



ADSORPTION DE LA METRIBUZINE SUR LE SOL : EFFET DE LA NATURE DU SOL ET DE SON HUMIDITE

Ali Saiba, Omar Bouras

Département de Chimie Industrielle, Université Saad Dahlab de Blida

Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier l'adsorption d'un herbicide (la métribuzine) sur deux différents sols en batch et en faisant varier le taux d'humidité du sol.

L'analyse des échantillons est effectuée par HPLC-PAD. Deux modèles d'adsorption sont étudiés et les isothermes sont le mieux décrites par le modèle de Freundlich. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est très rapide pendant la première heure et moyen à très lent jusqu'à 24 heures (deux phases d'adsorption). Les résultats obtenus indiquent que la métribuzine est modérément adsorbée (44%) sur un sol riche en argile et en matière organique et faiblement adsorbée (10%) pour un autre sol moins riche. Par contre, l'augmentation du taux d'humidité de sol diminue sensiblement les quantités adsorbées.

Mots-Clefs : métribuzine, adsorption, sol, humidité, isothermes.

Abstract

The aim of our work is to study the adsorption of an herbicide (metribuzin) on two different soils in batch and varying the humidity of soil.

Analysis of the samples was performed by HPLC-PAD. Two models are studied and the isotherms were found to be best described by the Freundlich model. The study of the kinetics of adsorption showed that the adsorption process is very rapid during the first hour and a medium to very slow until 24 hours (two phases of adsorption). The obtained results indicate that metribuzin is moderately adsorbed (44%) on a soil rich in clay and organic matter and weakly adsorbed (10%) for other soil less rich. However, increases of the humidity of soil reduce the adsorbed amount.

Keywords: metribuzin, adsorption, soil, humidity, isotherms.

1. Introduction

Le sol est un milieu hétérogène, complexe, variable dans ses constituants physiques, chimiques et biologiques (Stenrod et al., 2007). Le comportement des pesticides dans le sol conditionne leurs impacts sur d'autres compartiments de l'environnement. C'est pourquoi il est crucial d'étudier le devenir des pesticides sur le sol en vue de comprendre, ou mieux de prédire leur répartition ultérieure dans l'environnement et les risques de contamination des eaux (Calvet et al., 2005).

La métribuzine (4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one) est un herbicide de la famille de triazines (Tomlin, 1997), employée en prélevée et en post-levée. La métribuzine a une persistance courte à moyenne dans l'environnement. Elle présente une solubilité élevée dans l'eau ($1,05 \text{ g.L}^{-1}$) et une faible sorption dans le sol. Toutes ces caractéristiques apportent à la métribuzine une grande mobilité dans le sol (Landgraf et al., 1998, Singh 2006).

De manière générale, la première étape régissant le devenir d'un pesticide après son arrivé au sol est l'adsorption qui l'immobilise plus ou moins longtemps et retarde son arrivée dans les eaux. Cette adsorption s'avère très complexe dans le sens où les interférences entre polluant et éléments du sol sont difficiles à définir. En effet, elle dépend entre autre, de la nature du sol, de celle de l'herbicide et des conditions dans lesquelles il est appliqué.

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude de l'adsorption des pesticides en évaluant l'effet de certains paramètres tels que l'humidité et la nature du sol (un sol perturbé provenant d'une parcelle cultivée et l'autre non cultivé) sur l'adsorption de la métribuzine sur le sol.

2. Matériels et méthodes

2.1. Sol

Deux échantillons de sol ont été prélevés sur une profondeur de 30 cm selon un protocole expérimental établi selon la norme AFNOR

NFX31-100. Le sol A provient d'une parcelle cultivée de la région de la Mitidja et le sol B provient d'une parcelle non cultivée (zone urbaine).

Le sol (0 – 30 cm de profondeur) a été séché à l'air libre, broyé et tamisé à 2 mm ainsi il est stocké dans des sachets en plastique à une température ambiante. Le tableau 1 donne quelques caractéristiques des deux sols utilisés dans l'adsorption de la métribuzine.

Tableau 1. Quelques caractéristiques des deux sols utilisés.

Caractéristiques		Sol A	Sol B
Granulométrie	Argile %	39,45	30,00
	Limon %	40,33	27,40
	Sable %	20,22	42,60
Matière organique %		3,01	2,59
Carbone organique %		1,75	1,51
Porosité		0,41	0,55
pH _{eau}		7,48	7,85

2.2. Produits chimiques

La métribuzine utilisée de grade analytique pur (99,3%) a été achetée de Sigma-Aldrich. Les solvants utilisés sont de grade analytique HPLC. Les solutions de la métribuzine ont été préparées dans une solution de CaCl₂ (0,01 M).

