

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB-BLIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



Mémoire
Pour obtenir le diplôme de Master
Eau, environnement et Développement durable

Présenté par
Mme. REBIZI Leila
Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

Thème

Remobilisation du linuron par un tensioactif biologique (Glucopon 600) d'un sol de la Mitidja : Etude cinétique

Proposé par :

Mr. M. W. Naceur

Mme M. Belerka

Année universitaire : 2012/2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'hydrogène et d'application énergétique de l'université de Blida. J'exprime ma reconnaissance au professeur M.WAHIB.NACEUR pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire pendant cette année de recherche, et d'avoir accepté d'encadrer ce travail jusqu'à son aboutissement.

Je remercie Mm Belerka, ma co-promotrice, qui m'a orientée, conseillée, encouragée. Mme Belerka a joué un rôle primordial dans la progression et l'aboutissement de mon travail. Qu'elle trouve ici ma gratitude pour tout.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr. Bouras pour son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

C'est avec un grand plaisir que j'adresse toute ma gratitude à Mr Salim chelouche pour son aide qu'il nous a porté pour ce travail. A tous les membres de la famille du Laboratoire d'hydrogène et d'application énergétique pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bon humour.

Un grand merci à mes amies : Akhlak, Meriem, Nadia, Naima qui ont été présentes pour moi dans les moments les plus difficiles.

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer mes proches, ma famille et plus particulièrement mon père, ma mère, ma nièce rymo, ma sœur et son mari, mes petits frères Naas, chérif, ma tata chérie et mon papi qui m'ont apporté tout leurs soutiens dans les bons comme les mauvais moments. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon affection, je vous aime fort. Merci pour tout ce que vous m'apportez au quotidien.

Merci à mon cher mari Mustapha pour son amour et son soutien, ainsi qu'à ma belle famille qui n'a cessé de m'encourager.

Je n'oublie pas la personne qui est partie trop tôt sans pouvoir partager la joie de l'aboutissement de ce travail et qui était toujours présente dans mes pensées ; ma **MAMY**.

Résumé

L'objectif de ce présent travail est d'étudier la cinétique d'adsorption en batch d'un herbicide (linuron) sur deux sols provenant de deux sites différents. La quantification de cet herbicide dans les différents échantillons a été effectuée par HPLC. Le processus de la cinétique pour les deux types de sols montre l'existence de deux parties, l'une caractérisé par une rétention rapide au début ($t < 8h$) correspondant à l'adsorption sur les surfaces les plus accessibles, suivie d'une deuxième partie avec une rétention plus lente qui se prolonge au-delà de 54h qui est due à la diffusion moléculaire. Les résultats obtenus indiquent que linuron est faiblement adsorbée (32%) sur le sol pauvre en matière organique et modérément adsorbée (40 %) pour le sol plus riche en matière organique. Ces taux sont dus à la présence de calcaire et d'argile (kaolinite) qui augmentent sensiblement les quantités adsorbées sur le sol pauvre en matière organique.

Mots clés : linuron, adsorption, cinétique d'adsorption, sol PMO, sol RMO.

Summary

The objective of the present work is to study the adsorption batch of a herbicide (linuron) on two soils coming from two different sites. The quantification of the herbicide in the different samples was performed by HPLC. The kinetics of the process for the two types of soils showing the existence of two parts, characterized by a rapid early retention ($t < 8h$) corresponding to adsorption on the most accessible surfaces, followed by a second part with a slower retention which extends beyond 54 h which is due to the molecular diffusion. The results indicate that linuron is weakly adsorbed (32%) in the poor soil organic matter and moderately adsorbed (40%) for the soil richer in organic matter. These rates are due to the presence of limestone and clay (kaolinite) that substantially increase the amount adsorbed on the soil poor in organic matter.

Keywords: linuron, adsorption, adsorption kinetics, soil POM, soil ROM.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة حركية امتزاز مبيدات الأعشاب (linuron) على نوعين من التربة من موقعين مختلفين. تم إجراء التقدير الكمي لهذه المبيدات في عينات مختلفة من قبل HPLC. حركية الإمتزاز لهذين النوعين من التربة تظهر وجود قسمين، تتميز باستبقاء سريع (> 8 سا) المقابلة للإمتزاز على السطوح التي يمكن الوصول إليها ، يليها القسم الثاني مع احتفاظ أبطأ يمتد إلى ما بعد 54 ساعة الذي يرجع إلى الانتشار الجزيئي . وتشير النتائج استبقاء ضعيف (32 %) للتربة الفقيرة من المواد العضوية و استبقاء متوسط (40 %) للتربة الغنية بالمواد العضوية . و نظرا لوجود الحجر الجيري والطين (الكولنيت) أن زيادة ضئيلة في كمية الاستبقاء على التربة الفقيرة بالمواد العضوية.

الكلمات الرئيسية : linuron , الامتزاز , حركية الامتزاز , التربة الغنية بالمواد العضوية , التربة الفقيرة التربة الفقيرة.

Sommaire

| | |
|---|----------|
| Liste des figures..... | iv |
| Liste des tableaux..... | v |
| Notations et abréviations..... | vi |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| PARTIE A. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| CHAPITRE.I.LES PESTICIDES | |
| I.1 Généralités | 6 |
| I.2 Classification des pesticides..... | 6 |
| I.3 Modes d'action des pesticides..... | 6 |
| I.4 Formulations commerciales..... | 6 |
| I.5 Solubilité des pesticides..... | 7 |
| I.6 Devenir des herbicides dans L'environnement..... | 7 |
| I.7 Toxicité..... | 9 |
| • Indicateur de toxicité..... | 9 |
| • Effets sur la santé humaine..... | 9 |
| • Ecotoxicité..... | 9 |
| I.8 Cadre législatif et règlement, homologation | 10 |
| I.9 Linuron..... | 11 |
| I.9.1 Comportement dans l'environnement..... | 11 |
| • Persistance..... | 12 |
| • Distribution dans l'environnement..... | 13 |
| I.9.2 Mode d'action..... | 13 |
| I.9.3 Toxicité..... | 14 |
| • Effets de linuron sur la santé humaine..... | 14 |
| • Ecotoxicité..... | 15 |

CHAPITRE II. DEVENIR DES PESTICIDES DANS LE SOL

| | |
|--|----|
| II.1 Le sol : un système poly-phasique..... | 18 |
| II.2 Comportement et devenir des pesticides dans le sol..... | 19 |
| II.2.1 La rétention des pesticides dans les sols..... | 19 |
| II.2.1.1 L'adsorption..... | 20 |
| • Techniques d'études..... | 20 |
| • Description des phénomènes..... | 20 |
| ➤ Cinétique adsorption..... | 21 |
| ➤ Classification et modélisation des isothermes d'adsorption..... | 21 |
| II.2.1.2 Réversibilité de l'adsorption : désorption à l'équilibre..... | 25 |
| ➤ Cinétique de désorption..... | 26 |
| ➤ Isothermes de désorption..... | 26 |
| II.2.1.3 Mécanismes d'adsorption..... | 29 |
| II.2.1.4 Facteurs influençant l'adsorption et la désorption..... | 31 |
| • Facteurs liés aux caractéristiques des sols..... | 31 |
| • Facteurs liés aux caractéristiques de la molécule..... | 39 |
| II.2.2 La stabilisation..... | 41 |
| II.2.3 La dégradation..... | 42 |
| II.2.4 Mobilité..... | 42 |

CHAPITRE II. ETAT DE L'ART SUR LA REMEDIATION DES SOLS POLLUES PAR LES PESTICIDES A L'AIDE DE TENSIOACTIFS

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 45 |
| III.2 Les tensioactifs et la remédiation des sols pollués par les pesticides | 46 |
| III.3 Adsorption des tensioactifs aux sols..... | 47 |
| III.4 Mode d'action des agents tensioactifs dans les procédés de lavage des sols..... | 50 |
| III.5 Etat de l'art sur la dépollution des sols pollués par les tensioactifs..... | 51 |

PARTIE B. PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE.IV.PRODUITS, MATERIELS ET METHODES

| | |
|---|----|
| IV.1 Produits et matériels..... | 57 |
| IV.2 Propriétés des sols et des produits utilisés | 58 |
| IV.2.1 Les sols..... | 58 |
| IV.2.2 Choix du pesticide..... | 61 |
| ➤ Propriétés physico-chimiques..... | 61 |
| ➤ Structure chimique de linuron..... | 62 |
| IV.3 Préparation des solutions..... | 62 |
| IV.4 Etudes de l'adsorption en réacteur discontinu « Batch »..... | 62 |
| IV. 4.1. Réalisation de la cinétique d'adsorption..... | 63 |
| IV.5 Comparaison des Comportements de linuron et du MP sur les sols ; Etude cinétique | 63 |
| IV.5.1 Le méthyle parathion..... | 63 |
| IV.5.2 Les différentes caractéristiques physico-chimiques du MP..... | 64 |
| IV.5.3 Devenir dans l'environnement..... | 64 |
| IV.5.4 Cinétique d'adsorption du MP..... | 65 |

CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|----|
| V.1 Essais préliminaires..... | 67 |
| V.1.1 Détermination du pic de linuron..... | 67 |
| V.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage..... | 67 |
| V.2. Cinétique d'adsorption de linuron..... | 68 |
| V.3. Cinétique d'adsorption du MP..... | 71 |
| V.4. Comparaison des cinétiques d'adsorptions de linuron et du MP..... | 73 |
| Conclusion | 77 |
| Références bibliographiques..... | 79 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure II .1 Représentation des différentes isothermes d'adsorption..... | 22 |
| Figure IV.1 Photo montrant l'appareil d'agitation à oscillations utilisé..... | 57 |
| Figure IV.2 Diffractogramme de rayons X du sol RMO..... | 59 |
| Figure IV.3 Diffractogramme de rayons X du sol PMO..... | 60 |
| Figure IV.4 Diffractogrammes comparatif de rayons X des deux sols RMO, PMO..... | 60 |
| Figure V.1 Spectre UV-visible de linuron..... | 67 |
| Figure V.2 Courbe d'étalonnage de linuron obtenue par HPLC à 246 nm..... | 68 |
| Figure V.3 Cinétique d'adsorption de linuron sur le sol RMO | 69 |
| Figure V.4 Cinétique d'adsorption de linuron sur le sol PMO..... | 69 |
| Figure V.5 Cinétique d'adsorption de linuron sur les deux sols PMO/RMO..... | 70 |
| Figure V.6 Cinétique d'adsorption du MP sur le sol RMO..... | 71 |
| Figure V.7 Cinétique d'adsorption du MP sur le sol PMO..... | 71 |
| Figure V.8 Cinétique d'adsorption du MP sur les deux sols PMO/RMO..... | 72 |
| Figure.V. 9 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur le sol RMO..... | 73 |
| Figure.V.10 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur le sol PMO..... | 74 |
| Figure.V. 11 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur les deux sol RMO et PMO..... | 75 |
| Figure V.12 Représentation schématique des deux différents systèmes modèles permettant de définir la vitesse de sorption d'un pesticide sur le sol..... | 76 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 Persistance de linuron dans l'environnement..... | 12 |
| Tableau I.2 Distribution de linuron dans l'environnement..... | 13 |
| Tableau I.3 Toxicité chronique induite par la linuron sur la santé humaine..... | 15 |
| Tableau III.1 Techniques de dépollution des sols..... | 45 |
| Tableau.IV.1 Propriétés physico-chimiques des deux sols utilisés..... | 58 |
| Tableau.IV.2 Propriétés physico-chimiques de linuron..... | 61 |
| Tableau.IV.3 Structure chimique de linuron..... | 62 |
| Tableau.IV.4 Caractéristiques physico-chimiques du MP..... | 64 |
| Tableau.V.1 Conditions d'analyse par HPLC..... | 67 |
| Tableau.V. 2 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP sur les deux sols RMO et PMO..... | 72 |
| Tableau.V.3 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP et linuron sur le sol RMO..... | 74 |
| Tableau.V.4 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP et linuron sur le sol PMO..... | 74 |

Notations et abréviations

Notations

C_{ads} : Concentration adsorbée.

C_d : Concentration désorbée .

C_{max} : Concentration maximale atteinte.

C_e : Concentration à l'équilibre.

C_0 : Concentration initiale.

K_{ow} : Coefficient de partage nOctanol-eau.

K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique-eau [L/kg].

K_d : Coefficient de distribution solide/eau ou coefficient d'adsorption.

K_f : Coefficient de Freundlich.

n : Paramètre de Freundlich.

R^2 : Coefficient de corrélation.

K_{oc} : Coefficient d'adsorption relatif au taux de carbone organique.

K_{om} : Coefficient d'adsorption relatif au taux de matière organique.

K_{ow} : Coefficient de partage n-octanol/eau ; reflète le caractère hydrophobe de la molécule.

DL 50 : Dose d'un toxique qui cause 50 % de mortalité dans une population exposée au bout d'un temps donné.

DT 50 : Demi-vie, soit le temps nécessaire à la dissipation de 50 % du produit appliqué

C_{ads} : Concentration adsorbée.

M_s : Masse de sol.

PH: Potentiel Hydrogène.

T : Température.

t : Temps.

Q_{ads} : Quantité adsorbée.

UV: Ultraviolet.

Abréviations

CAS : Chemical Abstracts Service.

CEC :Capacité d'échange cationique.

MO: Matière Organique.
MP : Méthyle parathion.
MO : Matière organique.
APG : alkylpolyglycosides
CMC : Concentration Micellaire Critique.
HPLC : High Performance Liquid Chromatography.
HLB : Le rapport hydrophile-lipophile.
EUP : Eau Ultra Pure .
SDS : Sodium dodecyl sulphate.
SER : Surfactant Enhanced Remediation.
HAP: Hydrocarbure aromatique polycyclique.
US-EPA: United States, Environmental Protection Agency.
BCF: Facteur de bioconcentration.
CMR: Cancérogène (ou cancérigène), mutagène et reprotoxique .
GUS : Indice de mobilité de Gustafson(Groundwater Ubiquity Score).

INTRODUCTION

Le monde entier affiche aujourd'hui l'intention de passer à un développement durable conçu dans l'intérêt des générations futures. Cependant, la mise en place d'un dispositif de réglementation et de politique d'aménagement pour la protection de l'environnement et des ressources qui lui sont associées dans une région ne peut se faire que si l'on dispose de données scientifiques fiables et suffisantes provenant de la région elle-même. C'est pourquoi nous estimons que le choix de ce sujet revêt d'une grande importance pour notre pays.

Parmi les zones à forte activité agricole en Algérie se trouve le périmètre de Mitidja. Les produits phytosanitaires ont contribué à faire de cette région une des premières zones agricoles de notre pays par la qualité et la quantité de ses récoltes, Mais qui engendre des conséquences environnementales majeures. Face à cette situation, plusieurs recherches scientifiques ont été réalisées sur la contamination des pesticides, ce qui nous a poussés à développer cet axe de recherche au niveau de notre unité de recherche.

Parmi les produits phytosanitaires disponibles sur le marché, le linuron est l'un des principaux herbicides utilisés dans la production de pommes de terre et de carottes à l'échelle mondiale [1].

En raison de la forte consommation mondiale de linuron, il est donc essentiel de connaître le devenir de ce produit dans l'environnement. Aussi, notre étude bibliographique a pour objectifs, d'analyser l'ensemble des processus et facteurs qui influence le devenir d'un pesticide dans le sol et de faire le point sur les travaux réalisés autour de linuron afin d'envisager son comportement dans l'environnement. Nous examinerons donc un processus clé : la rétention de linuron dans le sol.

C'est dans cette optique que ce travail de thèse a été mené. En effet, nous avons choisi d'étudier la cinétique d'adsorption de linuron dans deux types de sols de la région de la Mitidja riche en matière organique et pauvre en matière organique.

Le mémoire est constitué de deux parties :

A la suite d'une introduction générale, la première partie (partie A) comporte trois chapitres ;

- Le premier chapitre est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur les pesticides et leur devenir dans l'environnement.
- Le deuxième chapitre est un complément de la partie bibliographique consacré au devenir des pesticides dans le sol.

- Le troisième chapitre, quant à lui, est consacré à l'état de l'art sur la remédiation des sols pollués par les pesticides à l'aide des tensions actifs.

La deuxième partie (partie B) est divisée en deux ;

- Chapitre quatre, la démarche expérimentale, les différents matériels, produits et méthodes d'analyses utilisées, l'étude de cinétique d'adsorption de linuron, en réacteurs fermés (mode discontinu, en Batch).
- chapitre cinq consacré aux résultats obtenus lors de ce travail suivie d'une étude comparatif entre la cinétique d'adsorption de linuron et la cinétique d'adsorption du Méthylparathion sur les deux sols.

Le mémoire est enfin complété par une conclusion générale récapitulant les résultats obtenus et les perspectives.

PARTIE A.
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE.I.

LES PESTICIDES

I.1 Généralités

Le terme *Pesticide* dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptibles d'être nuisible à l'homme et à son environnement, et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre leurs ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale [2].

Les pesticides, appelés aussi produits phytosanitaires, produits agropharmaceutiques ou bien même produits antiparasitaires à usage agricole.

I.2 Classification des pesticides

On classe les produits antiparasitaires d'après la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler en herbicides, insecticides, fongicides molluscicides, nématicides, rodenticides ou corvicides. On peut même admettre une classification selon la nature chimique, le mode et le type d'action, l'effet obtenu, le moment d'application ou bien même le lieu d'application [2].

I.3. Modes d'action des pesticides

Les modes d'action des pesticides sont divers. Les insecticides tuent les insectes ou empêchent le déroulement normal d'une des fonctions essentielles de leur cycle de vie (éclosion des oeufs par exemple). Les fongicides s'attaquent aux spores des champignons en empêchant leur germination ou bloquent les divisions cellulaires des champignons. Enfin, les herbicides sont destinés à empêcher l'installation d'espèces végétales concurrentes dans les champs de culture en pénétrant par exemple dans la plante par ses racines (dérivés de l'urée) [3].

I.4 Formulations commerciales

Les molécules biocides (matières actives) sont très rarement employées à l'état pur pour des raisons de sécurité d'emploi principalement. Pour en faciliter la manipulation (particulièrement pour les substances très peu solubles dans l'eau) et obtenir la plus grande

efficacité, ces matières actives ne sont plus appliquées seules mais associées à divers agents de formulation.

Les différents produits entrant dans une préparation commerciale, sont des adjuvants de formulation. Les adjuvants (tensioactifs, mouillants, huiles, etc.) ont pour rôle d'optimiser l'activité biocide de la matière active, de réduire les pertes par lessivage (épaississant, moussant, solvant,...) et de faciliter la manipulation (anti-moussants, émulsionnants, dispersants, colorants). De cette formulation dépendra le comportement du pesticide dans l'environnement mais aussi la toxicité de la matière active [4].

I.5 Solubilité des pesticides

La solubilité est la masse de pesticide dissoute dans un litre d'eau ; elle est exprimée en g.L^{-1} , mg.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} , selon que le pesticide est très soluble ou très peu soluble dans l'eau. Elle dépend de plusieurs facteurs :

- La composition et la structure chimique des pesticides ;
- La température ;
- La composition chimique de la phase liquide (pH, sels, composés organiques) ;

En ce qui concerne les interactions des molécules organiques avec les molécules d'eau, deux catégories de pesticides sont distinguées :

- Les pesticides ionisables, très solubles dans l'eau quand ils sont sous la forme d'anions ou de cations, ce sont :

Soit des molécules d'acides faibles possédant notamment des groupes fonctionnels carboxylique, phénolique et thiol, qui s'ionisent par dissolution ionique pour donner des anions.

