	0,98
15 jours de contact	1% d'engrais (S/L=1/2)	1,11	0,92	0,99
	2% d'engrais (S/L=1/2)	2,37	0,78	0,98
	5% d'engrais (S/L=1/2)	2,41	0,85	0,98

Les valeurs de coefficient de corrélation R<sup>2</sup> trouvées, sont supérieures ou égales à 0,95 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien représentées par le modèle de Freundlich.

Les valeurs de 1/n sont toutes inférieures à l'unité, ce qui signifie que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations en métribuzine et qu'il y a une diminution des sites d'adsorption disponibles quand la concentration de la solution augmente.

Les valeurs de K<sub>F</sub> sont du même ordre de grandeur que celles données par la littérature, qui sont comprises entre 0,25 et 3,52 pour la métribuzine [50, 51, 52]. Cet intervalle reflète une capacité d'adsorption moyenne. En effet, Peter et coll. (1985) rapportent que la métribuzine est faiblement adsorbée par les sols d'une manière générale [50].

Les valeurs de coefficient de Freundlich augmentent avec les teneurs en engrais.

### VI.3.5. Détermination de K<sub>d</sub> et K<sub>oc</sub>

La métribuzine étant relativement peu adsorbée, il est fréquent que son adsorption soit décrite par une isotherme linéaire et il est donc possible de travailler avec le coefficient de distribution K<sub>d</sub> ou son expression normalisée K<sub>oc</sub>.

Dans notre cas, les coefficients de distribution  $K_d$  sont calculés pour les faibles concentrations (correspondant aux parties linéaires des isothermes) et les valeurs moyennes sont rassemblées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2. Les coefficients  $K_d$  et  $K_{oc}$  pour la rétention de la métribuzine.

Sol		$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L.kg <sup>-1</sup> )
Sol naturel (S/L=1/2)		1,84±0,88	105±44
Sol naturel (S/L=1/5)		2,39±0,41	136±23
5% d'engrais (1 jour)		2,29± 0,52	131±30
15 jours de contact	1% d'engrais	1,02±0,14	58±8
	2% d'engrais	1,92±0,51	110±29
	5% d'engrais	1,91±0,48	109±28

Les valeurs de  $K_d$  et  $K_{oc}$  confirment que l'adsorption est meilleure pour le rapport S/L= 1/5 et pour 5% d'engrais.

La valeur de  $K_d$  obtenue pour le sol naturel (1,84) 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 [43].

Les valeurs de  $K_{oc}$ , relativement faibles, confirment la mobilité de la métribuzine ( $K_{oc} \ll 1000$ ) [44]. De plus toutes les valeurs sont comprises entre 58 et 136. La matière organique n'est pas seule responsable de l'adsorption. En effet, d'autres constituants du sol peuvent être impliqués dans la rétention de la métribuzine telle que la teneur en argile et le pH. Ces coefficients ne sont utilisés que comme un moyen de caractériser la matière organique du sol et non pas comme une formule universelle de l'adsorption.

### ***VI.3.6. Mesure et influence du pH***

L'addition d'engrais modifie le pH du sol. Aussi, nous avons mesuré la variation du pH en fonction de la quantité d'engrais ajoutée pour tous les mélanges étudiés.

Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3. La variation du pH du sol en fonction de la quantité d'engrais ajoutée

Sol		pH
Sol naturel (S/L = 1/2)		6,67
Sol naturel (S/L = 1/5)		6,62
1 jour de contact	1% d'engrais	6,18
	2% d'engrais	5,86
	5% d'engrais	5,61
15 jours de contact	1% d'engrais	5,97
	2% d'engrais	5,76
	5% d'engrais	5,63

Afin de vérifier si l'augmentation de l'adsorption constatée est due à la diminution du pH générée par l'addition d'engrais ou/et à la composition de l'engrais lui-même, nous avons ajusté le pH de toutes les solutions au pH du sol naturel (6,67) par ajout de NaOH 0,1 N.

Les figures VI.12., VI.13. et VI.14. montrent les isothermes d'adsorption sur le sol additionné de différents teneurs en engrais (1%, 2% et 5%), et pour un pH ajusté à 6,67 et non ajusté.