2.3. Adsorption

Les isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol ont été obtenues par adsorption en batch. 10 mL d'une solution de métribuzine de concentration C₀ variant de 2,5 à 17,5 mg.L⁻¹ est mise en contact avec 5 g de sol dans des tubes de 50 mL hermétiquement fermés. Ces derniers sont soumis à une agitation par rotation pendant 24 heures à une vitesse de rotation de 80 à 100 tr.min⁻¹ assurée par une installation montée au laboratoire (Figure 1).

2.4. Analyse des échantillons

Une fois l'équilibre est atteint (24 heures d'agitation), les solutions de sol récupérées sont centrifugées pendant 30 minutes à 6000 tr.min⁻¹,

puis filtrées à l'aide des membranes 0,45 µm en acétate de cellulose (Papadakis, 2002). Les filtrats récupérés sont analysés par HPLC-PAD.

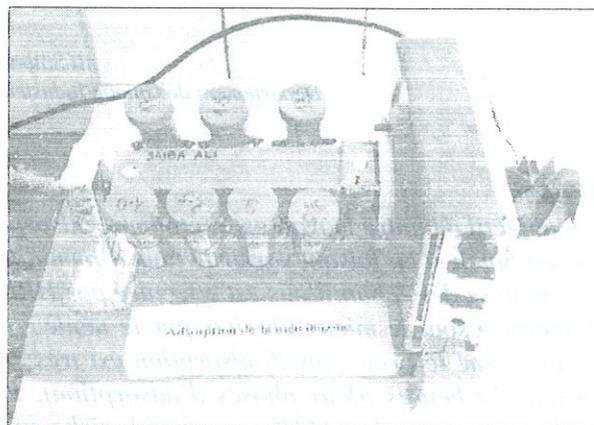


Figure 1. Photo de l'installation d'adsorption.

L'adsorption de la métribuzine se traduit par une diminution de sa concentration dans la solution et par une augmentation simultanée de sa concentration dans le sol. L'équation 1 nous permet de calculer la quantité (q_a) de métribuzine adsorbée (Calvet et al., 2005).

$$q_a = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_s} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

C₀ est la concentration initiale, C_e est la concentration à l'équilibre. V représente le volume de la solution et M_s est la masse de sol.

3. Résultats et discussions

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est très rapide pendant la première heure (première phase de la cinétique d'adsorption), moyen à très lent jusqu'à 24 heures (deuxième phase de la cinétique d'adsorption). Certains auteurs ont montré qu'une durée de 8 h est suffisante pour atteindre l'équilibre pour un sol argileux ou limono-sableux à pH neutre (Khoury et al., 2003). Tandis que pour d'autres, une durée de 24 heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre sur un sol limono-sableux (Stenrod et al., 2007). Une durée de 24 h a été prise en compte dans l'étude de l'adsorption.

Les résultats obtenus lors de l'adsorption de la métribuzine sur le sol A nous ont permis, en premier lieu, de tracer l'isotherme d'adsorption C_{ads} (adsorbée) en fonction de C_e (à l'équilibre) comme le montre la figure 2.

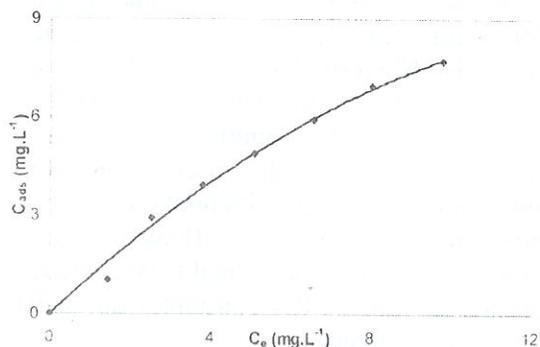


Figure 2. Isotherme d'adsorption de la métribuzine sur le sol A.

La métribuzine est adsorbée par le sol A. Toutefois les quantités adsorbées restent modérées. L'application des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir nous permet de tracer les isothermes linéarisées. Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

MODELE DE FREUNDLICH		
R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$
0,9983	2,9860	0,7282
MODELE DE LANGMUIR		
R^2	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
0,9963	0,0346	0,0793

$1/n < 1$, donc l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration, c'est-à-dire que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations.

