

Cinétique d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur bentonite et kaolinite

S Navarro Garcia, M Navarro, MA Camara, A Barba

Université de Murcie, Faculté des Sciences, département de chimie agricole, géologie et édaphologie, 30071 Murcie, Espagne

(Reçu le 2 janvier 1990; accepté le 22 avril 1990)

Résumé — La cinétique d'adsorption des insecticides organophosphorés: chlorfenvinphos et méthidathion a été étudiée à 25 °C en solution aqueuse, sur des échantillons naturels de kaolinite et de bentonite. Les temps d'équilibre correspondant à l'adsorption des 2 insecticides sur ces 2 argiles sont analogues et de l'ordre de 2 heures. Les données expérimentales, ajustées à une équation de type hyperbolique, permettent de déterminer la quantité maximale de chaque insecticide adsorbée par unité de masse d'argile. L'ordre de réaction, suivant le modèle cinétique proposé et par rapport à la concentration en sites actifs disponibles sur les 2 adsorbants, est de l'ordre de 2. La constante de vitesse d'adsorption du chlorfenvinphos est 2 fois supérieure à celle du méthidathion sur kaolinite et 8 fois supérieure, dans le cas de la bentonite.

cinétique / adsorption / chlorfenvinphos / méthidathion / kaolinite / bentonite

Summary — Kinetics of adsorption of chlorfenvinphos and methidathion on bentonite and kaolinite clays. The kinetic study of the adsorption process in water solution of chlorfenvinphos and methidathion on kaolinite and bentonite at 25 °C, has been realized. The equilibrium times corresponding to both insecticides in the 2 clays are similar and have been approximately established over a period of 2 h (fig 1). The maximum adsorption for each insecticide is obtained by adjustment of the experimental values to the hyperbolic model of Moreale and Van Bladel: 163.3 and 758 µg/g for chlorfenvinphos; and 158.03 and 645.2 µg/g for methidathion in kaolinite and bentonite respectively (table I). According to the kinetic model proposed: $dX/dt = K(X_{max} - X)^n$, the reaction order n for the adsorption process of the insecticides, in relation to the vacant active centres of both adsorbents is equal to 2 (fig 3). On the other hand, the rate constant k for the chlorfenvinphos adsorption on kaolinite ($6.3 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) is twice as large as that corresponding to methidathion ($3.4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), and eight times higher than in the case of bentonite ($8 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

kinetics / adsorption / chlorfenvinphos / methidathion / kaolinite / bentonite

INTRODUCTION

La présence de produits phytosanitaires dans les sols agricoles a plusieurs origines. En premier lieu, l'application directe des produits phytosanitaires au sol (insecticides, nématicides ou de nombreux herbicides); dans ces conditions, les quantités de matière active présentes sont très importantes. En second lieu, les traitements effectués sur les parties aériennes des plantes. Au cours de ces traitements, une grande partie du produit utilisé (environ 50%) tombe au sol, car il est pratiquement impossible de les appliquer exclusivement sur la culture.

Dans de moindres proportions, les pesticides présents dans le sol peuvent provenir de débris végétaux divers, laissés sur le terrain après la ré-

colte, ou d'une lixiviation du produit appliqué sur le végétal en cours de végétation. Ce sont là des situations courantes pour ce qui concerne les traitements insecticides, fongicides ou herbicides. Il faut, enfin, considérer un possible apport au sol par dépôt de résidus en suspension dans l'atmosphère.

Pour ces dernières années et à l'intérieur du groupe des produits phytosanitaires, les organophosphorés constituent la famille de produits chimiques la plus utilisée pour un grand nombre de productions agricoles, en particulier agrumes et légumes (Liñan, 1989). De ce fait, étant donné la grande importance de ces cultures dans la région de Murcie (Espagne) et compte tenu de la possibilité d'utiliser certains adsorbants inertes, de type argileux, comme support de formulation (Vicente et Sanchez, 1981), il nous a paru important d'étu-

dier l'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur kaolinite et bentonite.