Soit des molécules de bases faibles possédant des groupes fonctionnels azotés qui s'ionisent par protonation pour donner des cations.

- Les pesticides non ionisables, beaucoup moins solubles que les précédents et dont la solubilité dépend de la présence de groupes fonctionnels hydrophiles et hydrophobes [4].

I.6 Devenir des pesticides dans L'environnement

Les propriétés intrinsèques des produits phytosanitaires, celles du sol (structure, type et quantité d'argiles, teneurs et nature de la MO, pH , propriétés redox), les paramètres et techniques d'application des produits phytosanitaires, (mode, fréquence et taux

d'application, surface traitée, cible...), les pratiques culturales (labours, systèmes d'irrigation, de drainage...) ainsi que les conditions climatiques et hydrologiques (intensité, fréquence et durée des pluies, évaporation potentielle) interviennent sur leur devenir dans l'environnement et doivent être considérés dans l'évaluation de leur probabilité d'occurrence et de leur risque potentiel de contamination.

Une des principales caractéristiques qui influence les risques de contamination et d'impact des produits phytosanitaires, sur le milieu est leur persistance plus ou moins longue dans un environnement donné. On désigne sous ce terme la durée pendant laquelle une substance est décelable dans le milieu considéré. Cependant le fait que l'efficacité d'un produit ne soit plus détectée sur une culture ne signifie nullement que ce produit soit totalement dégradé ni qu'il soit inoffensif pour l'environnement. La dégradation des contaminants est évaluée par deux paramètres: la demi-vie et le taux de dégradation. La demi-vie désigne le temps nécessaire pour que la moitié de la dose initiale soit dégradée. D'autre part, les métabolites et les produits de dégradation ne sont pas forcément inoffensifs pour le milieu, ils peuvent être aussi voire plus toxiques que la molécule initiale.

La mobilité et le transfert sont fonction de leurs propriétés chimiques intrinsèques. La volatilité (constante de Henry), la solubilité dans l'eau, la capacité à se fixer aux matières complexantes du sol (coefficient de partage carbone organique-eau - K_{oc}) ainsi que le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) déterminent le compartiment dans lequel le produit va se retrouver préférentiellement. Le dernier indice traduit la lipophilie (hydrophobie), ou hydrophilie (lipophobie) d'une molécule. Il existe une corrélation entre la liposolubilité d'une molécule et ses aptitudes à se bioconcentrer (rétention et accumulation progressive dans un organisme vivant à partir du milieu ambiant) et, éventuellement, se bioamplifier (augmentation cumulative à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique) dans les écosystèmes via les organismes vivants [5].

De part leurs propriétés physico-chimiques, les molécules phytosanitaires, notamment les herbicides, sont souvent hydrosolubles et aisément exportées par les eaux d'infiltration ou de ruissellement. Le transfert vers les eaux superficielles est modulé par des processus d'érosion et d'entraînement des particules du sol sur lesquelles sont retenues les molécules les plus hydrophobes. De la même façon, le transfert vers les eaux d'infiltration dépend des processus de pénétration et d'infiltrabilité de l'eau dans un sol [6].

I.7 Toxicité

Les pesticides sont dangereux de part leur vocation même : ce sont des molécules synthétisées pour altérer des mécanismes indispensables au développement ou à la survie des organismes vivants. Bien qu'utilisés contre des organismes cibles particuliers, ils sont susceptibles d'exercer une activité toxique vis-à-vis d'autres organismes dits non-cibles.

- **Indicateurs de toxicité**

Les paramètres principaux qui contrôlent la toxicité des pesticides sont les suivants :

- **LMR** (Limite Maximale de Résidu) : c'est la teneur à ne pas dépasser dans un produit alimentaire (en mg.kg^{-1} de produit ou en ppm).
- **DL 50** (Dose Létale 50) : c'est la quantité de substance nécessaire pour tuer 50 % des animaux d'un lot expérimental (en mg.kg^{-1} p. c.).
- **DJA** (Dose Journalière Acceptable) : c'est la dose d'un produit qui peut être ingérée quotidiennement par un individu pendant sa vie entière (en mg.kg^{-1} p. c.).
- **DES** (Dose sans effet) : c'est la dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation (en mg.kg^{-1} p. c.) [4].

- **Effets sur la santé humaine**

Les effets les plus néfastes sur l'homme sont liés à des intoxications accidentelles aiguës ou chroniques dues à l'inhalation ou au contact cutané de ces substances par les travailleurs de l'industrie chimique ou les agriculteurs.

Par ailleurs, l'incorporation des produits phytosanitaires herbicides dans la chaîne alimentaire peut conduire au phénomène de bioamplification. Au plan toxicologique, l'exposition chronique aux résidus de ces produits soulève quelques inquiétudes relatives aux potentialités cancérogènes de certaines de ces substances, aux effets neurologiques ou sur la reproduction et à leur action immunodépressive ou au contraire stimulante (allergies).[7]

- **Ecotoxicité**

Les apports des pesticides dans l'environnement sont, en dehors d'accidents ponctuels, de nature diffuse et chronique. Issus pour l'essentiel des traitements agricoles, les apports résultent d'épandages multiples au cours de l'année. Environ 2.5 millions de tonnes de

pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes cibles, ou qu'ils ingèrent, est minime. Elle est évaluée à 0.3% ce qui veut dire que 99.7 % des substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement, principalement dans les sols et les eaux [8].

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque contaminant. Or, de l'utilisation accumulée de pesticide résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent ainsi être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture [9].

I.8 Cadre législatif et règlement, homologation

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prôné par le pays et par la disponibilité des moyens.

En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi n°87-17 du 01.08.1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation.

L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par le décret exécutif n° 95-405 du 02.12.1995 [4].

I.9 Linuron

Le linuron est un herbicide systémique sélectif. Il est homologué pour supprimer en prélevée et en postlevée les mauvaises herbes à feuilles larges ainsi que les graminées indésirables annuelles et vivaces de sites cultivés et non cultivés[1]. Homologué pour l'utilisation sur les asperges, les carottes, le céleri, le maïs (cultivé et sucré), de coton, le persil, panais, pommes de terre, le sorgho, le soja et (blé d'hiver)[10]. Le linuron est souvent utilisé sous forme de mélange en cuve avec d'autres herbicides afin d'élargir son spectre d'activité. Certaines utilisations du linuron sont homologuées uniquement lorsque cette substance est mélangée en cuve avec d'autres herbicides, et non lorsqu'elle est utilisée seule. Le linuron peut être appliqué par pulvérisation généralisée ou dirigée, au moyen d'un équipement d'application au sol ou par pulvérisation aérienne à raison de 0,20 à 4,50 kg m.a.ha⁻¹, selon la catégorie d'utilisation. La dose d'application peut aussi varier en fonction de la texture du sol et de sa teneur en matières organiques : les doses inférieures sont appliquées sur les sols légèrement colorés d'une faible teneur en matières organiques, et les doses supérieures sur les sols de couleur foncée à teneur élevée en matières organiques. [1]

Le linuron est vendu sous diverses appellations commerciales, dont Afalon et Lorox, et entre dans la composition du Dulain, un produit formulé qui renferme également du métolachlore[11].

I.9.1 Comportement de linuron dans l'environnement

Le linuron pénètre dans l'environnement lorsqu'il est utilisé comme herbicide sur différentes cultures. En milieu terrestre, le linuron semble être légèrement à modérément persistant, tandis qu'en milieu aquatique, il semble être non persistant à légèrement persistant. Le linuron est soluble dans l'eau et d'une mobilité modérée à légère dans le sol. Sa mobilité peut s'accroître dans des conditions environnementales bien précises, par exemple, dans des sols pauvres en matières organiques et à texture grossière. D'après sa persistance et sa mobilité, il est possible que le linuron contamine les eaux souterraines et les eaux de surface par ruissellement et par lessivage, ainsi que par dérive de pulvérisation.

La biotransformation entraîne la dégradation du linuron en plusieurs produits de transformation dont les concentrations varient en fonction des conditions environnementales. Les principaux produits de transformation caractérisés au cours

d'études de biotransformation ont été le linuron déméthoxylé, le norlinuron et le monolinuron déméthoxylé. La mobilité de ces produits de transformation dans l'environnement est faible à nulle.[1]

Dans les tableaux ci-dessous des informations rapportées par la littérature scientifique sur la distribution et la persistance de linuron dans l'environnement.

- **Persistance de linuron dans l'environnement**

Tableau I.1 Persistance de Linuron dans l'environnement [10, 12]

| Propriétés | Valeurs |
|------------------|--|
| Hydrolyse | La dégradation du linuron par hydrolyse à des pH compris entre 5 et 9 est très faible : les temps de demi-vies calculés sont compris entre 472 et 1372 jours. |
| Photolyse | <p>Une dégradation est observée par photolyse de 43% après 24 jours.</p> <p>Le rapport de l'US-EPA mentionne un temps de demi-vie de 49 jours sous lumière naturelle, à pH 5 et à 25°C.</p> <p>Linuron est complètement, bien que lentement, dégradé par la photodécomposition directe dans le soluté stérile et finalement ayant pour résultat la formation des composés inorganiques (CO₂). Dans des conditions réalistes d'utilisation, il doit être prévu que la dégradation photolytique soit considérablement accélérée par les sensibilisateurs toujours actuels dans les corps naturels de l'eau de surface.</p> |
| Biodégradabilité | Le linuron n'est pas facilement biodégradable : 0% de dégradation après 28 jours Un temps de demi-vie de 48 jours pour la dégradation aérobie est cité dans la monographie européenne. Le temps de demi-vie pour la dégradation (incomplète : formation de métabolites) anaérobie est de l'ordre de 3 semaines. |

• **Distribution de linuron dans l'environnement**

Tableau I.2 Distribution de Linuron dans l'environnement [12]

| Propriétés | Valeurs |
|-----------------|---|
| Adsorption | Avec une valeur de K_{oc} comprise entre 555 et 987 L/kg, et $\log K_{ow}$ 3,2, le linuron a tendance à s'adsorber sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau. |
| Volatilisation | Le linuron est faiblement volatil. |
| Bioaccumulation | BCF (poisson) = 38, concentration testée : 0.95 mg/L BCF (poisson) = 49, concentration testée : 0.1 mg/L. Par ailleurs, un essai de bioconcentration a été réalisé sur <i>Cyprinus carpio</i> pendant 6 semaines : BCF = 15 – 20, concentration testée : 0.2 mg/L BCF = 13 – 23, concentration testée : 0.02 mg/L. Un BCF de 49 est utilisé dans la détermination des normes de qualité. |

I.9.2 Mode d'action de linuron

Le linuron est absorbé par les racines des plantes et transporté passivement par le xylème vers les feuilles, où il inhibe la photosynthèse en perturbant le fonctionnement du Photosystème II (le transport d'électrons dans la photosynthèse). Le linuron présente ordinairement une efficacité maximale lorsqu'il est appliqué sur le sol, l'absorption du produit par les feuilles et sa translocation à partir de celles-ci étant faibles. Le caractère sélectif de la phytotoxicité du linuron provient des différences qui existent entre les caractéristiques d'absorption, de translocation et de métabolisation de chaque espèce végétale. Les plantes résistantes dégradent ou métabolisent le linuron par N-désalkylation, désamination, décarboxylation ou libération de 3,4-dichloroaniline [11].

I.9.3 Toxicité et Ecotoxicité

• Effets de linuron sur la santé humaine

Le linuron soulève des risques préoccupants sur les plans de l'exposition par le régime alimentaire et de l'exposition professionnelle.

Une exposition au linuron est possible par le régime alimentaire (consommation d'eau et d'aliments) et par le biais d'activités professionnelles (manipulation et application du produit ou entrée dans des champs traités). Lorsqu'elle évalue les risques pour la santé,[1] Pour l'évaluation des effets sur la santé humaine, seuls les résultats sur mammifères sont considérés comme pertinents. Contrairement à l'évaluation des effets pour les prédateurs, les effets de type cancérigène ou mutagène sont également pris en compte [12].

Le linuron s'est révélé être d'une toxicité aiguë faible à légère par voie orale et par inhalation chez le rat et d'une faible toxicité aiguë par voie cutanée chez le rat et le lapin. Chez le lapin, le linuron cause une légère irritation cutanée, sinon aucune, et une légère irritation oculaire. Le linuron n'est pas considéré comme un sensibilisant cutané chez le cobaye [1].

Toutefois, comme dans les données de mammifères, une recherche exhaustive de la littérature a également été effectuée ; les DL50 orale aiguë de linuron varient entre :[13]

- 400-1,500 mg kg⁻¹ poids corporel (pc) pour les rats.
- 2,400 mg kg⁻¹ de poids corporel pour la souris.
- 2,400 mg kg⁻¹ de poids corporel pour le lapin.
- 800 mg kg⁻¹ de poids corporel pour le chien.

Le critère d'effet traduisant la plus grande sensibilité qui peut être attribué à une exposition aiguë au linuron est un effet sur les globules rouges (méthémoglobinémie), tel qu'il a été observé au cours des études à court terme chez le chien. Comme le linuron s'est révélé être cancérogène chez le rat, une évaluation du risque de cancer a été réalisée. L'exposition au linuron a entraîné des effets nocifs sur le développement du fœtus. Lorsque du linuron a été administré à des femelles gravides, le fœtus en développement s'est montré plus sensible que la mère aux effets de cette substance. En outre, une sensibilité transgénérationnelle a été observée sur les tissus génitaux mâles, et ce, à des doses de

linuron plus faibles chez les petits que chez les parents mâles. Étant donné la nature de ces critères d'effet et leurs répercussions potentielles sur la santé des jeunes, on a appliqué des facteurs de protection supplémentaires au cours de l'évaluation des risques en vue de réduire davantage le niveau acceptable d'exposition humaine au linuron [1].

Dans le tableau ci-dessous des informations fournies par les bases de données et les ouvrages de référence sur la toxicité chronique induite par la linuron sur la santé humaine ;

Tableau I.3 Toxicité chronique induite par la linuron sur la santé humaine [10, 12, 14]

| Propriété | Classement CMR |
|-------------------------------|--|
| Cancérogénèse | Le linuron appartient au groupe C selon la classification de l'US-EPA (carcinogène possible pour l'homme). US-EPA, 1995 [10] La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et est classée Carc. 2 (H351) C.E., 2008[14] |
| Mutagenèse | D'après les études réalisées, il est possible de conclure que le linuron n'est pas une substance mutagène. US-EPA, 1995 [10] La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la mutagenèse. C.E., 2008[14] |
| Toxicité pour la reproduction | La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et est classée Repr. 1B (H360-Df - Peut nuire au fœtus. Susceptible de nuire à la fertilité) [14] |

• Ecotoxicité

Le linuron présente des risques pour les organismes terrestres et aquatiques. Les petits mammifères sauvages et les oiseaux présents sur les sites traités ou à proximité de ces sites sont exposés à des risques liés à la consommation d'aliments contaminés par du linuron [1].

Les milieux aquatiques peuvent être contaminés directement, par épandage du produit, ou indirectement, sous l'effet de la dérive de brouillards de pulvérisation, de la lixiviation, du ruissellement pluvial et de phénomènes de dépôt sec ou humide. Les déversements et les opérations de vidange des réservoirs et de lavage des équipements peuvent entraîner une très grave contamination. Compte tenu de l'hydrosolubilité et du K_{co} moyens du

linuron, le risque que ce produit soit lixivié dans le sol et contamine l'eau souterraine serait préoccupant. En 1 mois, 94 % du linuron pulvérisé sur la surface d'un sol 1 jour après le semis étaient disparus par lixiviation, ruissellement et photodégradation . D'autres études ont toutefois montré que le linuron est rapidement adsorbé dans les sols riches en matières organiques et se dissipe surtout sous l'effet d'une dégradation microbienne [11]

CHAPITRE II.
DEVENIR DES PESTICIDES
DANS LE SOL

II. 1. Le sol : Système poly-phasique

Le sol peut être défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes.

D'un point de vue pédologique, le sol représente la partie des formations naturelles superficielles soumises aux processus pédologiques et subissant des évolutions plus ou moins importantes de la composition chimique et de la constitution minéralogique. Le sol résulte de l'évolution de la roche mère sous jacente transformée en surface par divers facteurs (climat, nature de la roche, activité biologique...).

Le sol est donc un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) et une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol. Ceci permet de déterminer un domaine non saturé et un domaine saturé. La zone non saturée constitue une interface entre l'atmosphère et l'hydrosphère. Dans cette partie, les pores du sol ne sont que partiellement remplis par l'eau et le gaz y prédomine. La zone saturée est une zone où l'ensemble des pores est rempli d'eau.

- **La fraction minérale** est principalement constituée de minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas ...) et de minéraux secondaires, les oxydes métalliques ou les argiles.
- **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. D'autres types de molécules peuvent entrer dans la composition de la MO du sol, tels que les acides gras, qui sont incorporés à la matrice organique par estérification [15].

- **Rôle de la matière organique**

La matière organique joue un rôle fondamental dans le fonctionnement physique, chimique et biologique des sols et dans le maintien de leur qualité. En effet, la MO constitue une niche écologique et un substrat énergétique pour les microorganismes telluriques et est donc indirectement impliquée dans la biodégradation de différents

polluants organiques (les hydrocarbures aliphatiques polycycliques, les pesticides ...). De par sa capacité d'échange cationique et son pouvoir absorbant importants, la MO constitue également une réserve minérale et hydrique considérable du sol. En outre, elle joue le rôle d'un ciment qui lie les agrégats du sol et contribue ainsi à sa stabilité structurale. Il en découle une amélioration de l'aération, de la perméabilité et de la résistance à l'érosion. Par ailleurs, la MO contribue à l'amélioration de la qualité de l'eau des nappes via la rétention de nombreux polluants inorganiques et organiques [16].

II.2 Comportement et devenir des pesticides dans le sol

II.2.1 La rétention des pesticides dans les sols

Le terme « rétention » englobe l'ensemble des phénomènes qui font passer les molécules pesticides de la phase soluble (solution du sol) à la phase solide (constituants organiques et minéraux). Dans la plupart des cas, l'adsorption est le phénomène dominant de la rétention

La notion de surface disponible à l'adsorption est difficile à définir. En effet, le sol, de par la diversité de ses constituants et de leur agencement les uns par rapport aux autres, ne présente pas, vis-à-vis du pesticide, une surface d'accumulation directement accessible dans son ensemble.

Aussi, au phénomène d'adsorption immédiate (sens strict) vont se superposer des phénomènes de diffusion vers des sites adsorbants peu accessibles situés sur les surfaces de la microporosité à l'intérieur des agrégats de sol et des processus de convection, qui vont permettre à l'eau et ainsi, à son soluté, d'accéder à de nouveaux sites de fixation (adsorption retardée). Cet ensemble de mécanismes rend difficile l'appréciation de l'équilibre qui peut s'installer.

Enfin, la mobilisation du produit pour un transfert par l'eau libre du sol va dépendre de l'accessibilité de ces sites à l'eau circulante et de la réversibilité ou de l'énergie des liaisons établies entre le pesticide et les constituants du sol [17].

II.2.1.1 L'adsorption

L'adsorption joue un rôle majeur dans le devenir des pesticides, car elle conditionne l'équilibre entre les quantités présentes dans la solution du sol et celles retenues par les constituants organo-minéraux du sol. Elle intervient donc sur la disponibilité du produit pour une possible dégradation et/ou transfert [17], l'étude de l'adsorption/désorption des pesticides dans le sol sont réalisées le plus souvent au laboratoire[4].