Les mécanismes mis en jeu dans l'adsorption de la métribuzine dépendent à la fois des propriétés des surfaces adsorbantes et des propriétés de la molécule (Calvet et al., 2005). Comme la métribuzine est une base faible (molécule cationique), elle implique une attraction par les charges négatives des constituants du sol (minéraux argileux et substances humiques) et une répulsion par les charges positives (oxydes et hydroxydes métalliques). Yaron, 1989, indique que l'adsorption de la métribuzine a lieu par échange de cations. Selon Landgraf et al., 1998, les

mécanismes qui peuvent être mis en jeu dans l'adsorption de la métribuzine sur les particules du sol sont les deux groupes amino et méthylthio de la molécule métribuzine qui peuvent influencer la densité des électrons de la molécule et la formation des liaisons entre la métribuzine et les particules du sol ainsi que la formation de liaisons hydrogènes entre la métribuzine et la matière organique du sol. Lagaly, 2001, montre que les pesticides possédant la fonction NH_2 peuvent former des liaisons par des forces électrostatiques (dipôle-ion). De plus, la solubilité relativement grande de la métribuzine en phase aqueuse influence probablement cette adsorption car, d'une façon générale, plus le caractère hydrophile des pesticides ioniques est important plus l'adsorbabilité est élevée.

3.1. La nature de sol

Un autre sol B de différente nature que le sol A, a été choisi pour mieux décrire l'effet de la nature de sol sur l'adsorption de la métribuzine. Les isothermes obtenues des deux sols sont données sur la figure 3.

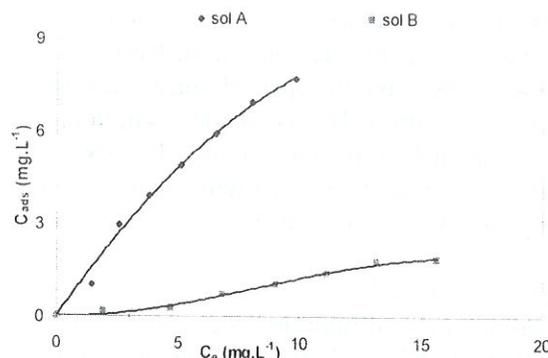


Figure 3. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur deux sols de nature différente.

Les deux sols réagissent différemment vis-à-vis de la métribuzine. En effet, la quantité maximale adsorbée correspondant au sol A est de $7,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, alors que pour le sol B elle est de $1,86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Il apparaît alors que le sol B adsorbe faiblement la métribuzine. Ceci est probablement dû à sa faible teneur en argile et en limons et sa forte teneur en sable. Par contre, l'influence de la matière organique est moins évidente car la différence de sa teneur dans les deux sols est faible. Ces données sont en accord avec les résultats obtenus dans plusieurs études (Henriksen et al., 2002, Houry et al., 2003, Huertas-Pérez et al., 2006 et Stenrod et al., 2007). Les paramètres calculés d'après les



isothermes de Freundlich et de Langmuir sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (sols A et B).

MODELE DE FREUNDLICH			
Facteur	R ²	K _F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .kg ⁻¹)	1/n
Sol A	0,9983	2,9860	0,7282
Sol B	0,9304	0,0356	1,7638
MODELE DE LANGMUIR			
Facteur	R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)
Sol A	0,9963	0,0346	0,0793
Sol B	0,9181	/	/

Les valeurs de K_F confirment qu'il y a une grande différence entre l'adsorption de la métribuzine sur les deux sols car K_F du sol A est nettement supérieure à K_F du sol B. Ce résultat confirme ceux obtenus par d'autres auteurs (Calvet et al., 2005). Les pesticides cationiques comme la métribuzine sont mieux adsorbés par les sols riches en minéraux argileux et en matière organique (Calvet et al., 2005).

3.2. Humidité du sol

Différents taux d'humidité de sol à savoir 1,75 ; 4,85 ; 14,65 et 22,70%, ont été choisi pour déterminer leur effet sur l'adsorption de la métribuzine. La figure 4 représente les différentes isothermes obtenues.

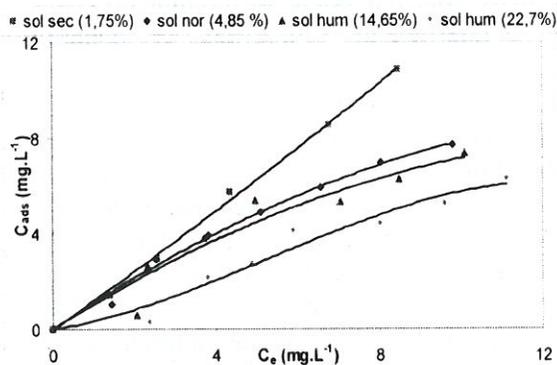


Figure 4. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents taux d'humidité.