Le présent travail concerne la cinétique du processus d'adsorption des 2 insecticides à la température de 25 ± 1 °C en solution aqueuse.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les argiles

Les matériaux utilisés comme adsorbants sont des échantillons naturels de kaolinite ou de bentonite. La kaolinite a été fournie par Fluka (90% de kaolinite, 7% d'illite, 2% de quartz) et la bentonite par Armusa (65% de montmorillonite, 10% d'illite, 15% de feldspath). Les 2 argiles ont été caractérisées par diffraction aux rayons X à l'aide des techniques de l'agrégat orienté et de la poudre cristalline sur un appareil Philips équipé d'un goniomètre vertical et d'un spectrophotomètre à lecture directe.

Les surfaces spécifiques, déterminées par la méthode EGME (Carter *et al*, 1965) sont de $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la kaolinite et de $625 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la bentonite. La détermination a été réalisée, dans chaque cas, sur des fractions inférieures à $2 \mu\text{m}$, obtenues par sédimentation, afin de séparer les oxydes libres.

Les insecticides

Les produits phytosanitaires utilisés ont été : le chlorfenvinphos (2-chloro-1-[2,4-dichlorophényl] vinyl diéthyl phosphate) à 99,5% de pureté, fourni par Shell SA, Espagne et le méthidathion (S-2,3-dihydro-5-méthoxy-2-oxo-1,3,4-thiazol-3-ylméthyl O, O-diméthyl phosphorodithionate) à 98% de pureté, fourni par Ciba Geigy SA.

Les mesures d'adsorption

Les données expérimentales nécessaires pour établir la cinétique du processus d'adsorption de chaque insecticide ont été obtenues à partir de chaque échantillon d'argile préalablement soumis à un traitement thermique à 110 °C pendant 10 h, jusqu'à poids constant. Le temps d'équilibre de l'adsorption a été déterminé sur chaque argile à laquelle il a été ajouté une solution aqueuse des 2 insecticides. Dans plusieurs séries de tubes de verre de 50 ml, on met en présence 0,2 g de chaque argile et 10 ml d'une solution aqueuse des insecticides à la concentration de $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Ces tubes, maintenus à une température de 25 ± 1 °C, sont agités mécaniquement jusqu'à la fin de l'expérimentation. Ils sont soumis, aux temps de 25 min, 50 min, 1 h, 1 h 15 min, 1 h 45 min, 2 h, 2 h 30 min, 3 h, 3 h 30 min et 4 h, à une centrifugation à

8 000 g durant 15 min dans une centrifugeuse à température stabilisée (25 ± 1 °C). L'extraction des insecticides à partir des surnageants a été réalisée sur une fraction aliquote de 2,5 ml par un mélange d'éther de pétrole/acétone (4/1) après addition d'une solution saturée de chlorure de sodium pour séparer la phase organique.

Dans chaque cas, les quantités de produits insecticides ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Sigma 4, équipé d'un détecteur thermo-ionique spécifique des composés azotés et phosphorés (NPD) couplé à un enregistreur Perkin-Elmer modèle 56. La séparation des produits a été réalisée sur une colonne en acier de 1,8 m de longueur et 2 mm de diamètre, remplie par une phase stationnaire composée de 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1 déposée sur chromosorb W de 100-200 mesh. Les températures de travail ont été fixées à 200 °C pour la colonne et 250 °C pour le détecteur. Dans ces conditions, la limite de détection pour chaque insecticide a été de $0,03 \mu\text{g}$.

La quantité d'insecticide adsorbée sur l'argile a été calculée selon l'équation suivante :

$$A = (C_o - C_f) V/m \quad (1)$$

où

A = quantité adsorbée ($\mu\text{g/g}$ d'argile)

C_o = concentration initiale d'insecticide ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C_f = concentration en insecticide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

V = volume de la solution (10 ml)

m = poids de l'argile (0,2 g).

