

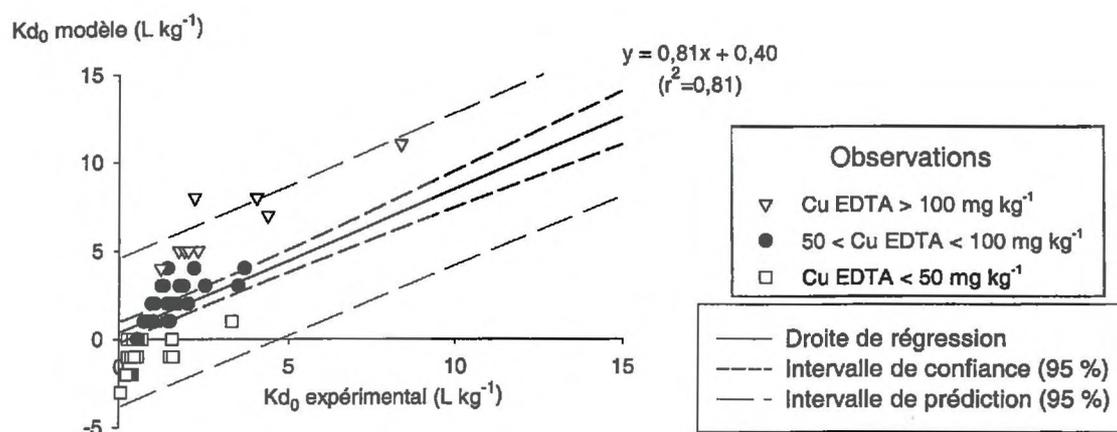
#### B.4. Expression de $Kd_0$ en fonction des propriétés physico-chimiques des sols

Un modèle permettant d'estimer les valeurs de  $Kd_0$  à partir des propriétés physico-chimiques des sols serait un outil précieux dans la prédiction du devenir de l'amtrole dans les sols. Pour établir ce genre de modèle, des régressions linéaires progressives et des régressions linéaires multiples (logiciel Statview) ont été effectuées, soit avec tous les sols, soit avec les classes de sols ayant des teneurs en cuivre similaires.

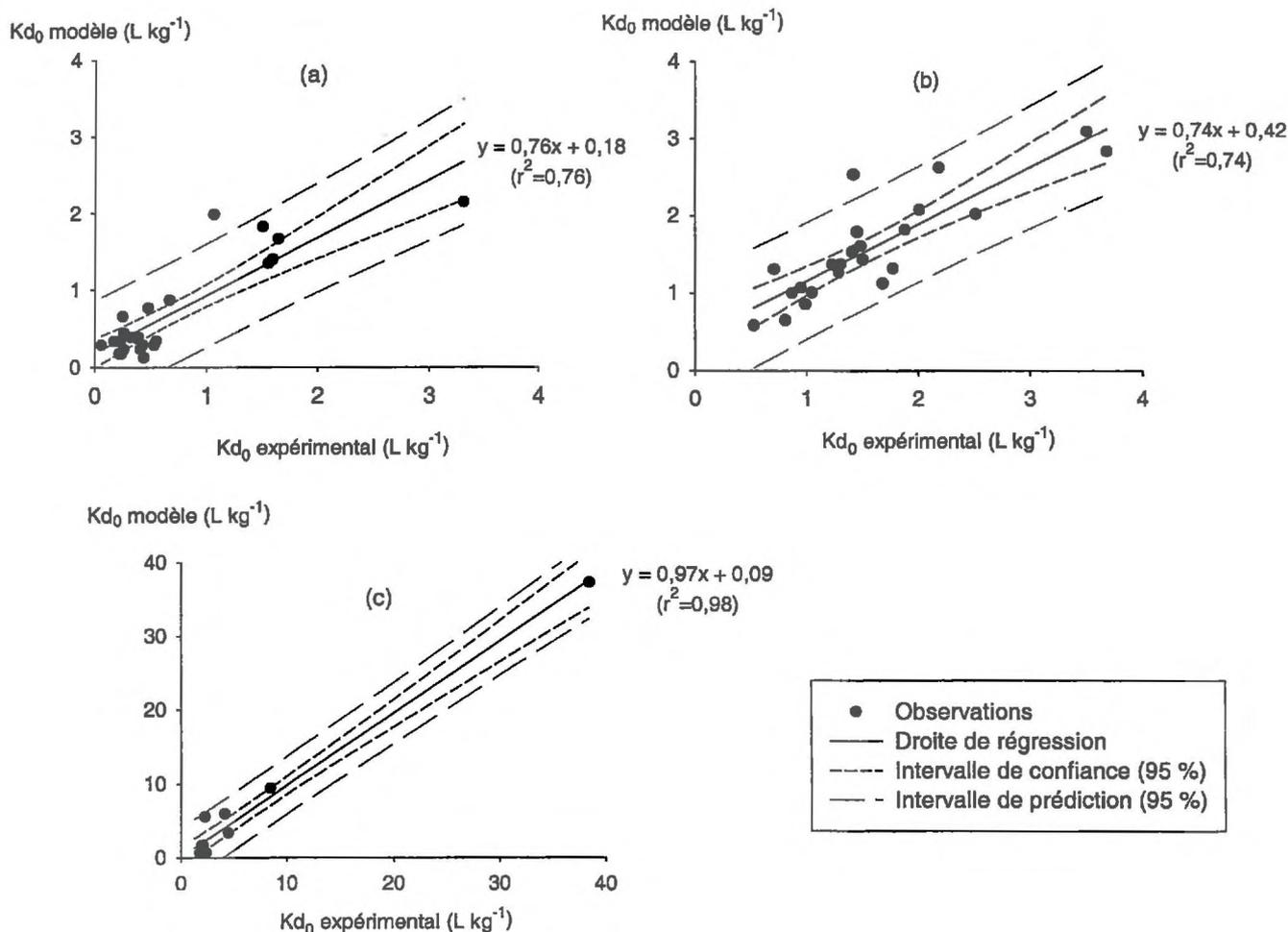
- Lorsque les sols sont considérés simultanément, les seules variables significatives ( $p < 0,05$ ) permettant de décrire les variations de  $Kd_0$  sont la teneur en Cu EDTA ( $p < 0,0001$ ) et le pH. Parmi les différents pH mesurés ( $pH_{eau}$ ,  $pH_{KCl}$ ,  $pH_{ret}$ ),  $pH_{ret}$  est le plus significatif (Tableau 6.5). La valeur de  $pH_{ret}$  est mesurée au cours des expériences de rétention et ne correspond pas aux mesures de pH standard fournies par les laboratoires d'analyse. C'est pourquoi, il semblerait intéressant de pouvoir utiliser dans le modèle les valeurs de  $pH_{eau}$  ou  $pH_{KCl}$  qui sont fournies dans les analyses de sol classiques.
- Lorsque les sols sont considérés par classes ayant des teneurs en cuivre similaires :
  - (a)  $Cu\ EDTA < 50\ mg\ kg^{-1}$  : Le seul paramètre significatif pouvant être utilisé dans le modèle de régression est le pH,  $pH_{ret}$  et  $pH_{eau}$  étant aussi significatifs l'un que l'autre ( $p < 0,0001$ ). Les erreurs sur les paramètres du modèle sont comparables en utilisant  $pH_{ret}$  ou  $pH_{eau}$ , il est donc préférable d'utiliser  $pH_{eau}$ . Le modèle a la formulation ( $r^2 = 0,756$  ; nombre de sols = 24) :

$$Kd_0 = [4,703 (\pm 0,49)] - [0,533 (\pm 0,065)] pH_{eau}$$

- (b)  $50\ mg\ kg^{-1} < Cu\ EDTA < 100\ mg\ kg^{-1}$  : Les paramètres significatifs pouvant être utilisés dans le modèle de régression sont pH,  $pH_{ret}$  et  $pH_{eau}$  étant aussi significatifs l'un que l'autre ( $p < 0,0001$ ), et Cu EDTA ( $p = 0,0191$ ). A nouveau, les erreurs observées sur les coefficients du modèle sont du même ordre de grandeur en utilisant  $pH_{ret}$  ou  $pH_{eau}$ . Le modèle a la formulation suivante ( $r^2 = 0,737$  ; nombre de sols = 23) :



**Figure 6.8 : Comparaison entre  $Kd_0$  expérimentaux et  $Kd_0$  évalués à partir du modèle mis au point avec tous les sols (La valeur de pH utilisée est pHeau).  $Kd_0$  expérimental = 38  $L \cdot kg^{-1}$  n'est pas représenté sur le graphique)**



**Figure 6.9 : Comparaison entre  $Kd_0$  expérimentaux et  $Kd_0$  évalués à partir des modèles mis au point pour chaque catégorie de sols : (a) Cu EDTA < 50  $mg \cdot kg^{-1}$  (b) 50 < Cu EDTA < 100  $mg \cdot kg^{-1}$  (c) Cu EDTA > 100  $mg \cdot kg^{-1}$**

$$Kd_0 = [5,675 (\pm 0,735)] - [0,718 (\pm 0,096)] pH_{eau} + [0,015 (\pm 0,006)] Cu\ EDTA$$

(c)  $100\ mg\ kg^{-1} < Cu\ EDTA$  : Le seul paramètre significatif est  $Cu\ EDTA$  ( $p < 0,0001$ ). Le modèle a la formulation ( $r^2 = 0,979$  ; nombre de sols = 10) :

$$Kd_0 = [-10,023 (\pm 1,016)] + [0,088 (\pm 0,005)] Cu\ EDTA$$

Pour vérifier dans quelle mesure ces modèles permettent de décrire correctement nos observations, les valeurs de  $Kd_0$  calculées à partir des modèles sont comparées aux valeurs de  $Kd_0$  observées expérimentalement. Lorsque les valeurs de  $Kd_0$  sont calculées avec le modèle élaboré pour tous les sols (voir tableau 6.5), les valeurs de  $Kd$  sont sous-estimées pour les sols ayant de faibles teneurs en cuivre et sur-estimées pour les sols ayant des teneurs en cuivre élevées (Figure 6.8). Ce modèle n'est donc pas satisfaisant et ne peut pas être utilisé pour estimer les valeurs de  $Kd_0$  à partir des propriétés des sols. En revanche, les modèles élaborés pour les sols classés selon leurs teneurs en cuivre permettent une bonne estimation des valeurs de  $Kd$  (Figure 6.9). Ce type de relation pourrait permettre, avec une marge d'erreur qui reste à déterminer, d'estimer la rétention de l'amtrole dans les sols à partir de leurs teneurs en  $Cu\ EDTA$  et de leurs  $pH_{eau}$ .

## C. Evolution de la rétention au cours du temps

### C.1. Description statistique de l'évolution de la rétention

La rétention de l'amtrole évolue rapidement dans la plupart des sols. Après 72 h de contact entre les sols et l'herbicide, les valeurs de  $Kd_{72}$  sont comprises entre 0,4 et 88  $L\ kg^{-1}$  (moyenne = 4,8  $L\ kg^{-1}$  ; médiane = 2,6  $L\ kg^{-1}$ ). La Figure 6.10 présente la distribution des valeurs de  $Kd_{72}$  dans les 57 sols. La distribution des valeurs de  $Kd_{72}$ , plus étalée que celle de  $Kd_0$ , est décalée vers des valeurs plus élevées. L'augmentation de  $Kd$  entre 0 et 72 h est comprise entre 0 et 50  $L\ kg^{-1}$  (moyenne = 2,7  $L\ kg^{-1}$  ; médiane = 1,6  $L\ kg^{-1}$ ). La Figure 6.11 présente la distribution des différences ( $Kd_{72} - Kd_0$ ) pour les 57 sols. Cependant, cette différence est dépendante de la valeur initiale de  $Kd_0$ . Par exemple, elle est la plus élevée (50  $L\ kg^{-1}$ ) pour le sol où  $Kd_0$  est le plus élevé

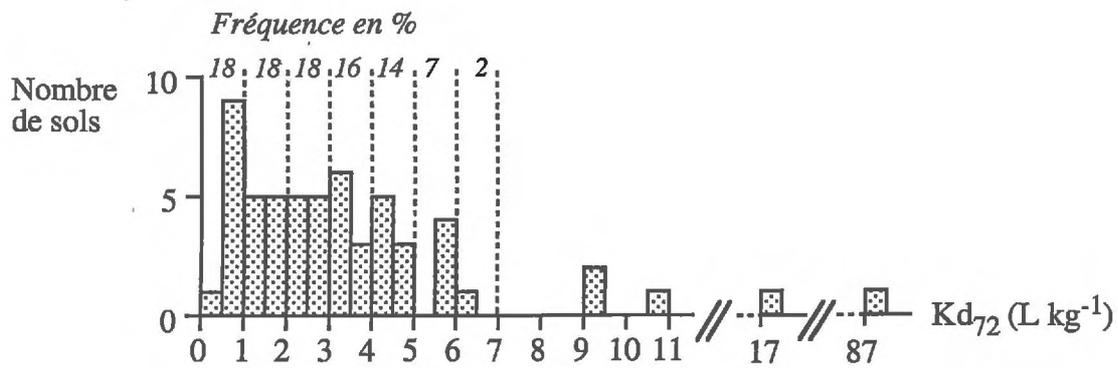


Figure 6.10 : Distribution de  $Kd_{72}$  pour les 57 sols

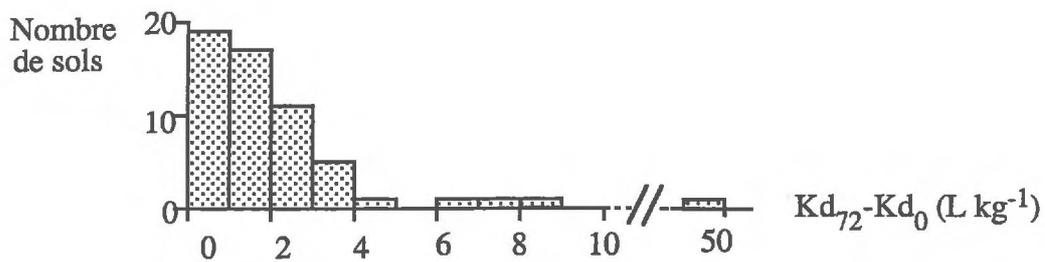


Figure 6.11 : Distribution de  $(Kd_{72} - Kd_0)$  pour les 57 sols

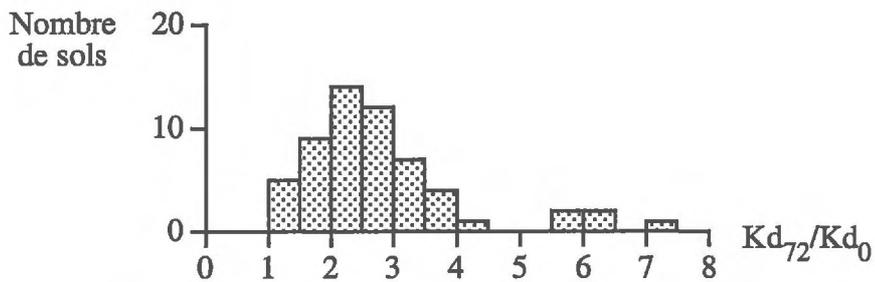


Figure 6.12 : Distribution de  $(Kd_{72} / Kd_0)$  pour les 57 sols

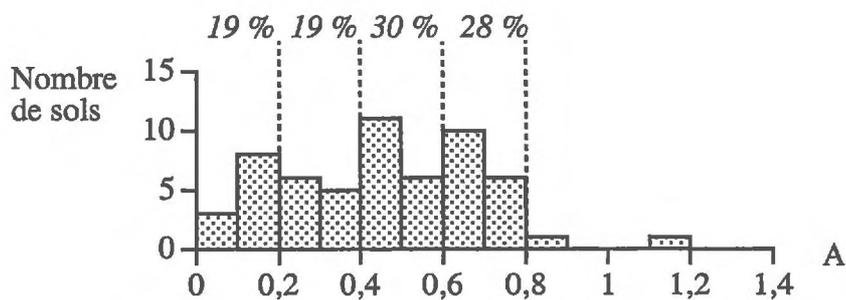


Figure 6.13 : Distribution du paramètre empirique A pour les 57 sols

(38,4 L kg<sup>-1</sup>). Une autre manière d'estimer l'évolution de Kd au cours du temps consiste à calculer les rapports Kd<sub>72</sub> / Kd<sub>0</sub>. Ils sont compris entre 1 et 7,3, avec une moyenne de 2,7 et une médiane de 2,5 (Figure 6.12).

D'un point de vue cinétique, l'augmentation de la rétention de l'amtrole dans les sols, est caractérisée grâce au paramètre empirique A. Ce paramètre est compris entre 0 et 1,14 (Figure 6.13). Dans 3 sols, A est nul et la rétention de l'amtrole est instantanée et n'évolue pas au cours du temps. Ces sols ont en commun une faible teneur en carbone organique (< 0,5 mg kg<sup>-1</sup>).

### C.2. Analyse régionale de l'évolution de la rétention et effet du type de sol

La Figure 6.14 présente les valeurs de Kd<sub>72</sub> en fonction des régions d'origine des sols :

① *Bourgogne (BG)* : Les valeurs de Kd<sub>72</sub> sont comprises entre 0,7 et 5,7 L kg<sup>-1</sup> pour deux calcosols (respectivement BG1 et BG8). La moyenne de Kd<sub>72</sub> est 2,9 (± 1,8) L kg<sup>-1</sup>, et la valeur médiane 2,6 L kg<sup>-1</sup>.

② *Val de Loire (VL)* : Les valeurs de Kd<sub>72</sub> sont comprises entre 0,8 L kg<sup>-1</sup> pour deux sols (luvisol, VL4, et un arénosol, VL1) et 2,5 L kg<sup>-1</sup> pour un brunisol (VL6). Kd<sub>72</sub> moyen est de 1,5 (± 0,9) L kg<sup>-1</sup> et la valeur médiane 1 L kg<sup>-1</sup>. Globalement, l'évolution de la rétention est faible dans les sols du val de Loire.

③ *Champagne (CM – CA)* :

- Marne (CM): Kd<sub>72</sub> est compris entre 0,9 et 4 L kg<sup>-1</sup>, respectivement pour un calcisol (CM1) et pour un calcosol (CM2). La moyenne de Kd<sub>72</sub> est 2,1 (± 1,7) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 1,4 L kg<sup>-1</sup>.
- Aube (CA): Kd<sub>72</sub> est compris entre 3,2 L kg<sup>-1</sup> pour un rendosol (CA6) et 4,7 L kg<sup>-1</sup> pour un rendisol (CA2). La moyenne de Kd<sub>72</sub> est 4 (± 0,6) L kg<sup>-1</sup> et la valeur médiane 4 L kg<sup>-1</sup>. Comme pour Kd<sub>0</sub>, les valeurs de Kd<sub>72</sub> sont relativement homogènes.

④ *Alsace (AL)*: Kd<sub>72</sub> est compris entre 1,4 L kg<sup>-1</sup> pour un calcosol (AL1) et 5,9 L kg<sup>-1</sup> pour un brunisol (AL2). La moyenne de Kd<sub>72</sub> est 3,6 (± 1,7) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 3 L kg<sup>-1</sup>.

⑤ *Beaujolais (BJ)*: Kd<sub>72</sub> est compris entre 1,6 L kg<sup>-1</sup> pour un sol limoneux acide (BJ3) et 4,8 L kg<sup>-1</sup> pour un rankosol (BJ1). La moyenne de Kd<sub>72</sub> est 3,2 (± 1,6) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 3,2 L kg<sup>-1</sup>.

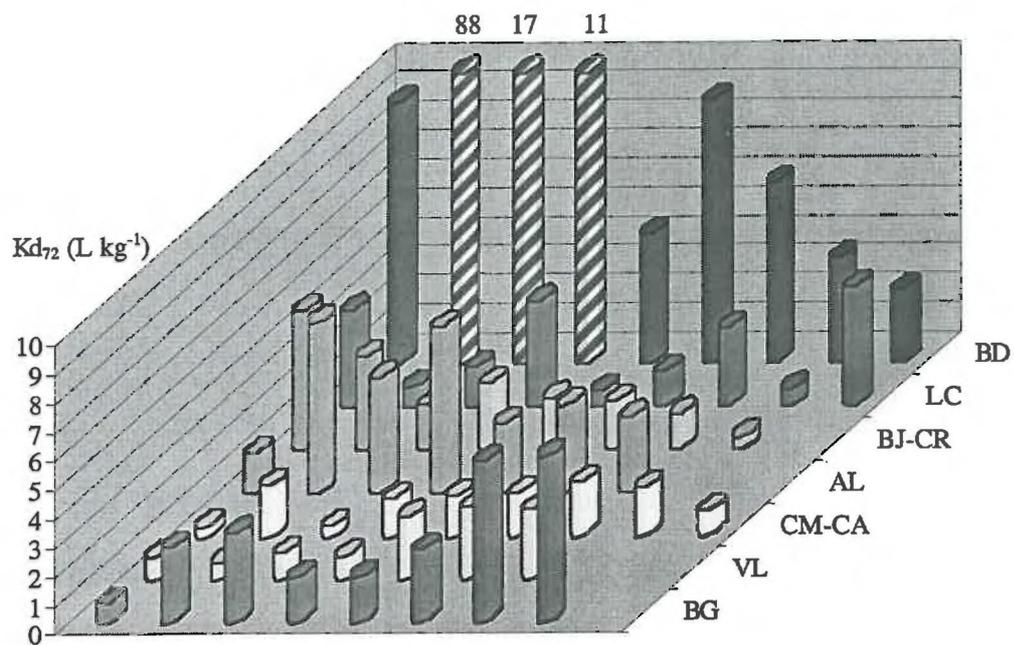


Figure 6.14 : Distribution de  $Kd_{72}$  dans les sols en fonction des régions viticoles

⑥ *Côtes du Rhône (CR)* :  $Kd_{72}$  est compris entre 0,4 L kg<sup>-1</sup> pour un sol sableux calcaire (CR5) et 2,3 L kg<sup>-1</sup> un sol fersiallitique lessivé (CR1). La moyenne de  $Kd_{72}$  est 1,5 (± 0,7) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 1,7 L kg<sup>-1</sup>.

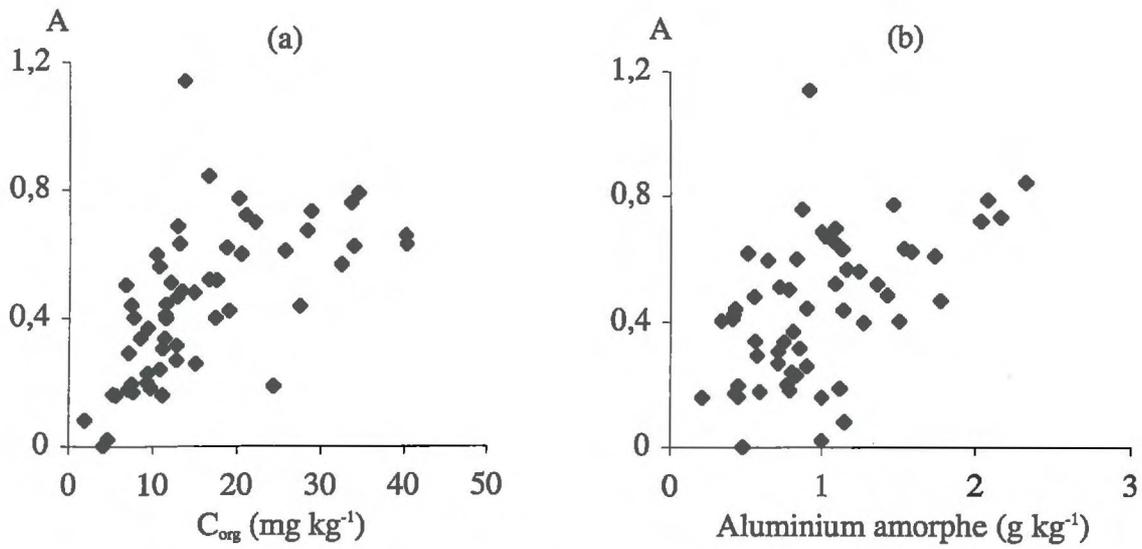
⑦ *Languedoc-Roussillon (LC)* :  $Kd_{72}$  est compris entre 0,6 L kg<sup>-1</sup> pour un calcosol sableux (LC5) et 4,1 L kg<sup>-1</sup> pour rankosol acide (LC9). La moyenne de  $Kd_{72}$  est 2 (± 1,4) L kg<sup>-1</sup> et la médiane est 1,4 L kg<sup>-1</sup>.