L'adsorption de cet herbicide diminue quand l'humidité du sol augmente. La quantité maximale adsorbée est obtenue avec le sol le moins humide, elle est de 10,84 mg.L⁻¹. Tandis qu'avec le sol le plus humide la quantité adsorbée est de 6,29 mg.L⁻¹. Les différentes isothermes linéarisées de Freundlich et de Langmuir nous permettent d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes qui sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir à différents taux d'humidité.

MODELE DE FREUNDLICH			
paramètre	R ²	K _F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .kg ⁻¹)	1/n
Humidité			
1,75%	0,9916	1,7338	1,1817
4,85%	0,9983	2,9860	0,7282
14,64%	0,9460	3,2252	0,6525
22,70%	0,9503	1,2621	0,9532
MODELE DE LANGMUIR			
paramètre	R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)
Humidité			
1,75%	0,9872	/	/
4,85%	0,9963	0,0346	0,0793
14,64%	0,9727	0,0288	0,0977
22,70%	0,9574	/	/

L'examen de ce tableau montre des différences notables au niveau des capacités d'adsorption pour les différentes humidités. Pour les taux d'humidités de 4,85% ; 14,64% et 22,7%, 1/n < 1, donc l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration en métribuzine c'est-à-dire qu'elle est plus importante pour les faibles concentrations. Pour un taux de 1,75%, 1/n > 1, ce qui signifie que l'adsorption est plus importante pour les concentrations les plus élevées.



Des études faites sur d'autres herbicides de la même famille montrent que l'adsorption est influencée par l'humidité du sol. Elle est faible pour des sols initialement humides et élevée pour des sols secs (Bekolo, 1999). En effet, plus le sol est sec, plus il absorbe la solution d'herbicide, ce qui facilite l'adsorption de ce dernier. Sur un sol plus ou moins humide, il y a échange entre les molécules d'eau et les molécules d'herbicide sur les sites d'adsorption (Calvet et al., 2005).

4. Conclusion

La connaissance du devenir de la métribuzine 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.

Dans cette étude, il est montré d'une part, que la métribuzine est effectivement adsorbée sur le sol mais que les quantités adsorbées restent modérées. Et d'autre part, que cette adsorption dépend de plusieurs paramètres. En effet la métribuzine s'adsorbe moins à des taux d'humidité élevés. Ce qui suggère que dans cette condition, la métribuzine est mobile dans les sols et induit un risque de pollution des eaux souterraines plus élevé. Par contre à des taux d'humidité élevés, la métribuzine est mieux retenue par le sol. Ce qui pourrait minimiser son infiltration. La quantité maximale adsorbée est obtenue avec le taux d'humidité de 1,75% et représente 62% de la quantité initiale. Cette adsorption est également influencée par d'autres facteurs. Elle est favorisée par la teneur du sol en argile et en matière organique et défavorisée par la présence de sable en quantité élevée. Dans le sol, les fractions de matière organique et d'argile sont les constituants principaux qui affectent le comportement de sorption de la métribuzine.

L'application des transformées des équations de Freundlich et Langmuir nous a conduit à des droites, ce qui nous a permis de conclure que les deux modèles peuvent être appliqués pour modéliser les résultats obtenus. Mais seul le modèle de Freundlich donne des paramètres adéquats.

5. Bibliographie

- N. Bekolo, *Lessivage et distribution spatio-temporelle du linuron et de l'imidaclopride dans les sols sableux sous culture de pomme de terre (Solanum tuberosum) à Portneuf (Québec)*, Thèse de Doctorat, Université Laval, Canada, 1999.
- R. Calvet, E. Barriusso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet, *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*, Édition France Agricole, 2005.
- G. Lagaly, *Pesticide - clay interactions and formulations*, Applied Clay Science, N° 18, 205-209, 2001.
- M. D. Landgraf, S. Claudino da Silva, M-O. Rezende, *Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost*, Analytica Chimica Acta, N° 368, 155-164, 1998.
- N. Singh, *Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertilizer*, Pest Management Science, N° 62, 402-406, 2006.
- M. Stenrod, J. Perceval, P. Benoit, M. Almvik, R. I. Bolli, O. M. Eklo, T. E. Sveistrup et J. Kværner, *Cold climatic conditions; effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway*, Cold Regions Science and Technology, V 53-1, 4-15, 2008.
- CDS. Tomlin, *The Pesticide Manual*, 11ème édition, British Crop Protection Council, UK, 1997.
- B. Yaron, *General Principles of Pesticide Movement to Groundwater*, Agriculture, Ecosystems and Environment, N° 26, 275-297, 1989.