Équations de l'adsorption

Les données expérimentales de l'adsorption ont été ajustées à l'équation hyperbolique (Moreale et Van Bladel, 1979) suivante :

$$X_t = X_{max} \cdot Bt / (1 + Bt) \quad (2)$$

X_t = quantité adsorbée (g au temps t)

X_{max} = quantité maximum adsorbée (par g d'adsorbant)

t = temps pour atteindre l'équilibre

B = constante

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Niveau d'adsorption

La figure 1 représente la variation, en fonction du temps, de la quantité d'insecticide retenue par chaque argile.

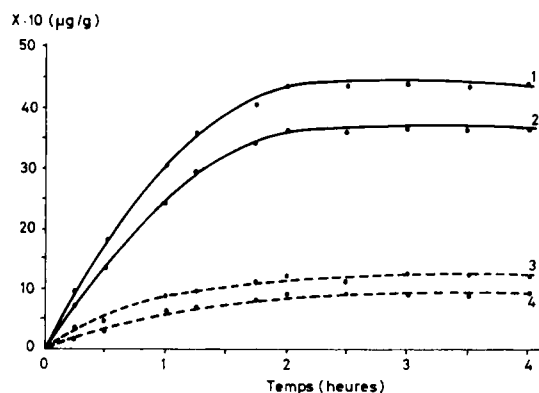


Fig 1. Cinétiques d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur les argiles kaolinite et bentonite naturelles à 25 ± 1 °C. 1: chlorfenvinphos-bentonite. 2: méthidathion-bentonite. 3: chlorfenvinphos-kaolinite. 4: méthidathion-kaolinite.

On observe une rapide augmentation de la quantité adsorbée au cours de la première heure de contact, et l'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint au bout de 2 h sur les argiles. À cette phase d'adsorption rapide succède une phase d'adsorption lente durant laquelle la quantité adsorbée ne croît que très lentement. À la vue de ces résultats un temps de contact de 2 h a été retenu pour tous les cas expérimentaux.

La quantité adsorbée par unité de masse d'argile de chaque insecticide est plus faible sur kaolinite que sur bentonite, ce qui explique la différence observée entre les courbes dans la première phase. Cependant, la comparaison de ces quantités permet de voir que les masses adsorbées par unité de surface sont près de 3 fois plus élevées sur kaolinite que sur bentonite ($12,95-13,39$ pour $5,16-6,06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). Ceci pourrait être expliqué par un recouvrement maximal des sites actifs pour la kaolinite, tandis que sur bentonite ceux-ci ne seraient occupés que partiellement, c'est-à-dire sur les sites du bord des surfaces latérales. Cela serait en accord avec la proposition de Peigneur *et al* (1975), et Inskeep et Baham (1983), qui mettent en cause directement les sites de bord des surfaces latérales des montmorillonites pour expliquer l'adsorption de cations métalliques lourds à l'état de traces; sans intervention des surfaces internes.

Cinétique d'adsorption

La figure 2 représente les droites obtenues par traitement des données expérimentales suivant l'équation (2) sous sa forme linéaire; $1/X = f(1/t)$ (3). Dans tous les cas, les coefficients de corrélations

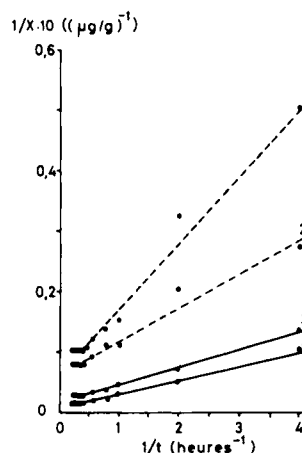


Fig 2. Modélisation des cinétiques d'adsorption correspondant au chlorfenvinphos et au méthidathion sur kaolinite et bentonite naturelles, suivant l'équation (3). 1: chlorfenvinphos-kaolinite, $r = 0,9803$. 2: méthidathion-kaolinite, $r = 0,9896$. 3: chlorfenvinphos-bentonite, $r = 0,9953$. 4: méthidathion-bentonite, $r = 0,9961$.

obtenus indiquent que les ajustements effectués sont acceptables.

