Contribution a l'étude de l'adsorption et de la désorption du carbofuran dans un sol argileux du Loukkos

BENICHA M.[1] *et AZMANI A.*[2]

1: Institut National de la Recherche Agromomique, Centre régional de la recherche agronomique de Tanger, Unité de Recherche sur les Techniques Nucléaires, l'Environnement et Qualité. 78, Bd Mohamed Ben Abdellah, Tanger, Maroc. Tel. 212.39.93.80.33, Fax. 212.39.93.66.81
e-mail: mbenicha@caramail.com.,

2: Faculté des Sciences et Techniques, Tanger, Maroc.

Résumé

Nous avons réalisé ce travail dans l'objectif d'étudier le phénomène d'adsorption-désorption du carbofuran par un sol argileux du périmètre du Loukkos.

L'adsorption a été évaluée en conditions de laboratoire, à l'aide de la molécule uniformément marquée au ^{14}C sur le noyau aromatique. Le phénomène a été apprécié par une cinétique d'adsorption, une isotherme d'adsorption et une isotherme de désorption. Dans les conditions d'étude adoptées, le temps d'équilibre, pour observer 95% de produit adsorbé, est de 8h. A cette adsorption rapide fait suite une adsorption lente qui se poursuit pendant plusieurs heures. L'isotherme d'adsorption est décrite par l'équation de Freundlich avec un coefficient d'adsorption $K_f = 2.73$ et une constante d'affinité $n_f = 0.90$. Enfin la désorption de l'insecticide est relativement moins aisée : 68% est désorbée après 4 désorptions successives et le phénomène d'hystérésis est relativement marqué montrant ainsi qu'une partie des résidus reste adsorbée au sol après le processus de désorption, et par suite ne présentant pas de risque potentiel de contamination des eaux souterraines. Mais d'un autre coté, la présence de cette partie immobilisée, peut ainsi présenter un risque de pollution de l'environnement à cause de sa présence dans le sol pendant une période indéterminée même après le processus de désorption.

***Mots-clés** : Carbofuran, adsorption, désorption, technique nucléaires ^{14}C, sol, Loukkos.*

مساهمة في دراسة ظاهرة الامتزاز والارخاء لمبيد الكاربوفوران في تربة طينية بمنطقة اللوكوس

بنعيشة م. وأزماني أ.

ملخص

قمنا بهذه التجربة التي تهدف إلى دراسة ظاهرة الامتزاز والإرخاء (adsorption-désorption) لمبيد (الكاربوفوران) مع مكونات التربة بمنطقة حوض اللوكس (الشمال الغربي للمغرب) وذلك باستعمال التقنيات النووية. (^{14}C) وقد اعتمدنا في ذلك على دراسة حركية الامتزاز (cinétique d'adsorption) وتحديد منحى الامتزاز (isohterme d'adsorption) ومنحى الإرخاء (isotherme de désorption).

وقد أظهرت النتائج على أن ظاهرة حركية الامتزاز تقوم على مرحلتين: مرحلة سريعة حيث أن نسبة95 ٪ من المبيد تم امتزازها بالتربة في ظرف 8 ساعات، بينما تطلب امتزاز نسبة 5 ٪ الباقية عدة ساعات مبينة المرحلة البطيئة.

وأظهرت النتائج كذلك على أن منحى الامتزاز يخضع لنموذج فروندليتش (Freundlich) بمعامل الامتزاز $K_f = 2.73$ و بمؤشر التقارب nf=0.90 كما تبين أن إرخاء المبيد يتم بصعوبة نوعا ما حيث أن نسبة 68 ٪ تم إرخاؤها (تسريحها) بعد 4 محاولات مستمرة، مبينة أن ظاهرة امتزاز– إرخاء المبيد تتم بطريقة غير عكسية (irréversible) حيث أن هناك نسبة من المبيد تبقى عالقة وممتزة و ملتصقة بالتربة بعد عملية الإرخاء مما يعني، من جهة، أن حركية المبيد متوسطة إلى ضعيفة و بالتالي قد لا تشكل خطرا حقيقا على تلوث المياه الجوفية (لأنها تساهم في عرقلة وتباطأ حركة المبيد)، ومن جهة أخرى يمكن أن تشكل خطرا على البيئة بسبب تواجدها و بقائها في التربة لمدة غير محددة بالرغم من عملية الإرخاء (désorption).

الكلمات المفتاح : كاربوفوران Cabofuran – امتزاز– إرخاء تقنيات نووية ^{14}C، تربة، لوكوس.

Contribution to the study of the absorption and desorption of carbofuran in a clay soil of Loukkos

Abstract

The study investigates carbofuran adsorption in a clay soil of Loukkos zone. The experiment was conducted under controlled laboratory conditions using ^{14}C uniformly ring labelled carbofuran. The adsorption process was evaluated by adsorption kinetics, adsorption and desorption isotherms using a batch equilibration method. The results showed that equilibration time for 95% carbofuran adsorbed was 8h. This rapid sorption pattern was followed by slower sorption continuing for several hours. The adsorption isotherm was well described by the Freundlich equation with adsorption coefficient K_f=2.73 and affinity constant n_f = 0.90. Desorption of carbofuran was relatively less easy since only 68% was desorbed after 4 successive desorptions, showing a hesteresis phenomena. A fraction of the insecticide still bound to soil after desorption process showing a medium transport of the molecule indicating that no potential risk of contamination of ground water may occur. On the other hand, this fraction can present an environmental concern because of its presence and its immobility in the soil for an undetermined period even after desorption process.