- **Techniques d'études**

Deux méthodologies sont utilisées dans l'approche descriptive des expériences d'adsorption. L'adsorption évaluée par « flow- équilibration » qui consiste à faire percoler la solution contenant l'adsorbat à travers l'adsorbant et l'adsorption évaluée par « batch-équilibration », méthode normalisée qui est obtenue par agitation d'un mélange intime de l'adsorbant avec la solution contenant l'adsorbat. Après une durée déterminée, la phase liquide et la phase solide sont séparées par centrifugation pour permettre la mesure de la quantité d'adsorbât qui reste en solution. Cette dernière technique est le plus souvent utilisée car elle permet une détermination rapide et facile des quantités adsorbées.

L'expérimentation comporte 2 phases : la recherche du temps d'équilibre (cinétique) et la description du phénomène suivant la concentration (isothermes). L'expérimentation est alors effectuée à température constante et en faisant varier les concentrations initiales en soluté de la phase liquide.

Cette même méthodologie permet l'étude de la désorption par remplacement, après adsorption, de la solution contenant le pesticide par une solution de tensioactif, puis agitation jusqu'à équilibre. L'opération est répétée plusieurs fois.[17]

- **Description des phénomènes d'adsorption sur les sols**

Différents modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Dans la plupart des cas, la démarche est empirique, même si des modèles mécanistiques existent [17].

➤ Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption (dynamique de l'adsorption), proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante. Les études de cinétiques d'adsorption représentent le suivi de la quantité de pesticide adsorbée en fonction du temps.[4]

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite comme comportant deux phases. La première phase d'adsorption, non linéaire et rapide, correspond à l'adsorption au sens strict ; les phénomènes de diffusion étant alors négligeables. La deuxième phase, linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitants. Des chercheurs indiquent que les liaisons fortes sont formées lors de la deuxième phase d'adsorption, après qu'un équilibre réversible ait été établi entre le produit chimique en solution et le produit adsorbé à la surface du sol lors de la phase initiale rapide d'adsorption.

Différents modèles sont proposés pour décrire la cinétique d'adsorption d'un pesticide. Parmi ceux-ci, le modèle hyperbolique est le plus utilisé. Il est simple, mais purement descriptif. Il est déduit de l'allure des courbes de cinétique d'adsorption. Dans les modèles à compartiments, le sol est assimilé à un système fermé à 2 ou 3 compartiments. Dans ce cas, le sol est supposé comporter une phase liquide et 2 compartiments, l'un à cinétique d'adsorption « rapide » et l'autre à adsorption « lente », sans échanges entre eux.

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante car elle renseigne sur le temps d'équilibre nécessaire pour pouvoir réaliser des isothermes dans des conditions satisfaisantes [17].

➤ Classification et modélisation des isothermes d'adsorption

La manière la plus simple de décrire l'adsorption d'une molécule sur la phase solide du sol consiste à considérer le rapport entre la 'concentration de molécules sur la phase solide' et la 'concentration de molécules dans la phase liquide' comme constant. Ce rapport, le K_d , est appelé 'coefficient de distribution', 'coefficient d'adsorption' ou 'coefficient de partage'. Le calcul du K_d est donné par l'équation ci-dessous :

$K_d = \text{Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg kg}^{-1}\text{) / Concentration de la solution à l'équilibre (mg l}^{-1}\text{)}$

Cette relation suppose que l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide est soit instantané, soit considéré après un temps suffisant pour que l'équilibre soit établi.

Elle n'est valable qu'à une température donnée, d'où son nom d'isotherme.

Adsorption à l'équilibre

La concentration du produit dans la solution influence généralement directement les quantités qui seront retenues sur la phase solide à l'équilibre.

Les quantités de produit adsorbées sont également fonction des caractéristiques physico-chimiques du produit en solution (par exemple sa solubilité), et de celle de l'adsorbant (par exemple sa surface spécifique).

Une isotherme d'adsorption représente la quantité de produit adsorbé à l'équilibre sur le sol (masse de produit adsorbé. masse de sol⁻¹) en fonction de la concentration à l'équilibre (Masse de produit en solution .Unité de volume⁻¹).

La forme des isothermes d'adsorption est une caractéristique importante puisqu'elle donne une information sur les mécanismes impliqués lors de la rétention du produit.

Une généralisation des résultats concernant l'adsorption n'est pas raisonnable. Ceci est, pour partie, lié à l'existence de propriétés moléculaires très hétérogènes des adsorbants et des adsorbats. Néanmoins, une classification distinguant quatre catégories d'isothermes nommés suivant leur forme S, L, C et H a été établie par Giles; Figure II.1

chaque forme est assimilée à un ou plusieurs types d'interactions physico-chimiques entre adsorbant et adsorbat .[18]

La teneur en polluant dans la phase solide (Q_e) est généralement calculée à partir de la différence entre C_0 , concentration initiale du polluant dans la solution, et C_e , concentration finale à l'équilibre.[19]

$$Q_e = C_0 - C_e \quad (1)$$

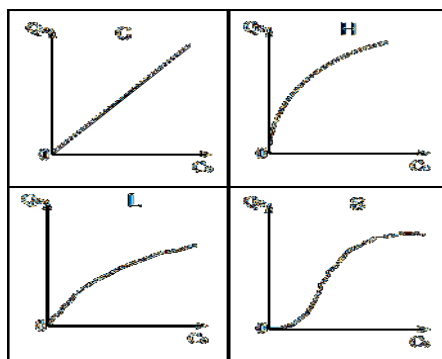


Figure II .1 Représentation des différentes isothermes d'adsorption.

L'isotherme de **type C** correspond à une partition à l'équilibre constante du soluté entre la solution et l'adsorbant quelle que soit la concentration initiale. Le plus souvent, cette allure d'isotherme est rencontrée dans le cas de composés à tendance hydrophobe, fuyant la phase liquide pour rejoindre préférentiellement l'adsorbant. Dans ce type de configuration, l'hypothèse d'un nombre constant de sites réactifs est acceptée.

L'isotherme de **type L** correspond à une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption quand la concentration en solution du produit augmente -Cette configuration est comparable au nombre de places assises dans un bus qui, au fur et à mesure de ses arrêts, accumule les voyageurs- Les isothermes de type L sont couramment rencontrés dans les travaux traitant de l'adsorption de produits variés tels que les pesticides, les HAP, les métaux et ce sur des matériaux divers (argile, charbons actifs, sol). Ces isothermes traduisent une forte affinité entre le produit présent en solution et l'adsorbant. Les molécules seraient adsorbées de façon uniforme et sans concurrence avec les molécules de solvant. Néanmoins, aucune tendance générale ne peut être décrite vue l'extrême variabilité des systèmes soluté/adsorbant pour lesquels les isothermes de type L peuvent être obtenus. Il arrive fréquemment que des isothermes soient strictement de type L, bien qu'étant proches du type C qui peut être dès lors considéré comme une description approximative possible

Les isothermes de **type S et H** sont des cas plus particuliers et rencontrés moins fréquemment lors de l'étude de la sorption des pesticides sur les sols. L'isotherme de type S indique que l'adsorption du soluté devient plus aisée au fur et à mesure que sa concentration augmente en solution. Ceci indique que le solide a une plus forte affinité pour le solvant que pour le soluté aux faibles concentrations. Les isothermes de types S sont fréquemment décrites dans le cas des argiles et, en général, pour les sols avec de faibles contenus en matières organiques.

L'isotherme de **type H** est quand à lui dérivé de l'isotherme de type L dont il est un cas particulier. L'affinité entre le produit en solution et l'adsorbant est telle, qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale. Ce type d'isotherme est souvent décrit dans le cas de cations organiques[18].

Formalisme mathématique

Les isothermes d'adsorption peuvent donc être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition du sol. Ces modèles d'estimation s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule et les propriétés et composition du sol ou bien les propriétés du polluant considéré[19].

Les équations d'adsorption les plus utilisées pour décrire le phénomène d'adsorption sur les sols sont celles de Freundlich et de Langmuir.

Modèle empirique de Freundlich

La relation de Freundlich décrit l'adsorption d'une molécule sur la phase solide du sol en fonction d'un coefficient (constant) entre la 'concentration en molécule sur la phase solide' et la 'concentration en molécule dans la phase liquide', mais avec un coefficient de puissance additionnel qui rend la relation non linéaire en fonction des variations de la concentration de la molécule dans la phase liquide.[20]

Le modèle de Freundlich est le suivant :

$$Q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^n \quad (2)$$

Les coefficients empiriques issus de l'équation de Freundlich sont généralement déterminés après linéarisation de l'équation sous une forme type $Y = b + a.X$

$$\text{Log}Q_{eq} = \text{Log}K_f + n.\text{Log}C_e \quad (3)$$

Ou l'ordonnée à l'origine de la droite régression correspondante est égale au terme $\log K$, et la pente de cette même droite est égale à n .

Avec

Q_e = Quantité d'adsorbant adsorbée par unité de poids de sol (en mg.kg^{-1}).

C_e = Concentration d'adsorbant par volume de solution à l'équilibre (en mg.l^{-1}).
 K_f ($\text{L}^3.\text{M}^{-1}$ sol) et n sont deux constantes empiriques (avec $n < 1$) qui dépendent du système adsorbant/molécule ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (T, pH...). La constante de Freundlich K_f est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus K_f est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La constante n est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant[19]. Et qui décrit le degré de courbature de la fonction.

Coefficient de partage

En plus du coefficient d'adsorption (K_f), indépendant de la concentration et issu de l'équation de Freundlich, le coefficient dépendant de la concentration (K_d) est également utilisé. Souvent, la dépendance du paramètre d'adsorption vis à vis de la concentration peut être négligée. Dès lors, si $n = 1$, alors $K_f = K_d$, d'où[18] :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (4)$$

où K_d ($\text{L}^3.\text{M}^{-1}$ sol) est la pente de l'isotherme linéaire [19].

On constate expérimentalement que l'adsorption est proportionnelle à la quantité de matières organiques, et que la relation entre les deux est assez linéaire. Pour cette raison, on normalise souvent le K_d par la quantité de carbone organique, ou la quantité de matière organique du sol [20] .

II.2.1.2 Réversibilité de l'adsorption : désorption à l'équilibre

La désorption correspond à la libération dans la phase liquide ou gazeuse, d'ions ou de molécules préalablement adsorbés à la surface d'un solide. D'une manière générale, elle se définit comme étant le phénomène inverse de l'adsorption entraînant le re-largage des molécules dans la solution du sol. La caractérisation du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus de liaison. Dès lors, en complément des expérimentations d'adsorption qui fournissent des informations sur les quantités de

produits retenus par les sols, il est utile de mener conjointement des expériences de désorption dans le but de caractériser les capacités de re-largage d'un produit.

De plus, la désorption est un processus critique qui affecte le devenir des pesticides dans les sols. En effet, les molécules qui sont adsorbées aux particules de sol ne sont pas instantanément disponibles pour une biodégradation, alors que leur désorption dans la solution les rend disponibles pour les microorganismes du sol.

La désorption d'un composé influence également la mobilité du produit au cours du temps. En effet, si l'adsorption d'un composé réduit son transport *via* l'eau mobile du sol, la désorption de cette molécule favorisera son lessivage à travers le profil de sol.

Ainsi, les sols peuvent se comporter initialement comme des systèmes capables de retenir les pesticides (fonction de puits), et ensuite comme des réservoirs temporaires re-larguant ces produits chimiques dans la solution du sol [18].

- **Cinétique de désorption**

Au contact du sol, les molécules sont retenues par des interactions plus ou moins fortes. Dans de nombreux cas, une partie des composés reste facilement re-mobilisable en solution. Dans le cas de pesticides appliqués sur des sols, la caractérisation de cette fraction est essentielle puisque cette dernière est mobile et pourrait contaminer des composantes de l'écosystème. Afin d'estimer la masse de produit re-mobilisable dans la solution, l'échantillon de sol contenant le produit peut être mélangé dans un volume (V) d'une solution donnée.

Des dosages de la quantité de produit présente en solution à différents temps permettent de construire des cinétiques de re-largage de la molécule présente dans le sol. Ces cinétiques donnent une information, d'une part sur la vitesse à laquelle les quantités de produits re-mobilisables retournent en solution et d'autre part elles indiquent le moment à partir duquel s'établit un équilibre entre les produits remis en solution et ceux restant sur l'échantillon de sol[18].

- **Isothermes de désorption**

A l'image des isothermes réalisées lors de l'étude des phénomènes d'adsorption, il est possible d'effectuer le même type d'expérimentation pour quantifier la masse de produit pouvant rejoindre la phase liquide. Ce type d'étude se réalise généralement après celle de

l'adsorption, selon le même principe et en utilisant souvent comme matériel de départ le complexe adsorbat-adsorbant obtenu lors des expérimentations d'adsorption. La différence essentielle provient surtout du fait que la vitesse du phénomène de désorption est beaucoup plus lente. Les isothermes de désorption peuvent caractériser l'intensité des interactions existant entre l'échantillon de sol et le produit mis à son contact. Les quantités totales de produit remises en solution seraient directement liées au nombre de phases successives de désorption réalisées. En effet, à la suite des phases successives de désorption, utiles à la construction des isothermes, la totalité de la masse de produit adsorbé sur l'échantillon de sol devrait, par définition, être récupérée (conservation de la masse).

Afin de réaliser des désorptions plus ou moins exhaustives, plusieurs types de solvants peuvent être employés. L'utilisation de solvants organiques comme l'acétone, le méthanol et l'acétonitrile, qui sont de bons solvants pour de nombreux pesticides, entraîne une désorption significative et peut casser des liaisons que l'eau ne peut casser [18].

Formalisme mathématique

Les isothermes de désorption peuvent être décrites par le modèle de Freundlich modifié. Ce modèle tient compte des quantités de produit préalablement adsorbé. Après modification de l'équation d'adsorption, nous obtenons sous forme linéaire :

$$\text{Ln} (Q_{et} - Q_0) = \text{Ln} (K_{fd}) + n_{fd} \text{Ln} (C_{e0} - C_{et}) \quad (5)$$

Avec :

Q_{et} = Quantité de produit adsorbé à l'instant t (mg.kg^{-1})

Q_0 = Quantité de produit préalablement adsorbé (mg.kg^{-1})

K_{fd} = Constante traduisant le pouvoir de désorption du pesticide par rapport au sol considéré

n_{fd} = Intensité de la désorption

C_{et} = Concentration à l'équilibre à l'instant t (mg.l^{-1})

C_{e0} = Concentration à l'équilibre avant que ne débute la désorption (mg.l^{-1})

Le phénomène d'hystérésis

Le phénomène de désorption est fréquemment décrit comme l'inverse du processus d'adsorption. Lors de la mise en contact de pesticides avec du sol, il existe généralement toujours une dissymétrie, nommée hystérésis, entre les isothermes de sorption et de désorption. En terme énergétique, ce phénomène indique qu'il est plus difficile de désorber un produit d'un échantillon de sol que d'adsorber ce même composé. D'un point de vue pratique, cette notion est directement perceptible si nous comparons les temps nécessaires à réaliser les deux types d'isothermes. En effet, les résultats expérimentaux montrent que les isothermes de désorption des pesticides ne coïncident pas avec les isothermes d'adsorption et ceci pour un même composé, illustrant le phénomène d'hystérésis.

L'hystérésis est également souvent observée dans les études d'adsorption et de désorption des pesticides avec d'autres adsorbants.

La quantification et l'interprétation des données de désorption dans les systèmes solide/liquide ne sont pas totalement cernées. Le phénomène d'hystérésis implique qu'une fraction des pesticides adsorbés est très fortement ou irréversiblement liée au sol ou encore qu'elle ait été dégradée. L'hystérésis est directement dépendante du mécanisme d'adsorption. Une fois adsorbé, une partie des adsorbats peut réagir différemment avec la surface où ceux-ci sont présents, par un ou plusieurs mécanismes d'adsorption. Ces mécanismes sont directement reliés aux propriétés physicochimiques des composés. Le nombre ainsi que la nature des différents sites réactifs (niveau d'énergie) que présente un sol conditionne également le re-largage des molécules.

Le phénomène d'hystérésis est généralement plus prononcé dans les sols ayant un contenu en matières organiques important. Ainsi, la matière organique serait directement responsable du processus d'hystérésis. La faible hystérésis observée dans les sols contenant peu de matières organiques implique que l'adsorption des pesticides est probablement due, pour une large part, à des forces de faibles énergies ou encore des forces de dispersion qui sont caractéristiques des processus physiques d'adsorption.

Les raisons de ce déséquilibre n'ont pas encore été élucidées. La génération de faibles gradients de concentration entre les zones éloignées de la matrice du sol et la solution du sol réduit les phénomènes de diffusion jusqu'à ces sites éloignés et peut générer le phénomène d'hystérésis lors des étapes de désorption [18].

Formalisme mathématique

Pour quantifier le phénomène d'hystérésis, un coefficient d'hystérèse (H) de désorption peut être calculé. Exprimé sous forme d'un pourcentage, il correspond au ratio entre les paramètres n_f (adsorption) et n_{fd} (désorption), respectifs des isothermes d'adsorption et de désorption.

$$H = n_f / n_{fd} \quad (6)$$

La différence existant entre les deux paramètres (n_f et n_{fd}) est souvent attribuable au fait que l'équilibre entre les phases solide et liquide n'est que partiellement atteint durant les différentes étapes de la sorption et de la désorption ou encore à des pertes non prises en compte [18].

II.2.1.3 Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés / adsorbants sont de deux types [7] :

- liaisons de fortes énergies (> 80 kJ/mole) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- liaisons de faibles énergies (< 80 kJ/mole) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Ainsi, on distingue quatre mécanismes principaux [7] :

• Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

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

- **Adsorption par liaisons hydrogène**

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

Ce type d'interaction pourrait jouer un rôle très important dans la rétention de plusieurs pesticides polaires et neutres (urées substituées, phénylcarbammates...), mais aussi de molécules acides et anioniques (2,4-D, 2,4,5-T...) pour certaines valeurs de pH.

- **Adsorption par les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance.

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

- **Rétention hydrophobe**

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches se distinguent.

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules de produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du substrat comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels) Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

D'autres auteurs ne parlent pas d'adsorption mais de partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau. Le composé se distribue dans les deux phases. A l'équilibre, il existe une relation du type $K_p = C_{org}/C_{aq}$. Un tel modèle permet de corrélérer le K_{oc} avec le K_{ow} (coefficient de partage du produit entre le n-octanol et

l'eau), qui reflète le caractère hydrophobe de la molécule. Beaucoup de relations ont été établies mais aucune ne donne de résultats vraiment satisfaisants.

Un auteur considère que l'on ne peut pas différencier les deux approches. La rétention hydrophobe serait "décomposée" en deux étapes avec dans un premier temps une adsorption puis une partition. Nous verrons par la suite que le principal inconvénient des modèles de partition proposés est que le K_{oc} ne tient compte que de la teneur en matière organique et non de sa qualité. D'autres types de mécanismes peuvent intervenir dans la rétention. On peut citer entre autres : le transfert de charges la création de liaisons covalentes ou de coordination, l'échange de ligand et la séquestration. Cependant, ces mécanismes sont beaucoup plus spécifiques à certains produits et substrats.

II.2.1.4 Facteurs influençant l'adsorption et la désorption

Dans la littérature, la rétention des pesticides par les sols est considérée comme étant la résultante, à la fois, des propriétés physico-chimiques des pesticides et de celles du sol[16] .