⑧ *Bordelais (BD)* :  $Kd_{72}$  est compris entre 2,5 L kg<sup>-1</sup> pour un sol graveleux calcique (BD9) et 88 L kg<sup>-1</sup> pour un calcosol (BD2). La moyenne de  $Kd_{72}$  est 16,7 (± 27,1) L kg<sup>-1</sup> et la médiane 9 L kg<sup>-1</sup>. Comme pour  $Kd_0$ , les valeurs de  $Kd_{72}$  sont très variables et globalement très élevées.

Les fourchettes de variations de  $Kd_{72}$  dans les 57 sols sont plus grandes que celles de  $Kd_0$ . Elles correspondent à une rétention minimale allant de 8 % de la quantité d'amitrole initialement introduite (CR5) jusqu'à un maximum de 95 % (BD2). De grandes variations de  $Kd_{72}$  sont observées selon les régions viticoles. Globalement, le classement de sols selon  $Kd_{72}$  est à peu près le même que celui que  $Kd_0$ , puisque la valeur de  $Kd_{72}$  dépend de celle de  $Kd_0$ . L'analyse de la distribution du rapport  $Kd_{72}/Kd_0$  selon les régions viticoles n'apporte pas plus d'informations.

### **C.3. Propriétés physico-chimiques des sols déterminant l'évolution de la rétention**

L'analyse des relations entre A et les propriétés des 57 sols (Tableau 6.2) montre que les facteurs déterminant A sont les teneurs en carbone organique, les teneurs en fer et en aluminium amorphes et la CEC (coefficient de corrélation linéaire respectivement : 0,61 ; 0,54 ; 0,53 ; 0,57). On peut remarquer que la CEC est corrélée à la teneur en carbone organique et à la teneur en argile (coefficient de corrélation linéaire respectivement 0,69 et 0,86). La Figure 6.15 présente les relations entre A et la teneur en carbone organique et en aluminium amorphe des sols. L'aluminium amorphe, le fer amorphe et la matière organique sont des constituants ayant des propriétés colloïdales et une micro-porosité élevée. La relation entre le paramètre A et ces constituants suggère à nouveau que la diffusion est à l'origine des phénomènes de rétention lente.



**Figure 10.15 : Relations entre le paramètre empirique A, décrivant l'augmentation de la rétention de l'amitrole au cours du temps et : (a) la teneur en carbone organique, (b) la teneur en aluminium amorphe des sols**

## IV. CONCLUSIONS

La rétention instantanée de l'amtrole et son évolution au cours du temps a été déterminée dans 57 sols représentatifs des vignobles français. La rétention instantanée, estimée par un coefficient de partage instantané  $Kd_0$ , est très variable selon les sols. Les valeurs de  $Kd_0$  sont comprises entre 0,06 et 38 L kg<sup>-1</sup>. La rétention augmente rapidement au cours du temps, les valeurs de  $Kd$  étant en moyenne multipliées par 2,7 entre 0 et 72 h.

Le premier paramètre déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols est la teneur en cuivre des sols. Ce paramètre à lui seul explique plus de 80 % de la variance de  $Kd_0$ . L'hypothèse émise pour expliquer cette observation est la formation de complexes de surface entre l'amtrole et le cuivre. Le deuxième paramètre déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols est le pH, l'amtrole étant beaucoup plus retenu dans les sols acides que dans les sols neutres ou calcaires. Ceci est classiquement observé pour la rétention des bases faibles dans les sols. Une relation est également observée entre la rétention de l'amtrole et la teneur en fer (Fe EDTA) des sols.

Pour les sols étudiés, aucune relation n'est observée entre les valeurs de  $Kd_0$  et les teneurs en carbone organiques des sols. Ceci montre que le paramètre  $Koc$ , souvent utilisé pour caractériser la mobilité des pesticides dans les sols, n'est pas approprié pour évaluer la mobilité de l'amtrole dans les sols viticoles. Des modèles empiriques, permettant d'estimer les valeurs de  $Kd_0$  à partir des teneurs en cuivre (Cu EDTA) et du  $pH_{eau}$  des sols, ont été élaborés. Il faudrait vérifier leurs capacités à prévoir la rétention de l'amtrole dans les sols. S'ils sont validés, ces modèles pourraient constituer un outil pour la prédiction de la rétention de l'amtrole dans les sols.

Au cours du temps, la rétention de l'amtrole dans les sols augmente. Cette évolution, corrélée aux teneurs en colloïdes organiques et minéraux des sols, semble liée à la diffusion de la molécule au sein de la micro-porosité des sols. Ces phénomènes, qui modifient la rétention de l'amtrole dans les sols, jouent certainement un rôle non négligeable sur sa mobilité, en particulier dans les sols où la rétention instantanée est faible.

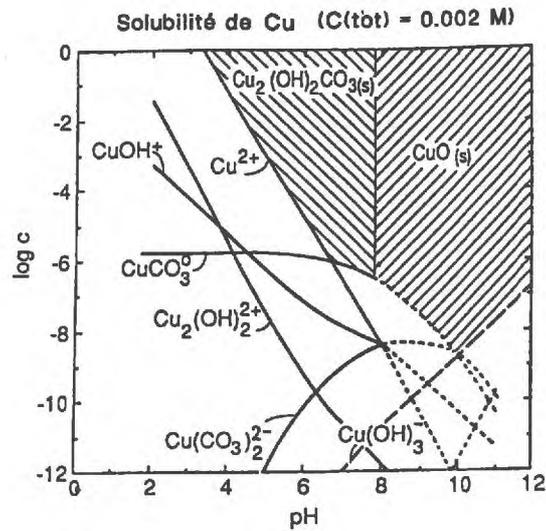
## Chapitre 7

### Caractérisation physico-chimique des complexes amitrole – cuivre en solution

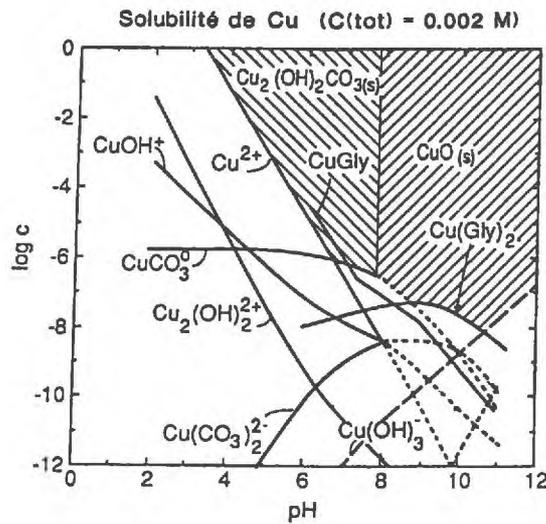
#### I. INTRODUCTION

La teneur en cuivre des sols est le premier paramètre déterminant la rétention de l'amitrole dans les sols viticoles. L'hypothèse avancée pour expliquer cette observation est la formation de complexes stables entre l'amitrole et le cuivre. Il a été démontré que l'amitrole pouvait former des complexes avec plusieurs métaux (Sund, 1956 ; Fredrick et Gentile, 1960 a,b ; Ashton, 1963 ; Kröller, 1966 ; Russel et al., 1968 ; Lenarcik et al., 1980 ; Maqueda et al., 1999). Cependant, la structure, la stoechiométrie et les constantes de stabilité des complexes amitrole-cuivre ne sont pas connues.

Les différents potentiels d'oxydo-réduction du cuivre expliquent que sa principale forme ionique en solution soit l'ion cuivrique  $\text{Cu}^{2+}$ . Cet ion, dont la couche électronique 3d est insaturée ( $3d^9$ ) possède toutes les propriétés des éléments de transition. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  hydratés, de structure octaédrique  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ont un rayon ionique petit par rapport aux autres métaux lourds, ce qui favorise leur complexation. En général les complexes formés ont une configuration plan carré ou plus rarement octaédrique. La spéciation du cuivre est conditionnée par les propriétés chimiques du milieu : pH, qualité et quantités des ions et des ligands présents en solution. La Figure 7.1 présente le diagramme de solubilité des différentes espèces du cuivre en fonction du pH dans une solution à  $2 \cdot 10^{-3}$  M de carbonates. La présence d'un ligand organique modifie les équilibres de solubilités des différentes espèces du cuivre en solution (Figure 7.2). Dans les sols, le cuivre peut se trouver sous plusieurs formes : associé à la phase solide, complexé à la matière organique dissoute ou plus rarement libre en solution.



**Figure 7.1 : Diagramme de solubilité des différentes espèces du cuivre dans une solution à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de carbonates (d'après Sigg et al., 1992)**



**Figure 7.2 : Diagramme de solubilité des différentes espèces du cuivre dans une solution à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de carbonates en présence de  $10^{-6} \text{ M}$  de glycine (d'après Sigg et al., 1992)**

Pour comprendre l'effet du cuivre sur la rétention de l'amitrole dans les sols et les mécanismes impliqués, il est nécessaire d'avoir des informations sur la nature des complexes formés entre ces deux éléments. L'objectif de ce chapitre est de caractériser les complexes amitrole – cuivre en milieu aqueux, en l'absence de phase solide. La caractérisation des complexes consiste à déterminer leur stœchiométrie, leur stabilité et leur structure. A cette fin, diverses méthodes ont été utilisées : la potentiométrie, la spectrophotométrie UV visible et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en milieu liquide (Nikolic, 1999).

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. Potentiométrie

#### A.1. Solutions de cuivre et d'amitrole

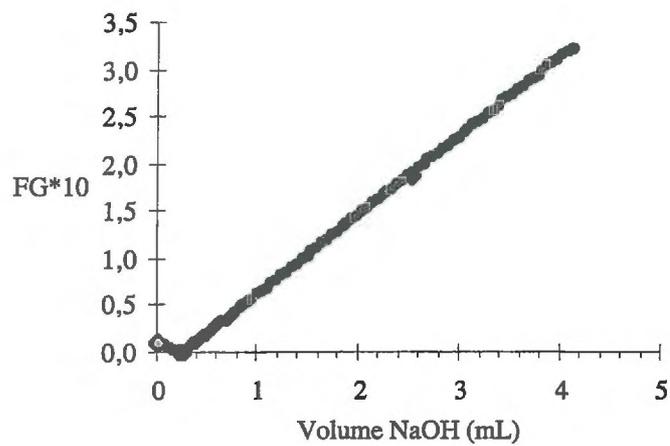
Une solution mère d'amitrole (pureté > 98,9 %) à  $1,19 \cdot 10^{-3}$  M et une solution de 0,1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sont préparées dans de l'eau MilliQ (Millipore). A partir de ces solutions, des solutions à diverses concentrations en cuivre seul, en amitrole seul et en cuivre mélangé avec de l'amitrole sont préparées dans  $\text{KNO}_3$  0,1 M et  $\text{HNO}_3$   $10^{-3}$  M. Le nitrate de potassium est utilisé comme sel de fond, et l'acide nitrique est utilisé pour acidifier le milieu avant le début du titrage. Ils ont été choisis car l'anion nitrate ne forme pas de complexes avec le cuivre. Le Tableau 7.1 présente les concentrations en cuivre et en amitrole utilisées lors de ces expériences.

**Tableau 7.1 : Concentrations d'amitrole et de cuivre utilisées pour la caractérisation potentiométrique des complexes amitrole (ATA) - Cu**

Rapports molaires ATA/Cu	1	6	12	17
[ATA] (M)	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (M)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

#### A.2. Mesures potentiométriques

Chaque solution d'amitrole seul, de cuivre seul, et d'amitrole mélangé au cuivre en diverses proportions est titrée avec NaOH 0,05 M décarbonatée. Au cours de la titration, le pH des



**Figure 7.3 : Fonction de Gran, FG, (multipliée par 10) en fonction du volume de NaOH 0,05 M ajouté lors du titrage d'une solution de  $\text{HNO}_3$ ,  $10^{-3}\text{M}$**

solutions est mesuré à l'aide d'une électrode de verre (XG 250, Tacussel) et les concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$  à l'aide d'une électrode Cu-spécifique (XS 290, Tacussel). Ces deux électrodes mesurent la différence de potentiel par rapport à une électrode de référence (XR 110, Tacussel) avec un pont salin constitué d'une solution 0,1 M de  $\text{KNO}_3$ . Les électrodes, calibrées avant chaque titration, sont reliées à un potentiomètre électronique (Titralab TIM 900, Tacussel) capable de tracer et de calculer les courbes directes et dérivées des titrages. L'appareil est utilisé en mode de titrage par dosage incrémentiel du titrant à l'aide d'une burette automatique. Dans ces conditions, l'appareil ne pouvant être asservi à deux mesures en même temps, il est nécessaire de faire les expériences en double, une première fois pour mesurer l'évolution du pH et une seconde fois pour mesurer l'évolution de la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$ . Tous les titrages sont effectués dans des cellules thermostatées à 25°C, sous flux d'azote.

### A.3. Exploitation des résultats

#### A.3.1 Détermination des écarts entre pH mesurés et pH réels

Pour permettre une précision suffisante dans les calculs, il est nécessaire de déterminer les écarts entre les pH mesurés et les concentrations réelles en protons. Ces différences sont dues aux potentiels de jonction des électrodes. Ceci est réalisé à l'aide de la fonction de Gran (1950) qui permet la détermination des concentrations en acides et en bases à partir de données de titration. L'ajustement, entre les valeurs observées dans la fonction de Gran et les valeurs réelles des concentrations, permet de déterminer l'écart entre pH mesuré et pH réel :  $\Delta\text{pH}$ , à partir duquel, pour chaque valeur de pH mesuré, peut être estimée une valeur de pH ajusté et la « concentration ajustée » en protons correspondante. Ceci permet également de calculer  $\text{pK}_w$  ( $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ), qui diffère de sa valeur théorique de 14. La fonction de Gran (FG) s'écrit sous la forme de deux segments de droite (Figure 7.3) :

$$\text{FG} = (V_0 + V_B) [\text{H}^+], \text{ pour } \text{pH}_{\text{ajusté}} < 7 \text{ et } \text{FG} = ((V_0 + V_B) [\text{H}^+]) / K_w, \text{ pour un } \text{pH}_{\text{ajusté}} \geq 7 ;$$

$[H^+]$  étant la concentration ajustée en protons,  $V_0$  le volume initial de la solution titrée,  $V_B$  le volume de base ajoutée.

La pente du premier segment reflète, en valeur absolue, la concentration molaire exacte du titrant utilisé, ici NaOH. Elle est calculée en sélectionnant les points les mieux alignés du segment de droite. L'écart entre la pente observée et la concentration exacte du titrant permet de calculer  $\Delta pH$ . De même, les points les mieux alignés sont utilisés pour calculer la pente du second segment de droite. Cette valeur est ajustée en modifiant le paramètre  $K_w$  jusqu'à ce que la droite s'aligne correctement sur les points sélectionnés. Ceci permet de déterminer la valeur de  $pK_w$  dans les conditions expérimentales. Les valeurs de  $\Delta pH$  et de  $K_w$ , déterminées à partir de 5 titrations de la solution  $HNO_3$   $10^{-3}$  M, sont utilisées pour ajuster les données de pH et calculer les concentrations des différentes espèces en solution.

### ***A.2.2. Détermination des pKa expérimentaux de l'amitrole***

Les pKa de l'amitrole sont déterminés à partir des courbes de titrage de solutions à  $5,95 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,98 \cdot 10^{-4}$  et  $5,95 \cdot 10^{-4}$  M dans  $HNO_3$   $2,5 \cdot 10^{-4}$  M et  $KNO_3$  0,1 M. Le nombre moyen de protons fixés par molécule d'amitrole ( $\bar{q}$ ) est calculé à partir de la formule :

$$\bar{q} = (C_H - [H^+] + [OH^-]) / C_A$$

où  $C_H$  est la concentration totale en protons neutralisables dans le système,  $C_A$  est la concentration totale en amitrole,  $[H^+]$  est la concentration en protons libres en solution et  $[OH^-]$  la concentrations en ions hydroxyles libres en solution. Les pKa de l'amitrole correspondent aux points d'inflexions de la courbe :  $\bar{q} = f(pH)$ .

### ***A.2.3. Mise en évidence des complexes et détermination de leur stœchiométrie***

Les mesures potentiométriques effectuées avec l'électrode  $Cu^{2+}$  spécifique permettent de déterminer les proportions de cuivre libre et de cuivre lié en solution. L'évolution du pourcentage de cuivre lié en fonction du pH est comparée pour les solutions de cuivre seul et de cuivre en

présence d'amitrole. A partir des données de pH, le nombre moyen  $\bar{r}$  de molécules d'amitrole fixées par atome de cuivre peut être déterminé par la méthode de Bjerrum (Lamy, 1986). Cette méthode consiste à calculer  $\bar{r}$  en utilisant plusieurs hypothèses de départ sur la nature des complexes. Les hypothèses sont testées successivement jusqu'à trouver celle qui permet d'obtenir des résultats cohérents.

## B. Spectrophotométrie d'absorption dans le visible

Les spectres d'absorption de solutions d'amitrole (ATA) et de cuivre en diverses proportions (Tableau 7.2) sont mesurés entre 500 et 900 nm (spectrophotomètre PERKIN-ELMER) dans des cuves en quartz. Les solutions sont préparées à partir d'amitrole à 0,1 M et de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M dans de l'eau MilliQ (Millipore).

Tableau 7.2 : Solutions d'amitrole et de cuivre analysées par spectrophotométrie

Rapports molaires ATA/Cu	0	1	2	5	10	15	20	25	30	35
[ATA] (mM)	0	2,5	5	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5
[ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ] (mM)						2,5				

## C. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le cuivre, étant paramagnétique, provoque des interférences dans les spectres RMN rendant leur interprétation impossible. De ce fait, l'analyse RMN a porté sur des mélanges amitrole – zinc, l'hypothèse étant que la structure électronique du Zn est suffisamment proche de celle du cuivre pour que les complexes formés aient une structure comparable. La mise en contact de l'amitrole et du zinc en solution provoque la formation d'un précipité dans pratiquement tous les solvants disponibles sous forme deutérée (méthanol, benzène, chloroforme, acétone, acétonitrile). Le DMSO (diméthylsulfoxyde) est le seul solvant où les complexes amitrole – zinc sont solubles. Les solutions d'amitrole seul et d'amitrole mélangé à  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (rapport ATA / Zn = 20) ont donc été préparés dans du DMSO deutéré et analysées par RMN liquide du proton à l'aide d'un spectromètre Bruker 400.

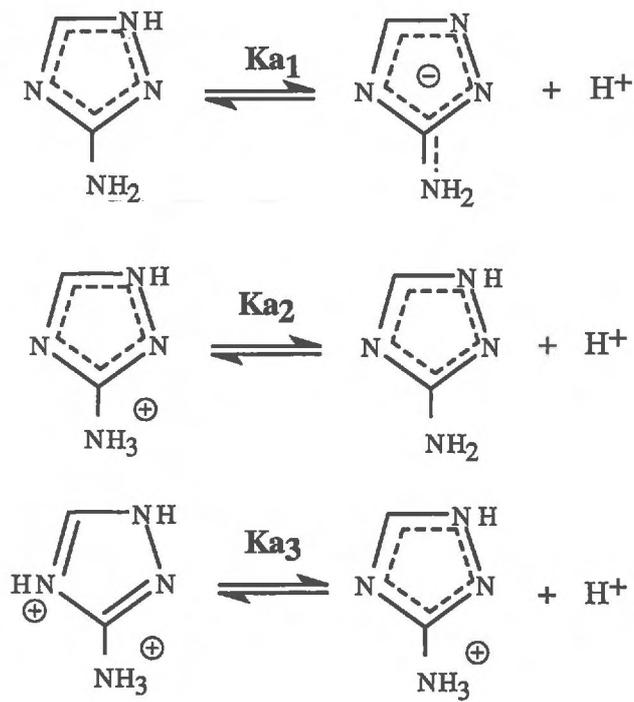


Figure 7.4 : Equilibre acide-base de l'amitrole (tautomère <sup>1</sup>H-amitrole) en solution

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Caractérisation potentiométrique des propriétés de l'amitrole et ses complexes avec le cuivre

##### A.1. Détermination des constantes de dissociation (pKa) de l'amitrole

Diverses valeurs sont disponibles dans la littérature sur les pKa de l'amitrole (Chapitre 2). Les valeurs théoriques retenues sont celles de Pichon et Hennion (1993) : 1,6 ; 4,2 ; 10,5. Elles correspondent aux équilibres acido-basiques suivants, AH étant la forme neutre de l'amitrole :

- $pK_{a1} = 10,5$  :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$  ;
- $pK_{a2} = 4,2$  :  $AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$  ;
- $pK_{a3} = 1,6$  :  $AH_3^{2+} \rightleftharpoons AH_2^+ + H^+$ .

Les différentes formes de l'amitrole impliquées dans ces équilibres sont présentées sur la Figure 7.4. Les valeurs de pKa peuvent cependant être légèrement modifiées par les conditions du milieu. C'est pourquoi leurs valeurs ont été déterminées dans les conditions expérimentales utilisées pour les mesures potentiométriques.