Key words : Carbofuran, adsorption, desorption, nuclear techniques ^{14}C, soil, Loukkos.

Introduction

L'adsorption et la désorption sont les principaux phénomènes physico-chimiques qui conditionnent le comportement d'un pesticide après son application dans le sol. Ils affectent tous les autres phénomènes responsables de sa dissipation, tels que la dégradation, la persistance, la volatilisation, le mouvement et le lessivage et par conséquent la quantité de produit qui se retrouve dans la solution du sol, donc qui est biodisponible. (Kolpin *et al.* 1998; Colin, 2000). C'est un facteur important dans la prédiction du niveau de contamination des eaux de surface et souterraines (Ismail *et al.*, 2002) car elle représente le processus majeur d'immobilisation des pesticides dans le sol (Calvet, 1989).

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption chimique qui a une énergie d'adsorption élevée (supérieure à 80 kJ/mol.), et l'adsorption physique dont l'énergie est faible (inférieure à 50 kJ/ mol.) (Senesi, 1992; Pignatello, 2000).

Les colloïdes du sol sont les principaux responsables de phénomène d'adsorption à cause de leurs particules de très faible taille et de large surface. La fraction de la matière organique en est en général le principal responsable, mais la fraction de l'argile joue aussi un rôle important *(Scow et al., 1995)*. D'autres facteurs tels que les caractéristiques du sol, notamment le pH (Weber *et al.*, 1969), les facteurs environnementaux (température, humidité,...) (*Singh et al., 1994*) et les propriétés physico-chimiques du pesticide considéré (*Calvet et al., 1980 ; Calvet, 1989*) peuvent influer sur le phénomène d'adsorption.

La désorption, processus inverse de l'adsorption, est régie par les mêmes variables que l'adsorption, notamment la solubilité du produit et les caractéristiques du sol (Calvet, 1989). La plupart des travaux montrent que, lors de la désorption des pesticides, l'adsorption n'est pas toujours complètement réversible. Dans ce cas, on parle du phénomène dit « hystérésis » c'est-à-dire la vitesse d'adsorption est supérieure à celle de désorption (Calvet *et al.*, 1980). La réversibilité de la désorption dépend fortement du temps de contact de la solution de pesticides avec le sol et de la nature de l'adsorbant (Calvet *et al.*, 1980; Calvet, 1989).

La connaissance des caractéristiques de l'adsorption-désorption peut donc être un moyen utile pour estimer l'aptitude d'une molécule à se déplacer dans le sol et d'évaluer, par conséquent, son risque potentiel pour l'environnement, en particulier les eaux souterraines (Calvet, 1988). En effet, une adsorption plus intense est évidemment indicatrice d'un transport limité. Au contraire, une adsorption peu intense conduit à supposer que le transport peut être important. L'évaluation de l'adsorption-désorption présente donc deux aspects: la détermination des quantités adsorbées du pesticide et la prédiction du comportement d'adsorption (Calvet, 1989).

Le carbofuran (2,3-dihydro-2-2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl-carbamate) est un insecticide de sol, appartenant à la famille des N-méthylcarbamates. Il est considéré parmi les carbamates les plus utilisés dans le monde. C'est un insecticide, nématicide et acaricide utilisé à large spectre d'activité en traitement de sol contre une large gamme d'insectes et ravageurs *(Venkateswarlu et al., 1977; Fournier et al., 1997)* sur plusieurs cultures (betterave à sucre, canne à sucre, mais, riz, pomme de terre, coton, tournesol, ...etc) (Chapalamadugu et Chaudhry, 1992; Jaramillo *et al.*, 2000). En conséquence, il a attiré une grande attention comme une alternative aux insecticides organochlorés, très persistants et très toxiques.

Bien qu'il est moins toxique et moins persistant que les organo-phosphorés (modérément persistants), le carbofuran présente une préoccupation internationale et est devenu une menace aussi bien pour la santé humaine et animal que pour l'environnement suite à sa détection dans des eaux superficielles et souterraines à cause de sa mobilité (Sukop et Cogger, 1992) et de son lessivage dans beaucoup de sols (Felsot et Wilson, 1980) (Bouchway *et al.*, 1992; Cogger *et al.*, 1998) (Trabue *et al.*, 1997). A cause de cette menace, son utilisation sous formes de granules est interdite aux USA depuis 1991 et au Canada à partir de 1993 (Agriculture Canada, 1993)(Erwin, 1991).

L'objectif de ce travail est l'étude et la caractérisation du phénomène d'adsorption-désorption du carbofuran afin d'apprécier son aptitude à se déplacer dans le sol et donc son risque de contamination des eaux.

Matériel et Méthodes

Toutes les manipulations, les préparations, les extractions et les analyses radioactives ont été réalisées au laboratoire des résidus de pesticides au CRRA de Tanger.

Sol

Le sol est prélevé, aléatoirement, d'un champ de betterave à sucre de la station expérimentale de M'rissa (Loukkos) à une profondeur de 30 cm. Les échantillons ont été séchés à l'air libre, tamisés à 2 mm et conservés dans des sachets en plastique. Certaines de ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques du sol.

pH (eau)	pH (KCl)	Matière organique (%)	Azote total (%)	Argile (%) (<2μm)	Limon (%) (2-50μm)	Sable (%) (>50μm)	Classe texturale
7.8	7.2	2	0.2	50	36	14	argileuse

Carbofuran

Le carbofuran, marqué uniformément sur le noyau aromatique au 14_C, a été fourni par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique dans le cadre du projet MOR/5/023 sur les résidus de pesticides.