Nous avons donc fait le choix dans cette synthèse bibliographique de présenter les différents facteurs influant sur la rétention des pesticides en les classant en deux types : ceux liés aux caractéristiques des sols et ceux liés aux propriétés des pesticides.

- **Facteurs liés aux caractéristiques des sols**

Les réactions d'adsorption et de désorption dans les sols sont dépendantes des caractéristiques physico-chimiques de ces derniers. Chaque composante des sols, organique ou minérale, va influencer ces mécanismes.

L'importance des différentes composantes du sol dans l'adsorption des pesticides est généralement évaluée en déterminant la variation de l'adsorption de composés dans une gamme de sols sélectionnée. Dans certains cas, certaines investigations ont conduit à étudier les variations de l'adsorption en séparant les différentes composantes du sol (fractions organiques et minérales) [18] ;

Influence de la composante organique des sols

La matière organique est considérée comme le principal adsorbant des pesticides dans les sols, bien que de nombreuses études mettent également en avant des processus d'adsorption non négligeables sur les surfaces minérales, ceci notamment en dessous d'un certain taux de matières organiques et dans le cas des composés polaires. L'adsorption augmente quand le contenu en matières organiques du sol augmente.

Une corrélation significative a été mise en évidence entre les valeurs de K_f et le contenu en matières organiques et argiles des sols, en utilisant des groupes de sols avec de fortes teneurs en matières organiques. Beaucoup d'études indiquent que le pourcentage de matières organiques contenues dans les sols est le paramètre le plus important pour l'adsorption des pesticides. La matière organique présente dans les sols porte de nombreux sites fonctionnels lui procurant une très forte réactivité vis à vis des pesticides organiques. Les liaisons possibles sont multiples : ionique, hydrogène, covalente, transfert de charge, mécanismes d'échange d'ion, forces de London-Van der Waals ou encore de partition ou hydrophobes[18].

Ainsi, la relation décrivant l'adsorption d'une molécule donnée peut être illustrée d'une manière différente en normalisant le paramètre du modèle de Freundlich (K) ou le coefficient de partage par la quantité de carbone organique, ou la quantité de matière organique du sol.

Normalisation de l'adsorption par le carbone organique

Les composés organiques, électriquement neutres possèdent des solubilités dans l'eau très faibles[21].

On constate expérimentalement que l'adsorption est proportionnelle à la quantité de matières organiques, et que la relation entre les deux est assez linéaire. Pour cette raison, on normalise souvent le K_d par la quantité de carbone organique, ou la quantité de matière organique du sol :

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (7)$$

$$K_{om} = K_d / f_{om} \quad (8)$$

K_d : coefficient de partition particule eau ($l\ kg^{-1}$)

K_{oc} : le coefficient d'adsorption linéaire normalisé par la f_{oc} ($l\ kg^{-1}$)

f_{oc} : la fraction massique de carbone organique (organic carbon) du sol (M de carbone. M de sol sec^{-1})

K_{om} : le coefficient d'adsorption linéaire normalisé par la f_{om} ($l\ kg^{-1}$).

f_{om} : la proportion de matière organique (en anglais : organic matter) du sol (M de matière organique . M de sol sec^{-1})

Le coefficient de partage matière organique-eau (K_{oc}), exprimé souvent en log, quantifié la répartition relative du composé considéré entre la matière organique et l'eau[21].

Un coefficient K_{oc} élevé témoigne d'une affinité préférentielle du composé pour la matière organique éventuellement présente dans le sol, au détriment d'une affinité pour l'eau ; en d'autres termes, si $\log K_{oc} = n$, la part de produit adsorbée par la matière organique sera 10^n fois plus importante que la part solubilisée ou dissoute dans l'eau.

Dans le sol, cette affinité se traduit par l'adsorption du composé dans la phase solide au détriment de sa solubilisation dans l'eau, et cela proportionnellement à la richesse du sol matière organique[21].

Une grande partie de la variabilité spatiale du K_d s'explique par les variations de la teneur en matières organiques du sol. Cependant d'autres facteurs contribuent à l'adsorption, si bien que le K_{OC} lui-même est variable dans l'espace (en fonction de la teneur en argile ou de variations locales des propriétés des matières organiques), mais dans des proportions moindres que le K_d [20].

Par ailleurs, ces coefficients de sorption normalisés sont corrélés avec différents paramètres de la molécule adsorbée comme sa solubilité dans l'eau (S) ou encore son coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}) [18].

Méthodes alternatives pour l'estimation du K_{oc}

Dans l'environnement, la plupart des mécanismes impliquant des transferts, entre les différentes phases liquides, solides ou gazeuses peuvent être caractérisées par un coefficient de partition. D'un point de vue thermodynamique il est évident que ces

différents coefficients sont interdépendants. En effet, la plupart des coefficients de partition sont régis par des processus d'enthalpie libre. Par conséquent, il semble possible d'obtenir une valeur approximative pour l'ensemble de ces coefficients en mesurant ou en calculant quelques uns de ces paramètres et en les reliant entre eux par des équations [18] .

Coefficient de partition octanol-eau, K_{ow}

La constante de partition octanol eau K_{ow} est égale au rapport des concentrations qu'une substance a dans chacune des phases d'un mélange d'octanol et d'eau maintenues à l'équilibre dans des conditions de température et de pression données. Plus la constante K_{ow} est grande plus la substance est lipophile, c'est-à-dire qu'elle a plus tendance à se dissoudre dans les graisses plutôt que dans l'eau. K_{ow} est une grandeur sans unité (puisque c'est un rapport de concentrations).

$$K_{ow}=C_o/C_e \quad (9)$$

Où C_o et C_e sont respectivement les concentrations de la substance dans l'octanol et l'eau.

Les valeurs de K_{ow} varient sur une échelle couvrant plusieurs ordres de grandeur. Il est souvent commode de les exprimer sous la forme de leur logarithme en base 10.

Bien que la définition de ce paramètre soit simple, l'établissement de ses valeurs peut être difficile en raison des faibles solubilités des substances dans l'eau ou dans l'octanol. Il en résulte des variations dans les valeurs reportées par la littérature qui peuvent couvrir, pour certaines substances, plusieurs ordres de grandeurs. Les difficultés analytiques rencontrées pour établir le coefficient de partition K_{ow} ont poussé à la mise au point d'équations. Celles-ci ont en général été validées et vérifiées pour des familles de substances définies et leur utilisation doit se faire en connaissant leurs limites d'applicabilité [22].

Influence de la composante minérale des sols

La fraction la plus fine du sol (inférieure à 2 μm) constitue la phase solide la plus réactive. Elle comprend des composés minéraux cristallisés tels que des argiles, oxydes,

hydroxydes, carbonates et également des composés minéraux amorphes. Ces particules présentent les propriétés de substances colloïdales. Elles peuvent former une phase dispersée en étant finement divisées en milieu aqueux ou, au contraire s'agréger. Cet état dépend de la composition chimique de la solution du sol[18].

Les Argiles

Dans le cas des sols qui ont de faibles teneurs en matières organiques, la mobilité des pesticides est souvent reliée aux composantes réactives de la fraction inorganique qui sont représentés, pour une large partie, par la fraction de la taille des argiles. Une augmentation du contenu en argile entraîne une diminution de la mobilité du pesticide, influencée, pour partie, par la nature des argiles et des cations prédominants dans la solution du sol. Dès lors, dans son ensemble la fraction argileuse des sols peut être responsable de l'adsorption d'une large gamme de pesticides polaires [18] .

Les oxydes et les hydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes, qu'ils soient de nature cristalline ou amorphe peuvent avoir un rôle lors de l'adsorption des composés dans le sol. Concernant les minéraux cristallisés, l'adsorption de composés organiques est généralement peu importante dans le cas des bases faibles et peut devenir significative pour des acides faibles capables d'interactions avec des hydroxydes de fer et d'aluminium. Les capacités d'adsorption des minéraux amorphes sont mal connues puisque leur séparation physique des autres minéraux est relativement destructrice[18].

Les associations organo-minérales

Les composés organiques du sol réagissent avec les surfaces des minéraux, et en particulier avec les surfaces des argiles. Lors de l'incorporation de ces deux entités dans la matrice du sol, des liaisons diverses s'établissent (liaisons électrostatiques, liaisons hydrogène...) et des complexes se forment entre argiles et matières organiques ou oxydes et matières organiques.

Dès lors, la formation de tels complexes a des conséquences très importantes dans la régulation des phénomènes d'adsorption au sein des sols. En effet, l'association des composés organiques et minéraux modifie leur configuration tri-dimensionnelle respective

ce qui influence directement leur propriété d'adsorption vis à vis des solutés. Il est fréquemment rapporté dans la littérature que l'adsorption des pesticides n'est pas seulement reliée au contenu en matières organiques du sol mais aussi au contenu en argiles. Dans le cas de ces deux composantes des sols, la corrélation positive généralement établie pour les quantités adsorbées est le résultat du complexe argilo-humique. Des travaux ont montré que des inter-associations entre les colloïdes minéraux et organiques pouvaient bloquer les sites d'adsorption, ils ont établi des résultats similaires dans le cas d'adsorption de métaux lourds sur des minéraux ou des substances humiques individualisées, par comparaison avec l'adsorption observée sur des minéraux recouverts d'acides humiques[18].

L'eau du sol

L'eau a un rôle essentiel dans tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans le sol. Elle est ainsi un facteur déterminant pour la dépollution biologique in situ des sols. Dans le domaine de l'étude des sols, on distingue généralement:

- L'eau de ruissellement, qui circule parallèlement à la surface. Elle est susceptible de lessiver, si la vitesse d'écoulement est suffisante, les particules les plus fines telles que les argiles ou les limons (et ainsi d'entraîner mécaniquement les polluants adsorbés), et de solubiliser les polluants présents à la surface du sol.
- L'eau de gravité, entraînée par la pesanteur, qui traverse plus ou moins verticalement les couches de sol, entraînant avec elle des argiles, des colloïdes et les solutés minéraux et organiques.
- L'eau retenue, au cours de l'infiltration, dans les pores fins entre les macroagrégats du sol (eau de capillarité) et dans les micropores à la surface des particules mêmes du sol (eau liée).

Contrairement à l'eau liée, l'eau de capillarité est disponible pour les plantes.

Les interactions avec l'eau sont déterminantes vis-à-vis du devenir des polluants dans les sols. Ces interactions dépendent d'une part de la teneur en eau des sols et du rapport eau mobile / eau immobile, et d'autre part des caractéristiques physico-chimiques de la solution du sol (composition, température et pH) [19].

Teneur en eau

Dans le milieu naturel, l'adsorption des polluants organiques dans les sols s'effectue principalement en condition insaturée. La teneur en eau du sol est un facteur déterminant pour la répartition du polluant dans les trois phases du sol. Si le polluant est présent en phase gazeuse, la présence d'eau à la surface de l'adsorbant peut réduire l'adsorption du polluant s'il est hydrophobe (par répulsion) ou accroître sa rétention s'il est hydrophile (liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ou dissolution dans l'eau immobile). L'eau pourra entrer en compétition avec les molécules organiques pour l'adsorption sur les matériaux solides du sol, entraînant une baisse de l'adsorption des polluants lorsque le taux d'humidité du sol augmente [19].

Le pH des sols

Le pH du sol est une caractéristique importante qui peut affecter de manière significative l'adsorption/la désorption des pesticides. En effet, le pH conditionne les charges portées par les pesticides ionisables et les surfaces adsorbantes du sol [16].

Effet direct du pH des sols sur l'adsorption

L'effet du pH sur les processus d'adsorption-désorption a été largement étudié. Des modifications du pH de la solution du sol peuvent entraîner d'importantes modifications de l'adsorption des pesticides que ceux-ci soient de nature ionique ou neutre. Un changement du pH peut modifier la charge nette de pesticides ioniques et / ou des composantes du sol, modifiant ainsi directement les interactions lors des réactions d'adsorption[18].

Cas des composés ioniques acides

La distribution des formes ionisées et neutres d'un composé ionique est régulée par le pH qui est lui relié au pKa de la molécule concernée. L'adsorption d'un composé organique est reliée à son acidité (pKa) puisque l'ampleur de l'adsorption de ces composés est maximum aux valeurs proches de celles du pKa de la molécule.

Ceci est le résultat de deux effets combinés : d'une part, aux valeurs proches du point de charge nulle, l'adsorption est limitée par le nombre de sites positifs à la surface et d'autre

part, aux valeurs de pH proches de celles du pKa de l'acide, l'adsorption est limitée par les concentrations relatives en formes ionique et anionique. L'adsorption maximum intervient lorsque le nombre de sites actifs de surface et la concentration en espèces anioniques sont les plus élevés. Ainsi, une augmentation de l'adsorption avec la diminution du pH a été notée dans de nombreux travaux traitant de l'adsorption des acides faibles [18].

Cas des composés non-ioniques

L'interaction des composés non-ioniques dans les sols s'effectue en grande partie avec les sites non-ioniques des surfaces de la matière organique (liaisons hydrophobes). Ce type d'interactions est probablement très peu influencé par le pH. Le mécanisme habituel d'adsorption aux argiles proposé pour les composés ne possédant pas de charges sont des liaisons de types Van der Waals ou hydrophobiques. Ainsi, dans la plupart des cas, l'effet du pH sur l'adsorption de ces composés est due à un effet indirect consistant en une modification des propriétés physico-chimiques des composantes du sol [18].

Effet indirect du pH des sols sur l'adsorption

Des effets indirects lors d'un changement de pH, comme la modification du degré d'agrégation du sol, largement dépendant de la composition de la solution du sol, peuvent être observés. D'autre part, la dispersion des argiles sera provoquée par la présence de cations monovalents (Na^+ , K^+), à des pH élevés et à une faible conductivité ionique. En revanche, la présence d'agrégats stables sera corrélée à la présence de cations multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}), à des pH faibles et à une forte force ionique de la solution du sol. La dispersion peut augmenter l'accessibilité des surfaces de contact et limiter la diffusion.

Une augmentation du pH dans des sédiments peut également entraîner le re-largage dans la solution de matières organiques (native) et ainsi entraîner une chute de l'adsorption des pesticides sur la phase solide.

Ainsi, une augmentation du pH peut tendre à augmenter le risque de re-mobilisation des pesticides à partir de sédiment ou du sol et entraîner la contamination des autres compartiments. Ce processus de re-largage peut provenir de la modification de la structure de la matière organique lors des changements de pH [18].

Effet de la température

La solubilité d'un composé est fonction de la température, de la pression de vapeur mais aussi de l'excitation moléculaire. La solubilité augmente souvent avec la température et, l'adsorption chimique étant un phénomène exothermique, devrait théoriquement diminuer lorsque la température augmente. Cependant du fait que l'agitation moléculaire augmente avec la température, la probabilité de choc est multipliée et l'adsorption est favorisée [9].

• Facteurs liés aux caractéristiques de la molécule

L'adsorption et la désorption des molécules dans le sol sont fréquemment rapportées comme étant pour partie liées à leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces caractéristiques peuvent influencer notablement, d'une part les quantités de produit retenu par les sols et d'autre part, l'intensité des phénomènes de rétention mis en jeu [18].

Caractéristiques chimiques

Des caractéristiques chimiques différentes entre deux composés peuvent entraîner des différences de comportement marquées dans un même sol.

Plusieurs explications se rattachant à la nature chimique des composés peuvent expliquer ces différences de comportements.

Primo, la nature des groupements fonctionnels d'une molécule déterminera son caractère acide, basique ou amphotère, sa capacité à établir des liaisons hydrogènes ou autres liaisons covalentes. Dès lors, les groupements fonctionnels d'un composé organique déterminent suivant leur nature, leur nombre et leur position l'intensité et le mécanisme de rétention mis en jeu.

Secundo, la nature et la position de la ou des substitutions qui peuvent se réaliser sur le cycle peuvent modifier les caractéristiques de la molécule. Ces modifications peuvent se rapporter au caractère acido-basique de la molécule, sa solubilité, sa polarité etc. Dans le cas de ces substitutions, il n'est pas possible d'énoncer des règles générales.

Tertio, la position des substituants vis à vis des groupements fonctionnels peut déterminer le caractère hydrophile ou lipophile de la molécule et son affinité pour divers adsorbants.

Quarto, le niveau d'insaturation de la molécule peut conduire celle-ci à s'orienter plus ou moins différemment à la surface de l'adsorbant déterminant pour partie la contribution de chaque type de liaison[18].

Constante de dissociation de la molécule (pKa)

Le pKa d'un composé précise son degré d'acidité ou de basicité et peut déterminer l'adsorption et la désorption du composé sur des systèmes colloïdaux.

Dans le cas des molécules de type acide ou base faible, le pKa est une donnée essentielle lors de l'étude des processus d'adsorption. L'état d'ionisation de ces molécules est dépendant du pH de la solution du sol. En milieu acide, les bases faibles existeront majoritairement sous forme protonée alors qu'à faibles acides elles existeront sous forme non dissociée.

La majorité des sols agricoles présente des pH dans une gamme de 4 à 8. Dans ces conditions, la majorité des acides faibles sont sous forme anionique et les bases faibles sont partiellement ionisées.

Le caractère acide ou basique de l'herbicide influence son comportement dans le sol. Ainsi, les herbicides neutres dont la solubilité dans l'eau est comprise entre 1 et quelques centaines de milligrammes par litre, ont une forte affinité pour les matières organiques. La majeure partie du produit se trouve dans le sol sous forme adsorbée. Les herbicides qui ont un caractère basique peuvent fixer un ion hydrogène et devenir ainsi un cation, capable de se fixer sur les sites anioniques des argiles. Ils sont donc présents sous deux formes dans la solution du sol : une forme neutre qui leur confère une affinité pour les matières organiques et une forme cationiques qui peut se fixer sur les argiles comme sur les matières organiques. Les herbicides acides, comme les hormones et les sulfonilurées, forment un anion soluble dans l'eau qui est peu adsorbé (que ce soit par les matières organiques ou par les argiles)[18].

La solubilité de la molécule

Les pesticides présentent une gamme de solubilité très large, pouvant varier de la miscibilité quasi totale (dicamba : 7900 mg.l⁻¹) à la quasi insolubilité (DDT : 0,001 mg.l⁻¹). Les données traitant de l'influence de la solubilité d'une molécule et son adsorption à la surface d'un solide sont contradictoires. Néanmoins, si une généralisation est impossible, il

semble qu'une relation puisse être établie, a priori, entre la solubilité et l'adsorption de composés d'une même famille chimique. De manière générale, si une molécule présente un caractère hydrophobe elle aura tendance à rejoindre la phase solide (matrice argilo-humique) et les chances d'observer une rétention de nature chimique ou physique seront augmentées [18].

Autres caractéristiques des molécules

La taille moléculaire, la délocalisation de charges, la solvation des molécules sont également des données propres à chaque molécule pouvant influencer, en partie, son comportement d'adsorption/désorption dans les sols.

Dans tous les cas, l'ensemble des caractéristiques d'une molécule ne peuvent pas être considérées séparément car des interactions existent entre elles [18].

Temps de contact sol-pesticide

Le temps de résidence des produits phytosanitaires dans les sols peut affecter de manière significative leur rétention. Le terme de « vieillissement » est généralement utilisé pour faire référence à l'augmentation du temps de contact sol-pesticide. De nombreuses études ont montré que le vieillissement engendre une augmentation des quantités adsorbées et une diminution de la fraction désorbée du pesticide. Il s'en suit une réduction du transfert vers les eaux souterraines.