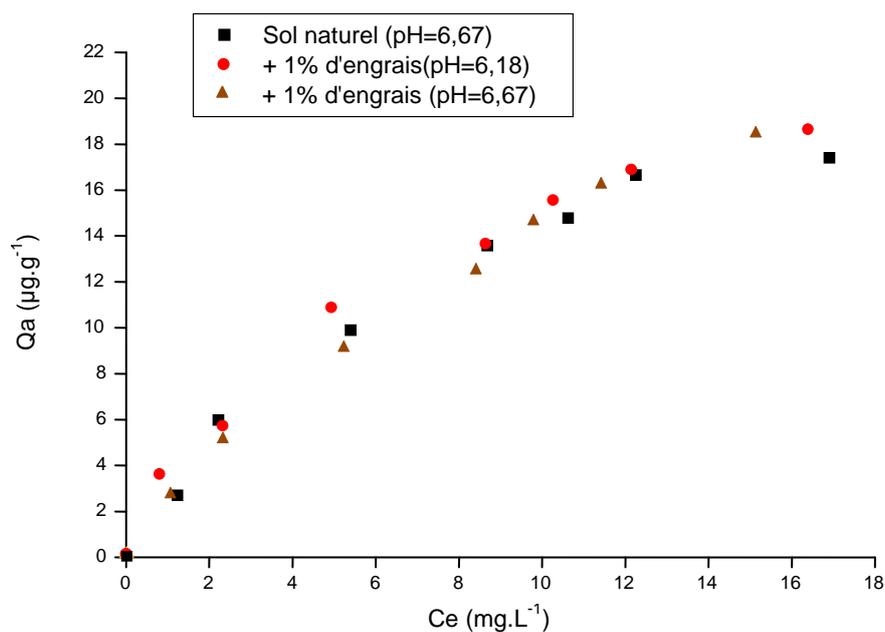


Figure VI.12. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 1% d'engrais, (pH ajusté à 6,67 et non ajusté).

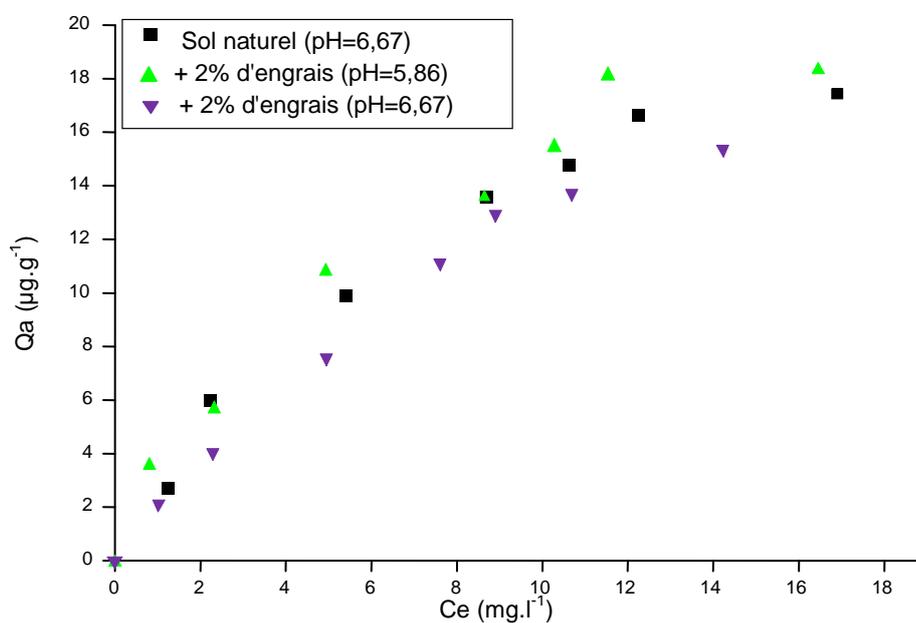


Figure VI.13. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 2% d'engrais, (pH ajusté à 6,67 et non ajusté).