Solutions scintillantes et mesure de la radioactivité

Les solutions scintillantes, utilisées pour la mesure de la radioactivité dans les échantillons, sont à base de dioxane-1,4 de PPO (2,5-diphenyl oxazole), de POPOP (1.4 bis/2 (5-phenyl-oxazolyl)-benzène) et de naphtalène.

Avant utilisation, ces solutions sont soniquées, dégazées et conservées à l'abri de la lumière. La radioactivité est mesurée à l'aide du compteur à scintillation liquide. La méthode du standard interne est utilisée pour la correction du quench.

Adsorption

Détermination du temps d'équilibre et de la cinétique d'adsorption

Dans une série de tubes en verre à centrifuger de 10 ml, 2 g de sol séché et tamisé à 2 mm sont mis en suspension dans 5 ml de la solution aqueuse du carbofuran-^{14}C (0.95mg/l (0.5mCi/mg). Après des périodes (1, 2, 4, 10, 18, 28, 36, 40, et 44 heures) d'agitation par retournement à une vitesse de 150-200 tr/min (les tubes maintenus horizontalement), les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation à 4000 tr/min pendant 25 min. Des aliquotes (1 ml) des surnageants sont mesurés par scintillation en milieu liquide. Les quantités adsorbées sont calculées par la différence de concentration entre les surnageants et la concentration initialement appliquée. Trois répétitions sont effectuées pour chaque temps de prélèvement.

Détermination d'isotherme d'adsorption

Cinq ml de chacune des solutions de carbofuran-^{14}C , préparées à différentes concentrations, sont ajoutés à 2 g de sol dans des tubes à centrifuger en verre de 10 ml. Six concentrations sont utilisées (0.49, 0.77, 0.95, 1.70, 3.45, 5.58 mg/l) avec un marquage de 0.5 mCi/mg. Ces tubes sont mis en agitation continue, à température ambiante, par retournement pendant 30 h, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (évalué à 28 heures), puis centrifugés (4000 tr/min pendant 25 min) et la radioactivité des surnageants est mesurée par la technique de la scintillation liquide.

Désorption

Cinétique de désorption

Après l'étape d'adsorption, réalisée avec la solution du carbofuran la plus concentrée (5.58 mg/l), les surnageants, après centrifugation, sont retirés et remplacés par une solution de $CaCl_2$ 10^{-2} M en maintenant un rapport sol/solution identique (2/5). Les culots sont remis en suspension, par vibration mécanique, et les tubes sont, à nouveau, agités horizontalement par retournement. Après 1, 4, 8, 18, 28, 36, et 40 h d'agitation, les tubes sont centrifugés (25 min à 4000 tr/min) et la radioactivité des surnageants est mesurée. Trois répétitions sont effectuées pour chaque échantillon.

Isotherme de désorption

Pour chacune des 6 concentrations utilisées pour l'isotherme d'adsorption, nous avons effectué 4 désorptions successives à partir des quantités adsorbées initiales. Les surnageants obtenus par centrifugation après l'adsorption, sont remplacés par un volume équivalent de $CaCl_2$ 10^{-2} M. Les culots sont dispersés par vibration mécanique, agités par retournement pendant 44 h à 20°±2°C et centrifugés à 4000 tr/min pendant 25 min. Les surnageants récupérés sont remplacés par un volume équivalent de $CaCl_2$ 10^{-2} M. Ces opérations sont répétées 4 fois. La radioactivité des surnageants est mesurée sur des aliquotes de 1 ml par scintillation en milieu liquide et les quantités du carbofuran désorbées à chaque désorption, sont calculées par la différence entre le carbofuran en solution (surnageant et solution du culot) à la désorption n et la quantité du carbofuran présente dans la solution du culot (n-1). Les quantités (Qads)n restant adsorbées à la désorption n sont calculées par la différence entre les quantités adsorbées sur le culot (n-1) et les quantités désorbées à la désorption n.

Résultats et discussion

Adsorption

Détermination du temps d'équilibre

Les isothermes d'adsorption sont déterminées sous des conditions d'équilibre. L'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée doit être étudiée d'abord pour déterminer ce temps d'équilibre.

L'adsorption est exprimée en terme de pourcentage (R) du carbofuran adsorbé par le sol et est calculée comme suit (équation 1):

$$R = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \qquad (1)$$

Avec Co : la concentration initiale du carbofuran (mg/l)

C : la concentration finale du carbofuran (mg/l)

La figure 1 montre l'effet de temps de contact sur l'évolution de l'adsorption du carbofuran par le sol. Les quantités adsorbées, exprimées en pourcentage du carbofuran adsorbé au sol (R), augmentent avec le temps de contact et l'équilibre est atteint après 28 heures d'agitation. Par conséquent, dans les expériences qui vont suivre, le temps d'équilibre choisi est de 30 h.