Le vieillissement est responsable de la formation, au cours du temps, de liaisons énergétiquement plus fortes du pesticide avec les constituants du sol. L'occlusion des molécules dans les minéraux, la diffusion vers la microporosité et la séquestration par la matière organique sont des processus également impliqués dans la rétention accrue des pesticides au cours du vieillissement [16].

II.2.2 Stabilisation

La stabilisation des pesticides dans le sol se fait par la formation des résidus de moins en moins disponibles, c'est-à-dire de moins en moins extractibles. La formation de ces « résidus liés » dépend de la nature des pesticides mais aussi du type de sols et en particulier des matières organiques du sol. Cette stabilisation est physique, chimique mais

aussi microbiologique. En effet, certains travaux montrent l'existence d'une relation entre l'activité microbienne des sols et le taux de formation des résidus liés [23].

II.2.3 La dégradation

La molécule de pesticide peut subir un certain nombre de processus de transformation dans le sol engendrant de nouvelles substances. La succession des différentes transformations peut aller jusqu'à une dégradation totale du produit ou minéralisation

La dégradation est un phénomène qui se déclenche dès que les produits phytosanitaires sont épandus sur le sol. C'est la transformation du pesticide provoquant des modifications de sa structure moléculaire avec apparition de métabolites. Chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas, les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le pesticide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est inconnue.

Les phénomènes impliqués dans la transformation du polluant dans le sol peuvent être abiotiques et biologiques. Il est difficile de faire la part entre les deux car, le plus souvent, ils se superposent dans le temps et peuvent aboutir à des produits de transformation similaires.

D'un point de vue chimique, la plupart des transformations abiotiques et biologiques obéissent aux mêmes réactions : oxydation, réduction, hydrolyse, etc... .

La dégradation microbiologique est une décomposition par des microorganismes. Différents microbes peuvent dégrader différents pesticides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne. Il faut souligner que l'activité des microorganismes est surtout importante dans les premiers centimètres du sol. Il est également observé une dégradation accélérée au fil des applications répétées, ce qui traduirait une adaptation de la microflore des sols à la dégradation des substances [4]

II.2.4 Mobilité

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

La mobilité est fonction des paramètres du sol (K_{oc} , micro-organismes, etc.) de sa texture, de sa porosité, de sa densité, du taux d'humidité dans les différentes couches du sol, des vitesses des courants d'eau et de la stabilité des agrégats. Elle dépend aussi de la substance active (solubilité dans l'eau, temps de demi-vie, et des phénomènes d'adsorption/désorption). Ainsi, les herbicides présentent une faible mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} fort ($K_{oc} > 1000$) ce qui va de pair avec une forte adsorption. Dans ce cas, les produits sont adsorbés soit par le sol, soit sur des sédiments ce qui permet un transport de ces produits dans le milieu aquatique sous forme adsorbée par ruissellement et drainage. Inversement, les herbicides présentent une forte mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} faible, ce qui va de pair avec une faible adsorption ou une grande capacité à se désorber. Dans ce cas, les polluants sont présents sous forme dissoute dans le milieu aquatique et peuvent subir différents processus de transfert comme le ruissellement, les infiltrations, le lessivage ou encore les courants ascendants par capillarité [9].

L'indice de mobilité de Gustafson : GUS

Pour apprécier les potentialités d'un herbicide à se mouvoir dans l'environnement, Gustafson a mis en place un nouvel indice, le GUS l'a calculé par la formule suivante :

$$GUS = \log DT50 \cdot (4 - \log K_{oc}) \quad (12)$$

Gustafson a défini trois classes de pesticides à partir de la valeur du GUS :

- $Gus > 2,8$ pesticides à risque ils sont très mobiles et donc très sensibles au lessivage ;
- $Gus < 1,8$ produits très peu mobiles donc ils ne présentent pas de risque selon Gustafson ;
- Gus compris entre les valeurs, des études doivent être menées pour caractériser le comportement du produit dans le sol.

Certes le GUS est d'une simplicité extrême mais est-on en mesure de bien appréhender la mobilité d'un produit phytosanitaire sur un sol, simplement par cette valeur ? Sans aucun doute non [24].

CHAPITRE III.

ETAT DE L'ART SUR LA

REMEDIATION DES SOLS

POLLUES PAR LES PESTICIDES

A L'AIDE DE TENSIOACTIFS

III.1 Introduction

Les différents procédés de décontamination des sols consistent à traiter les sols pour en supprimer, ou en diminuer fortement, le caractère contaminant. Quant aux diverses actions de remédiation, elles comprennent à la fois des opérations de dépollution et de remédiation d'un site en vue d'en permettre un nouvel usage. l'objectif final étant de faire disparaître les nuisances et de supprimer, ou de minimiser, les risques vis-à-vis de l'environnement, des personnes et des biens [25].

De nombreuses technologies ont été développées à cet effet. Le choix de la ou des méthodes envisagées sera orienté par le niveau de dépollution à atteindre, le lieu de traitement ; in situ (réalisés dans le sol en état), ou ex-situ (les sols sont emmenés vers une installation extérieure), on site (traitements sur place des sols excavés), le ou les moyens mis en œuvre (mécanique, chimique ou biologique) et parfois les moyens financiers disponibles. Les traitements classiques de dépollution de sols contaminés par des composés organiques tels que les pesticides sont basés sur des méthodes physico-chimiques : la neutralisation chimique, l'incinération, l'adsorption sur charbon actif ou sur résines, la lixiviation des sols par des solvants ou encore la photo-oxydation (UV/O3). Ces méthodes diminuent les concentrations en polluants mais leur principal défaut est qu'elles ne restaurent pas les sols. Elles ont aussi un effet néfaste sur l'activité biologique et la fertilité des sols. Ces méthodes sont lourdes à mettre en œuvre, très coûteuses et destructrices, elles sont donc réservées à des situations d'urgence. Elles sont envisagées pour des petites zones où la pression de réutilisation est très forte ou lorsque les risques de dispersion de la pollution sont trop importants[26].

Les techniques générales de dépollution des sols sont présentées dans le tableau III.1 suivant ;

Tableau.III .1 Techniques de dépollution des sols [27].

| Technique de dépollution | | Exemples de traitements |
|---------------------------------|--|--|
| méthodes physiques | Extraire par voie physique la pollution du milieu ou elle se trouve | excavation, tri, broyage |
| méthodes géochimiques | Immobiliser physiquement sur place la pollution, soit en la confinant, soit en la stabilisant, afin d'empêcher qu'elle ne s'étende davantage | confinement par encapsulation, barrières actives |

| | | |
|--|---|--|
| méthodes chimiques et électrochimiques | réaction d'un solvant, d'un acide, d'une base, électrolyse... Pour enlever ou transformer la contamination | lessivage et extraction chimique, stabilisation/solidification, électromigration |
| méthodes thermiques | porter à haute température pour extraire ou au contraire immobiliser le polluant | désorption thermique, vitrification |
| méthode biologiques | utiliser des organismes vivants pour réduire, voir éliminer la pollution | phytoextraction, phytostabilisation |

III.2 Les tensioactifs et la remédiation des sols pollués par les pesticides

Dans un système sol-eau, les polluants organiques hydrophobes sont principalement localisés dans la phase solide. Cette adsorption a pour effet d'entraîner leur immobilisation, ce qui se traduit par une protection contre les attaques microbiennes. Il en résulte une baisse de leur biodisponibilité et de leur biodégradabilité. Les traitements biologiques des sols pollués par des produits organiques nécessitent donc de favoriser l'accessibilité des polluants aux agents microbiens. Parmi les différentes techniques envisagées, l'injection de solutions de composés tensioactifs, d'origine chimique ou biologique, augmente généralement la solubilité apparente des polluants et par conséquent leur mobilité dans les sols.

Le mode d'action de ces surfactants, utilisés à des concentrations relativement élevées, consiste principalement en des phénomènes de dispersion et de solubilisation (mobilisation) liés à la formation de micelles. De nombreuses études indiquent que l'addition de surfactants dans des systèmes sol-eau permet la solubilisation des pesticides adsorbés à la surface des particules du sol par incorporation des polluants organiques dans les micelles de surfactants.

La concentration de la solution tensioactive utilisée est un paramètre déterminant pour l'efficacité de la mobilisation. Pour des concentrations supérieures à la Concentration Micellaire Critique (CMC) la mobilisation augmente avec la concentration du surfactant. D'autres paramètres chimiques, tel que le pH et la force ionique, peuvent influencer sur l'efficacité du surfactant en modifiant la configuration des micelles et les interactions entre le surfactant et le sol.

Dans le cas de traitements in-situ, l'injection de ces tensioactifs dans le sol nécessite de bien contrôler leur dispersion dans le milieu souterrain de façon à éviter la migration en profondeur de composés indésirables. L'emploi de ces agents est notamment approprié dans le cas de traitement hors-site dans lequel le sol est excavé, lessivé avec les tensioactifs puis remis en place.

Si l'emploi complémentaire de surfactants dans les techniques de bioremédiation est déjà effectif depuis quelques années, il n'existe qu'un nombre relativement limité de travaux scientifiques s'y rapportant.

Les surfactants non-ioniques apparaissent les plus efficaces pour la solubilisation des pesticides dans des suspensions sol/eau.

Par ailleurs, les surfactants déstructurent les sols et entraînent la migration des plus fines particules telles que les argiles. Lors de leur injection, une proportion des surfactants peut être immobilisée par adsorption sur le sol. Cette interaction entre les surfactants et le sol, avec sa toxicité potentielle envers la population microbienne, limite leur application. De plus, dans le cas de forte pollution, des émulsions peuvent se produire dans le mélange surfactant/polluant, elles sont difficiles à récupérer ou à digérer par les bactéries [25].

III.3 Adsorption des tensioactifs sur les sols

Lors des traitements de sols pollués en utilisant des tensioactifs, ces derniers étant de nature amphiphile ont tendance à s'adsorber sur l'interface sol/phase aqueuse. Ce phénomène d'adsorption aboutit à une réduction de la concentration du tensioactif en phase aqueuse, et par la suite à une augmentation du coût de l'opération de dépollution.

En générale, les tensioactifs anioniques et non ioniques, reconnus par leur faible adsorption, sont les plus utilisés pour la dépollution des sols contaminés. Par contre, l'utilisation des tensioactifs cationiques est pratiquement déconseillée ; à cause de leur forte tendance à s'adsorber sur les argiles.

Plusieurs travaux indiquent que l'adsorption des tensioactifs sur les sols et les sédiments, ou à de faibles concentrations, le surfactant s'adsorbe sur la matrice solide sous forme de monomères. Au fur et à mesure que la concentration du surfactant en solution augmente, les monomères adsorbés vont s'auto-associer pour donner des héli-micelles puis des admicelles. Une fois que la concentration en tensioactif adsorbé sur la surface du sol est maximale, tout ajout supplémentaire de tensioactif restera en solution.

En tenant compte de l'adsorption des tensioactifs sur des matrices solides (sol, sédiment, charbon actif,...), la notion d'une nouvelle concentration micellaire critique (CMC_s) correspondant au début de micellisation en présence du solide, est largement évoquée, En théorie, cette nouvelle CMC peut être calculée par l'équation suivante :

$$CMC_s = (m_s \cdot q_{max}) / V_1 + CMC \quad (13)$$

Avec m_s : Masse du solide (Kg)

q_{max} : Concentration maximale de tensioactif adsorbé sur le solide ($mol.Kg^{-1}$)

V_1 : Volume de la solution (L)

CMC et CMC_s : CMC du TA en absence et en présence du solide ($mol.L^{-1}$)

L'adsorption des surfactants sur les sols est un phénomène assez complexe. En plus des conditions physicochimiques du milieu, l'adsorption des surfactants dépend de la nature du tensioactif, de sa concentration, de la structure et la composition du sol ainsi que sa teneur en MO, et du temps de contact entre le sol et l'agent de surface.

Dans une étude reportent que la partie hydrophile (l'oxyde d'éthylène) des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés jouent un rôle plus important que la chaîne hydrophobe, dans la détermination de l'étendue de la sorption. Ce même chercheur indique qu'il existe une corrélation entre le rapport atomique Si/ (Al+Fe) caractérisant le sol et la capacité de sorption de ce dernier. Les sols avec de grandes valeurs de ce rapport, présentent une affinité plus élevée pour les tensioactifs non ioniques.

Dans la littérature, l'adsorption des surfactants correspond souvent aux modèles non linéaires pour les non ioniques et au modèle de partage linéaire pour les ioniques. Néanmoins, il est impératif de signaler, que ces modèles ne peuvent pas toujours expliquer, ce qui se passe en réalité lors du processus de sorption[28].

M.S. Rodriguez-Cruz, M.J. Sanchez-Martin, M. Sanchez-Camazano (2005) Reportant dans une étude comparative basée sur les propriétés physico-chimiques des sols sur l'adsorption de deux tensioactifs : le sodium dodecyl sulfate (SDS) (anionique) et l'octylphénolpolyéthoxyéthanol (Triton X-100) (non-ionique). Les procédés réalisés en batch sur 18 sols avec différentes fractions de MO et d'argiles, les isothermes ont été

obtenues en utilisant des concentrations au-dessous de la concentration micellaire critique (CMC) des deux surfactants. [29]

Ils ont trouvé différentes formes isothermes en fonction de la composition des sols. Les sols avec une teneur très élevée en MO (> 5%) sont de type S indiquant une augmentation de l'adsorption avec une concentration croissante de tensioactif. Les isothermes correspondant aux sols avec une teneur moyenne et faible en MO et très faible teneur en argile sont en général de type L. Lorsque les sols contiennent de très faibles teneurs en MO et une teneur importante en argile, les isothermes sont de type H en raison de la forte affinité entre adsorbant et adsorbé, de telle sorte que toutes les molécules de tensioactif adsorbé par la solution. [30]

Les résultats montrent que les paramètres de sol affectant principalement l'adsorption de SDS est la MO et la kaolinite. Cependant, l'adsorption de Triton X-100 dépend principalement de l'argile et les minérales montmorillonites et illite. Les résultats indiquent l'intérêt des caractéristiques de sol et la structure des surfactants sur leur adsorption au sol [29].

Santanu Paria (2007) a fait une étude sur la remobilisation des sols contaminés par les polluants organiques à l'aide de différents tensioactifs, il a conclu que l'adsorption de tensioactifs anioniques sur le sol montre une relation positive entre la teneur MO du sol. L'effet de type d'argile sur l'adsorption des tensioactifs anioniques montre une adsorption significative des cations Ca^{2+} et Na^+ par la montmorillonite pour donner respectivement les formes montmorillonite-Ca et montmorillonite-Na. Aussi, l'adsorption de tensioactifs cationiques sur les argiles dépend également du type d'argile, de la nature des cations échangeables au départ de saturation de l'argile et de la force ionique de la phase aqueuse de la solution. La caractéristique de la structure de la couche d'adsorption de tensioactifs cationiques dans l'intercalaire d'argile est très complexe, dépend essentiellement de la nature de l'argile, l'état initial d'électrolytes (Na argile saturé ou argile Ca saturé), types de l'anion présent (Cl^- , Br^- ou SO_4^{2-}) dans la solution [30].

III.4 Mode d'action des agents tensioactifs dans les procédés de lavage des sols

Depuis plusieurs années, il a été envisagé l'utilisation des surfactants dans les traitements des sols pollués par les composés organiques fortement hydrophobes. Les surfactants ont pour principale propriété de se répartir le long des interfaces solide/liquide ou liquide/liquide (par exemple dans un système eau-sol huile) et de diminuer ainsi les tensions interfaciales. Par ailleurs, à partir d'une certaine concentration, les molécules de surfactants s'organisent pour former des agrégats colloïdaux appelés micelles dans lesquels une molécule hydrophobe (le polluant) est emprisonnée par plusieurs molécules de surfactants et ainsi solubilisée. Les chaînes hydrocarbonées apolaires des molécules de surfactants créent des liaisons hydrophobes avec le polluant, alors que les têtes polaires s'orientent vers le solvant aqueux. La concentration à partir de laquelle il y a formation de micelles CMC.

Le mode d'action des surfactants utilisés à des concentrations relativement élevées consiste principalement en des phénomènes de dispersion et de solubilisation (mobilisation) liés à la formation de micelles[19].

- **Mobilisation**

La mobilisation est basée sur la capacité d'un tensioactif à diminuer l'interraciale entre la phase organique et l'eau. A l'échelle des pores, la réduction de la tension interraciale fait diminuer les forces capillaires piégeant la phase organique hydrophobe, permettant ainsi leur mobilisation[28].

Le mécanisme de la mobilisation se subdivise en deux étapes :

- Le déplacement qui correspond à la libération des gouttelettes organiques du milieu poreux grâce à la réduction de la tension interraciale
- La dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse sous forme de fines émulsions permettant ainsi leur mobilisation

- **Solubilisation**

Ce mécanisme est basé sur la capacité du tensioactif en solution à augmenter la solubilité d'un composé hydrophobe, par l'encapsulation de ce dernier à l'intérieur des micelles. Selon plusieurs auteurs la solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage désignées par SER. Néanmoins, d'un point de vue pratique, ce mécanisme nécessite l'injection de grandes quantités de solutions tensioactives par rapport au mécanisme de mobilisation ; cela peut représenter un inconvénient majeur en terme de coût de dépollution[28].

III.5 Etat de l'art sur la dépollution des sols pollués par les tensioactifs

Pendant la décennie passée, les laboratoires et les études de situ ont été conduites pour évaluer l'utilité de tensioactif pour augmenter la solubilité des polluants hydrophobes dans l'eau et de faciliter l'enlèvement et la mobilisation de polluants organiques du sol. Ces travaux ont adressé principalement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et seulement dans quelques cas ils ont inclus des pesticides parmi les composés étudiés.

Les pesticides sont des composés hydrophobes avec une structure chimique complexe. Sont fortement adsorbés par la fraction organique du sol, le taux de désorption et le transfert de masse de la phase de sol à la phase d'eau étant très limités. L'étude de l'ajout des tensioactifs de ces composés a de grands intérêts. Dans ce sens, quelques études ont montré que la présence de surfactants dans le système d'eau du sol est capable de modifier l'adsorption ou la mobilité de pesticides, tel les changements selon la nature du surfactant cationique, anionique ou non-ionique.

Nous proposons d'abord d'établir un état de l'art critique sur les tests de laboratoire pratiqués de manière courante sur la rétention des pesticides sur les sols

Une étude réalisée sur la rétention d'un herbicide (Métribuzine) en système dynamique « Flow » sur un sol agricole, ils ont conclu que les quantités d'herbicide retenues dépendent fortement des propriétés physico-chimiques et de la composition des sols étudiés. Et la capacité d'adsorption sur les échantillons stérilisés est inférieure à ceux des échantillons bruts [9].

Une autre étude a été faite sur l'adsorption d'un herbicide (Métribuzine) en système discontinu « Batch », ils ont conclu que l'adsorption de ce dernier sur le sol est influencée par divers facteurs liés à la nature du sol et du pesticide lui-même [4].

Une équipe chinoise en 2010 (Yihua Liu, Zhenzhen Xu, Xiaoguang Wu, Wenjun Gui, Guonian Zhu) a étudié l'adsorption/désorption de l'herbicide diuron en système discontinu « Batch » sur différents sols cultivés Chinois, l'étude de pH et de la température, et la teneur en MO sur l'adsorption du diuron. La teneur en MO avait un effet positif sur l'adsorption diuron, et la capacité d'échange de cation avait aussi un effet positif sur l'adsorption de diuron, bien que l'effet soit considérablement inférieur que cela d'affaire organique. Cependant, la température et le pH (la solution) avait un effet négatif sur l'adsorption diuron [31].