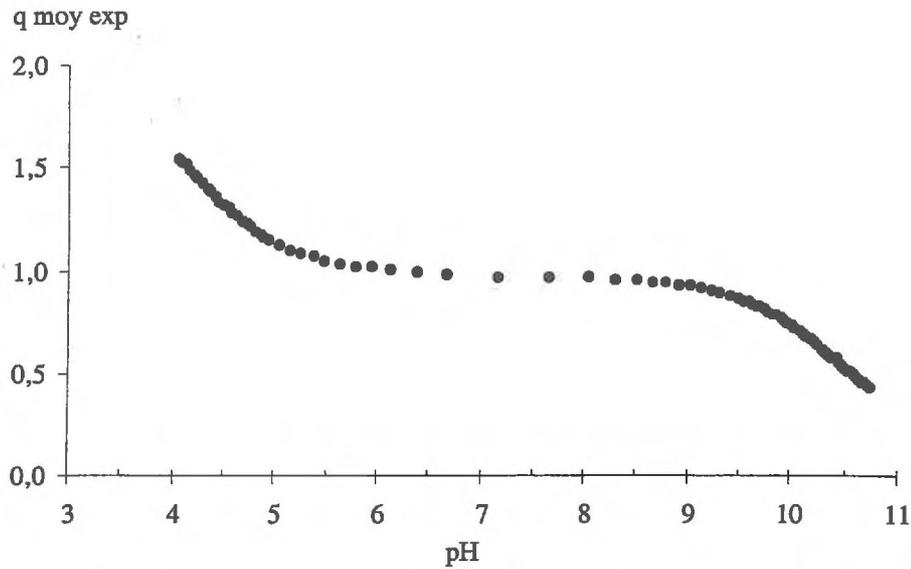
Lors des titrages, le pH varie entre 3,6 et 11,4. Par conséquent, l'espèce  $AH_3^{2+}$  n'existe pas dans la solution, et la concentration totale en amitrole présent dans le milieu s'écrit :

$$C_A = [A^-] + [AH] + [AH_2^+] \quad \text{①}$$

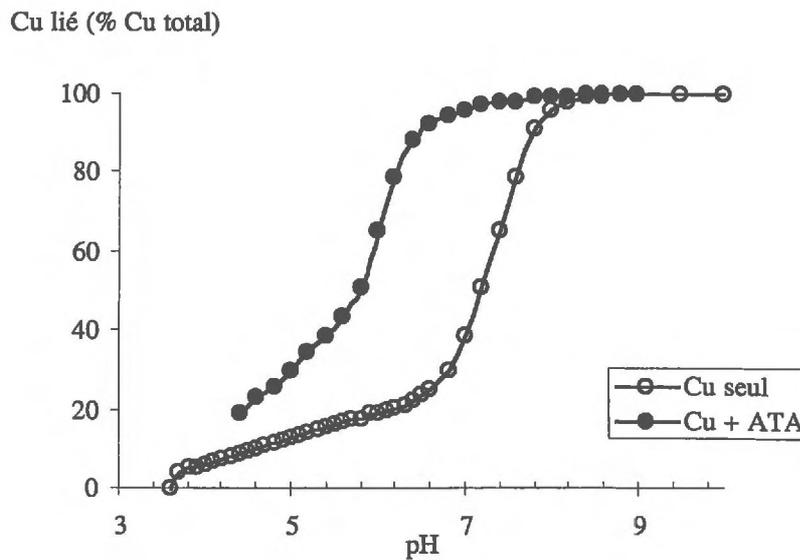
Le titrage débute avec une solution d'amitrole (AH) acidifiée par de l'acide nitrique (pH = 3,6), ce qui provoque la protonation de la molécule ( $AH_2^+$ ). L'amitrole protoné est ensuite susceptible de perdre 2 protons au cours de la titration. Dans ces conditions, la concentration totale en protons neutralisables dans le système ( $C_H$ ) s'écrit :

$$C_H = C_A + C_{HNO_3} - C_{NaOH} \Leftrightarrow C_H = [AH] + 2[AH_2^+] + [H^+] - [OH^-] \quad \text{②}$$

où  $C_A$  est la concentration totale en amitrole,  $C_{HNO_3}$  est la concentration en acide  $HNO_3$  initiale,  $C_{NaOH}$  est la concentration en NaOH ajoutée,  $[H^+]$  est la concentration en protons libres en solution et  $[OH^-]$  la concentrations en ions hydroxydes libres en solution



**Figure 7.5 :** Courbe de titrage d'une solution d'amitrole à  $2,98 \cdot 10^{-4}$  M dans  $\text{KNO}_3$  0,1 M présentant la variation du nombre moyen de protons fixés par molécule d'amitrole ( $q_{\text{moy exp}} = \bar{q}_{\text{exp}}$ ) en fonction du pH



**Figure 7.6 :** Proportion de cuivre lié en fonction du pH dans une solution de cuivre seul et une solution de cuivre et d'amitrole (ATA/Cu = 17)

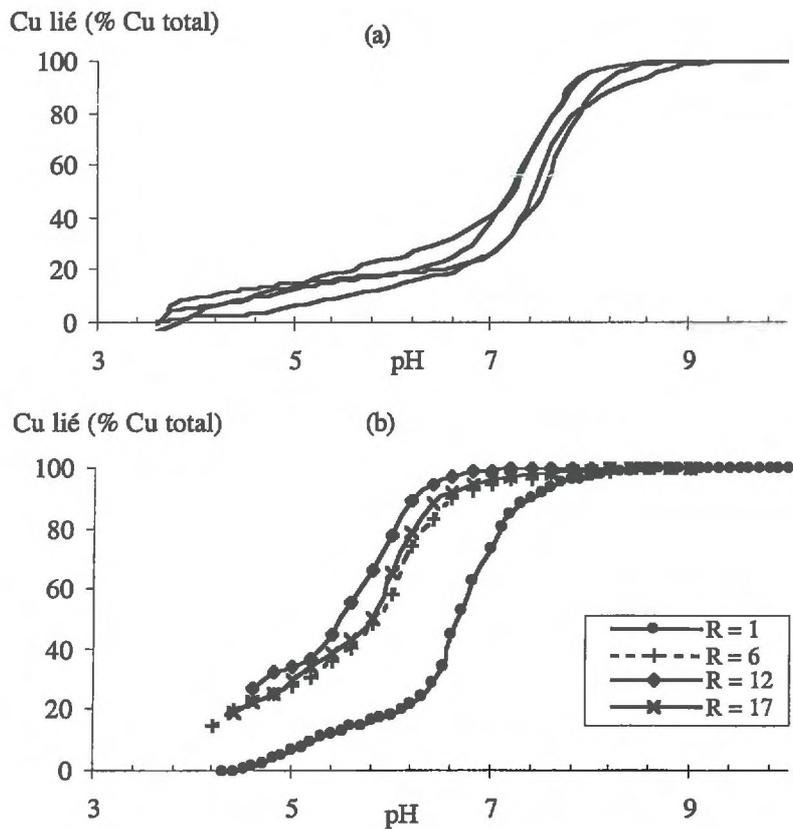
Le nombre moyen de protons fixés par mole d'amitrole  $\bar{q}_{\text{exp}}$  est calculé grâce à la relation :

$$\bar{q}_{\text{exp}} = \frac{|AH| + 2|AH_2^+|}{C_A} = \frac{C_H - |H^+| + |OH^-|}{C_A} \quad (3)$$

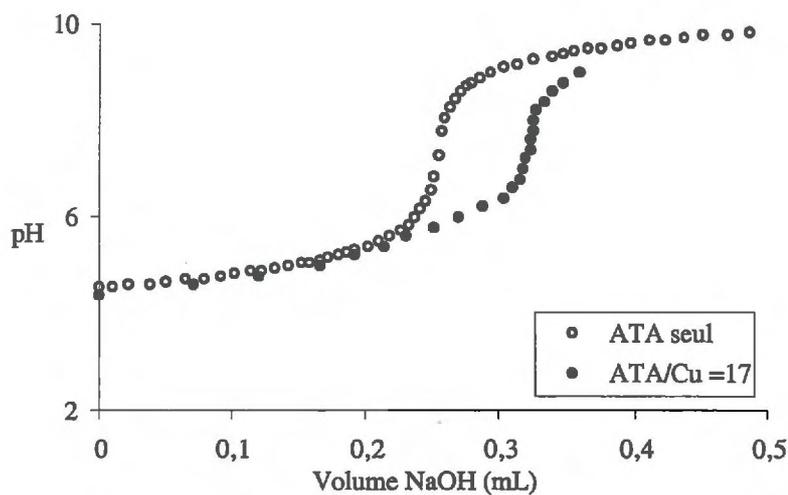
La Figure 7.5 présente la courbe  $\bar{q}_{\text{exp}} = f(\text{pH})$  pour une solution d'amitrole à  $2,98 \cdot 10^{-4}$  M. Les valeurs de pKa sont obtenues par lecture graphique aux points  $\bar{q}_{\text{exp}} = 1,5$  où  $\text{pH} = \text{pKa} \approx 4,2$  et  $\bar{q}_{\text{exp}} = 0,5$  où  $\text{pH} = \text{pKa} \approx 10,5$ . Ces deux valeurs correspondent effectivement aux valeurs proposées par Hennion et Pichon (1993).

### A.2. Mise en évidence des complexes ATA-Cu et détermination de leur stœchiométrie

Le dosage du cuivre libre  $\text{Cu}^{2+}$  en présence ou en absence d'amitrole permet d'apprécier la complexation d'un point de vue qualitatif. La Figure 7.6 présente les variations des proportions de cuivre lié en fonction du pH pour le rapport molaire  $R = \text{ATA}/\text{Cu} = 17$ . Le cuivre lié représente l'ensemble des espèces en solution autres que le cuivre sous forme libre  $\text{Cu}^{2+}$ . Il est déterminé par différence, l'électrode spécifique ne détectant que la forme libre  $\text{Cu}^{2+}$ . Les courbes correspondant à tous les rapports ATA/Cu testés sont présentées Figure 7.7. Pour un pH donné, la proportion de cuivre lié est plus élevée en présence d'amitrole qu'en son absence. Ceci veut dire que des complexes entre le cuivre et l'amitrole sont formés en solution. La Figure 7.8 présente la courbe de titration de la solution d'amitrole seul et de la solution d'amitrole avec le cuivre. A partir de  $\text{pH} = 5,6$ , le comportement des deux solutions se distingue, et une acidification du milieu pour la solution d'amitrole en présence de cuivre est observée par rapport à la solution d'amitrole. Ceci montre qu'il y a relargage de protons dans le milieu lors de la complexation du cuivre par l'amitrole. Dans des conditions totalement différentes, Maqueda et al. (1999) observent une acidification de suspensions de sol traitées avec de l'amitrole et du cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) par rapport à des suspensions traitées uniquement avec du cuivre.



**Figure 7.7 : Proportion de cuivre lié en fonction du pH : (a) dans les solutions de cuivre seul ; (b) dans les solutions de cuivre et d'amitrole aux différents rapports  $R = \text{ATA}/\text{Cu}$**



**Figure 7.8 : Courbe de titrage d'une solution d'amitrole seul et d'une solution d'amitrole et de cuivre ( $\text{ATA}/\text{Cu} = 17$ )**

A partir des mesures de pH effectuées au cours de la titration, le nombre moyen  $\bar{r}$  de molécules d'amitrole fixées par atome de cuivre est déterminé par la méthode de Bjerrum (Lamy, 1986). La première hypothèse testée est que les complexes formés sont du type  $MAH^{2+}$  ou  $M(AH)_2^{2+}$ , M désignant l'ion  $Cu^{2+}$  et AH l'amitrole sous forme neutre. Les valeurs de  $\bar{r}$  obtenues avec cette hypothèse étant complètement aberrantes, elle a été rejetée. La seconde hypothèse testée est que les complexes formés entre l'amitrole et le cuivre sont du type  $MA^+$  et  $MA_2$ , A désignant la forme déprotonée de l'amitrole. La concentration totale d'amitrole en solution s'écrit alors :

$$C_A = |A^-| + |AH| + |AH_2^+| + |MA^+| + 2|MA_2| \quad (4)$$

La concentration totale en cuivre  $C_M$  s'écrit :

$$C_M = |M^{2+}| + |MA^+| + |MA_2| \quad (5)$$

Le nombre moyen d'amitrole fixés par atome de cuivre se définit par :

$$\bar{r} = \frac{|MA^+| + 2|MA_2|}{C_M} = \frac{C_A - |A^-| - |AH| - |AH_2^+|}{C_M} \quad (6)$$

Dans cette dernière équation,  $C_A$  et  $C_M$  sont connus. Les inconnues  $|AH|$  et  $|AH_2^+|$  peuvent être exprimées en fonction de  $|A^-|$  :

- $AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \rightarrow K_1^H = \frac{|A^-||H^+|}{|AH|} = 1 / \beta_1^H$
- $AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+ \rightarrow K_2^H = \frac{|AH||H^+|}{|AH_2^+|}$
- $AH_2^+ \rightleftharpoons A^- + 2H^+ \rightarrow K_1^H \cdot K_2^H = \frac{|A^-||H^+|^2}{|AH_2^+|} = 1 / \beta_2^H$

$K_1^H$  et  $K_2^H$  sont les constantes partielles de dissociation et  $\beta_1^H$  et  $\beta_2^H$  sont les constantes globales de protonation. Ainsi l'expression (6) devient :

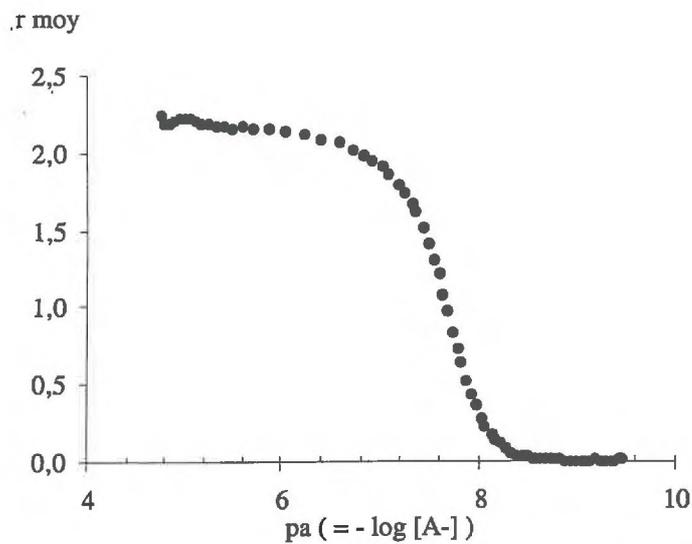


Figure 7.9 : Variation du nombre moyen ( $r_{\text{moy}} = \bar{r}$ ) de molécules d'aminole ( $A^-$ ) par atome de cuivre en fonction de la concentration en  $A^-$ , pour le rapport  $R = ATA/Cu = 17$

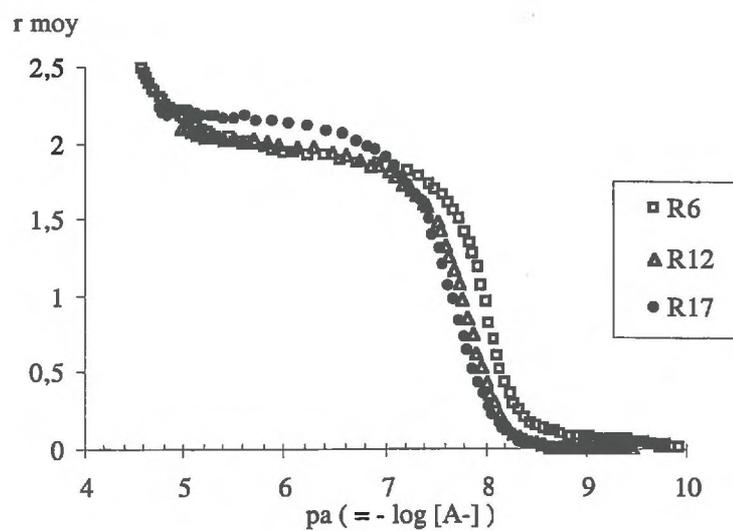


Figure 7.10 : Variation du nombre moyen ( $r_{\text{moy}} = \bar{r}$ ) de molécules d'aminole ( $A^-$ ) par atome de cuivre en fonction de la concentration en  $A^-$ , pour  $R = 6, 12$  et  $17$

$$\bar{r} = \frac{C_A - |A^-| - |AH| - |AH_2^+|}{C_M} = \frac{C_A - (A^-) - \frac{|H^+||A^-|}{K_1^H} - \frac{|H^+|^2|A^-|}{K_1^H K_2^H}}{C_M} \Leftrightarrow$$

$$\bar{r} = \frac{C_A - |A^-| [1 + \beta_1^H |H^+| + \beta_2^H |H^+|^2]}{C_M} \quad (7)$$

Dans cette dernière expression, tous les termes sont connus.

La Figure 7.9 présente  $\bar{r}$  en fonction de  $p_a = -\log [A^-]$  pour  $R = \text{ATA}/\text{Cu} = 17$ . A pH acide, la forme déprotonnée  $A^-$  se trouve en très faible concentration,  $p_a$  est très grand et  $\bar{r} = 0$ . Au fur et à mesure de l'augmentation du pH,  $p_a$  diminue et  $\bar{r}$  augmente jusqu'à atteindre un plateau pour  $\bar{r} = 2$  à pH basique. La courbe ne passe pas par un palier vers  $\bar{r} = 1$ , ce qui veut dire que les complexes formés en solution sont uniquement du type  $\text{MA}_2$  ou, que s'il existe des complexes du type  $\text{MA}^+$ , ils sont transitoires et moins stables que les complexes  $\text{MA}_2$ . Pour tous les rapports  $\text{ATA}/\text{Cu} > 2$  étudiés, les courbes  $\bar{r} = f(p_a)$  sont à peu près superposées (Figure 7.10), ce qui montre que la stœchiométrie des complexes est identique. En l'absence de deux paliers à  $\bar{r} = 1$  et  $\bar{r} = 2$ , il n'est pas possible de déterminer les constantes de formation des complexes  $\text{MA}^+$  et  $\text{MA}_2$ . Graphiquement, on peut cependant déduire, à  $\bar{r} = 0,5$  et  $\bar{r} = 1,5$ , que  $\log K_{\text{MA}}$  et  $\log K_{\text{MA}_2}$  sont compris entre 7 et 8.

Pour le rapport  $R = 1$ , la disparition de  $\text{Cu}^{2+}$  libre en solution atteste de la formation de complexes amitrole – cuivre (Figure 7.7). Cependant, quelle que soit l'hypothèse de départ la courbe  $\bar{r} = f(p_a)$  n'atteint pas de plateau (figure non présentée). Ceci veut dire qu'il y a d'autres espèces en solution, certainement des complexes mixtes, résultant de l'association de molécules d'eau ou d'ions hydroxyles aux complexes amitrole - cuivre

La formation de complexes stables d'amitrole et de cuivre en solution est donc clairement mise en évidence. L'amitrole perd un proton lors de sa complexation au cuivre, ce qui se traduit par une acidification du milieu. Les complexes amitrole – cuivre ont une stœchiométrie 2/1, avec

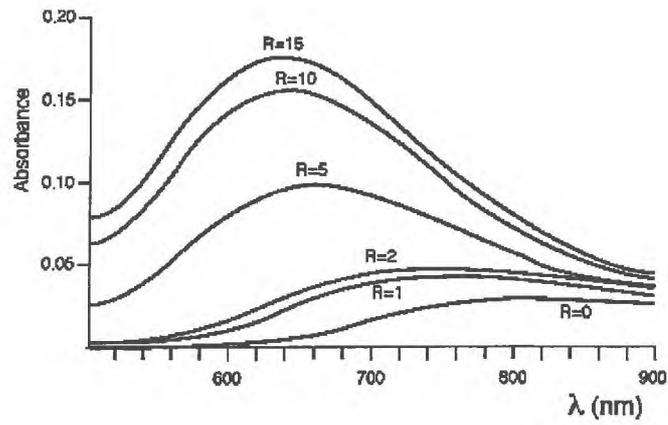
éventuellement l'existence de complexes 1/1 mais qui sont transitoires et instables. La constante globale de formation du complexe  $\text{Cu(A)}_2$  ( $\log K_{\text{MA}2}$ ) est comprise entre 7 et 8.

Les résultats reportés dans la littérature sur l'état d'ionisation de l'amitrole dans les complexes métalliques sont variés. Selon Sund (1956) et Lenarcik et al. (1980), l'amitrole se complexe avec Co, Cd et Ni sous forme neutre AH. En revanche, Fredrick et Gentile (1960a,b) admettent que l'amitrole se complexe à  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sous forme déprotonée. L'état d'ionisation dans lequel se trouve l'amitrole au sein de complexes métalliques dépend donc du type de métal et de son pouvoir ionisant. Or, il est connu que Cu a un pouvoir ionisant beaucoup plus élevé que Co, Ni ou Cd, ce qui pourrait expliquer la perte de proton de l'amitrole lors de la complexation.

La stœchiométrie et la stabilité des complexes dépendent également du métal impliqué dans la complexation avec l'amitrole. Pour  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Cd}$ , des complexes de type  $\text{M(AH)}, \text{M(AH)}_2, \text{M(AH)}_3$  et même  $\text{M(AH)}_4$  dans le cas de Co, ont été observé (Lenarcik et al., 1980). Cependant, hormis pour Cd qui est un cas particulier, les complexes  $\text{M(AH)}_2$  sont particulièrement stables et ont des constantes de formation beaucoup plus élevée que les complexes ayant d'autres stœchiométries. Les constantes globales de formation de  $\text{M(AH)}_2$  sont respectivement  $6,5 \cdot 10^5$ ,  $2,5 \cdot 10^3$  et  $3,1 \cdot 10^2$  pour  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , et  $\text{Cd}^{2+}$ . La constante de formation de  $\text{Mn(A)}_2$  est plus faible, de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^2$  (Fredrick et Gentile, 1960 b). Sachant que les constantes de complexation sont croissantes dans l'ordre  $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$  (Cotton et Wilkinson, 1966), la valeur de  $10^7$  à  $10^8$  estimée par la potentiométrie est plausible.

## B. Caractérisation spectrophotométrique des complexes amitrole - Cu

Le spectre UV – visible d'une molécule fournit des informations sur les états énergétiques de ses électrons et permet l'étude de sa structure. L'absorbance (A) ou densité optique d'un échantillon est définie par la loi de Beer - Lambert :  $A = \epsilon_\lambda l C = \log (I_0 / I)$  ; l étant l'épaisseur (cm) de la solution traversée, C la concentration molaire ( $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $\epsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) à une longueur d'onde  $\lambda$ .



**Figure 7.11 : Spectre d'absorption visible des solutions d'amitrole seul (R=0) et d'amitrole avec le cuivre à différents rapports R**

La solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , de couleur bleue, présente un maximum d'absorption à  $\lambda_{\text{Max}} = 804$  nm avec  $\varepsilon_{\lambda_{\text{Max}}} = 12 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette solution sert de « blanc » et son absorbance est soustraite, à chaque longueur d'onde, de l'absorbance des solutions d'amitrole et de cuivre. Ceci a pour but de supprimer l'absorbance du cuivre libre non complexé dans les solutions d'amitrole – cuivre, L'amitrole n'absorbant pas dans le visible, ceci permet l'accès à l'absorbance seule des complexes. Les spectres obtenus pour chaque rapport molaire ATA/Cu sont présentés Figure 7.11. Les solutions d'amitrole et de cuivre ont une coloration verte qui devient de plus en plus sombre avec l'augmentation du rapport. Le pH mesuré en solution, les maxima d'absorbance et les longueurs d'ondes correspondantes sont présentées pour tous les rapports ATA/Cu dans le Tableau 7.3.

**Tableau 7.3 : Résultats des analyses spectrophotométriques. Les valeurs en italique correspondent aux mesures effectuées alors qu'un précipité apparaît en solution**

[ATA] (mM)	Rapport ATA/Cu	pH	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Absorbance à $\lambda_{\text{max}}$
0	0	5,21	/	/
2,5	1	4,60	/	/
5	2	4,57	746	0,023
12,5	5	4,63	655	0,09
25	10	4,90	643	0,153
37,5	15	5,10	634	0,170
50	20	5,22	634	0,180
62,5	25	5,34	629	0,187
75	30	5,41	630	0,191
87,5	35	5,48	625	0,197

Une acidification des solutions est observée au fur et à mesure de l'augmentation du rapport  $R = \text{ATA}/\text{Cu}$ , jusqu'à  $R = 5$ . Ce phénomène a déjà été mis en évidence en potentiométrie et correspond à la déprotonation de l'amitrole lors de la complexation. Lorsque  $R > 5$ , le pH des solutions augmente. On peut attribuer cela au fait que, pour ce rapport, tous les atomes de  $\text{Cu}^{2+}$  sont déjà complexés et que l'augmentation du rapport ATA/Cu ne contribue pas à former plus de complexes. Par ailleurs, à partir du rapport  $R = 20$ , on observe la formation de précipité dans la

solution. On peut émettre l'hypothèse qu'à partir de  $R = 15$ , tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sont complexés par l'amitrole. Il est alors théoriquement possible de déterminer le coefficient d'extinction  $\epsilon_\lambda$  relatif aux complexes car la concentration en complexes ( $C_{\text{ATA-Cu}}$ ) est égale à celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_{\text{Cu}}$ ). Pour  $R = 15$ ,  $A_{\text{Max}} = 0,17$  et  $\lambda_{\text{max}} = 634 \text{ nm}$ , on a alors  $\epsilon = A_{\text{Max}} / C_{\text{ATA-Cu}} = A_{\text{Max}} / C_{\text{Cu}} = 68 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Ce coefficient d'extinction est considéré constant pour tous les rapports ATA/Cu. Il est alors possible de déterminer les concentrations et les constantes de formation des complexes en solution grâce à la loi de Beer - Lambert. Si l'on considère la formation de complexes de type  $\text{MA}_2$ :  $\text{M}^{2+} + 2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{MA}_2$ , la constante globale de formation

$$K_{\text{MA}_2} = \frac{[\text{MA}_2]}{[\text{M}^{2+}][\text{A}^-]^2}, \text{ avec } [\text{M}^{2+}] = C_{\text{M}} - [\text{MA}_2] \text{ et } [\text{A}^-] = C_{\text{A}} - 2[\text{MA}_2].$$

Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. En effet, les constantes de formation varient suivant le rapport ATA/Cu (Tableau 7.4).