Etude de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption consistent à étudier la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps. Elles permettent de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous avons utilisé deux modèles pour décrire la cinétique d'adsorption du carbofuran dans le sol.

o Modèle simple

La réaction réalisée au cours du processus d'adsorption est représentée d'une manière simple comme suit (équation 2), avec A : l'adsorbant (solide) et S : l'adsorbât (soluté).

$$A\ (\text{solide}) + S\ (\text{soluté}) \rightleftharpoons A - S\ (\text{solide}) \qquad (2)$$

La cinétique du processus d'adsorption est décrite en utilisant l'expression de l'équation (3). Elle est représentée dans la figure 2.

$$q = -\,d[S]/dt$$
$$= Kc\,(C\text{-}Ce)n \qquad (3)$$

avec

- q : la quantité du carbofuran adsorbée par unité de temps (mg/min)
- [S] : la concentration du soluté à l'instant t (mg/l)
- t : temps de contact entre la solution du pesticide et le sol (min)
- K_c : la constante cinétique (l/min.mgn-1)
- C : la concentration du carbofuran à chaque instant (mg/l)
- C_e : la concentration du carbofuran à l'équilibre (mg/l)
- n : l'ordre de la réaction.

Les résultats révèlent une réaction à deux étapes: une étape d'adsorption rapide et instantanée au cours de laquelle environ 75% de la quantité adsorbée à l'équilibre est retenue au bout de 3h, suivie d'une phase lente qui peut se poursuivre pendant plusieurs heures.

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la phase rapide, l'adsorption est contrôlée par un transfert de matière extragranulaire. Cette réaction est associée avec une diffusion du pesticide à la surface de l'adsorbant. La vitesse de cette étape peut être attribuée principalement à la taille des particules très fines, qui offrent une zone de surface d'adsorption large et des sites facilement disponibles. La deuxième étape est lente et

correspond à une adsorption du pesticide à long terme suggérant la mise en jeu des sites peu accessibles.

Karichhoff (1980) expliqua que la phase rapide est due à une adsorption du pesticide sur les sites facilement disponibles suivie par des réactions de contrôle d'une diffusion moléculaire lente du pesticide dans la phase solide du sol. Barriuso *et al.* (2000) ont rapporté que les cinétiques d'adsorption des pesticides sont surtout régulées par la diffusion moléculaire du pesticide dans la phase solide du sol, donc la diffusion est souvent le facteur déterminant la cinétique d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus sur le carbofuran (Lalah et Wandiga, 1996), et sur son analogue le carbaryl (Leenheer et Ahlrichs, 1971).

La variation du log q en fonction de log (C-Ce) de l'équation 3, donne une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine, log Kc (équation 4). Les constantes cinétiques d'adsorption du carbofuran sont présentées dans le tableau 2.

$$\log q = \log Kc + n.\log(C-Ce). \quad (4)$$

○ **Modèle hyperbolique**

La quantité adsorbée et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre peuvent être aussi estimés par le modèle hyperbolique suivant (équation 5) (Grébil *et al.*, 2001):

$$\frac{Q_{max} \cdot t}{(K+t)} = Q_{ads} \quad (5)$$

Avec K : constante empirique d'adsorption

Q_{max} : quantité maximale du carbofuran adsorbée (mg/kg)

Q_{ads} : quantité du carbofuran adsorbée par unité de masse (mg/kg)

t : temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (h)

La figure 3 indique l'évolution de l'adsorption avec le temps. La modélisation mathématique de la cinétique d'adsorption montre que ce processus pouvait être représenté par un modèle hyperbolique (Grébil *et al.*, 2001). Les paramètres déterminés par cette modélisation sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Constantes cinétiques d'adsorption du carbofuran dans le sol

Modèle cinétique	r^2	n	K
Simple	0.97	0.90	1.49
Hyperbolique	0.99	-	1.06

r^2 : coefficient de corrélation, n: ordre de la réaction, K: constante cinétique d'adsorption

Le coefficient de corrélation (r^2) est utilisé pour estimer l'ajustement des données expérimentales à ce modèle (tableau 2). Les résultats montrent que ces données sont bien décrites par ce modèle avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0.99$.

Le temps d'équilibre est calculé à partir de l'approximation suivante (équation 6) (Grébil *et al.*, 2001) :

$$Q_{ads} = 0.95 \times Q_{max} \qquad (6)$$

Les prédictions du modèle indiquent que le temps nécessaire pour atteindre 95% d'adsorption est de 8 heures, alors que le reste (5%) n'est adsorbé qu'après 28 h de contact indiquant probablement un mécanisme de diffusion vers les sites difficilement accessibles.

Les résultats trouvés montrent que les deux modèles s'ajustent bien aux données expérimentales; ils permettent une meilleure modélisation des cinétiques d'adsorption étudiées. Cette constatation repose sur la comparaison des coefficients de détermination de régression (r^2) et la constante cinétique K.

Isotherme d'adsorption

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de la quantité du pesticide adsorbée au sol Q_e en fonction de sa concentration C_e en solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est décrite par le formalisme de Freundlich et les paramètres d'adsorption correspondant K_f et n_f, sont calculés par régression linéaire sur la forme logarithmique de l'équation de Freundlich (équation 7) :

$$Q_{ads} = K_f \log C_e^{n}f \qquad (7)$$

Avec :

Q_{ads} : quantité de substance active adsorbée sur le sol (en mg de m.a./kg de sol),

C_e : concentration de la substance active en solution à l'équilibre avec la phase adsorbée (en mg/L)

K_f et n_f : paramètres empiriques, représentant respectivement la capacité d'adsorption du sol et l'intensité de l'adsorption ou l'indice d'affinité du pesticide pour le sol.