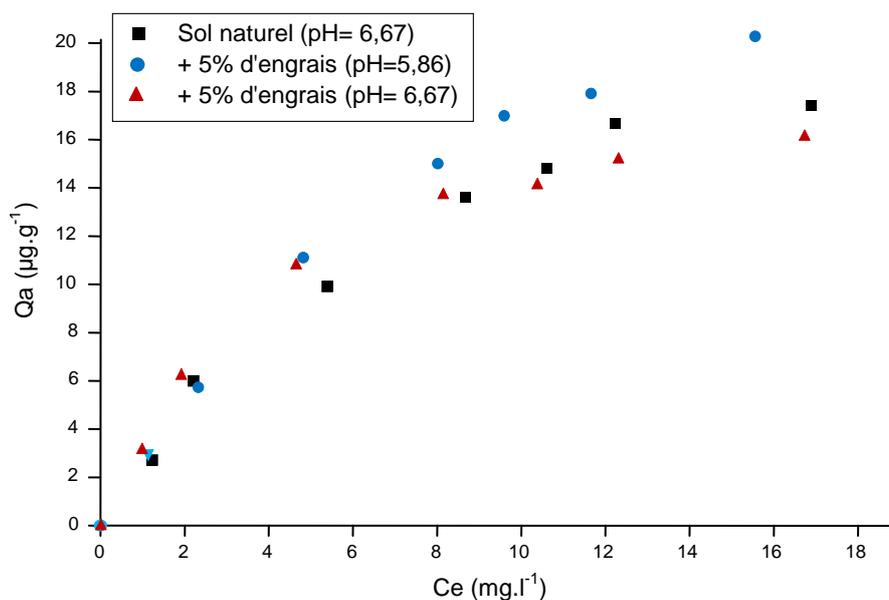


Figure VI.14. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol avec 5% d'engrais, (pH ajusté à 6,67 et non ajusté).

Ces courbes montrent que l'augmentation des quantités adsorbées avec le pourcentage d'engrais est due à la diminution du pH engendrée par celui-ci. Les courbes obtenues avec le sol naturel et avec le pH ajusté sont pratiquement superposables. L'addition d'engrais au sol ne modifie donc l'adsorption que parce que le pH du sol est modifié. C'est un effet de pH.

#### VI.4. Isothermes de désorption :

La désorption se définit comme le phénomène inverse de l'adsorption entraînant le relargage des molécules de la métribuzine dans la solution du sol. La caractéristique du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus de liaison impliqués lors de l'adsorption [47]. Dès lors, en complément des expérimentations d'adsorption qui fournissent des informations sur les quantités de métribuzine retenues par le sol, nous avons jugé utile de mener conjointement des expériences de désorption dans le but de caractériser les capacités de relargage de la métribuzine.

Les isothermes de désorption sont rassemblées dans les figures VI.15., VI.16., VI.17., VI.18. et VI.19.

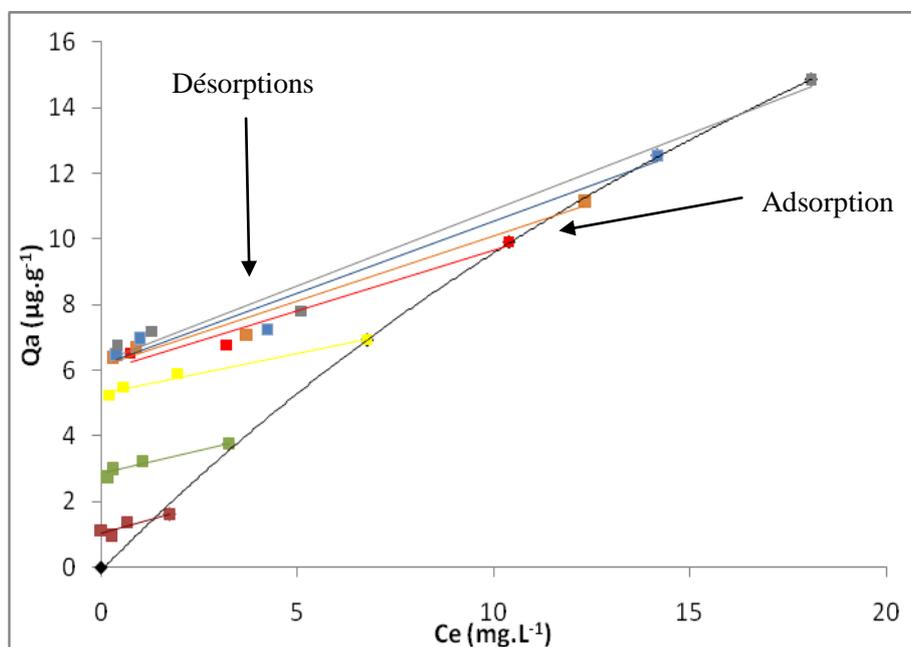


Figure VI.15. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 1% d'engrais (15 jours de contact).