**Tableau 7.4 : Calcul de la constante de formation des complexes  $\text{MA}_2$**

Rapport ATA/Cu	$A_{634}$	Concentration des différentes espèces en solution (mM)			$K_{\text{MA}_2}$
		$[\text{MA}_2]$	$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_0 - 2[\text{MA}_2]$	$[\text{M}] = [\text{M}]_0 - [\text{MA}_2]$	
1	0,015	0,22	2,1	2,3	22831
2	0,023	0,33	4,3	2,2	8105
5	0,090	1,3	9,9	1,2	11588
10	0,150	2,2	21	0,29	17694
15	0,170	2,5	33	0	/

Par ailleurs, les valeurs observées sont très différentes de celles estimées en potentiométrie. L'explication de ces résultats réside certainement dans le fait que les solutions analysées contiennent plusieurs types de complexes aux propriétés spectroscopiques différentes. Or, il est impossible d'avoir accès aux coefficients d'extinction correcte pour ces différentes espèces si elles cohabitent en solution. Ceci pourrait être lié aux concentrations utilisées qui sont beaucoup plus élevées qu'en potentiométrie, proches des limites de solubilité des complexes.

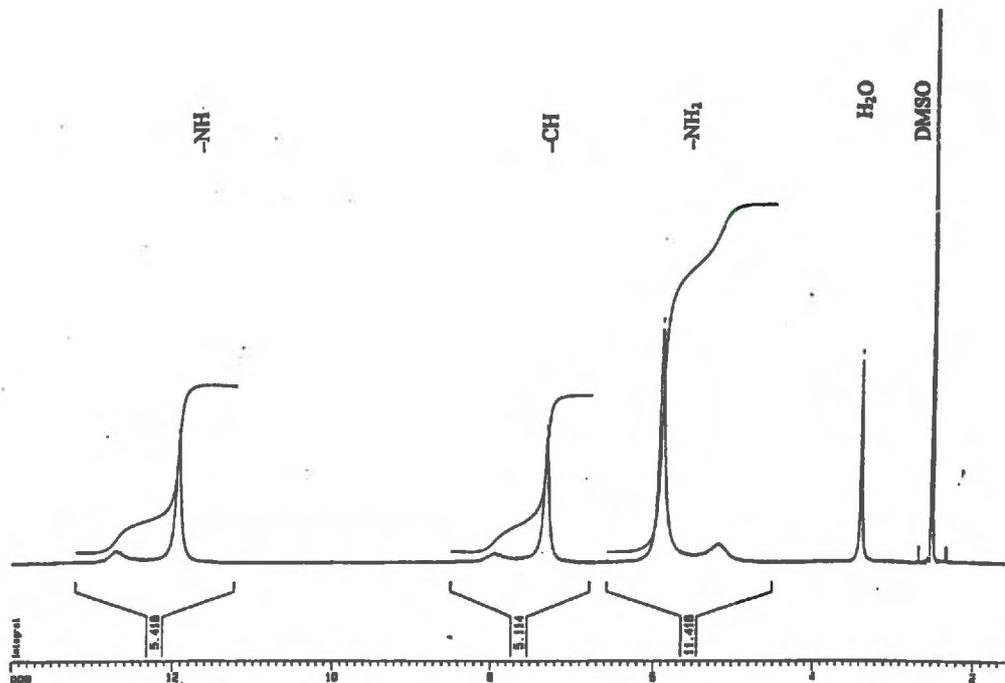


Figure 7.12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution d'amitrole dans DMSO

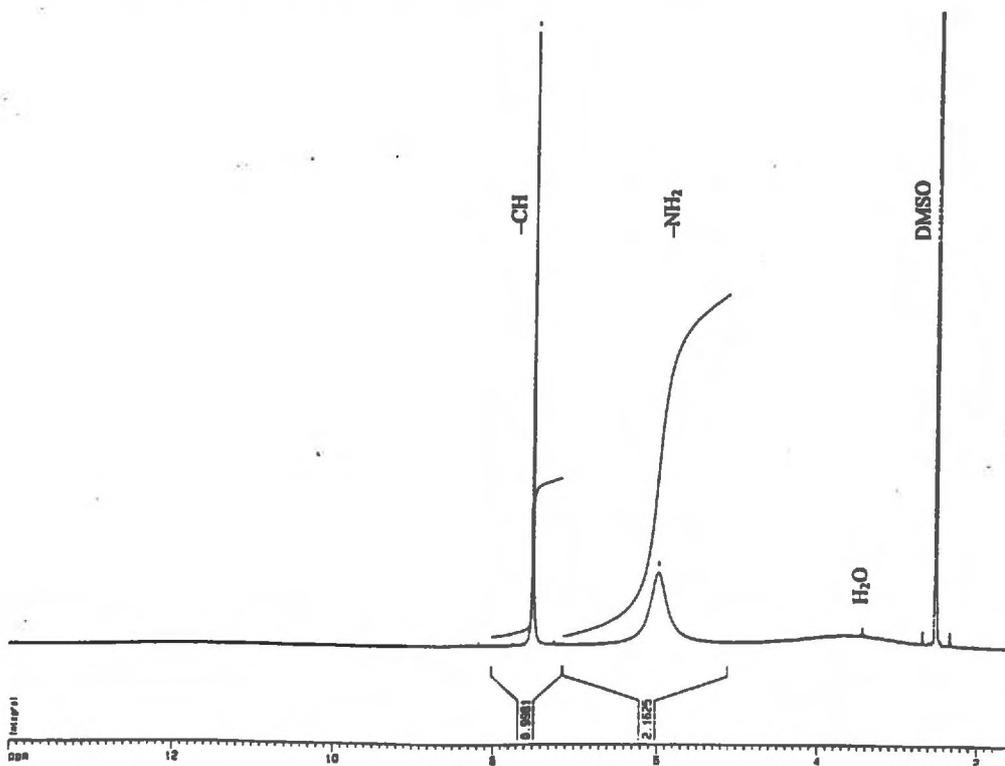


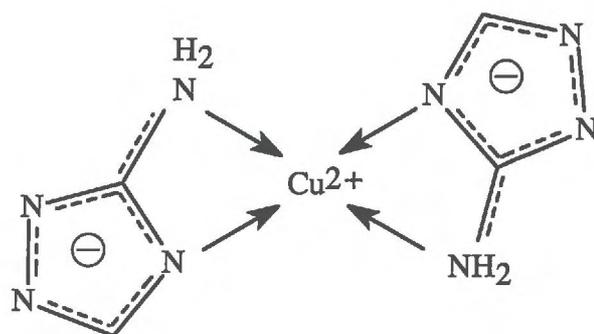
Figure 7.13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution d'amitrole et de zinc (ATA/Zn = 20) dans DMSO

### C. Caractérisation des liaisons impliquées dans la complexation à l'aide de la spectrométrie RMN

Le spectre RMN de la solution d'amitrole dans DMSO est présenté sur la Figure 7.12. Les signaux  $-NH_2$  se situent à 5,9 ppm, le signal  $-NH$  à 11,9 ppm, et le signal  $-CH$  à 7,3 ppm. Pour chaque groupement, deux signaux sont visibles, ce qui veut dire que la fréquence d'analyse est assez rapide pour visualiser deux formes tautomères de l'amitrole représentant 20 % et 80 % de la molécule. Elles correspondent vraisemblablement aux tautomères 1H et 4H de la molécule, la plus stable et donc la majoritaire étant la forme 4H (Potts, 1961).

Bien que le zinc et le cuivre aient une structure électronique différente, l'hypothèse de travail était que les complexes amitrole - zinc auraient une structure comparable aux complexes amitrole - cuivre. Le spectre RMN des complexes amitrole – zinc est présenté sur la Figure 7.13. Chaque groupement n'est représenté que par un signal, ce qui veut dire qu'une seule forme de l'amitrole se complexe au zinc. Le signal du groupement  $-NH$  a disparu, ce qui laisse supposer qu'il y a eu une perte du proton correspondant et qu'un azote du cycle triazole est impliqué dans la complexation avec le zinc. D'après Potts (1961), la densité électronique est plus élevée sur l'azote en position 4 du cycle. C'est donc probablement celui-ci qui est impliqué dans la complexation avec le zinc. Néanmoins, il est surprenant qu'aucun signal  $-NH$  ne soit observé. En effet vu le rapport élevé ATA / Zn, tout l'amitrole ne peut pas être complexé au zinc, et il devrait rester de l'amitrole libre en solution.

Le signal de  $-CH$  est légèrement déplacé, de 0,2 ppm environ. Ce groupement est certainement affecté par la liaison au zinc puisqu'il se trouve proche du groupement impliqué dans la complexation. Le rapport des surfaces des signaux  $-CH$  et  $-NH_2$  est toujours le même. Par contre, leur intensité a baissé. Ceci impliquerait qu'ils sont tous les deux affectés par la présence du zinc. Cependant, le signal du  $-NH_2$  n'est pas déplacé en présence de zinc, ce qui est surprenant s'il est impliqué dans la liaison de complexation.



**Figure 7.14 : Structure hypothétique proposée pour les complexes amitrole –cuivre en solution**

L'implication de l'amine primaire et d'un azote du cycle triazole a été mise en évidence dans la complexation du fer et du cuivre par l'amitrole (Fredrick et Gentile, 1960a ; Russel et al., 1968). La liaison de l'amitrole au métal correspond à une chélation, où chaque molécule d'amitrole forme deux liaisons avec le métal, la première via l'amine primaire et la seconde via un azote du noyau triazole.

#### IV. CONCLUSION

La potentiométrie a permis de mettre en évidence la formation de complexes de type  $\text{Cu}(\text{A})_2$ , A étant la forme déprotonée de l'amitrole en solution aqueuse. Ces complexes sont stables dans une gamme de pH compris entre 4 et 8. La constante globale de formation de ces complexes est de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8$ . D'autres types complexes semblent également exister en solution, en particulier des complexes de type  $\text{Cu}(\text{A})^+$  liés à des molécules d'eau ou des ions hydroxydes. Cependant, du fait de leur stabilité moindre, ils n'ont pas pu être caractérisés. Une acidification du milieu a été observée en solution lors des études potentiométriques et des études spectroscopiques. Elle est liée à la perte de protons de l'amitrole lors de la complexation. Les résultats obtenus par l'analyse RMN montre que l'azote 4 du cycle triazole est probablement impliqué dans la liaison de complexation. A partir des données expérimentales obtenues et des informations relevées dans la littérature, une structure hypothétique des complexes  $\text{Cu}(\text{A})_2$  en solution peut être proposée (Figure 7.14).

Les phénomènes de complexation seront fortement modifiés en présence d'une phase solide. Néanmoins, la mise en évidence de complexes stables en solution montre que la complexation est certainement à l'origine de la rétention élevée de l'amitrole dans les sols riches en cuivre. L'effet de la formation de complexes amitrole-cuivre sur la rétention de l'amitrole dans les sols viticoles, sera étudiée au cours du chapitre suivant.

## Chapitre 8

### Effet du cuivre sur la sorption et la désorption de l'amtrole dans les sols

#### I. INTRODUCTION

De la fin du XIXe siècle jusqu'aux années 1960, le cuivre était le seul moyen de lutte contre le mildiou. Durant cette période, les vignes françaises ont reçu en moyenne entre 15 et 50 kg ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup> de cuivre (Juste, 1970). Ces quantités ont été particulièrement élevées dans le vignoble bordelais, où les conditions climatiques rendent la pression du mildiou très forte. L'apparition de fongicides organiques au cours de années 1970 a permis de limiter les doses de cuivre employées. Cependant, en 1993, le cuivre était encore le second fongicide utilisé en France et représentait plus de 13000 t épandues sur les vignes, vergers, et cultures de pommes de terre (Besnard, 1999). L'apport moyen de cuivre en viticulture est actuellement estimé à 4 kg ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup> (Juste et Robert, 2000). Il en résulte une très forte accumulation dans les sols, et des teneurs en cuivre de l'ordre de 300 à 500 mg kg<sup>-1</sup>, pouvant atteindre 1500 mg kg<sup>-1</sup> dans les vignobles les plus anciens, sont fréquemment observées (Florez-Vélez et al., 1996 ; Juste et Robert, 2000). Ces valeurs sont très supérieures à la norme française NF U 44-041 de qualité des sols (1985), qui fixe la concentration en cuivre dans les sols à 100 mg kg<sup>-1</sup> sol, valeur au-delà de laquelle les sols sont considérés comme contaminés (Stengel et Gelin, 1998).

La bouillie bordelaise, composée d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) et de chaux éteinte (Ca(OH)<sub>2</sub>), est la spécialité la plus ancienne et la plus utilisée. Le cuivre pulvérisé sur les feuilles est en grande partie insoluble. Il réagit avec le CO<sub>2</sub> de l'eau de pluie pour former la malachite (CuCO<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>), sel soluble qui peu à peu libère les ions cuivriques possédant les propriétés antifongiques et bactéricides (Besnard, 1999).

En solution aqueuse, des complexes stables entre l'amtrole et le cuivre se forment dans une gamme de pH pouvant exister dans les sols. Le but principal de ce chapitre est d'évaluer

l'effet des phénomènes de complexation entre l'amtrole et le cuivre sur la rétention de l'amtrole dans les sols.

Selon leur période d'épandage, le cuivre et l'amtrole sont susceptibles de se trouver en contact de manière plus ou moins différée avec le sol. Le premier objectif de ce chapitre consiste donc à évaluer l'influence de l'ordre d'apport de l'amtrole et du cuivre sur leur rétention dans le sol. Les études en solution ont montré que la stabilité des complexes varie en fonction du pH. Un deuxième objectif de ce chapitre sera d'étudier l'effet du pH sur la rétention de l'amtrole apporté dans un sol conjointement au cuivre. Cette première série d'expériences est menée avec un sol limoneux acide, en utilisant des concentrations d'amtrole et de cuivre similaires et du même ordre de grandeur que celles utilisées lors des études de complexation en milieu aqueux. Une partie de ces travaux a donné lieu à la rédaction d'un mémoire de DEA (Nikolic, 1999).

Dans les conditions naturelles, une quantité plus ou moins importante de cuivre est déjà présente dans le sol au moment où les traitements à l'amtrole sont effectués. Une seconde série d'expériences, a pour objectif d'identifier l'effet du cuivre déjà présent dans le sol, à des concentrations proches de celles qui sont observées dans les sols viticoles, sur la rétention et la libération de l'amtrole.

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. Les Sols

Les sols utilisés sont : AL2, sol limoneux acide, et BG3, sol argileux calcaire. Ils ont des teneurs en cuivre moyennes par rapport aux autres sols viticoles (Tableau 8.1).

**Tableau 8.1 : Principales propriétés des sols AL2 et BG3**

Sol	Argile <sup>a</sup>	Limon <sup>a</sup>	Sable <sup>a</sup>	C <sub>org</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Cu EDTA	Cu Total	CEC <sub>b</sub>	pH eau
	(g kg <sup>-1</sup> )					(mg kg <sup>-1</sup> )			
BG3	495	360	76	17	66	53	170	31,1	8,2
AL2	126	377	496	11	0	79	149	6,7	5,6

<sup>a</sup>: granulométrie après décarbonatation ; <sup>b</sup> CEC : Capacité d'Echange Cationique à la cobalthexamine, mesurée au pH du sol

Les sols sont utilisés après séchage à l'air et tamisage à 2 mm.

## **B. L'amtrole et le cuivre**

Les solutions d'amtrole (ATA) sont préparées dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M à partir d'amtrole standard analytique (pureté > 99%). Les solutions radioactives d'amtrole sont préparées dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M par dilution isotopique d'amtrole standard et  $^{14}\text{C}$ -amtrole (pureté radiochimique > 98 %). Les solutions de cuivre sont préparées à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M. Les « mélanges » d'amtrole et de cuivre (ATA+Cu) sont préparés à partir de solutions d'amtrole et de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M. Les solutions sont maintenues à température ambiante durant 24 h avant leur utilisation.

## **C. Protocoles expérimentaux**

### **C.1. Effet de l'ordre d'ajout du cuivre et de l'amtrole sur leur rétention dans un sol**

Ces expériences sont menées avec le sol limoneux acide AL2. Des suspensions du sol sont préparées dans des tubes en verre à centrifuger avec 1,5 g de sol et 15 mL de solution d'amtrole et / ou de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M. Toutes les expériences sont menées en parallèle, avec du  $^{14}\text{C}$ -amtrole (pour permettre le dosage de l'amtrole en solution) et de l'amtrole analytique (pour permettre le dosage du cuivre en solution). Les solutions radioactives d'amtrole sont préparées de sorte à avoir  $0,67 \text{ MBq L}^{-1}$  dans les suspensions. Deux répétitions sont effectuées par modalité étudiée :

- ATA seul : suspension de sol + amtrole seul
- Cu seul : suspension de sol + Cu seul
- ATA puis Cu : suspension de sol + amtrole → agitation pendant 9 h → + cuivre
- Cu puis ATA : suspension de sol + cuivre → agitation pendant 9 h → + amtrole
- (ATA + Cu) : suspension de sol + mélanges amtrole / Cu préalablement préparés

Toutes les suspensions sont préparées et mises à agiter par retournement. Selon les modalités, au bout de 9 h d'agitation, l' amitrole ou le cuivre sont apportés à partir d'une solution concentrée (0,1 M) de sorte que le volume final de la suspension ne varie pas.

**Tableau 8.2 : Concentrations d' amitrole et de cuivre dans les suspensions de sol**

Rapports molaires ATA/Cu	0,5	1	2	5
[ATA] (M)	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
[Cu] (M)		$10^{-4}$		

Les concentrations finales d' amitrole et/ou de cuivre dans les suspensions sont présentées dans le Tableau 8.2. Tous les tubes sont agités au total pendant 24 h, puis centrifugés à 2000 g pendant 15 min. Le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (682 Titroprocessor, Metrohm). La mesure de la radioactivité du surnageant permet de déduire la quantité d' amitrole retenu dans le sol. La concentration en cuivre est mesurée dans les surnageants non radioactifs, ce qui permet d'en déduire la quantité de cuivre retenu dans le sol.

### **C.2. Effet du pH sur les isothermes de sorption de l' amitrole seul ou mélangé au cuivre**

Des suspensions de sol sont préparées avec 1,5 g de sol et 14 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-2}$  M dans des tubes à centrifuger en verre. Un faible volume de  $\text{HNO}_3$  0,5 M ou de NaOH 0,2 M (préparés dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M) est ajouté aux suspensions de sorte à faire varier le pH entre  $\text{pH} = 2,8$  et  $\text{pH} = 8$ . Les tubes sont agités par retournement. Au bout de 4 h d'agitation, 1 mL de solution radioactive ( $10 \text{ MBq L}^{-1}$ ), d' amitrole ou d' amitrole mélangé au cuivre (ATA + Cu) selon un rapport molaire  $\text{ATA/Cu} = 2$  est ajouté. Les concentrations finales d' amitrole dans les suspensions sont :  $2,5 \cdot 10^{-5}$  ;  $5 \cdot 10^{-5}$  ;  $7,5 \cdot 10^{-5}$  ;  $10^{-4}$  et  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M. Après 24 h d'agitation, les suspensions de sol sont centrifugées (15 min, 2000 g) et la radioactivité en solution est mesurée.

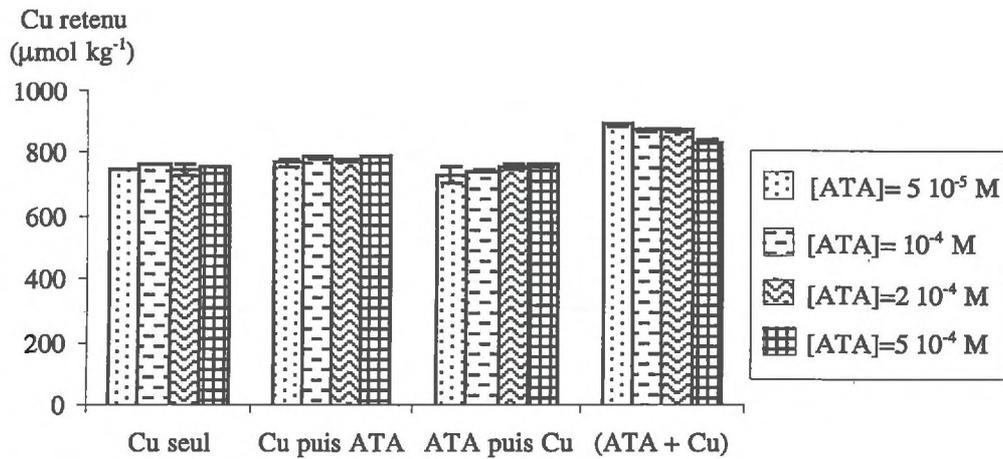
### C.3. Sorption et désorption de l' amitrole dans deux sols en fonction de leur teneur en cuivre

Ces expériences sont menées avec le sol limoneux acide AL2 et le sol argileux calcaire BG3. Les sols sont traités avec du cuivre puis, après 24 h de contact, avec de l' amitrole. Des suspensions de sol sont réalisées en mettant en contact 2 g de sol avec 5 mL de solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 0 ; 1,3 ; 1,9 ; 2,5 ; 3,2 mM dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M. En supposant que tout le cuivre apporté est retenu dans les sols, ces concentrations correspondent à des teneurs de cuivre total comprises entre 200 et 700  $\text{mg kg}^{-1}$  de sol. Après 24 h d' agitation par retournement, 5 mL d' une solution radioactive d' amitrole à 10  $\text{mg L}^{-1}$  (0,12 mM) et 3,43  $\text{MBq L}^{-1}$  dans  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M sont ajoutés. Le Tableau 8.3 présente les différentes concentrations utilisées. Deux répétitions sont effectuées par modalité testée.