Cette isotherme est présentée dans la figure 4. Elle décrit bien l'adsorption du carbofuran. Les valeurs du Kf traduisent les capacités d'adsorption des pesticides par le sol. Le modèle de Freundlich montre une capacité d'adsorption moyennement élevée; 48.3% de la quantité initialement appliquée est adsorbée avec $K_f = 2.73$. Ceci peut être attribué à la teneur élevée du sol en argile (50%) et à la quantité de la matière organique du sol (2%). Des résultats proches ont été obtenus par Lalah et Wandiga (1996). Ces chercheurs ont rapporté l'adsorption de 32.3 et 31.9% du carbofuran dans des sols argileux et argileux-limoneux respectivement, avec des Kf de 3.42 et 3.34. Jamet et Piedallu (1975) ont trouvé un K_f de 3.48 sur un sol limoneux-sableux, très riche en matière organique. De

même El M'rabet *et al.* (2002) ont trouvé des valeurs de K_f variants de 0.2 à 8.12 en fonction de la teneur en matière organique, alors que Bourdaud'hui (1984) obtient une valeur plus faible 0.5.

Calvet (1989) et Scow *et al.* (1995) indiquent que l'effet de la fraction minérale est dominant lorsque le taux d'argile est élevé et la teneur en matière organique est faible. De même Achik *et al.*, (1991); Singh *et al.*, (1994); Singh (1997); Hsieh et Kao (1998); et Rabolle et Spliid (2000) montrent que l'adsorption du carbofuran est plus corrélée avec le taux d'argile que celui de la matière organique.

Le paramètre nf traduit la courbure (pente) de l'isotherme et donne une indication sur l'affinité du pesticide pour la surface (Giles *et al.*, 1960; Calvet, 1989). La valeur trouvée (0.90) est inférieure à 1, suggérant que l'adsorption du carbofuran au sol n'est pas linéairement proportionnelle à la concentration en solution. L'affinité entre la molécule et le sol est grande pour des concentrations initiales faibles et décroît avec l'augmentation des concentrations. L'isotherme de Freundlich est de type L (Giles *et al.*, 1960) traduisant la saturation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la concentration. McCall et Agin (1985) ont expliqué ce phénomène en supposant qu'il y a deux sites d'adsorption : les sites externes, où l'adsorption du pesticide atteint rapidement l'équilibre, et les sites internes, moins accessibles, où l'équilibre sol-eau est atteint plus lentement. Une des conséquences de cette augmentation de l'adsorption est l'effet potentiel sur la classification du risque du pesticide à la pollution des eaux souterraines.

DESORPTION

La caractérisation de la rétention d'un pesticide par le sol n'est pas complète si l'on ne détermine pas la désorption. Les données de désorption sont représentées sous forme d'isothermes de désorption, ce qui permet leur comparaison aux isothermes d'adsorption correspondantes.

Cinétique de désorption

Après l'étape d'adsorption, la cinétique de désorption du carbofuran est déterminée (Figure 5). Les résultats montrent que les quantités du carbofuran libérées en solution augmentent en fonction de la durée de désorption jusqu'à 26h. Ce temps de désorption semble optimal et permet de libérer le maximum du carbofuran en solution. Au-delà, la quantité désorbée diminue.

Isotherme de désorption

L'estimation des quantités non désorbables à partir des isothermes de désorptions (Q_{nd} exprimée en % de quantité initialement adsorbée Q_{ads0}) permet une évaluation de la dis-

ponibilité du carbofuran du moment que les résidus désorbables sont considérés comme facilement disponibles (Barriuso *et al.*, 2000).

Les isothermes de désorption obtenues sont décrites par le formalisme de Freundlich (équation 8), et les paramètres de désorption de Freundlich K_{fd} et n_{fd} sont calculés et évalués à partir des résultats expérimentaux en traçant : log (Q_{ads}) = f (log (C_e) par régression linéaire de l'équation 8 :

$$Q_{ads} = k_{fd} C_e^{n_{fd}} \quad (8)$$

Où :

Q_{ads} : quantité de substance adsorbée sur le sol (en mg de m.a./kg de sol),

C_e : concentration de substance en solution à l'équilibre avec la phase adsorbée (mg/L)

K_{fd} et n_{fd}: paramètres empiriques, représentant respectivement la capacité de désorption du sol et l'intensité de désorption (ou l'indice d'affinité) du pesticide pour le sol.

Nous avons effectué 4 désorptions successives à partir de quantités adsorbées initiales. La figure 6 représente la proportion du carbofuran non désorbable dans le sol après chaque désorption. Nous remarquons que la libération du carbofuran devient moins aisée avec le nombre de désorptions. Ainsi la première représente environ 54 % des quantités totales désorbées et les 3 autres sont faibles par rapport à la première. Ceci peut être expliqué par le fait que lors de la désorption, les molécules du carbofuran adsorbées sur des sites à caractère hydrophile sont facilement désorbées (désorption n°1), puis les molécules ayant diffusées vers des sites à caractère hydrophobe (moins accessibles) sont difficilement désorbables (par rapport à ceux à caractère hydrophile). La même constatation est faite par Barriuso *et al.* (2000) et Loiseau (2001) pour l'atrazine. McCall et Agin (1985) ont montré que la quantité du picloram désorbée diminue avec le temps. Ils ont expliqué cette diminution de la désorption au cours du temps par la diffusion des molécules vers des sites moins accessibles pour la désorption.

La désorption du carbofuran est relativement moyenne; approximativement 68 % de la quantité initialement adsorbée, est désorbée après 4 désorptions successives. Ceci montre que l'adsorption met en jeux un mécanisme de liaisons moyennes à fortes entre le carbofuran et le sol, et tend à confirmer une diffusion de la molécule vers des sites relativement moyennement accessibles au cours du processus de désorption.