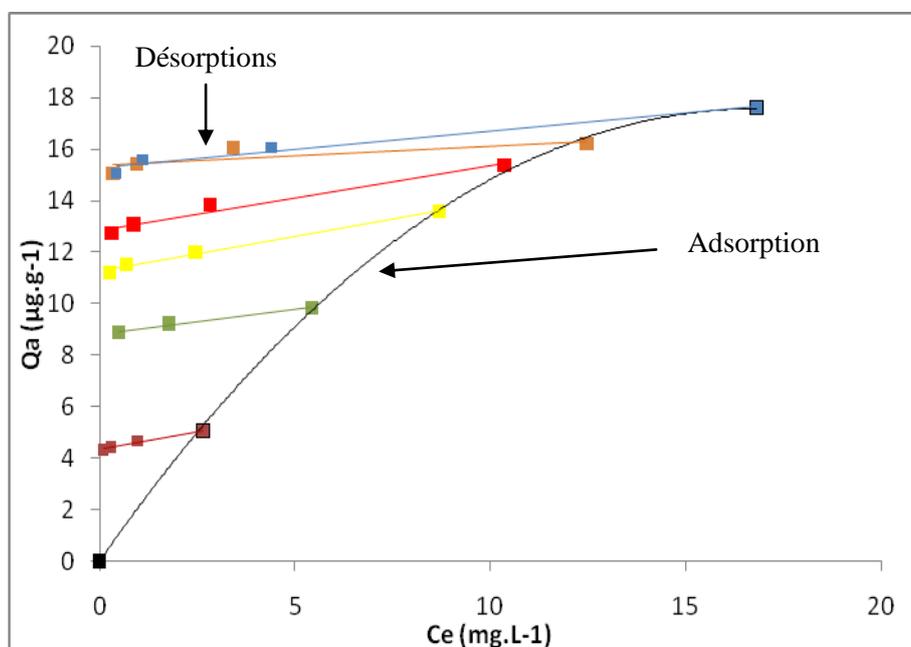


Figure VI.16. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 2% d'engrais (15 jours de contact).

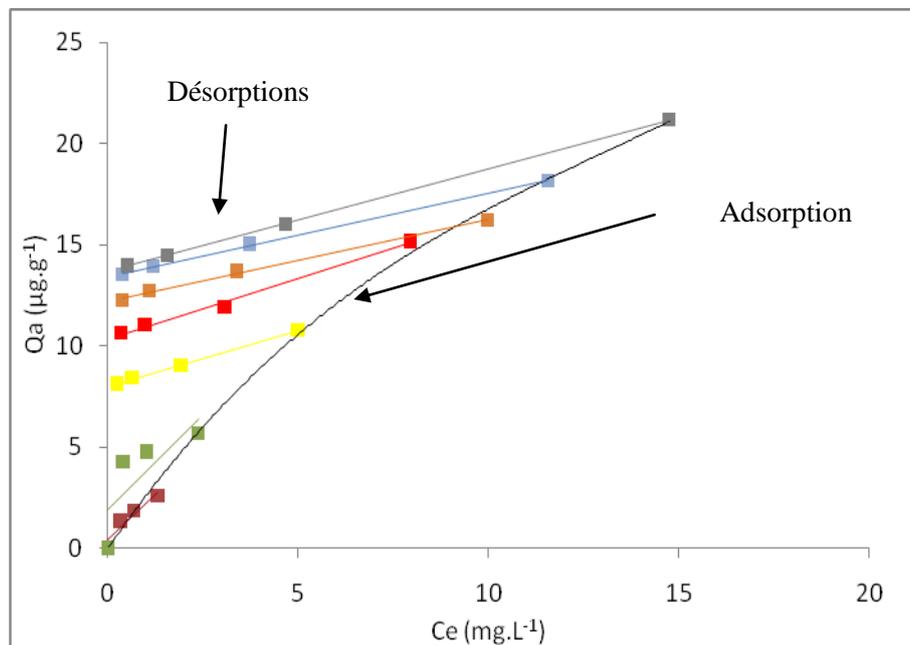


Figure VI.17. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 5% d'engrais (15 jours de contact).