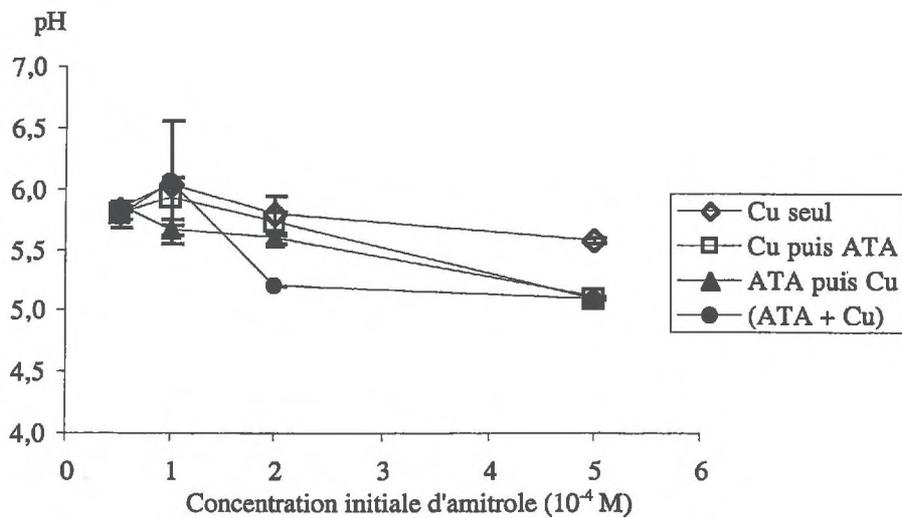
**Tableau 8.3 : Concentrations finales en amitrole et en cuivre dans les suspensions de sol**

	Amitrole (M)	Cuivre (M)
ATA seul	$6 \cdot 10^{-5}$	0
ATA/Cu = 1/10	$6 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
ATA/Cu = 1/15	$6 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
ATA/Cu = 1/20	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
ATA/Cu = 1/26	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Après de 24 h d' agitation, les suspensions sont centrifugées (15 min à 2000 g) et la radioactivité en solution est mesurée. Pour étudier la désorption, les surnageants de centrifugation, après l' étape de sorption, sont retirés et remplacés par une solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  M, de sorte à maintenir un rapport sol / solution identique (1 / 5). Les culots de sol sont remis en suspension et les tubes agités par retournement. Après 24 h, les suspensions sont centrifugées (15 min à 2000 g), et les quantités d' amitrole libérées en solution sont déterminées par comptage de la radioactivité en solution. Cette procédure est répétée 6 fois. Les culots de sols contenant les résidus non désorbables sont ensuite extraits avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M, la radioactivité des extraits est mesurée et les culots sont séchés à 50°C. Les culots secs sont broyés dans un bol en agate pour permettre la détermination de leur radioactivité.



**Figure 8.1 : Quantités de cuivre retenu dans le sol AL2 en fonction des modalités d'ajout du cuivre et de l'amitrole et de la concentration initiale d'amitrole (ATA). La concentration en cuivre [Cu] = 10<sup>-4</sup> M est constante**



**Figure 8.2 : Variations du pH dans les suspensions de sol AL2 en fonction des modalités d'ajout du cuivre et de l'amitrole et de la concentration initiale d'amitrole (ATA). La concentration en cuivre [Cu] = 10<sup>-4</sup> M est constante**

## **D. Dosage du cuivre et mesure de la radioactivité**

Le dosage du cuivre en solution est effectué à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme (spectromètre PERKIN-ELMER 1100 B), après filtration des surnageants à 0,45  $\mu\text{m}$  (filtres HV-Millipore).

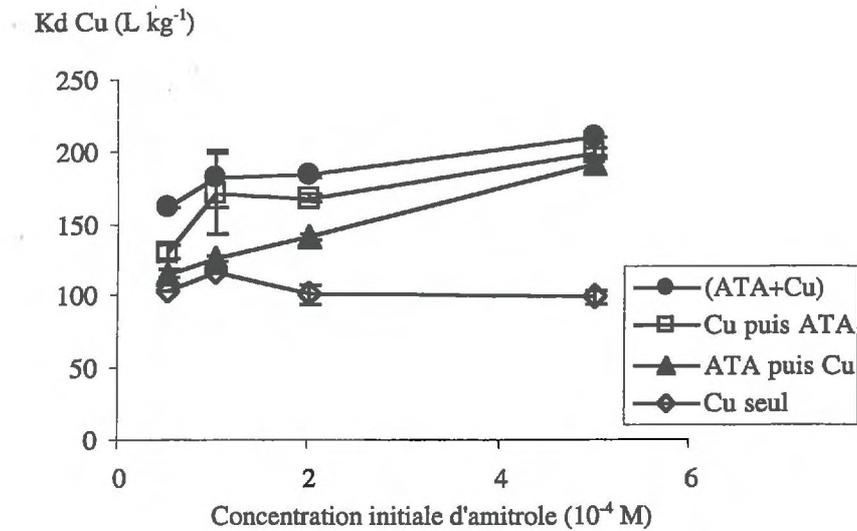
La radioactivité en solution est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation en milieu liquide. La radioactivité de la phase solide est déterminée après combustion (Oxidiser 307, Packard) et par comptage du  $^{14}\text{CO}_2$  dégagé (Chapitre 5, II.D).

## **III. RESULTATS**

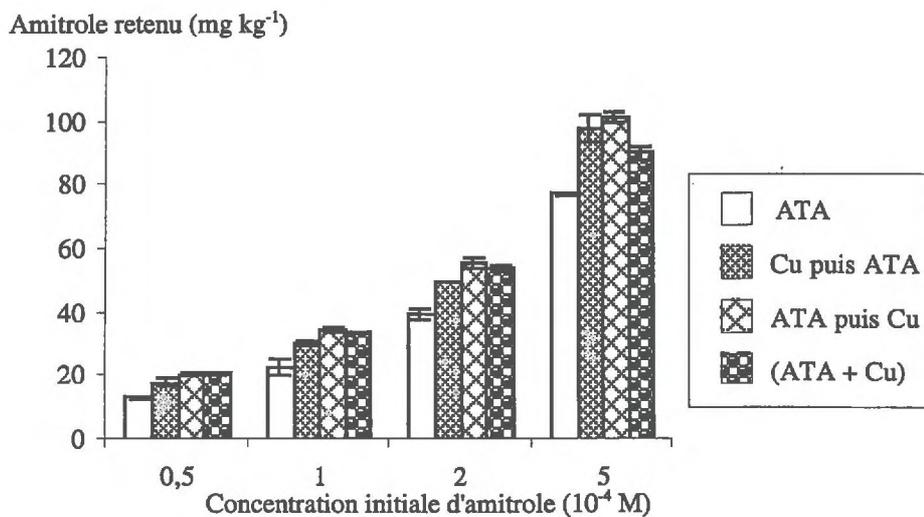
### **A. Effet de l'ordre d'ajout du cuivre et de l'amtrole sur leur rétention dans un sol**

#### **A.1. Effet sur la sorption du cuivre**

Les teneurs en cuivre retenu dans les sols en fonction du rapport ATA/Cu et des modalités d'ajout du cuivre et de l'amtrole au sol sont présentées sur la Figure 8.1. Les rapports molaires ATA/Cu varient entre 0,5 et 5, la concentration en cuivre étant constante et celle en amtrole variable. La rétention du cuivre sur le sol est maximale lorsque le cuivre est apporté préalablement mélangé à l'amtrole. La formation de complexes amtrole – cuivre en solution favorise donc la rétention du métal sur le sol. Ceci a également été observé par Maqueda et al. (1999) qui notaient une augmentation de la rétention du cuivre lorsqu'il était apporté mélangé à l'amtrole. Par contre, le traitement du sol avec de l'amtrole avant l'apport de cuivre ne modifiait pas la rétention du métal. Le pH des suspensions est compris entre 5 et 6 (Figure 8.2). Le pH est identique lorsque le cuivre est apporté seul ou avec des concentrations d'amtrole faibles. Par contre, une acidification du milieu se produit lorsque le cuivre est apporté avec la concentration d'amtrole la plus élevée. Maqueda et al. (1999) ont également relevé l'acidification de suspensions de sol traitées avec du cuivre et de l'amtrole par rapport aux suspensions traitées avec du cuivre seul. Ce phénomène est lié à la formation de complexes entre l'amtrole et le cuivre, puisque l'amtrole perd un proton lors de sa



**Figure 8.3 : Variations des Kd du cuivre dans le sol AL2 en fonction des modalités d'ajout du cuivre et de l'amitrole et de la concentration initiale d'amitrole (ATA).  
La concentration en cuivre [Cu] = 10<sup>-4</sup> M est constante**



**Figure 8.4 : Quantités d'amitrole retenu dans le sol AL2 en fonction des modalités d'ajout du cuivre et de l'amitrole et de la concentration initiale d'amitrole (ATA).  
La concentration en cuivre [Cu] = 10<sup>-4</sup> M est constante**

complexation au cuivre (Chapitre 7). L'augmentation de la concentration en amtrole entraîne dans tous les cas une augmentation du  $K_d$  du cuivre (Figure 8.3). Les valeurs de  $K_d$  sont maximales lorsque le cuivre est apporté au sol en même temps que l'amtrole. Comme le supposaient Maqueda et al. (1999), les complexes cuivre-amtrole ont probablement une affinité plus élevée pour le sol que le cuivre seul. Lorsque la concentration en amtrole augmente, la rétention du cuivre pour les différentes modalités d'ajout devient du même ordre de grandeur. Ceci est probablement lié au fait que lorsque l'amtrole se trouve à des concentrations élevées, il en reste des quantités suffisantes en solution pour complexer le cuivre, quel que soit l'ordre d'ajout.

### A.2. Effet sur la sorption de l'amtrole

La rétention de l'amtrole est accrue en présence de cuivre (Figure 8.4). Les quantités d'amtrole retenues sont légèrement plus élevées lorsque l'amtrole est apporté avant le cuivre. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ces conditions, une partie de l'amtrole est déjà retenu sur le sol lorsque le cuivre est ajouté. Ensuite, l'amtrole resté en solution peut se complexer au cuivre, ce qui aura pour effet d'augmenter sa rétention.

Les coefficients de partage  $K_d$  de l'amtrole ne sont pas modifiés de manière significative par l'ordre d'ajout de l'amtrole ou du cuivre (Figure 8.5). Pour un rapport ATA/Cu = 0,5, l'amtrole a un  $K_d$  environ deux fois plus élevé en présence de cuivre que lorsqu'il est seul. Lorsque la concentration d'amtrole augmente par rapport à celle du cuivre qui reste constante, l'effet du cuivre sur la rétention de l'amtrole diminue.

On peut essayer de formaliser l'effet de la complexation entre l'amtrole et le cuivre sur la rétention de l'amtrole dans les sols (Figure 8.6). La rétention de l'amtrole sur le sol peut intervenir de plusieurs manières :

- l'amtrole peut être retenu seul : la rétention est alors caractérisée par le coefficient de partage  $K_{d_{ATA}}$

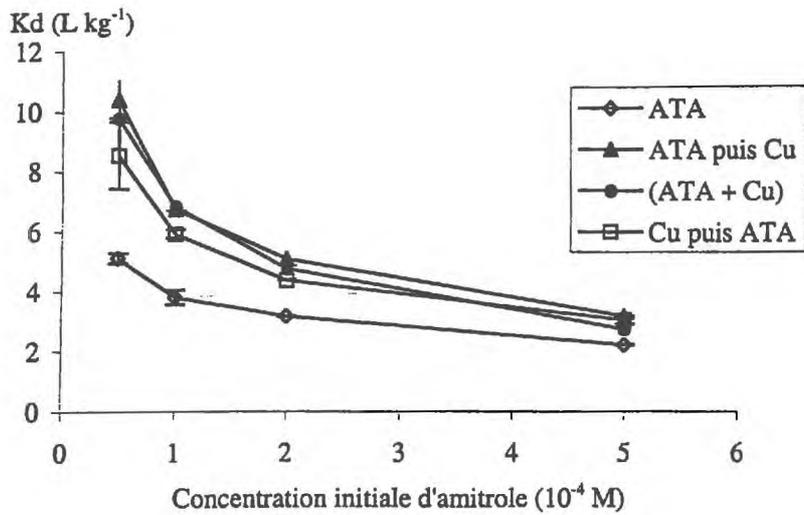


Figure 8.5 : Variations de  $K_d$  de l'amitrole dans le sol AL2 en fonction des modalités d'ajout du cuivre et de l'amitrole et de la concentration initiale d'amitrole (ATA). La concentration en cuivre  $[Cu] = 10^{-4}$  M est constante

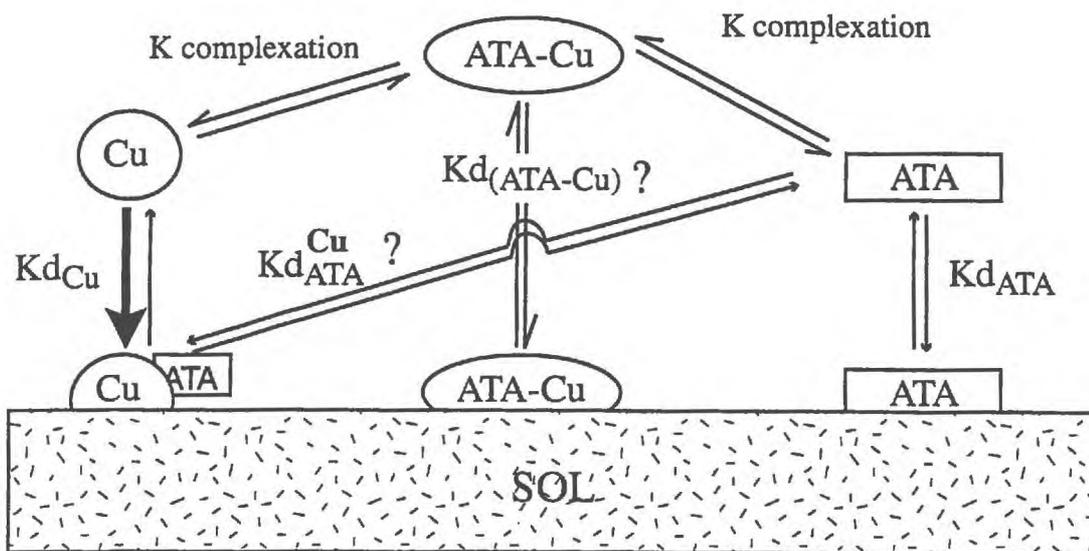


Figure 8.6 : Modélisation de l'effet du cuivre sur la rétention de l'amitrole dans les sols

- après formation de complexes amitrole-cuivre en solution : la rétention est alors caractérisée par un coefficient de partage propre aux complexes  $Kd_{ATA/Cu}$
- par complexation de surface avec le cuivre déjà retenu sur le sol avec un coefficient de partage spécifique  $Kd_{ATA}^{Cu}$

De nombreux paramètres sont inconnus ou hypothétiques dans ce système. En premier lieu, en ce qui concerne la rétention des complexes amitrole-cuivre formés en solution, on ne sait pas s'ils sont retenus dans les sols par adsorption ou par précipitation au contact de la phase solide. Certains auteurs ont en effet montré que la solubilité des métaux pouvait diminuer considérablement au contact d'une phase solide (Cavallaro et Mac Bride, 1980). De la même manière, les complexes amitrole-cuivre solubles en solution aqueuse pourrait avoir une solubilité plus restreinte en présence de sol. Par ailleurs, en supposant que la rétention des complexes intervienne par des phénomènes d'adsorption, la nature des complexes adsorbés est inconnue. Les études de complexation ont montré qu'en l'absence de phase solide, les complexes les plus stables sont neutres et du type  $Cu(A)_2$ , A étant la forme déprotonée de l'atrotle (Chapitre 7). Cependant, les complexes stables en solution ne sont peut-être pas ceux qui vont être retenus sur le sol. En effet, bien qu'ils n'aient pas été caractérisés du fait de leur instabilité, d'autres types de complexes amitrole-cuivre existent en solution. Or, ces complexes, dont certains sont chargés positivement, ont peut-être une affinité plus élevée pour le sol que les complexes neutres. Ces considérations montrent que le coefficient  $Kd_{ATA/Cu}$  ne correspond probablement pas seulement à un coefficient de partage d'une espèce de complexes entre la solution et le sol mais de plusieurs. Le deuxième mécanisme par lequel l'atrotle peut être retenu sur les sols en présence de cuivre est la formation de complexes de surface entre l'herbicide et le cuivre déjà retenu sur la phase solide. Dans ce cas, le partage de l'atrotle entre le sol et la solution, caractérisé par un coefficient global  $Kd_{ATA}^{Cu}$ , est régi par des constantes de complexation spécifique. Les coefficients de partage  $Kd_{ATA/Cu}$  et  $Kd_{ATA}^{Cu}$  semblent très difficiles à déterminer expérimentalement. Par contre, à partir des données expérimentales, la modélisation de tous les mécanismes impliqués dans la rétention de l'atrotle dans les sols en présence de cuivre pourrait permettre leur estimation numérique.

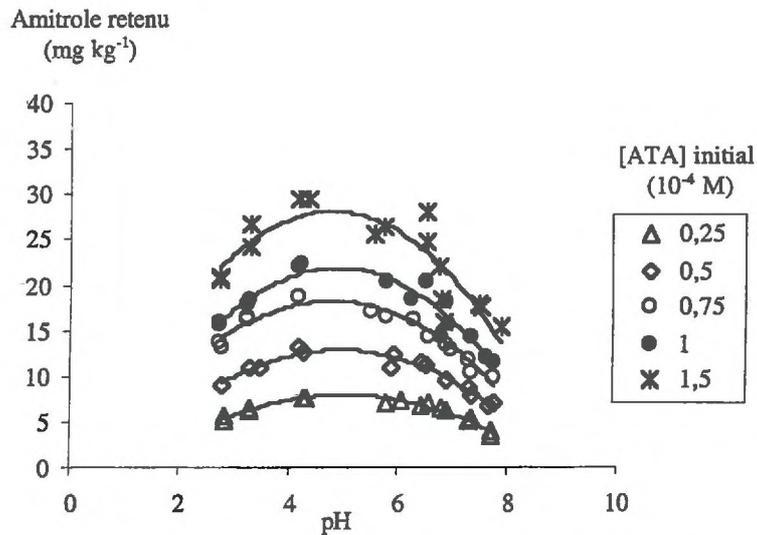


Figure 8.7 : Effet du pH sur la rétention de l'amitrole dans le sol AL2

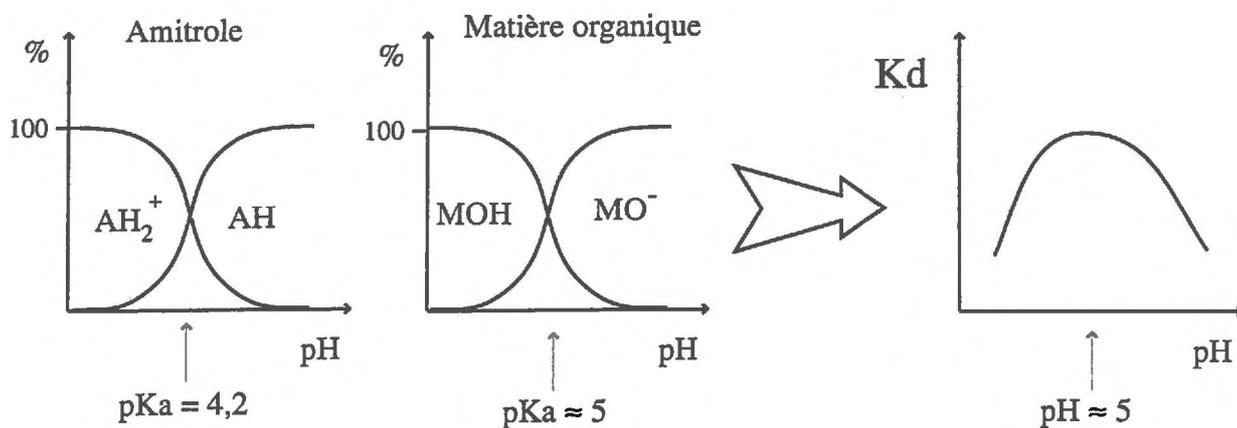


Figure 8.8 : Modélisation des effets du pH sur la rétention de l'amitrole dans les sols

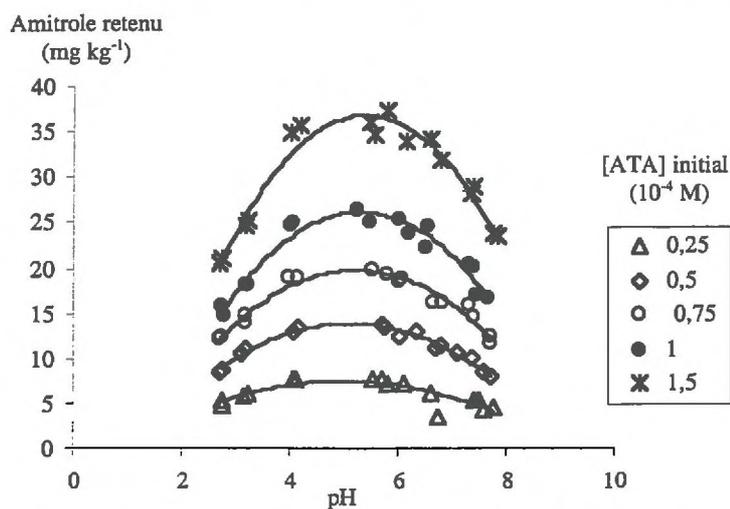


Figure 8.9 : : Effet du pH sur la rétention de l'amitrole mélangé au cuivre dans le sol AL2 (ATA / Cu = 2)

## **B. Effet du pH sur les isothermes de sorption de l' amitrole seul ou mélangé au cuivre**

La spéciation du cuivre, l'ionisation de l' amitrole et la stabilité des complexes amitrole-cuivre en solution sont fonction du pH du milieu. La rétention de l' amitrole en présence de cuivre est donc certainement modifiée en fonction du pH.

Dans un premier temps, la rétention de l' amitrole seul est mesurée à différents pH (Figure 8.7). La rétention est maximale pour un  $\text{pH} \approx 5$ , quelle que soit la concentration initiale d' amitrole. Ceci résulte des équilibres acide - base de l' amitrole et des surfaces adsorbantes à charges variables. Les constituants des sols ayant des propriétés adsorbantes et des charges variables sont les matières organiques, les argiles (bord des feuillets), et les oxydes et hydroxydes d' aluminium et de fer. Parmi eux, les matières organiques jouent un rôle fondamental dans l' adsorption de l' amitrole. En milieu basique, l' amitrole est sous forme neutre et son adsorption est relativement faible (Nearpass, 1969). En milieu acide, l' amitrole possède une charge positive ce qui augmente son affinité pour les surfaces adsorbantes chargées négativement. En milieu très acide, les charges négatives des matières organiques se neutralisent, ce qui provoque une diminution de l' adsorption de l' amitrole. Dans ces conditions, l' adsorption résiduelle de l' amitrole serait due aux interactions ioniques entre l' amitrole chargé positivement et les charges négatives fixes des argiles. L' adsorption maximale de l' amitrole autour de  $\text{pH} = 5$  est donc liée à l' effet conjugué de la protonation de l' amitrole et de la déprotonation des surfaces adsorbantes à charges variables (Figure 8.8). Ce type de résultat est fréquemment observé pour les bases faibles (Weber, 1970 ; Gaillardon et al., 1977 ; Weber et al., 1993). Cependant, Nicholls et Evans (1991) ont étudié l' effet du pH sur l' adsorption de l' amitrole dans un sol et observaient une adsorption maximale à  $\text{pH} = 3$  et minimale à  $\text{pH} = 6$ . Néanmoins, le sol utilisé provenait de parcelles où le pH avait été modifié par apports d' amendements calcaires pendant plus de 30 ans. Il est donc possible qu' à part le pH d' autres paramètres aient variés dans ce sol.