Les résultats montrent aussi que la désorption dépend de la concentration adsorbée du carbofuran; les concentrations élevées sont plus facilement désorbées que pour les faibles concentrations (Figure 7). Les résultats obtenus par Barriuso *et al.* (1992) et Loiseau (2001) pour l'atrazine vont dans le même sens.

L'isotherme de désorption du carbofuran est présentée dans la figure 8. Elle est décrite par le modèle de Freundlich. Les paramètres d'ajustement de ce modèle (Kfd et nfd), présentés dans le tableau 4, sont calculés par régression linéaire sur l'équation 8.

D'après les résultats trouvés, ce modèle s'ajuste assez bien aux données expérimentales (désorption) avec un coefficient de régression R^2 =0.97 (Tableau 3).

Tableau 3. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption et de désorption du carbofuran

Processus	r_	K_f ou K_{fd}	n_f ou n_{fd}
Adsorption	0.99	2.73	0.90
Désorption	0.97	4.42	0.45

L'indice de désorption (n_{fd}) est inférieur à celui de l'adsorption (n_f). Ceci suggère que la vitesse de désorption est inférieure à celle de l'adsorption et qu'une fraction du carbofuran reste adsorbée après le processus de désorption indiquant un transport moyen de la molécule ne permettant pas ou peu son transfert aux eaux souterraines et superficielles. Mais d'un autre coté, la présence de cette partie immobilisée dans sol peut présenter un risque de pollution à l'environnement, en particulier le sol.

La comparaison entre l'isotherme d'adsorption et de désorption ($K_{fd}>K_f$, $n_{fd}<n_f$) permet de mettre en évidence l'irréversibilité de l'adsorption et l'hystérésis de la rétention. Selon Barriuso *et al.* (1992), cette irréversibilité est due à une stabilisation des pesticides sous forme de résidus liés (ou non extractibles) qui augmentent progressivement avec le temps.

Conclusion

La cinétique d'adsorption du carbofuran est caractérisée par une phase initiale rapide suivie par une étape plus lente. L'adsorption dépend de la concentration et du temps de contact. Cette évolution semble liée à la diffusion de la molécule au sein de la micro-porosité du sol. L'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de Freundlich. Elle n'est pas linéaire : la valeur du paramètre n_f de Freundlich est de 0,90. La désorption dépend également du temps de contact entre le sol et la solution. Elle est maximale à 26 h, après quoi une rediffusion du carbofuran dans les micro-pores du sol semble avoir lieu. La désorption montre l'existence d'un phénomène d'hystérèse. Les quantités de résidus non désorbées diminuent en fonction du nombre de désorption

La rétention retarde la dégradation du pesticide et contribue à l'augmentation de sa persistance dans le sol empêchant ainsi la contamination des eaux superficielles et souterraines. Mais les résidus restés adsorbés au sol, posent le problème de leur devenir dans l'environnement, du moment qu'une fois adsorbés, ils peuvent réagir davantage pour devenir, avec le temps, irréversiblement liés.

Références bibliographiques

Achik J., Schiavon M. and Jamet P. (1991). Study of carbofuran movement in soils. Part I: Soil structure. Environ. Internat., 17, 73-79.

Agriculture Canada. (1993). Direction Générale, Production et inspection des aliments, Direction de l'industrie des produits végétaux : « Effects on Avian Fauna and Value to Agriculture » Special Review of Carbofuran Insecticide.

Barriuso E, Baer U. and Calvet R. (1992). Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils. J. Environ. Qual., 21(3), 359-367.

Barriuso, E., Soulas G, et Schiavon M. (2000). Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. Hydrogéologie, 1, 49-56.

Bouchway R.J., Hurst H.L., Perkins L.B., Tian, L., Guiberteau C.C., Young B.E.S., Ferguson B.S. and Jennings H.S. (1992). Atrazine, alachlor, and carbofuran contamination of well Water in Central Maine. Bull. Environ. Toxicol., 49, 1-9.

Bourdaud'hui JL. (1984). Etude de l'influence d'adsorption et de désorption du carbofuran dans les sols par scintillation liquide en liaison avec la méthode de conservation des sols. Travail de fin d'études, Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, p: 35-66.

Calvet R., Tercé M. et Arvieu. J. C. (1980). Mise au point bibliographique, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants, Ann. Agron., 31(1), 125-162.

Calvet R. (1988). Evaluation des coefficients d'adsorption et prédiction de la mobilité des pesticides dans les sols. In : Aspect méthodologique de l'étude de comportement des pesticides dans le sol. p : 119-126. INRA Versailles, Juin 16-17.

Calvet R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. Environ. Health Perspec., 83, 145-177.

Chapalamadugu S. and Chaudhry G.R. (1992). Microbial and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates. Crit. Rev. Biotech., 12, 357-389.

Cogger C.G., Stark J.D., Brostow P.R., Getzin L.W. and Montgomery M. (1998). Transport and persistence of pesticides in alluvial soils: II. Carbofuran. J. Environ. Qual., 27, 551-556.

Colin F. (2000). Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires, cas de l'atrazine dans le basin versant du Sousson (Gers, France). Thèse de Doctorat de l'ENGREF (France), 226p.

El M'rabet M, Dahchour A., Massoui M., Badraoui M. and Sanchez M.M.J. 2002. Adsorption of carbofuran and fenamiphos by Moroccan soils. Agrochimica, 46(1-2), 10-17.