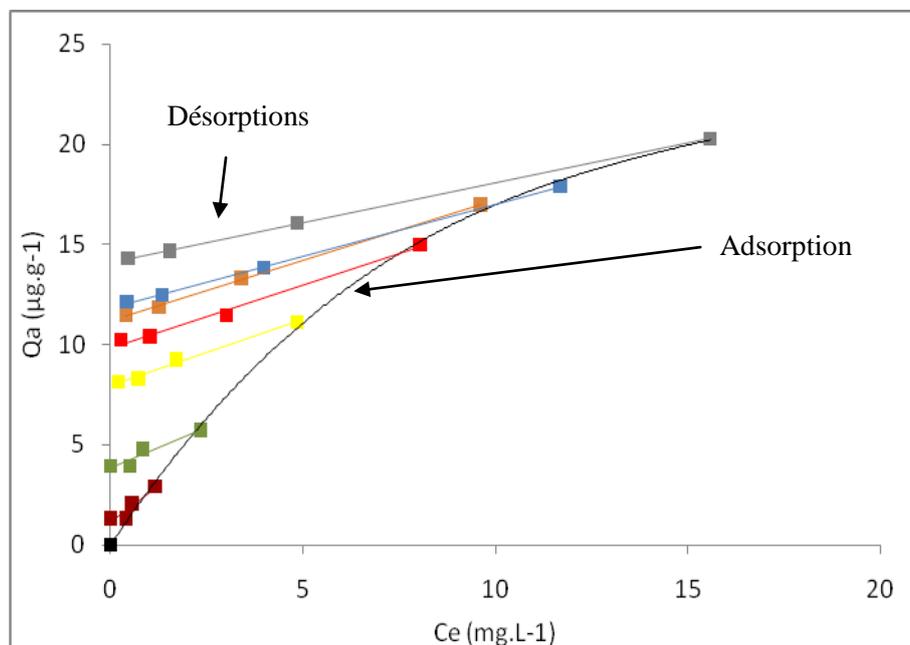


Figure VI.18. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol additionné de 5% d'engrais (1 jour de contact).

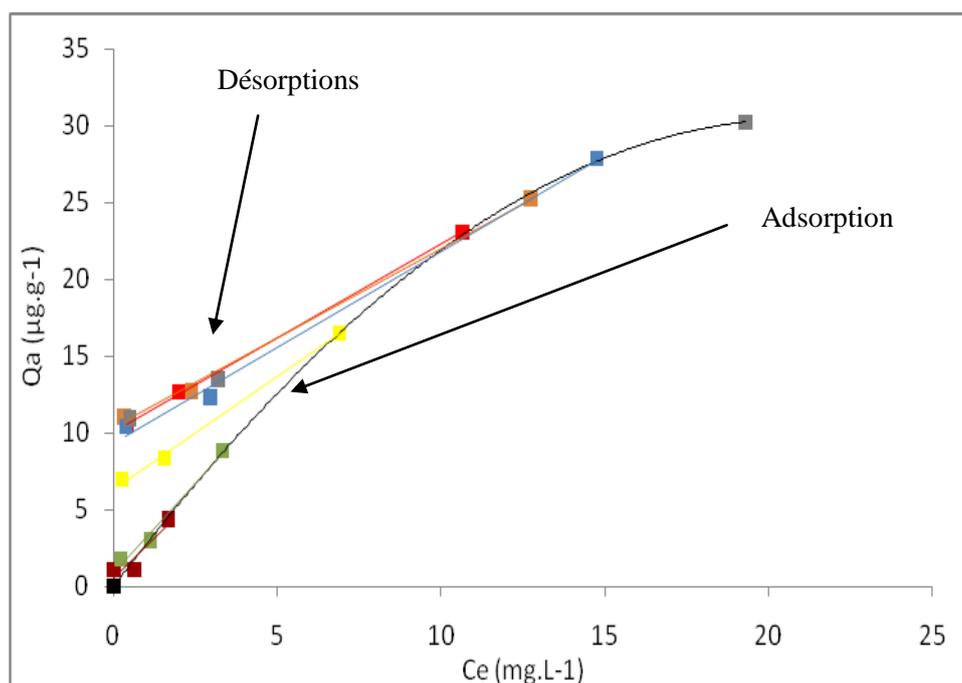


Figure VI.19. Isothermes de désorption de la métribuzine à partir du sol naturel (S/L=1/5).