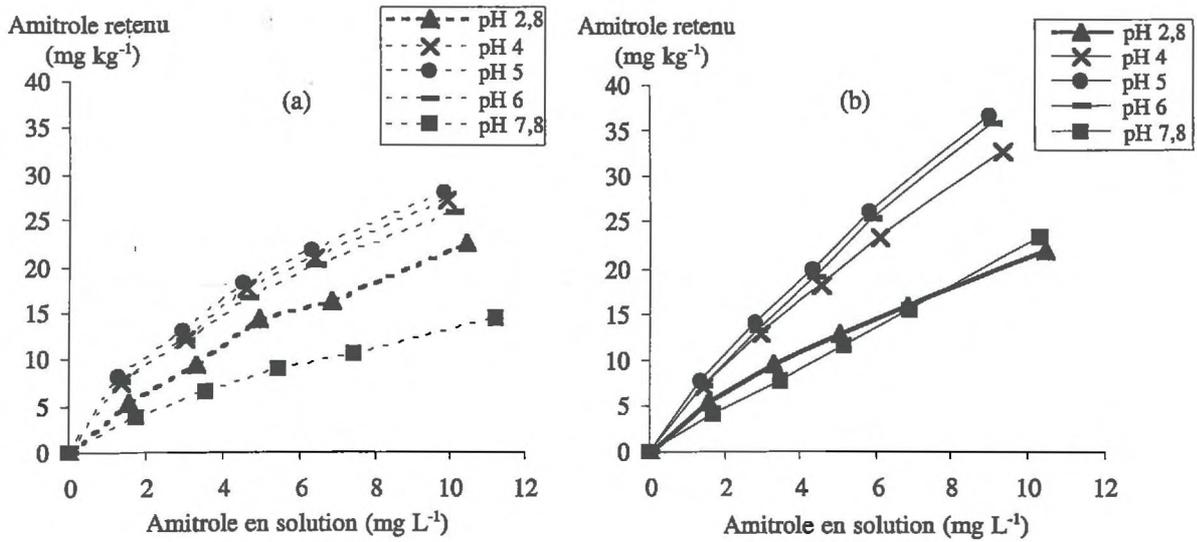


Figure 8.10 : Effet du pH sur les isothermes de sorption de l'amitrole (a) seul et (b) complexé au cuivre (ATA / Cu = 2) dans le sol AL2

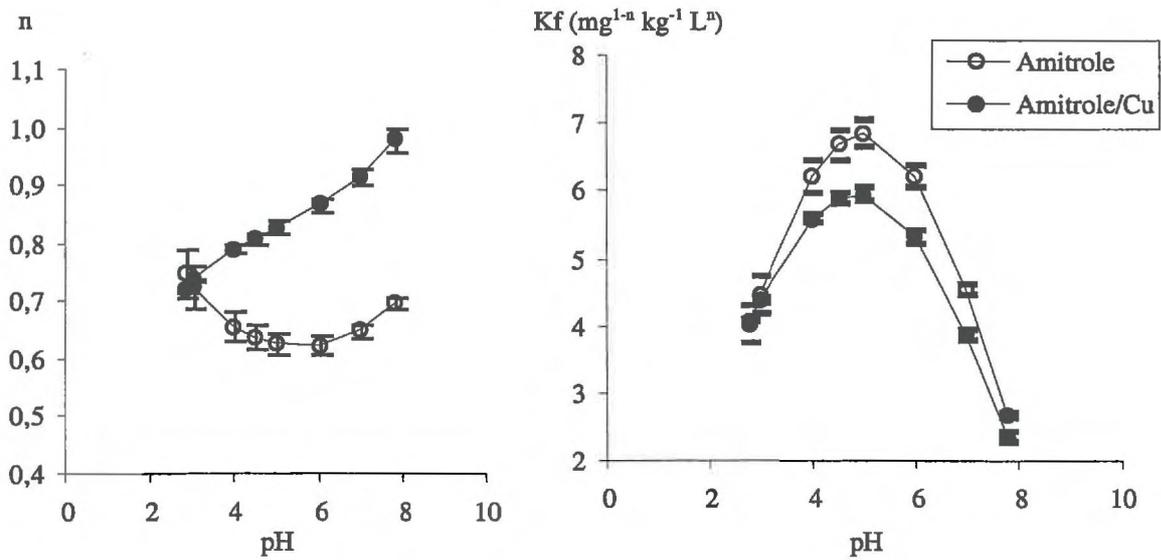


Figure 8.11 : Effet du pH sur les paramètres de Freundlich n et Kf des isothermes de sorption de l'amitrole seul ou mélangé au cuivre (ATA / Cu =2) dans le sol AL2

Dans un deuxième temps, la rétention de l' amitrole apporté en mélange avec le cuivre ( $ATA/Cu = 2$ ) est mesuré à différents pH (Figure 8.9). La rétention de l' amitrole varie en fonction du pH de la même manière que lorsqu' il est apporté seul au sol. Quelle que soit la concentration initiale d' amitrole, une rétention maximale est observée pour un pH voisin de 5. La courbure autour de cette valeur de pH semble plus marquée pour les complexes amitrole-cuivre que pour l' amitrole seul. Ceci voudrait dire que la rétention des complexes est plus sensible au pH que ne l' est celle de l' amitrole seul. Pour interpréter ces résultats, il faut tenir compte non seulement des états d' ionisation de l' amitrole et des surfaces adsorbantes à charges variables, mais également de la spéciation du cuivre qui varie aussi en fonction du pH. L' hypothèse de départ est que le cuivre et l' amitrole se trouvent entièrement sous forme de complexes au moment de leur apport au sol. En milieu acide, l' amitrole aura tendance à se protoner, ce qui provoquera la rupture des complexes amitrole-cuivre. En milieu alcalin, le cuivre aura tendance à former des espèces hydroxylées (Lindsay, 1979), ce qui provoquera également la rupture des complexes. Ainsi, l' effet du pH sur la rétention des complexes amitrole-cuivre est peut-être essentiellement lié à leur stabilité.

A partir de ces données, les isothermes de sorption de l' amitrole et de l' amitrole complexé au cuivre peuvent être déterminées pour une valeur de pH donnée (Figure 8.10). Ces isothermes sont ajustées selon le formalisme de Freundlich :  $\text{Log } Q = n \text{ Log } C + \text{Log } K_f$ , ce qui permet de calculer les paramètres  $K_f$  et  $n$ . La Figure 8.11 présente les variations des paramètres  $n$  et  $K_f$  en fonction du pH, pour les isothermes de sorption de l' amitrole seul et de l' amitrole mélangé au cuivre. Pour l' amitrole seul, une valeur  $n$  minimale de 0,62 est observée à un pH d' environ 5,5. L' intensité maximale de l' adsorption à ce pH résulte des équilibres d' ionisation de l' amitrole et des surfaces adsorbantes. La relation entre  $n$  et pH est différente dans les situations où l' amitrole est apporté avec le cuivre. Dans ces conditions, le paramètre  $n$  augmente de manière linéaire avec le pH. A pH très acide, les complexes amitrole-cuivre sont instables. Le cuivre ne modifie donc pas la rétention de l' amitrole dans le sol, et les valeurs de  $n$  sont identiques que l' amitrole soit apporté avec ou sans cuivre. Lorsque le pH augmente, les valeurs de  $n$  augmentent jusqu' à atteindre une valeur de 1 à pH 8. Ainsi, à part

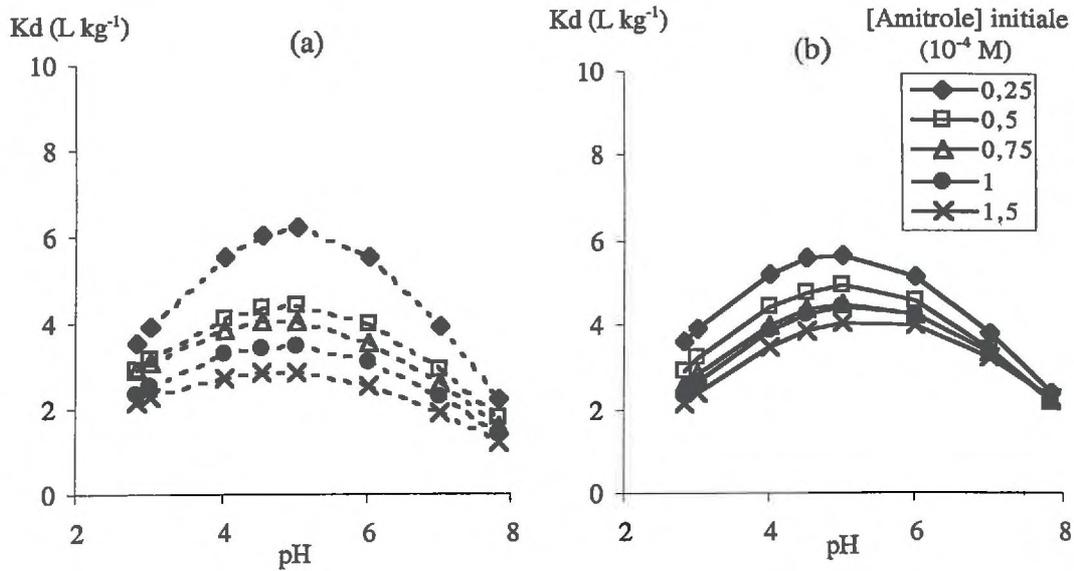


Figure 8.12 : Effet du pH sur les  $K_d$  de l'amitrole dans le sol AL2 : (a) pour l'amitrole seul ; (b) pour l'amitrole mélangé au cuivre (ATA/Cu = 2)

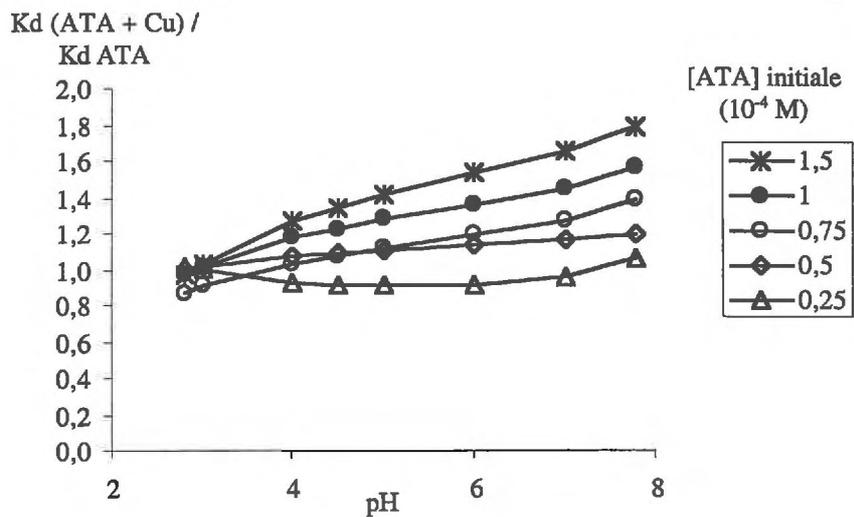


Figure 8.13 : Variations du rapport des  $K_d$  de l'amitrole mélangé au cuivre et de l'amitrole seul en fonction du pH

aux pH très acides, les valeurs de  $n$  sont supérieures pour les complexes amitrole-cuivre que pour l' amitrole seul. Ceci suggère que les interactions entre le sol et les complexes sont moins intenses et moins spécifiques que celles qui existent entre le sol et l' amitrole. Il a été montré que les complexes amitrole-cuivre les plus stables en solution sont des espèces neutres (Chapitre 7). La faible spécificité des interactions sol – complexes porterait à penser que c' est également une espèce non chargée qui est retenue sur le sol.

Les paramètres  $n$  et  $K_f$  ne sont pas indépendants, et il est plus facile de raisonner à partir des coefficients de partage  $K_d$  (Figure 8.12). Les valeurs de  $K_d$ , lorsque l' amitrole est apporté conjointement au cuivre dans le sol, ne sont pas beaucoup plus élevées que lorsqu' il est seul. Les rapports des coefficients de partage observés dans les deux situations sont calculés pour chaque concentration initiale d' amitrole et quelques valeurs de pH données (Figure 8.13). La variation des rapports des  $K_d$  en fonction de la concentration initiale en amitrole est certainement liée au fait que les isothermes ne sont pas linéaires. Ces résultats montrent que l' effet du cuivre sur la rétention de l' amitrole est nul à pH très acide et augmente avec le pH jusqu' aux valeurs de pH alcalines. En conditions très acides (pH = 3), les complexes amitrole-cuivre en solution sont instables, et l' amitrole est retenu par les mécanismes d' échanges ioniques dans le sol. Lorsque la valeur du pH augmente, les complexes amitrole cuivre sont stables en solution, et leur rétention dans les sols aboutit à une augmentation de la rétention de l' amitrole. Aux valeurs de pH alcalines (pH = 8), l' amitrole seul est faiblement retenu sur le sol. Aussi, la complexation au cuivre en solution, bien qu' elle ne soit pas très élevée à ces valeurs de pH, aura un effet plus marqué sur la rétention de l' amitrole dans le sol.

### **C. Sorption et désorption de l' amitrole dans deux sols en fonction de leur concentration en cuivre**

#### **C.1. Sorption de l' amitrole en fonction de la teneur en cuivre des sols**

En général, lorsque l' amitrole est épandu dans les vignobles et qu' il se retrouve au contact du sol, le cuivre y est déjà présent à des concentrations plus ou moins élevées. La rétention et

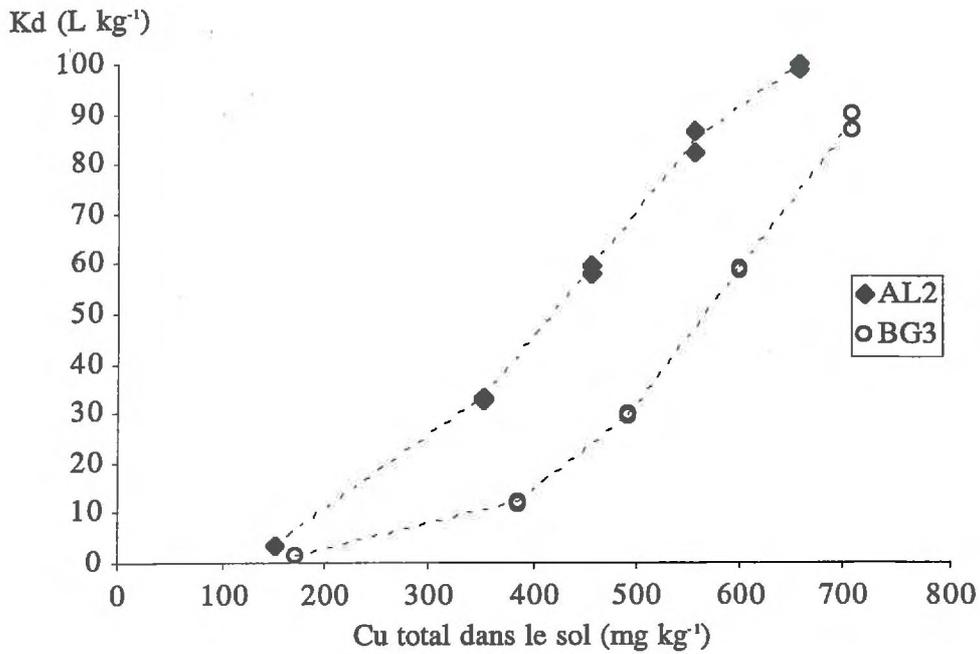


Figure 8.14 : Variations des Kd de l'amitrole en fonction de la teneur en cuivre dans les sols AL2 et BG3 (on suppose que tout le cuivre apporté en solution est retenu dans les sols)

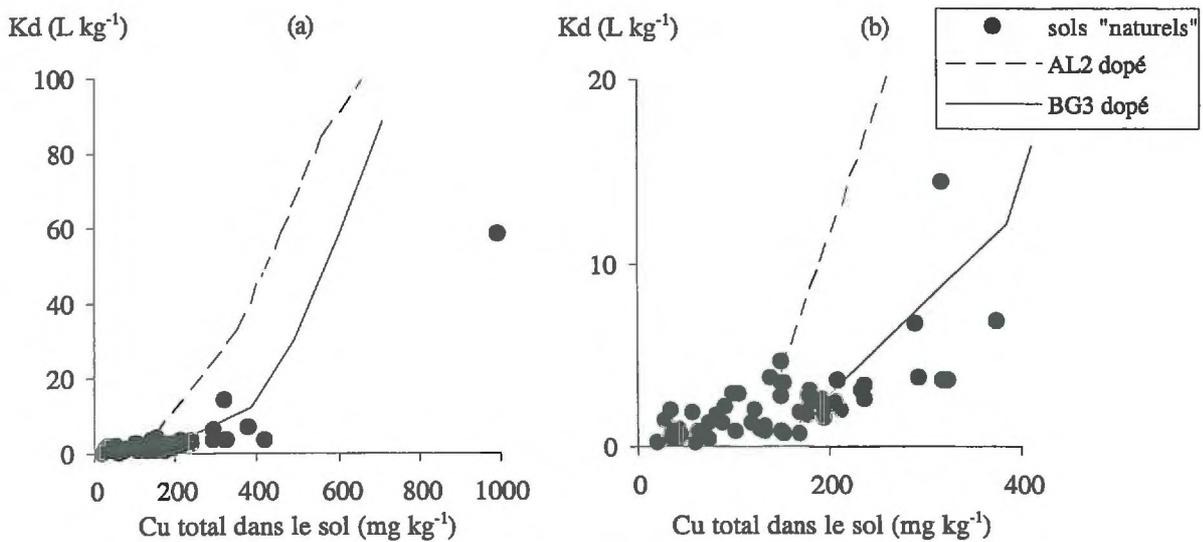


Figure 8.15 : Comparaison des relations entre la teneur en cuivre total des sols et la rétention de l'amitrole, dans les sols dopés et les sols viticoles naturels. Les valeurs de Kd correspondent dans les deux cas à la mesure effectuée à 24 h de contact entre le sol et la solution. Le graphique (b) est un agrandissement du graphique (a)

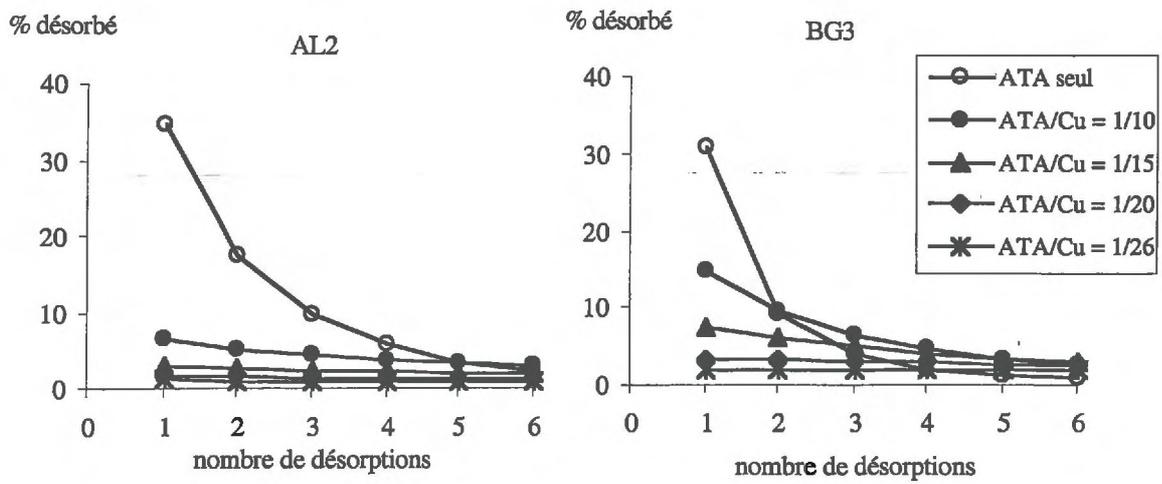
la libération de l' amitrole ont donc été étudiées dans 2 sols préalablement traités avec du cuivre à des concentrations relativement élevées, correspondant à celles qui sont observées dans les sols viticoles. La rétention du cuivre dans les sols étant très rapide (Msaky, 1986) et en général très élevée (Mac Laren et Crawford, 1973 ; King, 1988 ; Brun et al., 1998), on considère que tout le cuivre apporté est adsorbé sur le sol au moment où l' amitrole est ajouté.

Dans les deux sols, les coefficients de partage  $K_d$  de l' amitrole augmentent fortement avec l' augmentation de la concentration en cuivre (Figure 8.14). La formation de complexes de surface entre l' amitrole et le cuivre est vraisemblablement à l' origine de la rétention accrue de l' amitrole. Pour une même concentration en cuivre,  $K_d$  est plus faible dans le sol calcaire BG3 que dans le sol acide AL2. Dans le sol BG3, le pH alcalin et la présence de carbonates favorisent l' hydrolyse du cuivre et la formation d' espèces carbonatées. Ceci rend probablement le cuivre moins disponible pour complexer l' amitrole. Néanmoins, à partir d' une certaine concentration en cuivre ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ), la relation entre  $K_d$  et concentration en cuivre des sols est parallèle pour le sol acide AL2 et le sol calcaire BG3.

L' effet de la concentration en cuivre sur la rétention de l' amitrole dans les sols dopés peut être comparé à celui qui était observé dans les sols en conditions naturelles (Chapitre 6). Pour une même concentration en cuivre dans les sols, les valeurs de  $K_d$  observée sont plus élevées dans les sols dopés que dans les sols en conditions naturelles (Figure 8.15). Ceci est probablement lié à une spéciation du cuivre différente dans les sols viticoles et dans les sols fraîchement dopés. En effet, dans les sols viticoles la spéciation du cuivre a certainement évolué au cours du temps vers des formes complexes où le métal est moins disponible pour la complexation avec l' amitrole.

## C.2. Désorption de l' amitrole en fonction de la teneur en cuivre

La réversibilité de la rétention de l' amitrole dans les sols dopés avec du cuivre, est évaluée en procédant à des désorptions successives. La Figure 8.16 présente le pourcentage d' amitrole libéré en solution à chaque désorption, par rapport à la dose initialement adsorbée.



**Figure 8.16 : Pourcentage d'amitrole désorbé à chaque étape de désorption (par rapport à la dose initialement sorbée) pour les sols AL2 et BG3**

En présence de cuivre, la désorption de l'amtrole est considérablement réduite dans les deux sols. Pour les concentrations en cuivre relativement faibles, la désorption apparaît plus aisée dans le sol calcaire BG3 que dans le sol acide AL2. Ceci est probablement lié au fait que dans le sol calcaire, pour les faibles concentrations en cuivre, le métal étant moins disponible pour complexer l'amtrole, une proportion plus faible d'herbicide est retenue par complexation.

Dans les deux sols, la désorption de l'amtrole devient de plus en plus difficile lorsque la concentration en cuivre augmente (Figure 8.17). La liaison de complexation est très énergétique et difficile à rompre. La faible désorption de l'amtrole complexé au cuivre pourrait également être liée à leur faible solubilité.