Erwin NW. (1991). Carbofuran and bird kills: regulation at a Snail's Pace. J. Pestic. Reform, 11(4): 15-17.

Felsot A. and Wilson J. (1980). Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 24, 778-82.

Fournier J.-C., Soulas G. and Parekh N.R. (1997). Main microbial mechanisms of pesticide degradation in soil. In "Soil Toxicology". Tarradellas J, Bitton G. and Rossel., (eds.), p: 85-116.

Giles C. H., T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and Smith D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc., 3, 3973-3993.

Grébil G, Perrin-Ganier, and Schivaon M. (2001). Sorption and degradation of tebutam in soil under controlled laboratory conditions. Agronomie, 21, 23-31.

Hsieh T-L, and Kao M-M. (1998). Adsorption of carbofuran on lateritic soils. J. Hazardous Materials, 58, 275-284.

Ismail BS, Enoma AOS, Cheah KY, Lum KY, and Malik Z. (2002). Adsorption, desorption, and mobility of two insecticides in malaysan agricultural soil. J. Environ. Sci. Health, B37(4), 355-364.

Jamet P. et Piedallu M.A. 1975. Mouvement du carbofuran dans différents types de sols: Etude de l'adsorption et de la désorption du carbofuran. Phytiatrie-phytopharmacie, 24:279-296.

Jaramillo R., Bowen W., and Stoorvogel J.J. (2000). Carbofuran presence in soil leachate, groundwater, and surface water in the potato growing area in Carchi, Ecuador. p: 355-360. International Fertilized Development Center, CIP Program Report, Quito, Ecuador.

Karichhoff SW. (1980). Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: Baker RA (ed). p: 193-205. Contaminants and sediments. Vol 2. Ann. Arbor. Sci., Ann. Arbor., MI.

Kolpin D.W., E.M. Thurman, and S.M. Linhart. (1998). The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 35, 385-390.

Lalah J.O. and Wandiga S.O. (1996). Distribution and dissipation of Carbofuran in a paddy field in the Kano plains of Kenya. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 56, 584-593.

Leenheer J.A. and Ahlrichs J.L. (1971). A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 700-705.

Loiseau L. (2001). Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes

impliqués, caractérisation et bio-disponibilité des résidus liés (ou non extractibles) de l'atrazine. Thèse de doctorat, Université Paris 6 (France), 169p.

McCall P.J. and Agin GL. (1985). Desorption Kinetics of picloram as affected by residence in the soil. Environ. Toxic. Chem., 4, 37-44.

Pignatello J.J. (2000). The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media, volume 69, chapter 1, p: 1-73. Academic Press.

Rabolle M, and Spliid NH. (2000). Sorption and mobility of metronidazole, olaquindox, oxytetracycline and tylosin in soil. Chemosphere, 40, 715-722.

Scow KM, Fang SC, Carol J, and Ma GM. (1995). Biodegradation of sorbed chemicals in soil. Environ. Health Perspect., 103, 93-95.

Senesi N. (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. Sci. Tot. Environ., 123/124, 63-76.

Singh RP, Kumari K, and Singh D. (1994). Influence of different factors on the adsorption of carbofuran (2, 3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl carbamate) on soils. Ecotoxicol Environ Saf., 29(1), 70-9.

Singh R.P. (1997). Effect of organic solvent (methanol) on the adsorption and movement of carbofuran on three soils of divergent texture. J. Indian Soc. Soil Sci., 45(1), 67-73.

Sukop M, and Cogger CG. (1992). Adsorption of carbofuran, metalaxyl, and simazine: Koc evaluation and relation to soil transport. J. Environ. Sci. Health, B27, 55-590.

Trabue S.L., Feng X., Ogram A.V. and Ou L.T. (1997). Carbofuran degradation in soil profiles. Environ. Sci. Health, B32/6, 861-878.

Venkateswarlu K., Gowda T.K.S. and Sethunathan N. (1977). Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils. J. Agric. Food Chem., 25, 533-535.

Weber J. B., S. B. Weed, and T. M. Ward. 1969. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. Weed Sci., 17: 417-421.

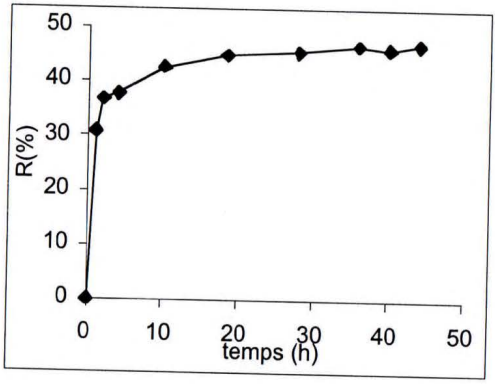


Figure 1. Influence du temps de contact sur l'adsorption du carbofuran par le sol (Détermination du temps d'équilibre), R=(Co-C/Co . 100), avec C_o et C: les concentrations respectivement initiale et finale du carbofuran (mg/l)

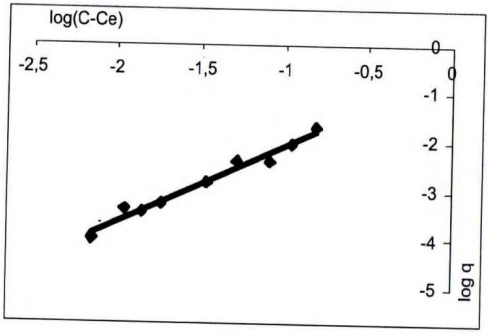


Figure 2. Cinétique d'adsorption du carbofuran sur le sol (Modèle simple)

q: quantité du carbofuran adsorbée par unité de temps (mg/min)