Ces figures montrent que les isothermes de désorption obtenues indiquent un phénomène d'hystérésis. Ce phénomène implique que les isothermes de désorption dépendent de la quantité adsorbée préalablement à la désorption, mais aussi qu'une partie des molécules adsorbées est très fortement ou irréversiblement liée au sol ou encore qu'elle ait été dégradée [45,47].

Les pourcentages désorbés obtenus lors des différentes désorptions de la métribuzine sont résumés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4. Concentrations obtenues après désorption pour les différentes concentrations initiales.

		$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	2,5	5	10	15	17,5	20	25
Pourcentages désorbés	<b>Sol naturel (S/L=1/5)</b>		76	80	58	55	56	60	64
	1 jour de contact	<b>5% d'engrais</b>	55	30	26	32	32	32	29
		<b>1% d'engrais</b>	78	46	27	21	23	28	22
	15 jours de contact	<b>2% d'engrais</b>	32	23	21	24	25	27	30
		<b>5% d'engrais</b>	64	36	31	34	32	28	25

Nous constatons que pour toutes les concentrations initiales ( $C_0$ ), la désorption est incomplète et indique la présence d'un phénomène d'hystérésis. Ceci est en accord avec l'étude de Selim H.M. (2003) dans laquelle il montre l'irréversibilité du processus d'adsorption pour un sol limono-argileux [53].

Les pourcentages désorbés sont meilleurs aux faibles concentrations (2,5 et 5 mg.L<sup>-1</sup>) et avec le rapport S/L = 1/5.

# CONCLUSION GENERALE

### CONCLUSION GENERALE

La connaissance du devenir de la métribuzine après son application sur le sol implique l'étude de son adsorption sur ce dernier car elle conditionne sa présence dans la solution du sol et de ce fait, sa disponibilité pour une possible dégradation et/ou dispersion dans l'environnement. Cette adsorption étant influencée par divers paramètres, nous nous sommes fixé comme objectif principal de ce travail, l'étude de l'effet de l'apport d'engrais NPK 15-15-15 sur l'adsorption de la métribuzine sur un sol limono-argileux.

L'addition d'engrais à différentes teneurs (1%, 2% et 5%) engendre une diminution du pH du sol, ce qui a pour conséquence d'augmenter modérément les quantités adsorbées. La quantité maximale adsorbée ( $20,28 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) est obtenue avec le sol contenant 5% d'engrais. L'ajustement du pH des solutions au pH du sol naturel en solution (6,67) permet de conclure que seul le changement de pH généré par l'engrais est responsable des variations des quantités adsorbées.

L'augmentation du temps de contact sol-engrais diminue l'adsorption de la métribuzine sur le sol contenant 1% d'engrais mais il a peu d'effet dans le cas des pourcentages plus grands (2% et 5%). Il serait intéressant d'effectuer d'autres expériences pour expliquer ce résultat.

Quant à la diminution du rapport sol/liquide, elle conduit à une augmentation de l'adsorption de la métribuzine et permet d'obtenir la plus grande quantité adsorbée ( $30,22 \mu\text{g g}^{-1}$ ) et la valeur de  $K_d$  la plus élevée ( $2,39 \pm 0,41$ ).

L'application des transformées de l'équation de Freundlich conduit à des droites, ce qui permet de conclure que l'adsorption de la métribuzine sur le sol étudié peut être décrite par ce modèle avec des paramètres adéquats.

L'étude de la désorption de la métribuzine nous permet de conclure qu'elle est incomplète et que les meilleurs taux de désorption sont obtenus aux faibles concentrations (entre 32 et 78 %) et pour le rapport  $S/L = 1/5$  (entre 55 et 80 %).