Une autre équipe chinoise en 2008 (Jun Cao, Hua Guo, Hong Mei Zhu, Lei Jiang, Hong Yang) étudie l'adsorption et la désorption de l'herbicide prometryne en système batch sous diverses conditions de lavage, en utilisant le Triton X-100 (TX100). Les paramètres de lavage testés étaient les suivants : pH, MO, concentrations de tensioactif. Les résultats indiquent que la MO du sol était le facteur principal affectant le comportement de prometryne dans les sols. Il s'est avéré que les dosages du surfactant non-ionique au-dessus du CMC étaient requis pour mobiliser l'herbicide.

Les résultats indiquent aussi que les sorptions (adsorption et désorption) de prometryne dans les sols sont réalisés pour des valeurs de pH proches du pKa du soluté étudié. Ainsi donc, la solution pH de sol peut également affecter les propriétés physicochimiques des pesticides, de sorte qu'elle modifie à son tour l'adsorption et la désorption des herbicides dans les sols [32].

D'après Peng Wang, Arturo A. Keller (2008), le chlorure de benzalkonium (BC), un tensioactif cationique, a été choisi pour étudier son rôle sur la remobilisation de deux pesticides hydrophobes (atrazine et diuron) dans les systèmes sol-eau- tensioactifs. Pour ce fait, Cinq sols différents ont été pris en compte dans cette étude. Les résultats ont montré que la granulométrie des sols est importante dans la remobilisation des deux pesticides, en présence du tensio-actif cationique. La capacité d'échange cationique (CEC) des sols et leur fractions (argile, limon, sable) détermine la capacité d'absorption du tensioactif. Et que les fractions grossières peuvent être plus efficaces d'adsorbés les HOC que les fractions les plus fines [33].

Peng Wang, Arturo A. Keller (2009), ont étudiés la remobilisation de ces mêmes pesticides (atrazine et diuron) dans un système sol-eau- tensioactifs mais avec un tensioactif anionique (alkylbenzènesulfonate linéaire, LAS). Les résultats ont montrés que la décontamination des sols en présence d'un tensioactif anionique est assez compliquée par sa précipitation tel qu'il coopère avec des cations . En plus d'autres interactions, la partition des COH cause la précipitation du tensioactif. Cela se traduit d'abord par une augmentation de l'adsorption des COH sur les phases solides, plutôt que la décontamination. L'adsorption des COH avec le tensioactif anionique est fortement liée à l'hydrophobicité des pesticides. La CMC du tensioactif anionique doit être dépassée, à cause de sa perte en raison de sa précipitation. La capacité d'adsorption du tensioactif anionique est fortement liée à la dureté de sol, qui est la propriété du sol qui contrôle l'efficacité des tensioactifs anioniques.

Pour les sols avec une dureté élevée, la perte de surfactant anionique peut être si importante que l'utilisation de tensio-actif anionique pourrait ne pas être aussi efficace qu'un actif non ionique. Toutefois, pour les sols dont la dureté basse, un tensio-actif anionique est toujours un bon candidat [34].

En ce qui concerne linuron, la littérature qui traite sa remobilisation est assez limitée, comparés à son usage multiples, d'après l'équipe espagnol M.J. Sanchez-Martin, M.S. Rodriguez-Cruz, M. Sanchez-Camazano (2003) qui a étudié la désorption de linuron sur des sols à l'aide d'un tensioactif anionique sodium dodecyl sulphate SDS, les isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant le système discontinu « batch » .Cinq sols ont été choisis avec différents teneurs en OM variant entre 1.42 % et 10.3 %. Des concentrations de surfactant utilisé dans les études de désorption étaient 0.75, 1.50, 5 et 10 cmc. On conclue que les isothermes d'adsorption sont de type L et ils correspondent à l'équation d'adsorption de Freundlich, avec $R \geq 0.99$. Les coefficients n_f varie entre 0.74 et 0.87 et les coefficients d'adsorption K_f entre 4.76 et 33.3. Les valeurs d'entre ceux-ci les constantes augmentent avec la teneur en OM dans les sols et les valeurs de K_{om} varié dans la gamme étroite (250–335), en montrant l'affinité de linuron pour la fraction OM du sol enfin ils ont conclue que la désorption de l'herbicide linuron est préférée par le lavage par le tensioactif anionique SDS. L'efficacité de ce surfactant dans la mobilisation de linuron est meilleurs quand les concentrations au-dessous de la CMC du surfactant ($C < CMC$). L'efficacité

dépend de la concentration de SDS et sur le contenu de la matière organique du sol. La plus grande efficacité est vue dans les sols riches en OM [35].

D'autres auteurs ont remarqué que les fractions de limon et d'argile sont importantes aussi dans l'adsorption de linuron au sol [35].

Une méthode analytique basée sur HPLC a été développée par une équipe espagnole M.J. Sanchez-Martin, R. Delgado-Pascual, E. Iglesias-Jiménez, M. Sanchez-Camazano (1996) pour la détermination de linuron dans les extraits de sol aqueux contenant de différentes quantités de matière organique (0.7-11.7 %).

Selon les résultats obtenus, la méthode analytique paraît rapide et très sensible à la détermination de linuron, les résultats ont indiqué une importante corrélation entre les valeurs de K et la MO contenu dans les sols ($r=0.98$), en montrant l'importance de ce paramètre dans la prédiction de la rétention possible ou la persistance de linuron dans les sols [36].

PARTIE B.
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE.IV.
PRODUITS, MATERIELS ET
METHODES

IV.1 Produits et matériels

Dans cette partie pratique, nous présentons les différents matériels et méthodes d'analyses utilisées dans cette étude.

Produits

- ❖ L'eau bi-distillée préparée au laboratoire par un système de bi-distillation conçu au laboratoire, caractérisée par un pH_{eau bi-dis} de 5,5.
- ❖ Herbicide le Linuron de pureté 98%.
- ❖ Eau distillée.
- ❖ Méthanol.

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

Matériels

- ❖ Table oscillante (Figure IV.1)
- ❖ Verrerie courante de laboratoire (pipette, fiole, béchers ...etc.).
- ❖ Membrane de porosité 0,45 μm
- ❖ pH (EUTECH Instruments pH 510, pH/mv/c^o meter)
- ❖ Balance de précision.
- ❖ Centrifugeuse.
- ❖ HPLC (JASCO)
- ❖ Tube en polypropylène de 50 ml, stérile et avec bouchon à vis.
- ❖ Flacons de verre brun de capacité de 180 ml.
- ❖ Filtres seringues (0,45 μm).
- ❖ Spectrophotométrie UV-visible.



Figure IV.1 Photo montrant l'appareil d'agitation à oscillations utilisé.

IV.2 Propriétés des sols et des produits utilisés

IV.2.1 les sols

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux types de sols : un sol vierge (non contaminé) pauvre en matière organique appelé **RMO** provenant de la station expérimentale de l'institut agronomique de l'université de Blida et un autre sol agricole, riche en matière organique, appelé **PMO** issu de la région de Ben khilil (situé dans la plaine de la Mitidja dans la willaya de Blida).

Les deux échantillons de sol ont été prélevés sur des profondeurs allant de [0 - 20 cm]. Les résultats analyses physico-chimiques de ces deux sols, réalisées antérieurement, sont rassemblés dans le Tableau IV.1 suivant ;

Tableau IV.1 Propriétés physico-chimiques des deux sols utilisés[37]

| Caractéristiques | | PMO | RMO |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------|
| Granulométrie | Argile (%) | 49,16 | 3,70 |
| | Limon fin (%) | 30,70 | 22,36 |
| | Limon grossier (%) | 18,47 | 31,63 |
| | Sable fin (%) | 1,36 | 9,26 |
| | Sable grossier (%) | 0,32 | 30,06 |
| Matière Organique MO (%) | | 1,55 | 2,66 |
| Fraction du carbone organique C (%) | | 0,90 | 1,55 |
| Humidité (%) | | 4,63 | 1,15 |
| Calcaire actif CaCO ₃ (%) | | 12,50 | - |
| CEC (m _{eq} /100g) | | 5,88 | 1,68 |
| pH _{eau} | | 8,30 | 6,83 |
| pH _{kcl} | | 7,60 | 5,54 |

D'un point de vue granulométrique, le sol RMO est plus riche en limons (grossier) et surtout en sable grossier. Sa teneur en MO (2,66%) est plus élevée à celle du sol PMO, contrairement à sa teneur en argiles qui est moins élevée que le sol PMO.

En se basant sur ces résultats, on peut classer le sol PMO comme un sol argilo-limoneux avec une absence plus au moins marquée de la fraction organique, et un taux de calcaire de

12,50 % donc Pauvre en Matière Organique (PMO). Le sol RMO est considérée, quant à lui, comme un sol limoneux, Riche en Matière Organique (RMO).

Afin de compléter les données et d'affiner notre connaissance de la composition des fractions minérales des deux sols, une analyse par diffraction des rayons X a été entreprise pour les deux sols. Ce travail a été réalisé antérieurement au Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès (CMGD).

Analyse structurale par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique des deux échantillons de sols a été réalisée par diffraction des rayons X dans le but d'identifier les principales phases constitutives des fractions minérales des deux sols.

Les diffractogrammes correspondant obtenus sont représentés sur les figures V.2, 3 et 4 ci-dessous ;

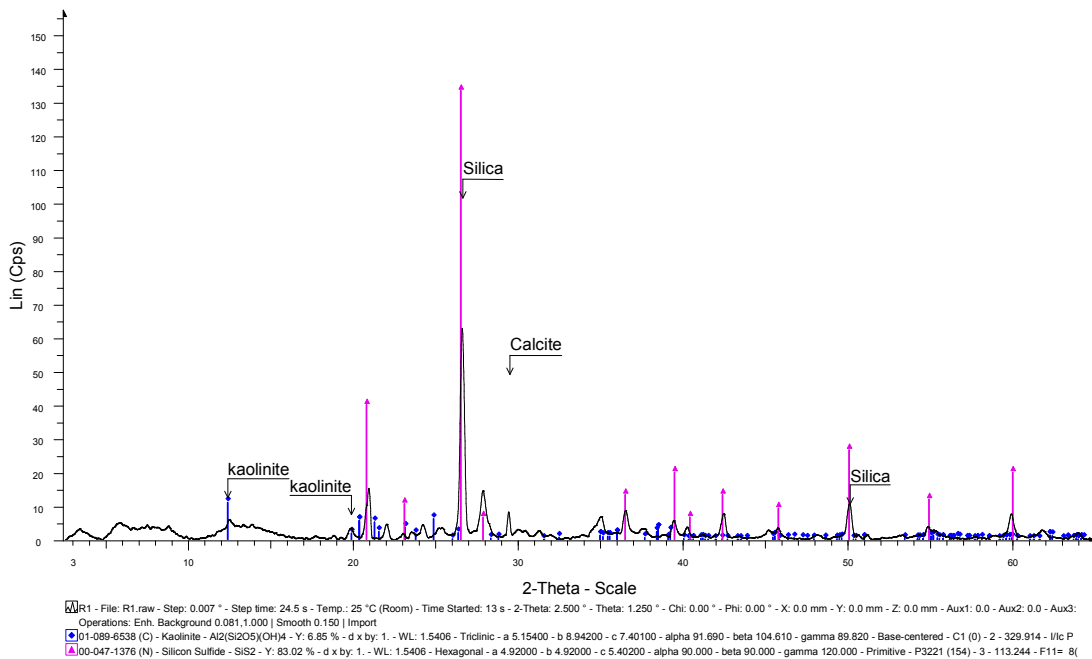


Figure IV.2 Diffractogramme de rayons X du sol RMO

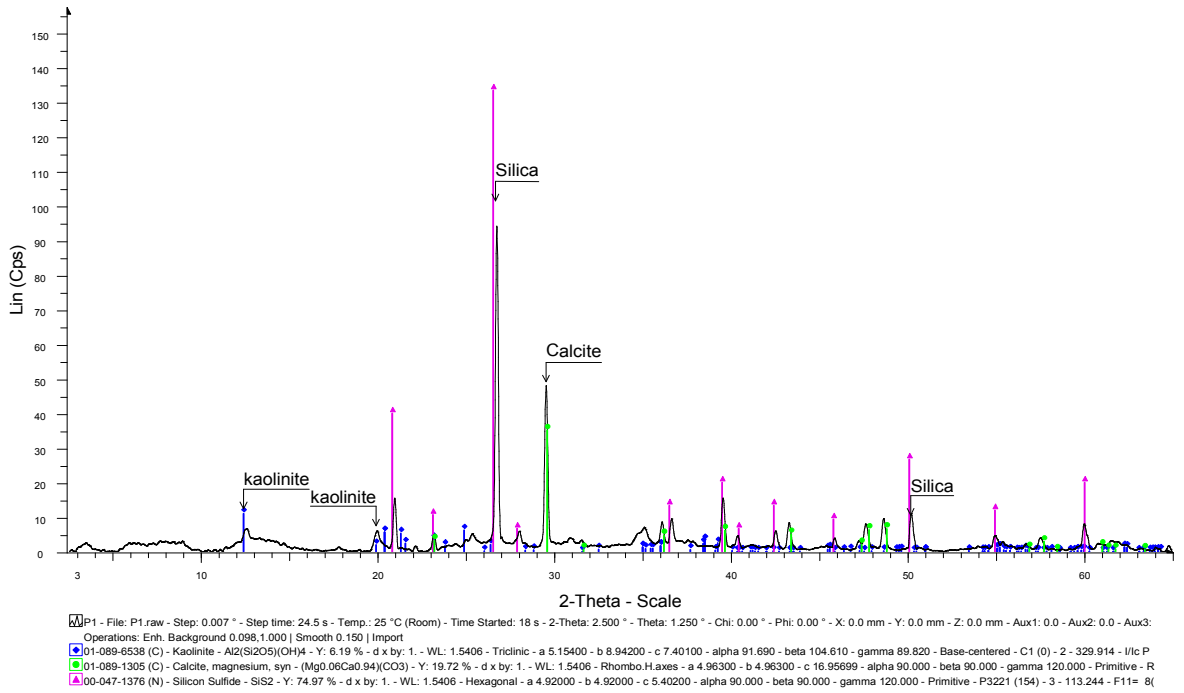


Figure IV. 3 Diffractogramme de rayons X du sol PMO

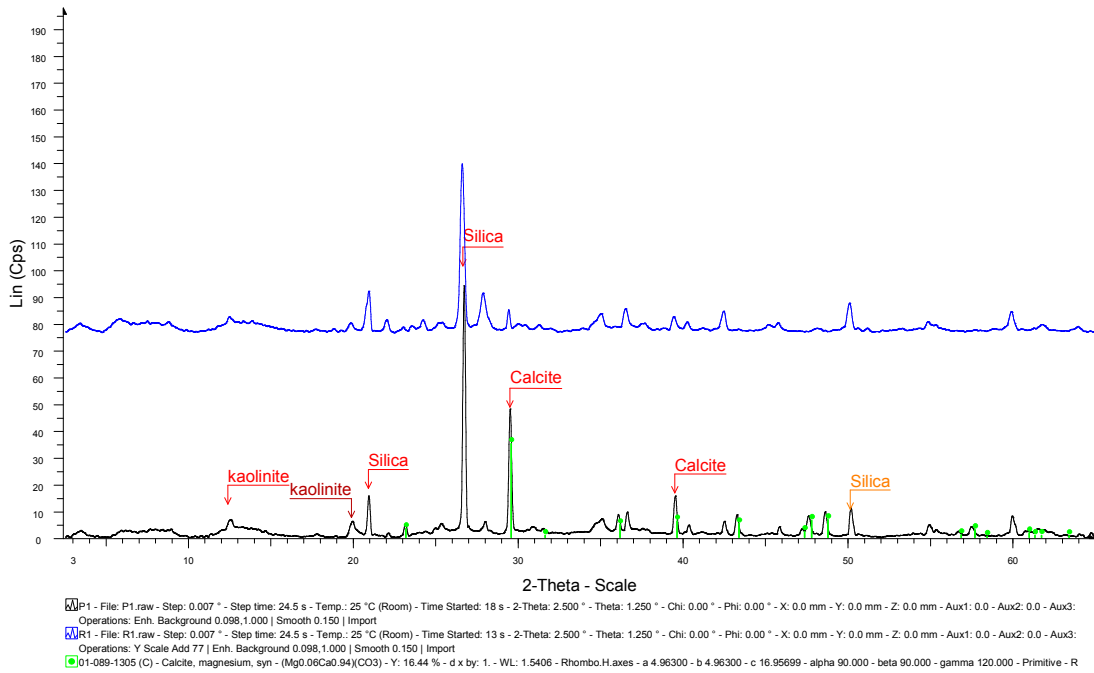


Figure IV.4 Diffractogrammes comparatif de rayons X des deux sols RMO, PMO.

L'analyse de tous ces diffractogrammes montre globalement que les deux types de sol (PMO et RMO) contiennent des fractions argileuses sous forme de kaolinite (raies apparaissant à des angles de Bragg ($2\theta = 12,2^\circ, 20^\circ$) de silice ($2\theta = 26,2^\circ, 50^\circ$) et de la calcite ($2\theta = 29,5^\circ$).

IV.2 Choix du pesticide

Notre choix s'est porté sur le linuron, qui est un herbicide souvent utilisé dans la culture de la pomme de terre et qui est soluble dans l'eau et d'une mobilité modérée à légère dans le sol.

Des détails sur les propriétés physico-chimiques de linuron et ces caractéristiques peuvent être trouvés ci-dessous ;

➤ Propriétés physico-chimiques de linuron

Le linuron pur est un solide cristallin incolore, inodore [11]

Dans le tableau VI.2 ci-dessous, nous présentons quelques caractéristiques physico-chimiques du linuron

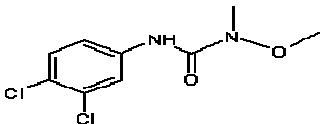
Tableau VI .2 Propriétés physico-chimiques de Linuron [12, 38]

| Propriétés physico-chimiques | Valeurs |
|--|---|
| Poids moléculaire [g/mol] | 249.1 |
| Densité | 1.49 à 20°C |
| Hydrosolubilité [mg/L] | 52.7 à pH = 5 63.8 à pH = 7 74.5 à pH = 9 et à 25°C |
| Pression de vapeur [Pa] | $5.1 \cdot 10^{-3}$ Pa à 20°C 0.0019 Pa à 25°C |
| Constante de Henry [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$] | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow) | 3 |
| Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg] | 555 – 987 |
| Corrosivité | Non corrosif |

➤ Structure chimique de linuron

Le tableau IV.3 suivant présente les différentes propriétés chimiques du linuron.

Tableau I.3 Structure chimique de linuron [12]

| | |
|----------------------|--|
| Fonction | Herbicide |
| Numéro de CAS | 330-55-2 |
| Famille chimique | Phénylurées |
| Formule brute | C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ |
| Matière active | linuron |
| Nom chimique : IUPEC | N-(3, 4-dichlorophényl)- N-méthoxy-N-méthylurée |
| Structure chimique |  |

IV.3. Préparation des solutions

- **Préparation des solutions de linuron**

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de 21 mg.L⁻¹, par la pesée d'environ 21 mg de matière active linuron qui est solubilisée dans 5 ml de méthanol. La solution obtenue est transvasée dans une fiole d'un litre puis elle est complétée par de l'eau bi-distillé et laissée en agitation pendant 3 jours pour permettre sa solubilisation complète. La solution est ajustée jusqu'au trait de jauge et conservée à l'abri de la lumière et au frais.