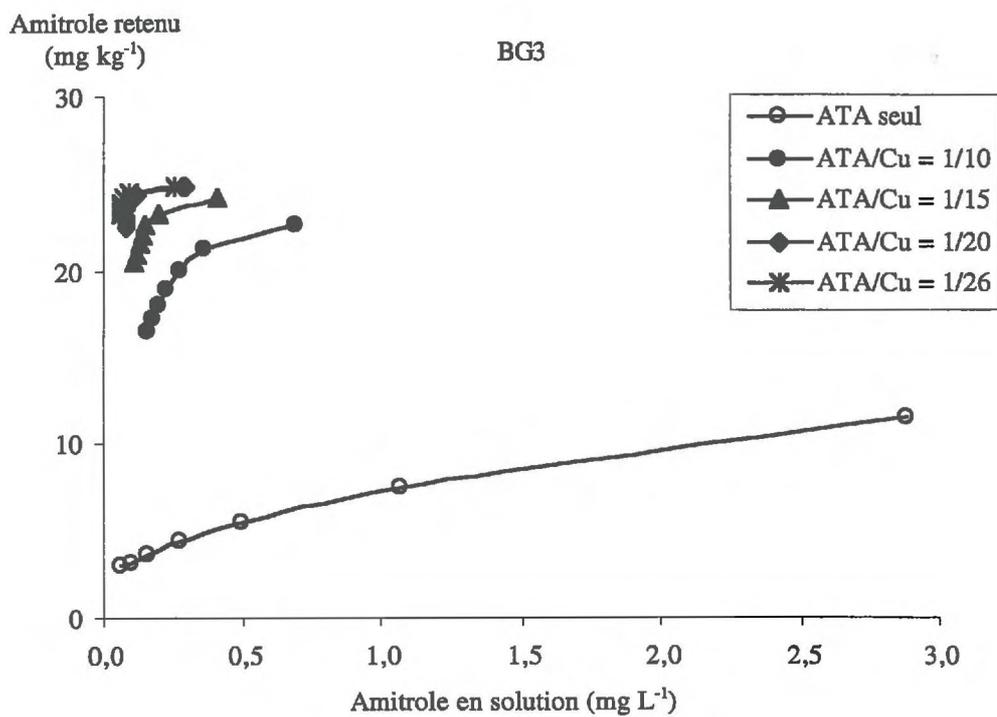
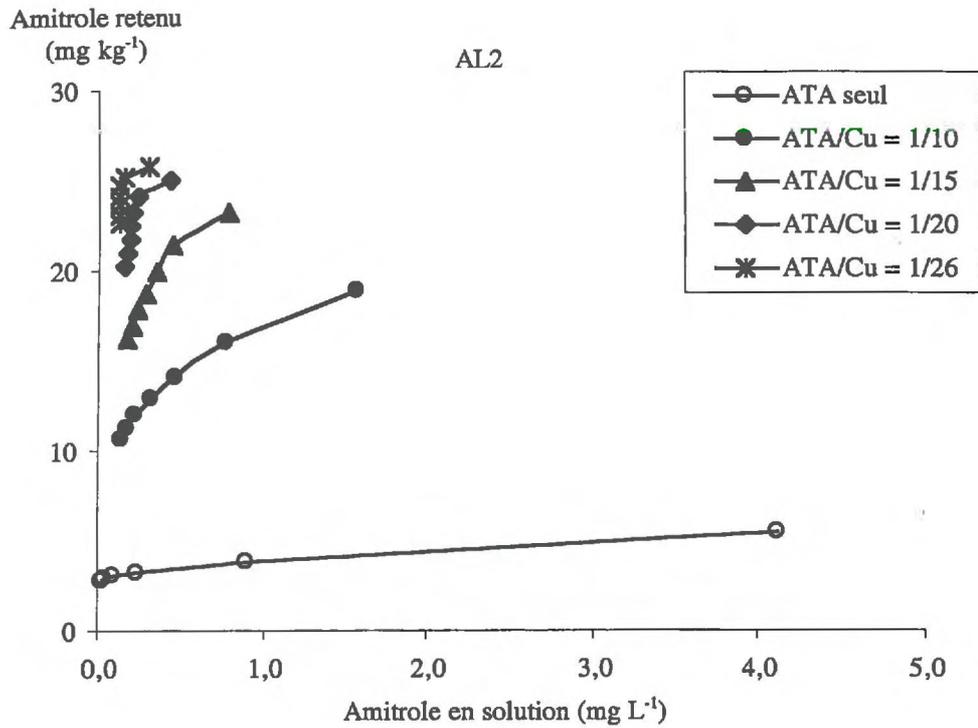
Pour vérifier ces observations, à la fin des désorptions, les sols sont extraits et la radioactivité présente dans la phase solide est mesurée. Le Tableau 8.1 présente les quantités de résidus non extractibles (RNE) dans les sols, mesurés expérimentalement après combustion ou calculés d'après les quantités libérées à chaque étape de désorption. Les différences observées entre quantités de RNE mesurés et calculés sont faibles, et les bilans de radioactivité sont satisfaisants.

**Tableau 8.1 : Quantités de résidus non extractibles (RNE) après 6 désorptions avec  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M et une extraction avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M**

		RNE mesuré		RNE calculés		Différence	
		mg kg <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> %	mg kg <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> %	mg kg <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> %
AL2	ATA seul	0,9	7,5	0,9	8,1	0,1	0,6
	ATA/Cu = 1/10	1,8	8,0	1,2	5,4	-0,6	-2,6
	ATA/Cu = 1/15	2,3	9,4	1,7	7,0	-0,6	-2,4
	ATA/Cu = 1/20	2,5	10,1	1,7	6,8	-0,8	-3,2
	ATA/Cu = 1/26	3,1	12,3	2,2	8,7	-0,9	-3,6
BG3	ATA seul	1,9	34,6	2,3	40,9	0,3	6,4
	ATA/Cu = 1/10	4,4	23,0	5,2	27,5	0,8	4,6
	ATA/Cu = 1/15	4,6	20,0	5,3	22,6	0,6	2,6
	ATA/Cu = 1/20	3,5	14,2	4,0	15,8	0,5	1,5
	ATA/Cu = 1/26	3,3	13,0	3,3	12,8	0,0	-0,2

<sup>1</sup>% des quantités initialement retenues

Dans les deux sols, les quantités de RNE (mg kg<sup>-1</sup>) dans les sols préalablement traités au cuivre et dans les sols non traités sont globalement du même ordre de grandeur.



**Figure 8.17 : Isothermes de désorption de l'amitrole dans les sols AL2 et BG3 en fonction de la teneur en cuivre des sols**

L'ammoniaque est donc capable de déplacer les complexes amitrole-cuivre très fortement retenus sur les sols. La compétition entre l'ammoniaque et l' amitrole pour la complexation du cuivre est en faveur de l'ammoniaque. En effet,  $\text{NH}_3$  forme des complexes très stables avec le cuivre avec une constante globale de formation de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  :  $\log\beta_4 = 12,59$ , à une force ionique de 0,1 (Bjerrum, 1941). Par contre, les quantités de RNE rapportées aux quantités initialement retenues sont identiques pour les différentes concentrations de cuivre dans le sol acide AL2, mais varient dans le sol calcaire BG3. Une proportion plus élevée des résidus n'est pas extractible à l'ammoniaque dans le sol BG3 non traité avec du cuivre.

#### IV. CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était d'une part de préciser les mécanismes impliqués dans l'augmentation de la rétention de l' amitrole dans les sols en présence de cuivre, et d'autre part d'estimer la rétention et la libération de l' amitrole dans des sols riches en cuivre.

La formation de complexes entre l' amitrole et le cuivre aboutit à une rétention plus élevée des deux espèces dans les sols. L'augmentation de la rétention de l' amitrole en présence de cuivre peut avoir deux origine : formation de complexes amitrole-cuivre en solution et rétention des complexes, formation de complexes de surface entre l' amitrole et le cuivre déjà retenu sur les sols.

Des isothermes de sorption de l' amitrole, apporté au sol conjointement au cuivre selon un rapport molaire amitrole / Cu = 2, ont été déterminées à différents pH. Elles montrent que la rétention de l' amitrole complexé au cuivre en solution est moins spécifique mais plus élevée que celle de l' amitrole seul. Ceci est en accord avec le fait que l' espèce majoritaire de complexe amitrole-cuivre en solution est neutre (Chapitre 7). L'ionisation de l' amitrole, la spéciation du cuivre et la formation des complexes amitrole-cuivre en solution dépendent du pH. La rétention de l' amitrole seul est maximale à un pH proche de 5,5, ce qui est dû aux équilibres acido-basiques déterminant l'état d'ionisation de l' herbicide et des surfaces adsorbantes chargées. L' amitrole complexé au cuivre en solution, présente également un

maximum d'adsorption pour un pH compris entre 5 et 6. Ces observations résultent à la fois de la stabilité des complexes amtrole-cuivre en solution, de leur rétention sur le sol et de l'adsorption de l'amtrole seul. Proportionnellement, c'est néanmoins aux valeurs de pH alcalines (pH = 8) que la complexation au cuivre en solution provoque l'augmentation la plus élevée de la rétention de l'amtrole dans le sol.

Dans les sols viticoles, le cuivre est déjà présent au moment des traitements à l'amtrole. Pour simuler ces conditions, la rétention de l'amtrole a été déterminée dans des sols ayant été préalablement traité avec du cuivre, à des doses proches de celles qui sont rencontrées dans les sols viticoles. La formation de complexes de surface entre l'amtrole et le cuivre aboutit à une forte augmentation de la rétention de l'amtrole dans les sols traités au cuivre. Cet effet est légèrement atténué dans les sols carbonatés. La désorption de l'amtrole retenu dans les sols par complexation de surface au cuivre est très réduite. Dans ces conditions, la mobilité de l'amtrole dans les sols est fortement restreinte.

## **4<sup>ème</sup> PARTIE**

### **Etude expérimentale de la dégradation et de la stabilisation de l'amtrole dans les sols viticoles**

**Chapitre 9 : Minéralisation de l'amtrole dans les sols**

**Chapitre 10 : Dégradation et stabilisation de l'amtrole dans les sols**

## Chapitre 9

### Minéralisation de l'amtrole dans les sols

#### I. INTRODUCTION

La dégradation des pesticides dans les sols détermine leur persistance et détermine les risques de transferts vers les autres compartiments de l'environnement. Lorsqu'elle est complète, la dégradation d'un pesticide aboutit à sa minéralisation totale. Elle peut être d'origine biologique ou physico-chimique. La dégradation physico-chimique regroupe les réactions radicalaires, les réactions d'hydrolyse et les réactions d'oxydo-réduction, et peut être induite ou amplifiée par la présence de composés réactifs tels que les argiles et les acides humiques (Plimmer et al., 1967 ; Jensen-Korte et al., 1987 ; Wolfe et al., 1990). De manière générale, ce sont cependant les réactions biologiques qui sont considérées comme principales responsables de la dégradation des pesticides dans les sols (Fournier, 1989 ; Soulas, 1990).

La dégradation d'un pesticide dans les sols dépend de ses propriétés physico-chimiques intrinsèques, des conditions pédo-climatiques du milieu et des pratiques culturales. Les propriétés des sols influencent plus ou moins directement la dégradation abiotique et biotique des pesticides (Allan et Walker, 1987 ; Simon et al., 1992 ; Charnay et Fournier, 1994 ; Nair et Schnoor, 1994 ; Pons et Barriuso, 1998 ; Houot et al., 2000).

Les études concernant l'effet des propriétés des sols sur la dégradation de l'amtrole aboutissent à des conclusions contradictoires. Quelques études ont été publiées sur la minéralisation de l'amtrole dans les sols (Ashton, 1963 ; MacRae et Alexander, 1965 ; Kaufman et al., 1968 ; Oesterreich et al., 1999). Cependant, dans tous les cas, les auteurs ont utilisé l'amtrole marqué au  $^{14}\text{C}$  en position  $\text{C}_5$  du cycle triazole pour suivre la minéralisation de l'herbicide. Or, cet atome n'est pas le dernier atome de carbone minéralisé (Oesterreich et al.,

1999) et le dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$  ne correspond donc pas à la minéralisation complète de l'amtrole dans les sols.

Le but de cette étude est de caractériser la dégradation de l'amtrole dans des sols représentatifs du vignoble français et d'identifier les paramètres qui la détermine. Dans ce chapitre, la dégradation de l'amtrole est évaluée par l'intermédiaire de sa minéralisation. En effet, le suivi de la minéralisation est relativement aisé et peut être effectué dans un grand nombre de sols. Par ailleurs, comme l'amtrole est une petite molécule avec une voie de dégradation simple (Chapitre 2, IV.A.3), nous avons supposé que sa minéralisation permettait une bonne estimation de sa disparition par dégradation.

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. Sols

Les sols, échantillonnés entre février et avril 1998 (Chapitre 3), ont été conservés entre 6 et 8 mois à 4°C dans leur état d'origine et tamisés à 5 mm avant le début de l'expérience.

### B. Amtrole

Deux solutions aqueuses de l'amtrole standard (pureté > 99 %) à 100 mg L<sup>-1</sup> sont préparées. Une d'entre elles est ajustée avec du  $^{14}\text{C}$ -amtrole (pureté radiochimique > 98 %) de telle sorte que la solution finale ait un marquage de 6 GBq L<sup>-1</sup>.

### C. Protocole expérimental

Des échantillons de sols frais, équivalant à 20 g de sol sec, sont pesés dans des piluliers en verre de 100 mL. Ils sont placés dans des bocaux étanches (Le Parfait) en présence d'un flacon contenant 10 mL d'eau distillée afin de maintenir une humidité constante.

Pour réactiver la micro-flore après le stockage à basse température pendant plusieurs mois, les sols ont été humidifiés et placés à 28°C pendant une semaine. Les sols ont ensuite été traités une première fois avec de l'amtrole non marqué pour éventuellement diminuer les disparités dues aux historiques de traitements phytosanitaires différents entre les sols. Après 3 semaines d'incubation, les sols ont ensuite été traités avec du  $^{14}\text{C}$ -amtrole, et la minéralisation de la molécule a été suivie.

*1. Réactivation de la micro-flore :* L'humidité des sols est ajustée de telle sorte qu'à l'issue des traitements ultérieurs à l'amtrole, lors des étapes de pré-incubation et d'incubation, ils se trouvent à une humidité équivalente à 100 % de leur teneur en eau à  $\text{pF} = 3$  (potentiel matriciel équivalent à une succion de  $10^5$  Pa). A cette étape, ceci correspond, à une humidité moyenne équivalente à 80 ( $\pm 20$ ) % de la teneur en eau des sols à  $\text{pF} = 3$ . Les sols sont placés à l'obscurité à 28°C pendant 1 semaine.

*2. Pré-incubation :* Les sols sont traités avec 0,5 mL d'une solution aqueuse d'amtrole à 100  $\text{mg L}^{-1}$ , ce qui correspond à une dose de 2,5  $\text{mg kg}^{-1}$  de sol sec et équivaut à la dose utilisée au champ en considérant l'horizon 0–10 cm comme zone traitée. Les sols se trouvent à une humidité moyenne équivalente à 94 % ( $\pm 12$ ) de leur teneur en eau à  $\text{pF} = 3$ . Ils sont incubés à 28°C à l'obscurité pendant 3 semaines, les bocaux étant ouvert chaque semaine pour aérer le milieu.

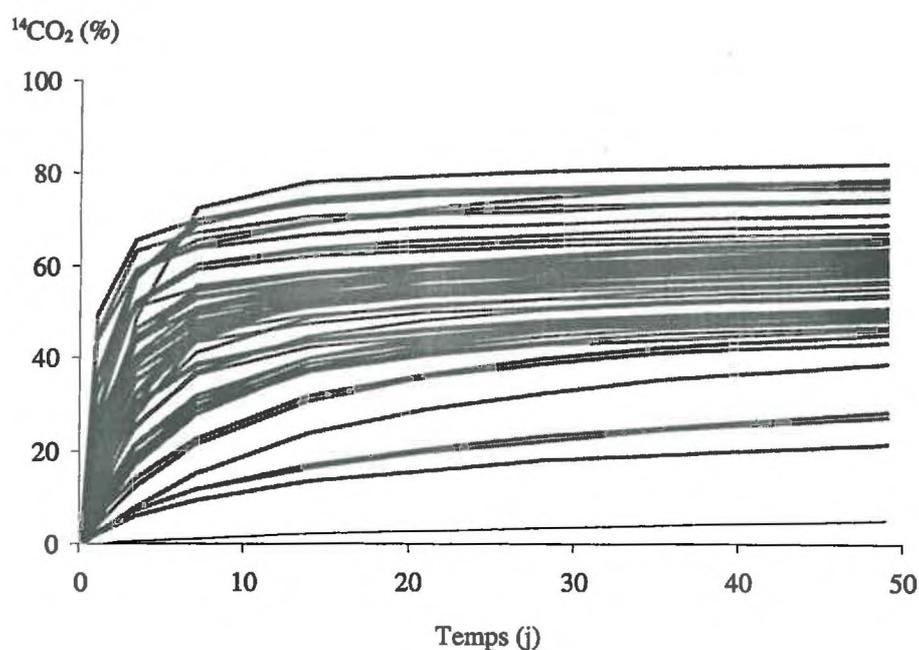
*3. Incubations :* Les sols sont traités avec 0,5 mL d'une solution de  $^{14}\text{C}$ -amtrole à 100  $\text{mg L}^{-1}$ . L'humidité moyenne des sols équivaut alors à 109 ( $\pm 6$ ) % de leur teneur en eau à  $\text{pF} = 3$ . Des flacons à scintillation contenant 2 mL de NaOH 2 N sont placés dans chaque bocal pour piéger le  $^{14}\text{CO}_2$  provenant de la minéralisation de l'amtrole. Les sols sont incubés à 28°C, à l'obscurité pendant 49 jours. Les flacons de NaOH sont renouvelés après 1, 3, 7, 10, 14 jours puis toutes les semaines jusqu'à la fin de l'incubation. Le  $^{14}\text{CO}_2$  piégé est mesuré par comptage de la radioactivité par scintillation en milieu liquide. A chaque changement de soude, l'humidité des sols est réajustée par pesée.

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Minéralisation de l'amtrole dans les sols

##### A.1. Description et analyse des cinétiques de minéralisation

La minéralisation de l'amtrole est très rapide dans la plupart des sols et ne présente jamais de phase de latence (Figure 9.1), ce qui a également été observé par Ashton (1963) et Kaufman et al. (1968). De manière générale, la plupart des auteurs ont observé que la dégradation de l'amtrole dans les sols débute sans phase de latence (Sund, 1956 ; Burschel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Ercegovich et Frear, 1964).

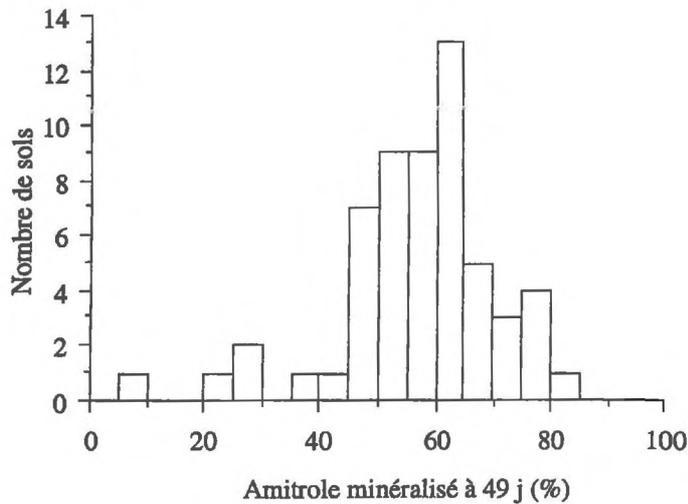


**Figure 9.1 : Cinétiques de minéralisation de l'amtrole dans 57 sols incubés à 28°C et à une humidité équivalente à 100 % de leur teneur en eau à pF = 3**

Les quantités d'amtrole minéralisé en fin d'incubation dans les 57 sols sont présentées sur la Figure 9.2 et dans le Tableau 9.1.

**Tableau 9.1 : Proportion d'amitrole minéralisé à 49 j d'incubation ( $^{14}\text{CO}_2$  en % dose initiale), et durée de demi-vie de minéralisation, MT50 (j), de l'amitrole dans les sols**

Sol	$^{14}\text{CO}_2$ (%) à 49 j	écart-type	MT50 (j)	Sol	$^{14}\text{CO}_2$ (%) à 49 j	écart-type	MT50 (j)
AL 1	62,4	0,5	5,5	CA 1	51,2	0,4	39
AL2	65,1	1,2	5	CA2	64,1	0,2	3
AL3	57,8	1,5	11	CA3	50,0	0,6	47
AL4	56,8	0,6	12,5	CA4	50,8	0,9	47
AL5	47,4	0,3	> 50	CA5	56,0	0,9	17
AL6	61,1	0,3	6,5	CA6	59,5	0,5	7
AL7	60,2	0,7	6,5	CM 1	58,6	0,8	9
BD1	21,6	0,3	> 50	CM2	53,7	0,4	26,5
BD2	27,7	0,2	> 50	CM3	48,6	0,7	60
BD3	51,4	0,3	41	CR1	78,8	6,8	2
BD4	46,4	0,5	> 50	CR2	82,2	1,4	3,5
BD5	39,3	0,3	> 50	CR3	54,9	1,3	14,5
BD6	71,1	0,7	2	CR4	57,8	1,2	10
BD7	62,4	2,0	5	CR5	58,3	1,5	12
BD8	65,6	0,5	10	LC 1	45,7	0,5	> 50
BD9	28,7	0,4	> 50	LC2	59,9	0,9	11
BG 1	49,4	1,7	> 50	LC3	67,2	3,5	3
BG2	53,9	0,4	21	LC4	66,2	2,2	3
BG3	68,9	1,6	3	LC5	46,4	1,0	> 50
BG4	60,9	11,1	12,5	LC6	62,5	0,5	11,5
BG5	61,8	1,1	7	LC7	77,3	2,6	1
BG6	62,6	2,0	6,5	LC8	61,4	2,2	9,5
BG7	59,5	0,3	7	LC9	5,4	0,5	> 50
BG8	61,8	0,7	6	VL1	43,9	0,6	> 50
BJ 1	78,6	2,0	3	VL2	48,9	0,4	50
BJ2	63,5	1,4	9,5	VL3	50,6	0,5	43
BJ3	78,3	3,0	3	VL4	63,0	0,5	5
				VL5	74,7	0,4	1
				VL6	74,1	1,3	2
				VL7	50,3	0,6	43



**Figure 9.2 : Quantités d'amtrole minéralisé à 49 jours d'incubation (% dose initiale)**

Les quantités d'amtrole minéralisé après 49 j d'incubation sont comprises entre 5 et 82 % de la dose appliquée, respectivement dans un sol limoneux acide LC9 et dans un sol limoneux lessivé BJ3. Le sol LC9, où la minéralisation de l'amtrole atteint à peine 5 % en fin d'incubation, semble avoir un comportement isolé. Les 4 autres sols minéralisant moins de 45 % de la dose appliquée d'amtrole proviennent du Bordelais. Parmi ces sols, les taux de minéralisation les plus faibles sont observés dans deux sols, BD1 et BD2, contenant tous deux des teneurs très élevées en cuivre, respectivement 181 et 537 mg CuEDTA kg<sup>-1</sup> sol. Les résultats obtenus précédemment (Chapitre 6) ont montré que la rétention de l'amtrole dans les sols est directement corrélée à leur teneur en cuivre. Or, la dégradation biologique des pesticides dans les sols dépend directement de leur disponibilité pour les microorganismes (Alexander et Scow, 1989 ; Soulas, 1990 ; Duffy et al., 1993 ; Scow, 1993 ; Barriuso et al., 1994). Aussi, la faible minéralisation de l'amtrole dans les sols riches en cuivre pourrait s'expliquer par sa faible bio-disponibilité. Par ailleurs, de nombreux auteurs ont montré que le cuivre affecte la structure des communautés microbiennes et provoque une diminution de la biomasse du sol et de son activité (Brookes et Mc Grath, 1984 ; Fliessbach et al., 1994 ; Courde, 2000). Ces effets peuvent être visible jusqu'à 50 ans après la

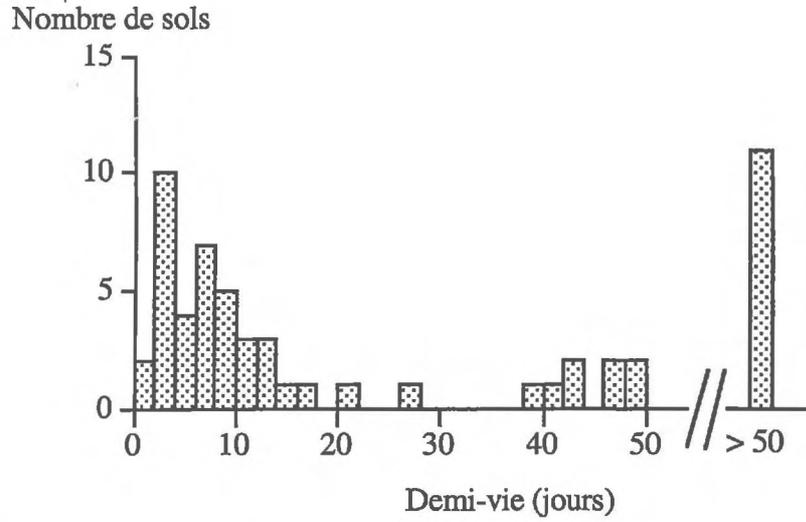


Figure 9.3 : Temps de demi-vie de minéralisation de l'amitrole dans les sols

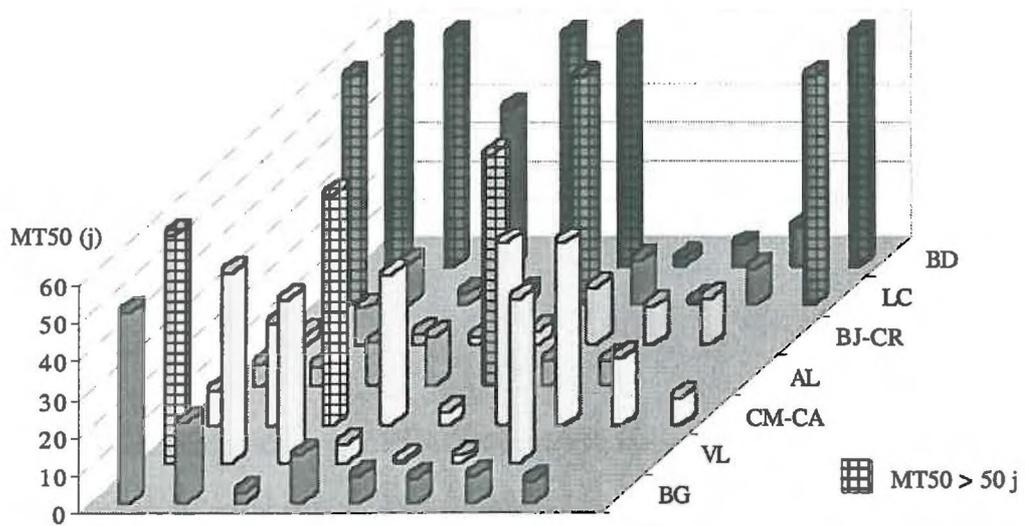


Figure 9.4 : Demi-vie de minéralisation de l'amitrole dans les sols (MT50) en fonction de leur région d'origine

contamination des sols (Dumestre et al., 1999). Aussi, la faible minéralisation de l'amtrole dans les sols fortement contaminés en cuivre pourrait également résulter de l'effet toxique du cuivre sur les microorganismes. Une diminution de minéralisation de l'amtrole dans des sols traités avec des sels métalliques a également été observée par Kaufman et al. (1968).