Il serait intéressant de compléter ces résultats obtenus en batch par des études sur colonnes pour tenir compte de l'aspect hydrodynamique et se rapprocher des conditions de terrain.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Flogeac K., 2004. Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse doctorale en Génie Chimique, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims.
- [2] Gagnon-Bertrand E., 2001. Influence des pratiques culturales sur le contenu en herbicides de l'eau de drainage. Thèse doctorale de la faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentation, Université LAVAL, Canada.
- [3] Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M., 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref, France. 64 p.
- [4] Moussaoui K.M., Boussahel R., Tchoulak Y., Haouchine O., Benmami M., Dalachi N., 2001. Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole Nationale Polytechnique.
- [5] Société Suisse de Pédologie. Définition du sol, (1998), 3p.
- [6] Musy A. & Soutter M., 1991. Physique du sol. Eds Presses polytechniques et universitaires romandes. 335 p.
- [7] Baize D., Girard MC., Boulaine J., Cheverry C., Ruellan A., 1992. Référentiel pédologique. Eds INRA, Paris. 222p.
- [8] McCauley & coll., 2005. Hydrochimie des solutions du sol. ENVam.
- [9] Sayen Stéphanie, Guillon Emmanuel, 2010. Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau. Techniques de l'ingénieur. 23p.
- [10]: Pignatello JJ., 1998. Soil organic matter as a non porous sorbent of organic pollutants. Colloid Interface Science. 77p.
- [11] Duchaufour Phillipe, 2004. Introduction à la science du sol : sol, végétation, environnement. Liège, Belgique : Eds Dunod. 325p.
- [12] Robert M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement. Paris, France : Eds Masson. 243p.
- [13] Berthelin J., Leyval C., Toutain F., 1994. Biologie du sol : rôle des organismes dans l'altération et l'humification.
- [14] Propriétés physiques des sols. <http://www.ecosociosystemes.fr>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [15] Mathieu C., 1998. Analyse physique des sols : méthodes choisies. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.
- [16] Gobat J.M., Aragno M., Matthey W., 2003. Le sol vivant : bases de pédologie, biologie des sols. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes. 2ème édition, revue et augmentée. France.
- [17] Benmahdi Fatiha, 2008. Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole. Thèse de Magister en Génie chimique. Université du Colonel Hadj Lakhdar, Batna, Algérie.
- [18] Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, 2006. Détermination des pesticides de type organophosphoré, triazine, carbamate et urée substituée dans l'eau : extraction avec C-18; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 403 – Pest. 3.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. 27 p.
- [19] La métribuzine. Février 1986 (révisé en juin 1989). [www.hc-sc.gc.ca](http://www.hc-sc.gc.ca).
- [20] Bayer AG: Document interne. 1990. pp 125-126.
- [21] Ayranci E., Hoda N., 2004. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2, 4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. Hazardous Materials. p 163-168.
- [22] Fichiers EXTTOXNET primaires conservées et archivées à l'Oregon State University. Version révisée 1996 Juin. [www.exttoxnet.orst.edu/pips/metribuz.htm](http://www.exttoxnet.orst.edu/pips/metribuz.htm)
- [23] Behloul M., 2007. Traitement des eaux chargées de métribuzine par adsorption. Thèse de Magister en génie de l'environnement. Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [24] Gendrault-Derveaux S., 2004. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées. Thèse doctorale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [25] Index des produits phytosanitaires. Métribuzine. 2007. Cornell University, NY, USA. Site électronique : [http://www.psa.blw.admin.ch/index\\_fr-5-3-706.html](http://www.psa.blw.admin.ch/index_fr-5-3-706.html)
- [26] The Pesticide Manual. 1988. 11<sup>th</sup> edition, British Crop Protection Council, Surrey, UK. Editor CDS Tomlin.
- [27] Fdil F., 2004. Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [28] US EPA. 1988. Métribuzine: Conseils de santé. Office de l'eau potable, l'US EPA, Washington, DC.
- [29] Henriksen T., Svensmark B., Juhler R. K., 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 33 : 619-627.
- [30] Cun C., Ollivier J.M. et Lorleach M., 2002. Analyse de carbamates par extraction on-line HPLC/UV-DAD. *Journal européen d'hydrologie.*
- [31] Delle Site A., 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30 n°1.
- [32] Singh N., 2006. Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertilizer. *Pest Management Science.* 62: 402-406.
- [33] Singh N., 2009. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 168 : 233-237.
- [34] Kah M., Brown C.D., 2007. Prediction of adsorption of ionizable pesticides in soils. *J. Agric. and Food Chem.* 55, 2312-2322.
- [35] FAO : Service de la gestion des terres et de la nutrition des plantes, Division de la mise en valeur des terres et des eaux. 2005. Utilisation des engrais par culture en Algérie. FAO, 1<sup>er</sup> édition. 43p.
- [36] Les engrais. 2000. Note technique, du département de la Recherche Agronomique Appliquée. n°52. Tahiti.
- [37] Les engrais complexe NPK. Fertial, fiche de données de sécurité.
- [38] Moughli L., 2000. Les engrais minéraux : caractéristique et utilisations. *Transfert de technologie en agriculture, bulletin mensuel d'information.* 72, 1-4.
- [39] Stengel P., Gelin S., 1998. *Sol : interface fragile.* Paris, France : INRA édition.
- [40] Sun L.M., Meunier F., 2003. Adsorption, aspect théorique. *Techniques de d'ingénieur.* J 2730, 1-16.
- [41] Oades J. M., 1998. Influence des minéraux argileux et des composés associés sur les propriétés physiques des sols. Scientific registration n° : 4004. Symposium n° : 4.
- [42] Amalric L., Baran N. 2003. les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes. Rapport final. France, Eds BRGM, géoscience pour une terre durable. 116p.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [43] Calvet R., Barriusso E., Bedos C., Benoit P., Charnay et Y M.P., 2005. Coquet. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Édition France Agricole. France.
- [44] Chafik N., 2002. Contribution à l'étude du comportement de l'herbicide triflusaluron méthyl dans le sol et dans les milieux aquatiques : étude de la photodégradation en milieux aqueux. Préparation et étude de nouvelles formulations à libération contrôlée. Thèse doctorale de l'université HASSAN II Maroc.
- [45] Khoury R., Geahchan A., Coste C.M., Cooper J.F., Bobe A., 2003. Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon». *Weed research*, 43 : 252-259.
- [46] Boivin A., 2003. Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol. Thèse doctorale, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [47] Ceyhan O., Baybas, D., 2001. Adsorption of some textile dyes by hexadecyl trimethyl ammonium bentonite, *turkish journal of chemistry*, 25 : 93-200.
- [48] Mayata Y., 2009. Retention de la metribuzine dans un sol cultivé : effet du pH . Projet de fin d'études en Génie de l'Environnement. Ecole National Polytechnique. Alger.
- [49] Sharom M.S., Stephenson G.R., 1976. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed science*, 24, 2 : 153-160.
- [50] Majumbdar K., Singh N., 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66, p 630-637.
- [51] Daniel P.E., Bedmar F., Costa J.L., 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 21, p 2567-2572.
- [52] Singh N., 2008. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility.
- [53] Selim H.M., 2003. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. *J. Environ. Qual.* 32 :1445-1454.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إستبقاء المتركيبوزين من طرف تراب زراعي طمي طني ، مضاف إليه سماد NPK (15-15-15). تتم هذه الدراسة بانقطاع عند درجة حرارة  $25 \pm 3$  درجة مئوية و نسب الأسمدة المستعملة هي 0% ، 1% ، 2% و 5%. يتم تحليل العينات بجهاز HPLC - DAD من قبل العمود C18 NUCLEOSIL. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن زيادة الامتزاز متعلقة بارتفاع نسبة السماد والأيزوثرم تم وصفه من قبل نموذج فروندليتش. الإطلاق هو عملية غير مكتملة (المغناطيسية) ، و هو أفضل عند التركيزات المنخفضة للمتركيبوزين.