A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées de 3 à 21 mg.L⁻¹ par dilution.

Le pH de la solution mère est de 5,48 à 25 ± 2 °C.

IV.4. Etudes de l'adsorption en réacteur discontinu « Batch »

L'étude expérimentale du comportement de linuron dans les sols consiste à déterminer l'adsorption et la désorption de linuron dans le sol. Nous nous sommes limités à examiner uniquement la cinétique d'adsorption de linuron. L'évaluation étant faite par la technique dite en batch . (Figure IV.1).

Afin de quantifier l'intensité de cette adsorption, nous nous sommes proposés à effectuer une étude comparative avec le méthylparathion : un insecticide très utilisé comme insecticide dans le domaine de l'agriculture.

IV. 4.1. Réalisation de la cinétique d'adsorption

Les études de cinétiques d'adsorption représentent le suivi de la quantité de pesticide adsorbée en fonction du temps. Ces études permettent d'établir le temps de pseudo-équilibre .

Les expériences de la cinétique d'adsorption de linuron en réacteur discontinu sont réalisées à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2 °C) dans des flacons de verre de capacité de 180 mL, selon le protocole expérimental suivant :

Dans chaque flacon, 25 ml de solution de linuron de concentration C_0 égale à 21 mg.L^{-1} sont ajoutés à 1 g de sol (ratio : liquide / solide = 25 ; 25 ml de solution dans 1 g de sol). Les flacons sont fermés hermétiquement et agités latéralement sur une table oscillante à $200 \text{ coups} \cdot \text{min}^{-1}$. La cinétique d'adsorption est effectuée en prélevant des échantillons à des intervalles de temps définis variant de 30 minutes à 54 heures. Au temps de prélèvement "t", le contenu total du flacon est centrifugé pendant 20 min à $2500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, le surnageant est filtré sur un filtre en un filtre seringue en PTFE de porosité $0,45 \mu\text{m}$, les filtrats sont analysés par HPLC pour obtenir ainsi la concentration C_e du soluté en phase aqueuse. On accède à la concentration adsorbée C_{ad} sur le sol par différence $C_{ad} = C_0 - C_e$.

IV.5 Comparaison des Comportements de linuron et du MP sur les deux sols ; Etude cinétique

IV.5.1 Le Méthyl parathion

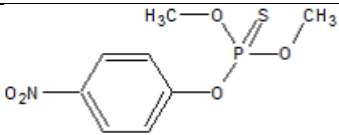
Le méthylparathion (MP) est un insecticide organophosphoré très utilisé aussi bien dans la lutte anti-acridienne que dans la riziculture. Le parathion méthylique a été à l'origine, développé par la compagnie allemande de pesticide Bayer. C'est un pesticide non systématique qui tue des parasites en agissant en tant que poison d'estomac. Il est employé pour commander, mâcher et sucer les insectes dans un éventail de récoltes, y compris les céréales, le fruit, les vignes, les ornementales, le coton et les cultures de plein champ. Le

parathion méthylique est généralement appliqué en pulvérisation, principalement comme formulation émulsifiable de concentré. Les taux recommandés d'application sont 15- 25 g de substance active par 100 litres [24].

IV.5.2 Les différentes caractéristiques physico-chimiques du MP

Les différentes caractéristiques physico-chimiques du MP, sont données dans le Tableau IV.4 [24, 39] .

Tableau.IV.4 Caractéristiques physico-chimiques du MP [24, 39]

| | |
|--|---|
| Produits | Méthyle parathion (MP) |
| Numéro de CAS | 298-00-0 |
| Formule brute | C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS |
| Formule développée |  |
| Nom IUPAC | O,O-Diméthyl O-4-nitrophényl phosphorothiate |
| Famille chimique | Organophosphate |
| Densité | 1,36 |
| Masse moléculaire (g/mol) | 263,2045 |
| Solubilité dans l'eau (g.l ⁻¹) | 0,050 |
| Log octanol/water (K _{ow}) | 2.86 |
| Log K _{oc} | 2.7 |

IV.5.3 Devenir dans l'environnement

Le MP a une demi-vie dans l'eau de 175 jours et de 10 à 60 jours dans un sol. Le taux de dégradation augmente avec la température et l'exposition à la lumière du soleil. Cependant on pense que si de grandes concentrations atteignent le sol, comme dans une flaque accidentelle, la dégradation se produira seulement après quelques années. L'agence de protection de l'environnement (EPA) américaine a pu détecter du paranitrophénol, un métabolite du MP dans les eaux de puits à des profondeurs importantes. Le paranitrophénol, qui est un métabolite du méthylparathion, éthylparathion, et méthylparaaxon, résulte aussi des dégradations d'autres pesticides organophosphorés dans le milieu naturel[24] .

V.5.4 Cinétique d'adsorption du MP

Les conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption du MP sont identiques à celles que nous avons utilisées pour le linuron. Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à $\text{pH} = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et concentration initiale en MP égale à $C_0 = 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ [37]. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $C_{\text{ads}} = f(t)$ ou $(C_0 - C_e)/C_0 = f(t)$ sont présentées sur les figures V.7, 8, et 9 dans la partie résultats et discussion.

CHAPITRE V.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Essais préliminaires

Pour étudier l'adsorption de linuron, nous avons procédé au préalable à la détermination de sa longueur d'onde d'absorption optimale et de la courbe d'étalonnage.

V.1.1 Détermination du pic de linuron

L'analyse de linuron est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, dans des cuves en quartz de trajet optique de 1 cm. Le spectre d'absorption de linuron Figure V.1 révèle l'existence d'une bande d'absorption, correspond à $\lambda_{\max}=221$ nm et $\lambda_{\min}=246$ nm

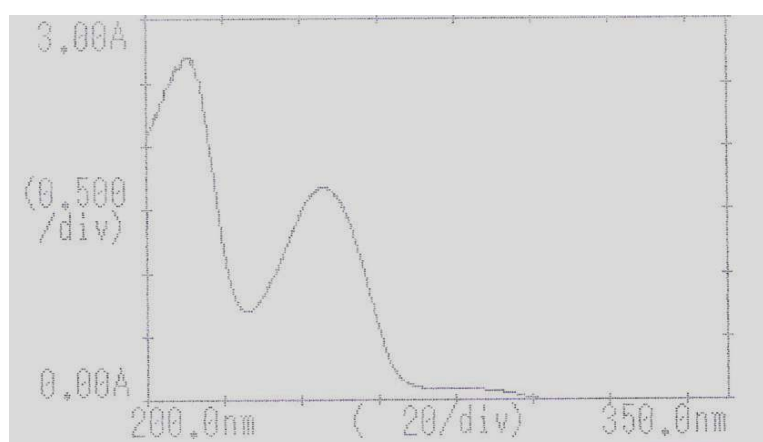


Figure V.1 Spectre UV-visible de linuron

V.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de linuron sont effectuées par la chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Les conditions d'analyses sont résumées dans le tableau V.1 suivant :

Tableau V.1 Conditions d'analyse par HPLC

| | |
|---|--------------------------|
| Phase mobile (v/v) | acétonitrile/eau (50/50) |
| Débit (ml.min ⁻¹) | 0,5 |
| Temps de rétention (min) | 17 |
| Longueur d'onde de détection de linuron λ (nm) | 246 |
| Précolonne de garde Kromasil | C18 JASCO PU 15.80 |
| Détecteur UV | 1570 JASCO |

La courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'aire en fonction de la concentration en linuron est représentée par la Figure. V.2 ci-dessous. Cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant toutes les expériences d'adsorption.

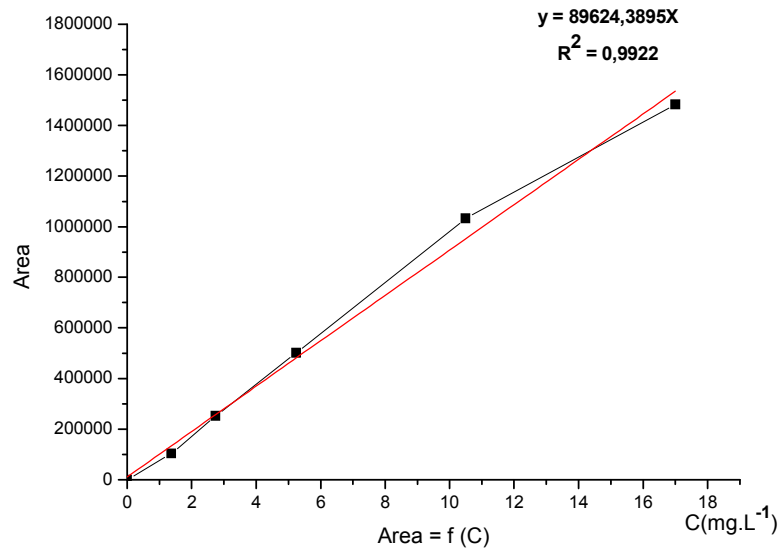


Figure V.2 Courbe d'étalonnage de linuron obtenue par HPLC à 246 nm.

V.2 Cinétique d'adsorption de linuron

L'étude cinétique de l'adsorption de linuron a été effectuée sur les deux sols en vue de déterminer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, et également de déterminer, de façon comparative, les quantités de linuron adsorbées en fonction du temps pour une concentration initiale donnée 21 mg.L⁻¹.

Cette étude passe donc par le tracé de quantité de linuron adsorbée par le sol en fonction du temps.

Les figures V.3 et 4, ci-dessous, présentent les cinétiques d'adsorption de linuron obtenues pour les deux sols étudiés, pour une concentration introduite d'herbicide égale à 21 mg.L⁻¹ et à T=25 ± 2°C

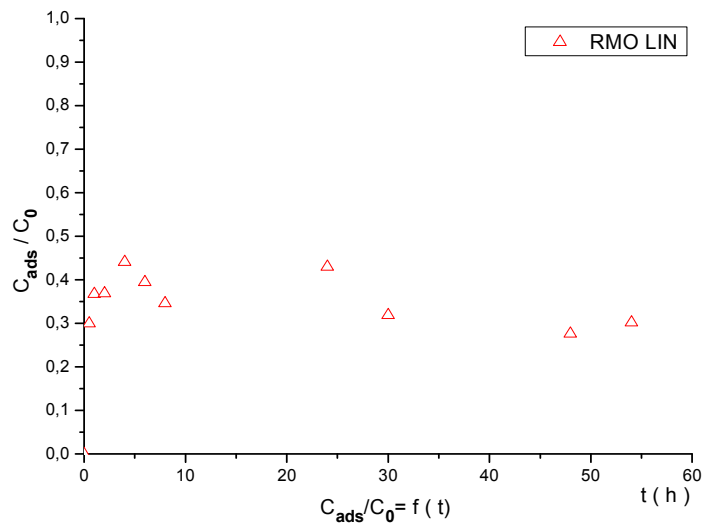


Figure V.3 Cinétique d'adsorption de linuron sur le sol RMO

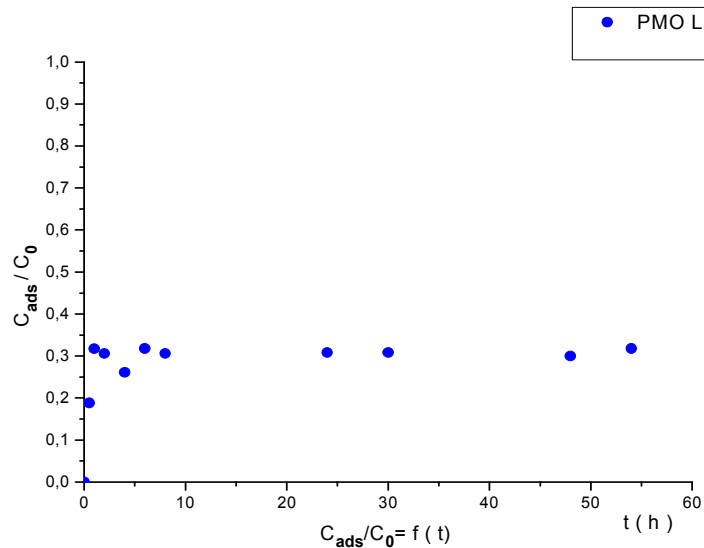


Figure V.4 Cinétique d'adsorption de linuron sur le sol PMO

Pour les deux sols étudiés, l'allure des deux courbes indique que les cinétiques d'adsorption peuvent être décomposées en deux étapes. : Une étape rapide durant laquelle il y'a une rétention d'une proportion importante de linuron sur les sites les plus accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des particules de sol. Cette étape est suivie par une autre plus lente avec formation d'un plateau indiquant, par là, un état de pseudo-équilibre.

Ainsi donc, pour ces deux sols, la diminution de la vitesse d'adsorption est souvent attribuée, dans les milieux poreux comme le sol, à la diffusion moléculaire de l'herbicide

vers des sites moins accessibles tels que les micropores du sol, les espaces interfoliaires des argiles, ou l'intérieur de la matière organique [40].

Les cinétiques d'adsorption de linuron sur les deux sols PMO et RMO sont présentées sur la Figure V.5 suivante ;

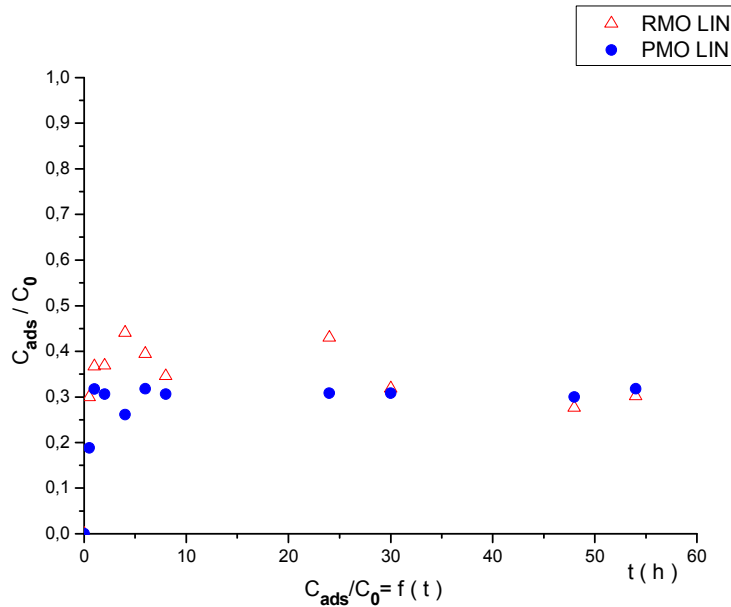


Figure V.5 Cinétique d'adsorption de linuron sur les deux sols PMO/RMO

Globalement, le sol RMO présente une cinétique d'adsorption plus rapide que celle du sol PMO. En effet, au bout de 8 heures d'agitation la quantité de linuron adsorbé est d'environ 40 et 35 % obtenues respectivement par les sols RMO et PMO. Ces résultats montrent aussi que la vitesse de saturation des sites d'adsorption est influencée par la nature de la fraction granulométrique du sol.

L'adsorption de linuron sur les différents sols atteint son équilibre à la limite de 8h mais à des vitesses plus ou moins lentes. L'augmentation de la quantité d'argile dans le sol semble entraîner une diminution de la mobilité de linuron. En revanche, le sol argilo-limoneux, pauvre en matière organique retient faiblement le pesticide (30%) alors que le sol limoneux, riche en matière organique, retient beaucoup plus le pesticide (40%) due essentiellement à la présence de la MO. Celle-ci semble être, en effet, plus importante au vu d'adsorption de linuron.

V.3. Cinétique d'adsorption du MP [37]

Les figures V.6, 7 et 8 ainsi que le tableau V.2 ci-dessous rapportent les résultats obtenus des cinétiques d'adsorption du MP sur les deux types de sols.

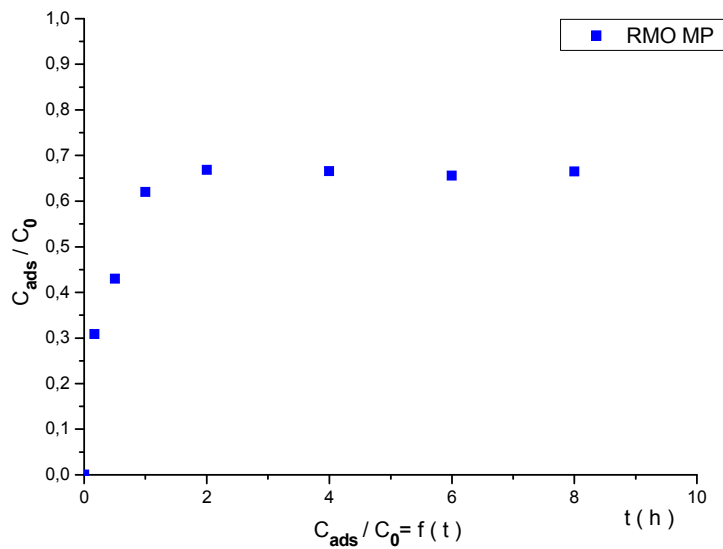


Figure.V.6 Cinétique d'adsorption du MP sur le sol RMO [37] .

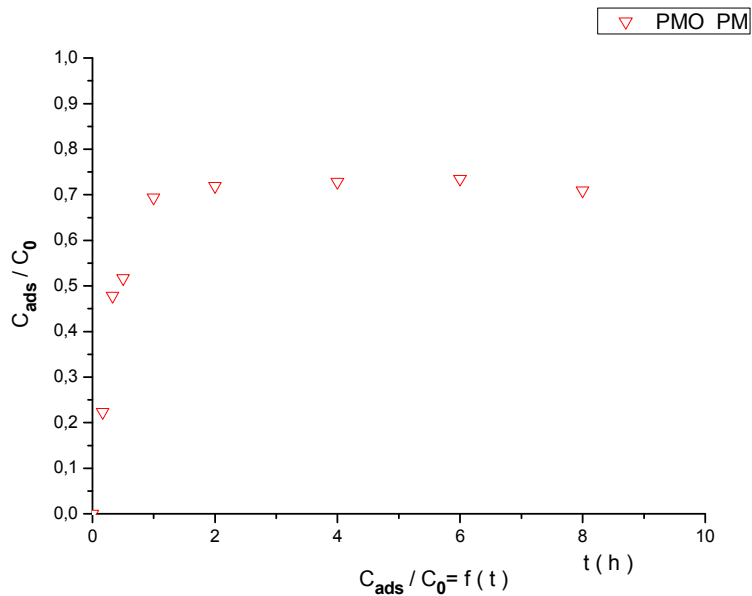


Figure.V.7 Cinétique d'adsorption du MP sur le sol PMO [37] .

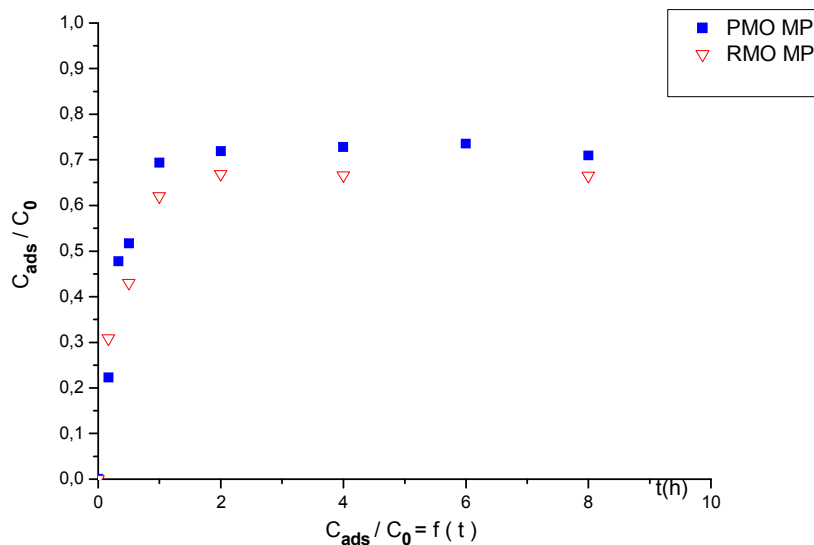


Figure V.8 Cinétique d'adsorption du MP sur les deux sols PMO/RMO [37]

L'allure de ces courbes indique que les cinétiques d'adsorption peuvent être décomposées, elles aussi, en deux étapes. La première étape (I) est relativement rapide : en moins de deux heures, de fortes proportions de MP sont retenues. Ensuite, au cours de la deuxième étape (II), l'adsorption du MP se poursuit mais beaucoup plus lentement.