Globalement, la minéralisation de l'amtrole est rapide et élevée dans la plupart des sols. Dans 77 % des sols, la minéralisation est supérieure à 50 % de la dose appliquée, et dans 46 % des sols, elle est supérieure à 60 %. En moyenne 57 ( $\pm 14$ ) % de la dose appliquée est minéralisée à 49 jours, la médiane étant de 59 %. Toutes les études concernant la minéralisation de l'amtrole ( $^{14}\text{C}_5$ -amtrole) dans les sols rapportent qu'il s'agit d'un processus très rapide (Mac Rae et Alexander, 1965 ; Ashton, 1963 ; Kaufman et al., 1968 ; Oesterreich et al., 1999).

## A.2. Temps de demi-vie de minéralisation de l'amtrole

A partir des cinétiques de minéralisation, les temps nécessaires pour atteindre la minéralisation de la moitié de l'amtrole (MT50) apporté peuvent être déterminé par lecture graphique (Tableau 9.1). La Figure 9.3 présente l'histogramme des durées de demi-vie de minéralisation de l'amtrole dans les sols. Dans la majorité des sols, la durée de demi-vie de minéralisation de l'amtrole est très courte. Pour 26 % des sols, elle est inférieure à 5 jours, pour 67 % des sols, elle est inférieure à 30 jours, et pour plus de 80 % des sols, elle est inférieure à 50 jours. Dans 19 % des sols, la demi-vie de minéralisation, supérieure à 50 jours, n'a pas pu être déterminée.

La Figure 9.4 présente les durées de demi-vie de minéralisation (MT50) de l'amtrole dans les sols en fonction de leur région d'origine. Elles sont très variables suivant les régions viticoles et les sols, sans que cela ne puisse être relié à leurs propriétés pédologiques. Dans le contexte agro-pédo-climatique du Bordelais (BD), les durées de demi-vie sont globalement plus élevées que dans les autres régions viticoles. L'absence de relation directe entre les propriétés physico-

chimiques des sols et la minéralisation des pesticides dans les sols a été observée pour d'autres pesticides (Martin et al., 1990 ; Charnay et Fournier, 1994).

### A.3. Description mathématique des cinétiques de minéralisation

Trois types de formalismes mathématiques ont été testés pour décrire les cinétiques de minéralisation. Il s'agit de modèles empiriques ne tenant pas compte de la croissance microbienne. La quantité d'amtrole minéralisée au cours du temps,  $^{14}\text{CO}_2(t)$ , est exprimée en % de la dose initiale appliquée. Les formalismes testés sont :

① *Modèle d'ordre 1* :  $^{14}\text{CO}_2(t) = Q(1 - e^{-kt})$  ;

$Q$  (%) est la quantité totale d'amtrole minéralisable et  $k$  ( $\text{j}^{-1}$ ) la constante de vitesse de minéralisation

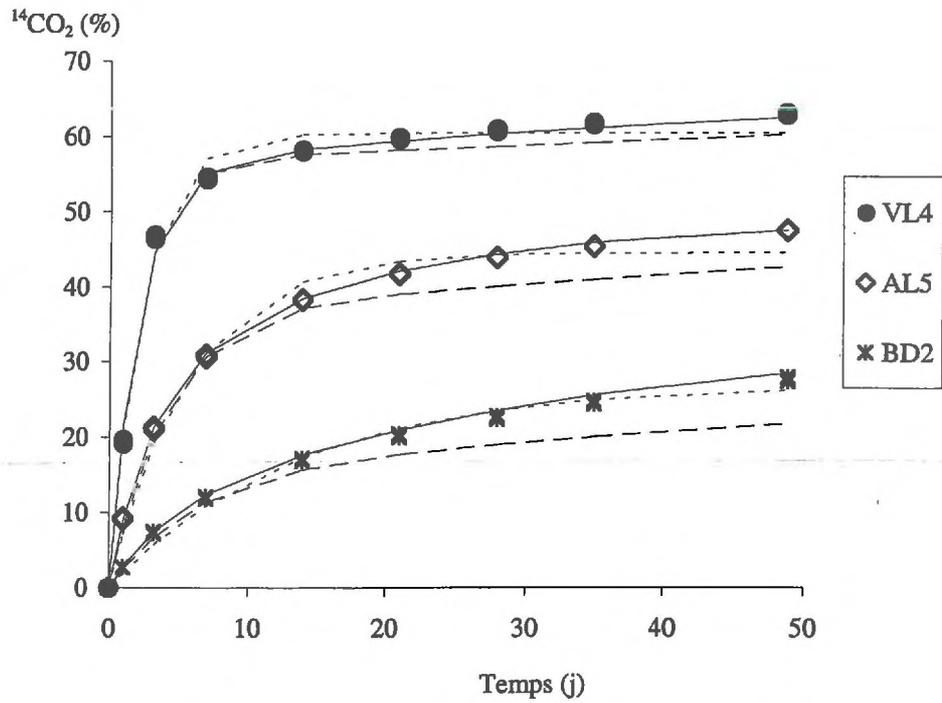
② *Modèle à deux compartiments, d'ordre 1 et d'ordre 0* :  $^{14}\text{CO}_2(t) = Q(1 - e^{-k_1t}) + k_0 t$  ;

$Q$  (%) est la quantité d'amtrole minéralisable selon une cinétique d'ordre 1,  $k_1$  ( $\text{j}^{-1}$ ) est la constante de vitesse d'ordre 1 et  $k_0$  ( $\% \text{j}^{-1}$ ) la constante de vitesse d'ordre 0

③ *Modèle à deux compartiments d'ordre 1* :  $^{14}\text{CO}_2(t) = Q_1(1 - e^{-k_1t}) + Q_2(1 - e^{-k_2t})$

$Q_1$  (%) est la quantité d'amtrole minéralisable selon la première cinétique d'ordre 1,  $Q_2$  (%) est la quantité d'amtrole minéralisable selon la seconde cinétique d'ordre 1 et  $k_1$  et  $k_2$  ( $\text{j}^{-1}$ ) sont les constantes de vitesse des deux cinétiques d'ordre 1

Dans les modèles à deux compartiments, le substrat est considéré comme étant partagé entre deux compartiments où il est plus ou moins disponible pour les microorganismes (Alexander et Scow, 1989). La cinétique exponentielle suppose que la minéralisation est limitée à une quantité  $Q$  qui correspond à l'asymptote de la fonction. Au contraire, dans la fonction linéaire, il n'y a pas d'asymptote et théoriquement le modèle peut conduire à une minéralisation totale, voire supérieure à la dose initiale appliquée. Ces deux types de modèles sont utilisables pour la



**Figure 9.5 : Exemple d'ajustements de 3 modèles aux cinétiques de minéralisation de l'amitrole dans 3 sols**

- : modèle à un compartiment exponentiel
- : modèle à un compartiment exponentiel et un compartiment linéaire
- : modèle à deux compartiments exponentiels

description des données, mais leur utilisation à des fins d'extrapolation est beaucoup plus délicate.

Les ajustements des modèles sont effectués avec toutes les répétitions expérimentales (logiciel Sigmaplot 4.11, Jandel Scientific). La Figure 9.5 présente en exemple l'application des trois modèles pour la description des cinétiques de minéralisation de l'amtrole dans 3 sols. L'adéquation d'un modèle est habituellement jugée grâce à la moyenne de résidus entre la valeur estimée par le modèle et la valeur observée expérimentalement (Helweg et al., 1998). Plus la moyenne des résidus est faible, mieux le modèle s'ajuste aux données expérimentales. Cependant, de manière générale, plus le modèle est compliqué, plus les résidus sont faibles, alors que parallèlement les incertitudes sur les paramètres du modèle augmentent ainsi que la dépendance des paramètres entre eux. Les paramètres des deux modèles à deux compartiments sont présentés dans les Tableau 9.2 et 9.3.

- Pour 51 sols, la moyenne des résidus avec le modèle ③, constitué de deux compartiments d'ordre 1, est inférieure à celle observée avec les autres modèles.
- Pour 3 sols (AL2, BD8, CM3), la moyenne des résidus est plus faible avec le modèle ②, constitué d'un compartiment exponentiel et d'un compartiment linéaire.
- Pour 3 sols (BG4, CR2, LC9), la moyenne des résidus est équivalente quel que soit le modèle testé, à un ou à deux compartiments. Pour le sol BG4, ceci est dû à la dispersion initiale des 3 répétitions utilisées dans l'ajustement dans le cas du sol LC9, en raison d'une très faible minéralisation de l'amtrole. Dans le cas du sol CR2, le modèle à un compartiment d'ordre 1 semble être le plus adéquat. En effet, ce modèle s'ajuste aussi bien que les deux autres avec des incertitudes sur les paramètres beaucoup plus faibles.

— Pour pouvoir comparer les cinétiques de minéralisation entre elles, il est nécessaire de disposer du même ajustement pour tous les sols. Dans la majeure partie des cas, le modèle à deux compartiments exponentiels est celui qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales.

**Tableau 9.2 : Paramètres d'ajustement des cinétiques de minéralisation de l'amitrole dans les sols selon le modèle à deux compartiments, exponentiel et linéaire**

Sol	Q (%)	écart-type	k (j <sup>-1</sup> )	écart-type	k <sub>0</sub> (% j <sup>-1</sup> )	écart-type	NORM
AL1	53,2	0,7	0,615	0,028	0,11	0,02	6,7
AL2	57,4	1,3	0,42	0,03	0,08	0,04	9,8
AL3	49,2	1,0	0,49	0,03	0,10	0,03	8,7
AL4	49,1	0,5	0,41	0,01	0,09	0,02	4,1
AL5	36,7	0,6	0,24	0,01	0,12	0,02	3,2
AL6	53,2	0,4	0,44	0,01	0,09	0,01	3,6
AL7	52,5	0,5	0,53	0,01	0,09	0,02	3,9
BD1	13,0	0,4	0,16	0,01	0,09	0,01	1,6
BD2	15,5	0,4	0,16	0,01	0,13	0,01	1,4
BD3	38,9	0,5	0,16	0,00	0,13	0,01	1,8
BD4	36,6	0,5	0,22	0,01	0,10	0,01	2,6
BD5	29,2	0,9	0,09	0,00	0,11	0,02	1,5
BD6	62,6	0,6	1,19	0,05	0,10	0,02	7
BD7	54,0	0,8	0,58	0,03	0,09	0,03	7,5
BD8	58,0	0,8	0,19	0,01	0,08	0,02	3,8
BD9	15,6	0,8	0,16	0,01	0,14	0,02	3,1
BG1	37,7	1,3	0,18	0,01	0,12	0,04	6,0
BG2	45,2	0,4	0,45	0,01	0,10	0,01	3,0
BG3	61,3	0,5	0,58	0,01	0,09	0,02	4,0
*BG4	49,2	5,7	0,33	0,10	0,13	0,18	39,5
BG5	53,1	0,7	0,38	0,01	0,10	0,02	5,0
BG6	54,3	0,7	0,40	0,02	0,09	0,02	5,6
BG7	50,7	0,5	0,47	0,01	0,10	0,02	3,9
BG8	53,6	0,5	0,56	0,02	0,09	0,02	4,4
BJ1	73,5	0,5	0,46	0,01	0,06	0,02	4,4
BJ2	57,0	0,7	0,23	0,01	0,07	0,02	3,7
BJ3	72,1	0,7	0,48	0,01	0,07	0,02	5,7
CA1	42,0	0,5	0,37	0,01	0,10	0,01	3,4
CA2	54,2	0,5	1,06	0,04	0,12	0,02	5,9
CA3	38,7	0,7	0,23	0,01	0,12	0,02	3,7
CA4	39,8	1,0	0,22	0,01	0,12	0,03	5,3
CA5	47,9	0,7	0,27	0,01	0,09	0,02	4,5
CA6	50,8	0,5	0,67	0,00	0,10	0,02	4,4
CM1	51,2	0,5	0,41	0,01	0,08	0,02	3,7
CM2	43,9	0,5	0,25	0,01	0,11	0,02	3,0
CM3	40,8	1,0	0,17	0,01	0,08	0,03	4,0
CR1	63,3	1,0	0,82	0,05	0,18	0,04	10,1
CR2	81,3	2,7	0,26	0,02	2,5 10 <sup>-11</sup>	3 10 <sup>11</sup>	16,7
CR3	47,0	0,7	0,47	0,02	0,09	0,02	5,7
CR4	48,9	0,7	0,50	0,02	0,10	0,02	6,2
CR5	49,6	0,9	0,37	0,02	0,10	0,03	6,9
LC1	32,3	1,0	0,16	0,01	0,14	0,03	3,7
LC2	52,5	0,7	0,28	0,00	0,08	0,02	4,3
LC3	58,7	1,6	0,89	0,09	0,10	0,06	16,2
LC4	58,5	0,9	0,76	0,04	0,09	0,03	8,8
LC5	38,0	0,9	0,20	0,01	0,09	0,03	4,4
LC6	50,9	0,9	0,28	0,01	0,13	0,03	5,5
LC7	69,3	0,9	1,20	0,06	0,10	0,03	9,4
LC8	54,4	1,4	0,27	0,02	0,07	0,04	8,3
# LC9	1,6	5,4	0,06	0,17	0,04	0,09	3,3
VL1	35,2	1,4	0,12	0,01	0,09	0,03	3,9
VL2	41,7	0,4	0,28	0,01	0,08	0,01	2,6
VL3	42,2	0,5	0,17	0,00	0,09	0,01	2,3
VL4	56,7	0,6	0,47	0,01	0,07	0,02	5,0
VL5	66,6	0,5	1,12	0,04	0,10	0,02	5,8
VL6	66,5	0,5	0,66	0,02	0,09	0,02	4,7
VL7	41,6	0,6	0,35	0,01	0,10	0,02	4,0

NORM : Somme des carrés des écarts entre valeurs calculées par le modèle et valeur mesurée

\* Sol pour lequel la variabilité initiale des répétitions est élevée ; # : Sol pour lequel aucun modèle ne s'ajuste aux données

**Tableau 9.3 : Paramètres d'ajustements des cinétiques de minéralisation de l'amtrole dans les sols selon le modèle à deux compartiments d'ordre 1**

Sol	Q <sub>1</sub> (%)	écart-type	Q <sub>2</sub> (%)	écart-type	k <sub>1</sub> (j <sup>-1</sup> )	écart-type	k <sub>2</sub> (j <sup>-1</sup> )	écart-type	NORM
AL1	44,4	1,6	17,6	1,4	0,81	0,05	0,08	0,01	3,9
AL2	56,9	3,2	22,8	61,9	0,42	0,04	0,01	0,04	9,8
AL3	44,0	3,3	14,7	2,4	0,57	0,06	0,05	0,03	7,9
AL4	44,7	1,5	13,4	1,0	0,47	0,02	0,05	0,01	3,2
AL5	25,4	0,9	23,3	0,7	0,35	0,02	0,06	0,00	1,0
AL6	48,1	0,9	13,9	0,6	0,51	0,01	0,05	0,01	1,9
AL7	47,8	0,7	13,2	0,5	0,61	0,01	0,06	0,01	1,8
BD1	7,0	0,8	17,7	0,4	0,29	0,04	0,04	0,00	1,0
BD2	9,5	0,8	24,7	0,6	0,24	0,02	0,03	0,00	0,8
BD3	26,9	0,9	28,2	0,6	0,21	0,01	0,04	0,00	0,6
BD4	28,3	1,7	20,1	1,2	0,28	0,02	0,05	0,01	1,6
BD5	25,7	9,0	31,0	23,6	0,10	0,02	0,01	0,02	1,5
BD6	56,2	0,7	14,4	0,6	1,45	0,04	0,10	0,01	2,5
BD7	50,6	2,2	13,4	1,8	0,64	0,05	0,04	0,02	6,8
BD8	56,8	4,1	19,6	23,4	0,19	0,01	0,01	0,03	3,9
BD9	8,2	2,0	26,4	1,3	0,29	0,08	0,03	0,01	2,7
BG1	24,5	9,6	33,6	7,2	0,02	0,03	0,20	0,04	5,9
BG2	41,8	0,7	14,5	0,6	0,50	0,01	0,04	0,01	1,8
BG3	58,1	1,0	12,2	0,7	0,63	0,02	0,05	0,01	2,9
*BG4	40,7	24,4	22,0	17,3	0,41	0,30	0,10	0,11	39,3
BG5	48,7	2,2	15,1	1,4	0,42	0,03	0,04	0,02	4,4
BG6	50,6	2,4	14,1	1,6	0,44	0,03	0,04	0,02	5,1
BG7	45,0	0,8	15,2	0,6	0,56	0,01	0,06	0,01	1,8
BG8	49,4	1,0	13,4	0,8	0,63	0,02	0,05	0,01	2,9
BJ1	70,5	2,0	8,6	1,4	0,49	0,02	0,05	0,03	4,0
BJ2	55,6	3,1	14,1	9,0	0,23	0,01	0,02	0,03	3,7
BJ3	66,5	2,8	11,9	2,3	0,53	0,03	0,07	0,03	4,9
CA1	36,9	1,0	16,1	0,7	0,44	0,02	0,04	0,01	2,0
CA2	49,5	0,4	14,9	0,3	1,25	0,02	0,06	0,00	1,6
CA3	30,5	2,6	22,3	1,5	0,29	0,02	0,04	0,01	2,8
CA4	32,5	5,0	21,7	2,6	0,26	0,04	0,04	0,02	4,9
CA5	43,5	3,2	15,0	1,7	0,30	0,02	0,04	0,02	4,2
CA6	46,2	0,5	14,0	0,4	0,77	0,01	0,06	0,00	1,5
CM1	48,9	1,4	12,6	1,7	0,43	0,02	0,03	0,01	3,4
CM2	36,0	1,8	19,6	1,2	0,30	0,02	0,05	0,01	2,0
CM3	40,0	5,1	27,3	84,4	0,17	0,02	0,01	0,04	4,0
CR1	58,1	1,8	23,5	1,9	0,95	0,07	0,01	0,01	7,9
CR2	68,4	7,8 10 <sup>7</sup>	12,9	7,8 10 <sup>7</sup>	0,26	1,3 10 <sup>3</sup>	0,27	0,01	16,7
CR3	42,0	2,0	13,8	1,5	0,55	0,04	0,05	0,02	4,7
CR4	43,8	2,1	14,9	1,5	0,58	0,04	0,05	0,02	5,2
CR5	37,2	3,6	21,1	3,2	0,52	0,06	0,08	0,02	5,1
LC1	15,3	2,8	33,0	2,0	0,30	0,05	0,05	0,01	2,7
LC2	50,4	2,6	14,3	5,2	0,29	0,02	0,02	0,02	4,2
LC3	50,0	6,5	19,2	6,0	1,28	0,28	0,14	0,07	14,3
LC4	50,2	2,8	15,4	2,5	0,96	0,08	0,10	0,03	6,7
LC5	33,3	5,2	16,6	2,2	0,22	0,03	0,03	0,03	4,2
LC6	33,6	1,5	29,4	1,3	0,44	0,02	0,07	0,01	2,0
LC7	61,3	1,9	15,5	1,7	1,49	0,10	0,12	0,02	5,6
LC8	53,0	5,3	15,0	19,4	0,27	0,04	0,02	0,05	8,2
#LC9	0,2	1,8	11,4	16,6	0,24	4,57	0,01	0,03	3,3
VL1	27,1	13,6	21,2	7,5	0,15	0,04	0,03	0,04	3,8
VL2	39,3	1,5	13,3	1,9	0,30	0,01	0,03	0,01	2,4
VL3	17,4	1,3	37,3	3,5	0,30	0,02	0,19	0,01	2,0
VL4	55,7	1,9	10,8	2,7	0,48	0,03	0,02	0,03	5,1
VL5	61,7	0,5	12,9	0,4	1,29	0,02	0,08	0,01	1,7
VL6	63,0	1,0	12,1	0,8	0,71	0,02	0,05	0,01	3,3
VL7	37,3	1,8	15,2	1,1	0,40	0,02	0,04	0,01	3,3

NORM : Somme des carrés des écarts entre valeurs calculées par le modèle et valeur mesurée

\* Sol pour lequel la variabilité initiale des répétitions est élevée ; # : Sol pour lequel aucun modèle ne s'ajuste aux données