الكلمات المفتاحية : المتركيبوزين، التربة، pH ، الامتزاز، الإطلاق، الأيزوثرم، الأسمدة.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention de la métribuzine par un sol agricole limono-argileux, additionné d'engrais NPK (15-15-15). L'étude est effectuée en batch à la température de  $25 \pm 3$  °C et les taux d'engrais sont 0%, 1%, 2% et 5%. L'analyse des échantillons est effectuée par HPLC-DAD sur colonne NUCLEOSIL C18. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption augmente avec le pourcentage d'engrais et les isothermes sont décrites par le modèle de Freundlich. La désorption est incomplète (hystérésis) et elle est meilleure aux faibles concentrations en métribuzine.

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

## Abstract

The objective of this work is to study the retention of metribuzin on a silty clay agricultural soil, treated with an NPK fertilizer (15-15-15). The study is performed in batch experiments at a temperature of  $25 \pm 3$  °C and fertilizer ratios at 0%, 1%, 2% and 5%. Sample analysis is carried out by HPLC-DAD on a NUCLEOSIL C18 column. The results show that the adsorption increases with the percentage of fertilizer and the isotherms are described by the Freundlich model. Desorption is not complete (hysteresis) and it is better at low concentrations of metribuzin.

Keywords: metribuzin, soil, pH, adsorption, desorption, isotherms, fertilizer.