A l'issue de ces deux étapes (I et II), les quantités retenues de MP cessent d'évoluer et la présence d'un palier sur la cinétique indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Les temps d'équilibre et les pourcentages d'adsorption pour les deux sols PMO et RMO sont regroupés dans le Tableau. V.2

Tableau. V.2 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP sur les deux sols RMO et PMO

| Sol | PMO | RMO |
|---|-----|-----|
| Concentration (mg/L) | 4 | 4 |
| Temps d'équilibre d'adsorption (min) | 120 | 120 |
| % d'adsorption | 70 | 65 |

L'examen de ces résultats montre que le processus d'adsorption est rapide au début et très lent à la fin. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2 heures pour les deux sols riches en matière organique et pauvre en matière organique.

De façon globale, les résultats obtenus ont montré une forte interaction entre l'insecticide et les deux types de sols. Les capacités d'adsorption de sol argileux sont corrélées avec leur teneur en matière organique. Plus le sol est riche en matière organique et en argile plus sa capacité d'adsorption pour le MP est grande.

V.4. Comparaison des cinétiques d'adsorptions de linuron et du MP

- Cinétiques d'adsorption sur le sol RMO

La Figure. V.9 ci-dessous présente la cinétique d'adsorption de linuron et du MP sur le sol RMO.

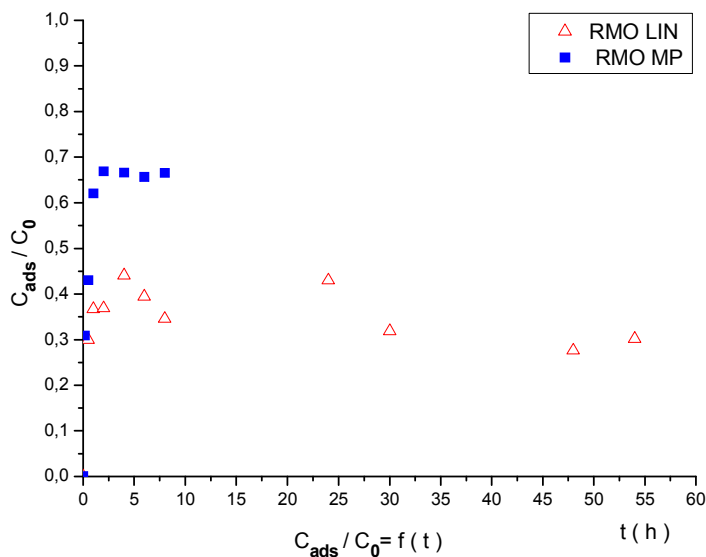


Figure.V.9 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur le sol RMO

L'examen de cette courbe montre que le MP s'adsorbe mieux sur le sol riche en matière organique que le linuron puisque sa vitesse d'adsorption est supérieure à celle de linuron sur le même sol. Le pourcentage d'adsorption du MP est largement supérieur à celui de linuron ; ce qui laisse à penser que le MP a plus d'affinité pour le sol RMO que linuron. Les temps d'équilibre d'adsorption pour les deux matières actives MP et linuron sont respectivement de 2 et 8 h.

Tableau. V.3 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP et linuron sur le sol RMO

| Pesticide | Concentration (mg.L ⁻¹) | Temps d'équilibre d'adsorption (h) | % d'adsorption |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|
| Linuron | 21 | 8 | 40 |
| MP | 4 | 2 | 65 |

- **Cinétique d'adsorption de linuron et le MP sur le sol PMO**

La Figure. V.10 ci-dessous présente la cinétique d'adsorption de linuron et du MP sur le sol PMO.

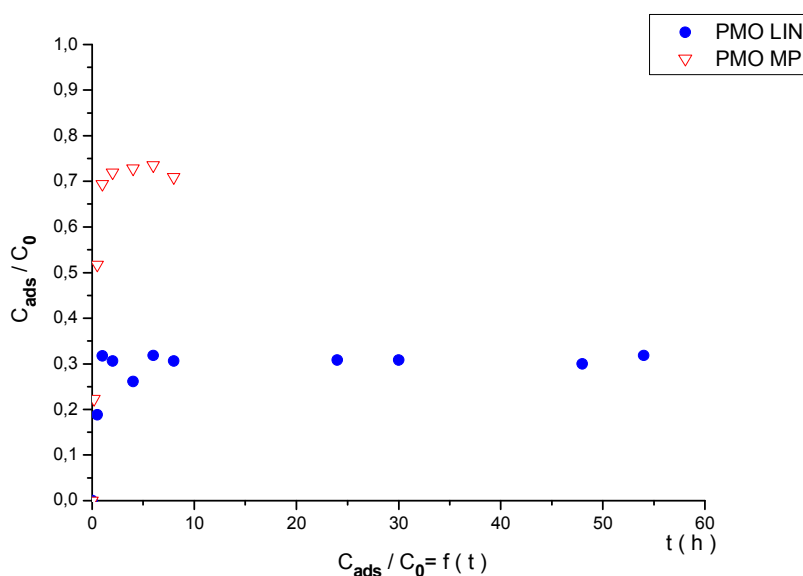


Figure.V.10 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur le sol PMO.

Des paramètres comparatifs des cinétiques d'adsorption de linuron et du MP sur le sol PMO sont présentés dans le tableau V.4 suivant ;

Tableau. V.4 Paramètres comparatifs des cinétiques du MP et linuron sur le sol PMO

| Pesticide | Concentration (mg.L ⁻¹) | Temps d'équilibre d'adsorption (h) | % d'adsorption |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|
| Linuron | 21 | 8 | 32 |
| MP | 4 | 2 | 70 |

Ces résultats montrent clairement, pour un même sol PMO, que le MP s'adsorbe mieux sur le sol pauvre en matière organique que le linuron puisque sa vitesse d'adsorption est supérieure à celle de linuron sur le même sol. Toutefois les quantités adsorbées sont de l'ordre de 70 % pour le MP est faible pour le linuron 30%.

Les temps d'équilibre d'adsorption pour les deux matières actives MP et linuron sont 2 h et 8 h respectivement.

- **Cinétique d'adsorption de linuron et le MP sur les deux sols RMO et PMO**

La figure V.11 présente les cinétiques d'adsorption comparative du MP et linuron sur les deux sol RMO et PMO.

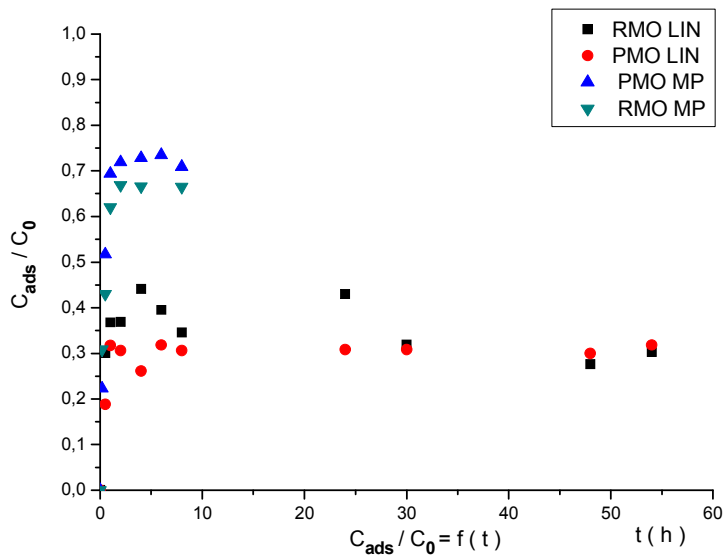


Figure.V.11 Cinétique d'adsorption du MP et linuron sur les deux sol RMO et PMO.

Les formes des courbes représentées sur la figure ci-dessus sont typiques des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative. L'équilibre est atteint plus rapidement pour le MP que linuron.

La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre varie de la fraction de seconde à plusieurs jours, voire quelques mois comme le montre le schéma (figure V.12). Elle correspond à la somme de deux temps [4]:

- le temps mis par les molécules pour arriver au voisinage des surfaces adsorbantes qui représente une durée de transport.

- le temps mis par ces molécules pour se lier à la surface adsorbante qui représente la durée réelle de l'adsorption.

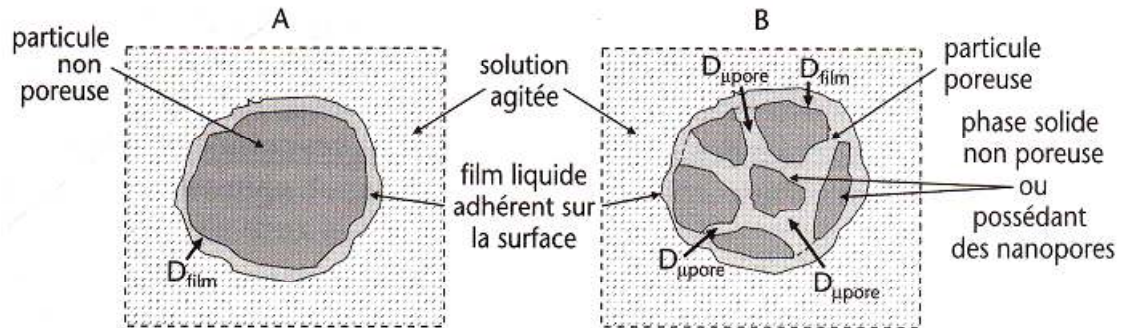


Figure. V.12 Représentation schématique des deux différents systèmes modèles permettant de définir la vitesse de sorption d'un pesticide sur le sol [41]

Le système A représenté sur la figure V.12 correspond à une suspension d'un matériau solide adsorbant non poreux dans une solution de pesticide. Dès que la suspension est agitée mécaniquement, les molécules de soluté s'approchent très rapidement au voisinage de la surface (première phase de la cinétique).

Le système B schématise aussi une suspension mais cette fois avec des particules poreuses. Même avec une agitation mécanique de la suspension, toutes les surfaces adsorbantes ne sont pas également accessibles. Les surfaces des parois des pores ne sont accessibles qu'à travers la diffusion des molécules. Ainsi donc, plus les molécules de pesticide (linuron ou MP) se trouvent profondément dans la particule et plus elles mettront du temps pour les atteindre (deuxième phase de la cinétique)[4].

Conclusion

La connaissance du devenir des pesticides et du linuron en particulier après son application sur le sol implique l'étude de son adsorption sur ce dernier. En effet, celle-ci joue un rôle majeur dans son devenir, 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.

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Celui-ci est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de linuron sur les deux types de sols étudiés.

Les cinétiques d'adsorption présentent deux parties : l'une où la variation de la quantité retenue est rapide et correspondant à l'adsorption sur les surfaces les plus accessibles ; l'autre où la quantité retenue varie plus lentement et qui est due à la diffusion moléculaire.

Dans cette étude, il est montré d'une part, que le linuron est effectivement adsorbé sur le sol mais à des quantités modérées. De plus, cette adsorption dépend de plusieurs paramètres. Plus le sol est riche en matière organique plus sa capacité d'adsorption pour le linuron est grande. Pour le sol argilo-limoneux riche en calcaire pauvre en matière organique, il se caractérise par de faibles capacités de rétention de linuron.

Le taux d'adsorption de linuron dans le sol riche en matière organique est plus élevé que dans le sol pauvre en matière organique, indiquant par là, que linuron est mobile dans les sols PMO et pouvant entraîner un risque de pollution des eaux souterraines. Par contre le linuron est mieux retenu sur les sols RMO avec des rétentions de grandes quantités de l'ordre de 40%.

L'évolution des capacités de rétention de linuron ou du MP sur les deux sols en fonction du temps de contact se caractérise par des courbes de saturation de même forme mais avec des phénomènes différents.

Il a été montré que le sol riche en MO (2,66 %) présentent les capacités de rétention plus importantes pour linuron et le MP, tandis que dans le sol pauvre en matières organique le MP s'adsorbe mieux que linuron d'où la vitesse d'adsorption du MP est supérieure à la vitesse d'adsorption de linuron à cause de la diffusion moléculaire. Celle-ci joue, en effet, un rôle primordial puisque les molécules mettent un certain temps pour atteindre les sites de surfaces adsorbantes [41].

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre cette étude en s'intéressant à la réalisation des isothermes à différentes conditions sur les deux types de sols afin d'étudier la rétention de linuron sur le sol, et donc son devenir dans l'environnement.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. Ministère fédéral , S.C. *Projet de décision de réévaluation PRVD2012-02, Linuron*. Santé Canada Le 27 juillet 2012; Available from: http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pest/part/consultations/_prvd2012-02/prvd2012-02-fra.php.
2. BAKOURI, H.E., *Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N.)*, 21 Janvier 2006, Université Abdelmalek Essaadi -Tanger.
3. FLOGEAC, K., *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols, Influence de la présence des cations métalliques*, 21 octobre 2004, Université de Reims Champagne-Ardenne.
4. Ali, S., *Étude de l'adsorption d'un herbicide - la métrobuzine- sur un sol cultivé*, in *Département de Génie de l'Environnement*2007, Ecole nationale polytechnique Algerie
5. DEVEZ, A., *Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques*, in *Thèse de Doctorat. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts*2004.
6. SCHRECK, E., *THESE de doctorat :Influence des modes d'entretien du sol en milieu viticole sur le transfert des pesticides vers les eaux d'infiltration – Impact sur les lombriciens*, 2008, Université de Toulouse.
7. MARGOUM, C.G.-B., *Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fosses: caractérisation physico-chimique et hydrodynamique* 10 décembre 2003, Université JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I.
8. MARC, J., *Effets toxiques d'herbicides à base de glyphosate sur la régulation du cycle cellulaire et le développement précoce en utilisant l'embryon d'oursin*, 2004, Université de Rennes 1.
9. BENMAHDI, F., *Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole*, 2008, Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna.
10. US-EPA, *Registration Eligibility Decision for Linuron EPA 738- R-95-003*. United States Environmental Protection Agency (EPA) 1995 (Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.).

11. *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection des utilisations de l'eau à des fins agricoles -linuron*, C.c.d.m.d. l'environnement, Editor 1999: Extrait de la publication no 1300; ISBN 1-896997-36-8.
12. INERIS, *Proposition de norme de qualité environnementale : Linuron (330-55-2)* 2009.
13. Crane M, M.D., Watts C D, Atkinson C and and J. I, *Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: linuron*. The Environment Agency, 2007.
14. (2008)., C.E., *no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006*.
15. GABET, S., *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique*, 2004, Université de Limoges
16. BENAOMAR, A.E.A., *Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires*, 2010, Université de Reims Champagne-Ardenne
17. RAJAB, A.J.A., *Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate Approche modélisée en conditions contrôlées et naturelles*, 29 Juin 2007, Institut national polytechnique de Lorraine.
18. BOIVIN, A., *Disponibilité Spatio-temporelle et Transfert des Pesticides dans le Sol*, 2003, Institut National Polytechnique de Lorraine.
19. Bayard, R., *Étude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.*, 1997, L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
20. MOEYS, J., *Variabilité spatiale et déterminismes agro-pédologiques du devenir d'un herbicide dans l'horizon de surface*, 2007, l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement – AgroParisTech –.
21. TRANSPOL, I.P., *Pollution souterraine : Paramètres et paramétrage des Modèles en écoulement et en transport de polluants*. Septembre 2001.
22. DRC-MECO-ALE-, I., *Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement*. 8 MARS 2004.

23. Guigon-Moreau, D.E., *Transferts des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle*, 7 décembre 2006, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie - UFR Sciences de la Terre.
24. KANKOU, M.O.S.A.O., *Vulnirabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve senegal en Mauritanie-étude en laboratoire du comportemet de deux pesticides* Le 29 novembre 2004, Université de Limoges.
25. HANNA, K., *Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cage" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines*, 2004, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
26. VILA, M., *Utilisation de plantes agronomiques et lacustres dans la dépollution des sols contaminés par le RDX et le TNT : approches en laboratoire*, in *École doctorale : Transfert, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés* 15 décembre 2006, L'institut national polytechnique de Toulouse
27. JEAN, L., *Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez Datura innoxia*, 2007, Université de limoges.
28. KHALLADI, R., *Utilisation des tensioactifs dans la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures*, 2010, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene
29. Rodriguez-Cruz, M.S., M.J. Sanchez-Martin, and M. Sanchez-Camazano, *A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils*. *Chemosphere*, 2005. **61**(1): p. 56-64.
30. Paria, S., *Surfactant-Enhanced Remediation of Organic Contaminated Soil and Water*, in *Department of Chemical Engineering* 2007, National Institute of Technology, Orissa, India.
31. Yihua Liu, Z.X., Xiaoguang Wu, Wenjun Gui, Guonian Zhu, *Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils*. Elsevier *Journal of Hazardous Materials*, 2010.
32. Jun Cao, H.G., Hong Mei Zhu, Lei Jiang, Hong Yang, *Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils*. Elsevier *chemosphere*, 2008.

33. Peng Wang, A.A.K., *Soil particle-size dependent partitioning behavior of pesticides within water–soil–cationic surfactant systems*. Elsevier :water research, 2008.
34. Peng Wang, A.A.K., *Partitioning of hydrophobic pesticides within a soil–water–anionic surfactant system*. Elsevier :water research, 2009.
35. M.J. Sanchez-Martin, M.S.R.-C., M. Sanchez-Camazano *Study of the desorption of linuron from soils to water enhanced by the addition of an anionic surfactant to soil–water system*. Elsevier Science ,Water Research, 2003.
36. M.J. Sanchez-Martin, M.S.R.-C., M. Sanchez-Camazano *Determination of linuron in aqueous soil extracts by high- performance liquid chromatography*. Elsevier Science ,Journal of Chromatography, 1996.
37. ZOHRA, M.M., *Mémoire de fin d'étude ; Etude comparative des cinétiques d'adsorption du Methyl parathion sur des sols de la Mitidja* 2009, Université Saad Dahlab Blida.
38. (2005), H.S.D.B.H., *Toxicology Data Network (TOXNET®): Hazardous Substances Data Bank (HSDB®) [online]*. Bethesda, MD: Division of Specialized Information Services (SIS) of the US National Library of Medicine (NLM). Available from:
39. ATSDR, A.f.T.S.a.D.R. *CHEMICAL AND PHYSICAL INFORMATION -Methyl parathion*. Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp48-c4.pdf>.
40. Ouzna, O.-H., *Thèse de doctorat ;Imapct d'un herbicide sur l'environnement et modélisation de son transfert dans le sol percolation in Département du Génie de l'environnement* 2013, Ecole national Polytechnique Algerie
41. R. Calvet, E.B., C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet. , *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales* Édition France Agricole. France., 2005.