Les valeurs X_{max} et B pour chaque insecticide et chaque argile sont obtenues par la méthode des moindres carrés (tableau I). Le remplacement de X_{max} et B dans l'équation (2) permet de déterminer les adsorptions théoriques dans chaque cas et à différents moments du processus.

La comparaison des courbes théoriques obtenues de cette manière (fig 2), aux courbes expérimentales (fig 1), montre que l'équation (3) est adaptée aux ajustements des résultats expérimentaux. Cependant, on doit remarquer que les points expérimentaux obtenus après 1 h sont regroupés par la transformation réalisée; ceci peut être expliqué parce qu'au cours des premières minutes l'agitation n'est certainement pas parfaite.

Tableau I. Valeurs de X_{max} et B pour l'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur kaolinite et bentonite à 25 ± 1 °C.

Adsorbants	Insecticides	X_{max} ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	B
Kaolinite	Chlorfenvinphos	163,30 (0,454)	1,062
	Méthidathion	158,03 (0,522)	0,563
Bentonite	Chlorfenvinphos	758,00 (2,10)	0,577
	Méthidathion	645,20 (2,13)	0,545

tement homogène, et la centrifugation rapide effectuée pour les premiers dosages ne permet pas une séparation correcte des phases solide et liquide (Jamet, 1988).

Si l'on considère que, dans l'intervalle de temps fixé, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la concentration maximale adsorbée à l'équilibre et la concentration au temps t ($X_{max} - X_t$), on peut accepter l'équation suivante comme modèle cinétique (Calvet *et al*, 1980; Green et Yamane, 1971) :

$$dX/dt = K (X_{max} - X_t)^n \quad (4)$$

où

K = constante de vitesse

n = ordre de la réaction

La figure 3 présente les valeurs expérimentales obtenues pour chaque insecticide et chaque argile, ajustées suivant ce modèle (fig 3).

Sur la base de cet ajustement, représenté par les droites de la figure 3, les constantes de vitesse K et l'ordre de la réaction n , correspondent à chaque processus d'adsorption des différents insecticides sur les 2 argiles (tableau II).

Les résultats obtenus montrent, dans les conditions expérimentales utilisées, que la cinétique d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion dans une solution aqueuse, sur kaolinite et bentonite, paraît s'ajuster, en général, à un processus d'ordre 2 par rapport aux sites actifs des argiles : l'adsorption serait un processus bimoléculaire; la collision entre une molécule d'insecticide et un site d'adsorption.

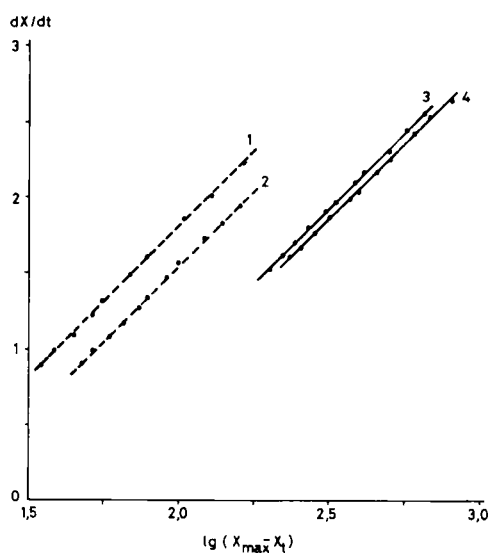


Fig 3. Ajustement des données expérimentales correspondant à l'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur kaolinite et bentonite, suivant le modèle cinétique (4). 1: chlorfenvinphos-kaolinite, $r = 0,9998$; 2: méthidathion-kaolinite, $r = 0,9998$; 3: méthidathion-bentonite, $r = 0,9997$; 4: chlorfenvinphos-bentonite, $r = 0,9996$.