C: concentration du carbofuran à chaque instant (mg/l)

Ce: concentration du carbofuran à l'équilibre (mg/l)

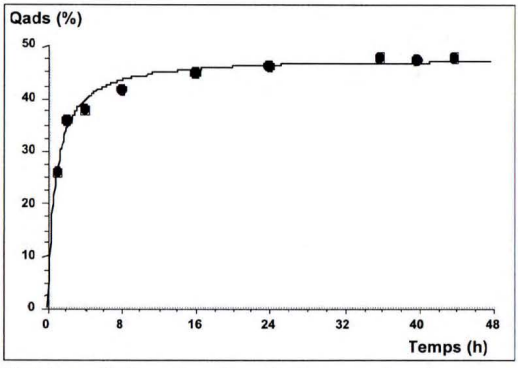


Figure 3. Cinétique d'adsorption du carbofuran sur le sol

(Q_{ads} : quantité du carbofuran adsorbée en %)

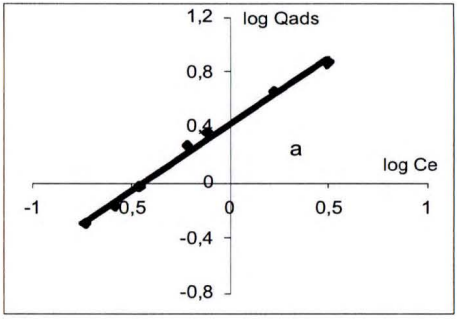


Figure 4. Isotherme d'adsorption du carbofuran (modèle de Freundlich)

Q_{ads} : quantité du pesticide adsorbée (mg/kg), Ce: concentration à l'équilibre (mg/L)

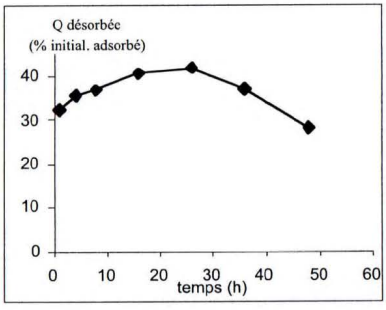


Figure 5. Cinétique de désorption du carbofuran dans le sol

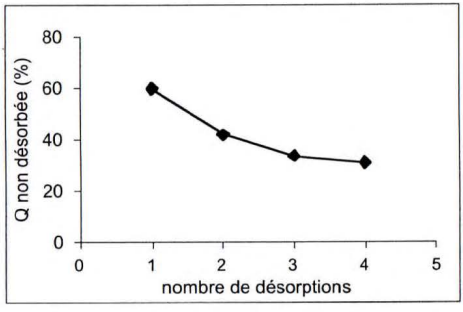


Figure 6. Pourcentage du carbofuran restant dans le sol après chaque désorption (par rapport à la quantité adsorbée)

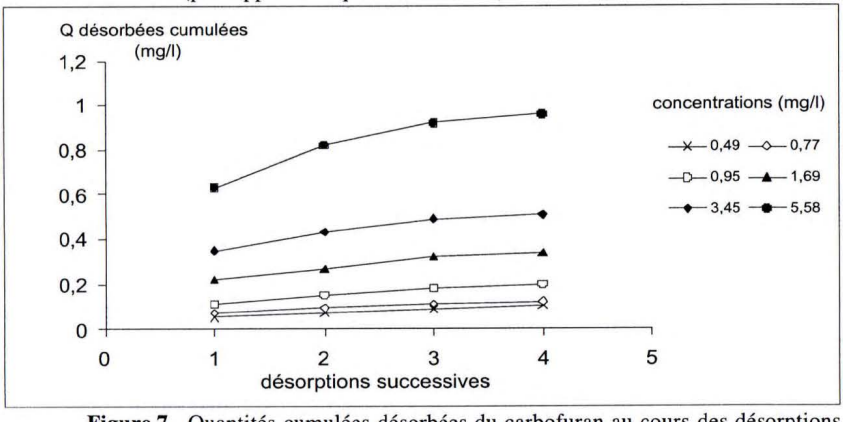
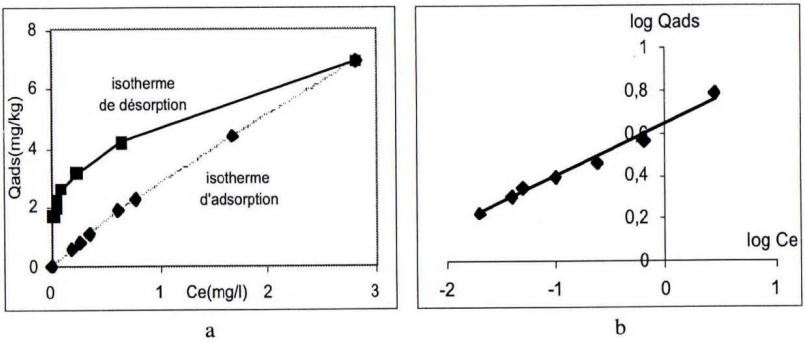


Figure 7. Quantités cumulées désorbées du carbofuran au cours des désorptions successives pour les différentes concentrations utilisées (mg/l)



a b

Figure 8. Isotherme de désorption de Freundlich (a: Forme simple, b: Forme logarithme)

Q_{ads} : quantité du pesticide adsorbée (mg/kg), Ce: concentration à l'équilibre (mg/L)