Tableau II. Constante de vitesse K et ordre de la réaction n des processus d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur kaolinite et bentonite.

Argiles	Insecticides	K ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	n
Kaolinite	Chlorfenvinphos	$6,3 \times 10^{-3}$	2
	Méthidathion	$3,4 \times 10^{-3}$	2
Bentonite	Chlorfenvinphos	$8,0 \times 10^{-4}$	2
	Méthidathion	$8,0 \times 10^{-4}$	2

La constante de vitesse d'adsorption du chlorfenvinphos sur kaolinite est d'environ 2 fois supérieure à celle du méthidathion; alors qu'elle est similaire pour les 2 insecticides sur bentonite. Dans le premier cas, les différences pourraient être dues à une capacité supérieure de polarisation du chlorfenvinphos à celle du méthidathion dans une solution aqueuse (Matolcsy *et al*, 1988) par action des groupements hydroxylés des surfaces actives des argiles (Terce, 1985), et partant d'une plus grande affinité pour les sites actifs.

Sur bentonite, les constantes calculées pour les insecticides sont de même valeur, et inférieures aux valeurs correspondantes sur kaolinite; ce qui peut être justifié par la porosité supérieure de l'argile. En conséquence, la vitesse du processus serait conditionnée par une diffusion des insecticides dans les pores.

CONCLUSION

On peut penser, selon l'étude réalisée, que la concentration des insecticides dans les sols agricoles est faible dans la solution du sol par rapport à la quantité adsorbée sur leurs colloïdes; et de ce fait, les risques d'adsorption par les cultures sont réduits. En même temps, on peut suggérer que, en cas de l'emploi de ces argiles comme support de formulations, le processus d'adsorption est plus rapide sur kaolinite. Cela peut faciliter le processus de fabrication de formulations solides de ces 2 insecticides.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement M Schiavon (École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires, Nancy), ainsi que Mme Terce (INRA, Versailles) pour les conseils qu'ils ont bien voulu apporter lors de la rédaction de cette publication.

RÉFÉRENCES

- Calvet R, Terce M, Arvieu JC (1980) Mise au point bibliographique : adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. V. Les méthodes d'étude de l'adsorption. *Ann Agron* 31, 413-427
- Carter DL, Heilman MD, Gonzalez CS (1965) Ethylene-glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci* 100, 356-360
- Green RE, Yamane VK (1971) Precision in pesticide adsorption measurement. *Soil Sci Soc Am J* 34, 353-355
- Inskeep WP, Baham J (1983) Adsorption of Cd (II) and Cu (II) by Na-montmorillonite at low surface coverage. *Soil Sci Soc Am J* 47, 660-665
- Jamet P (1988) Étude quantitative de l'adsorption et de la désorption de l'UKJ-1506 dans le sol. *Agronomie* 8, 227-235
- Liñan C (1989) *Vademecum de productos fitosanitarios*. C de Liñan, Madrid, 382 p
- Matolcsy GY, Nadasy M, Andriská V (1988) *Pesticide Chemistry*. Elsevier Amsterdam, 808 p
- Moreale A, Van Bladel R (1979) Soil interactions of herbicide-derived aniline residues: a thermodynamic approach. *Soil Sci* 127, 1-12
- Peigneur P, Maes A, Cremers A (1975) Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as inferred from cobalt adsorption. *Clays and Clay Miner* 23, 71-75
- Terce M (1985) Étude des propriétés d'adsorption de constituants minéraux modèles de ceux existant dans les sols vis-à-vis de molécules organiques à caractère herbicide. Thèse d'État, Univ P & M Curie, Paris, 150 p
- Vicente MA, Sanchez M (1981) Los materiales arcillosos. Composición, propiedades y aplicaciones. IOATO, Diputación Provincial de Salamanca, Salamanca, 85 p