



HAL
open science

Adsorption de l'atrazine par des montmorillonites-Al

Raoul Calvet, Martine Tercé

► **To cite this version:**

Raoul Calvet, Martine Tercé. Adsorption de l'atrazine par des montmorillonites-Al. *Annales Agronomiques*, 1975, 26 (6), pp.693-707. hal-02730165

HAL Id: hal-02730165

<https://hal.inrae.fr/hal-02730165>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ADSORPTION DE L'ATRAZINE PAR DES MONTMORILLONITES-AI

R. CALVET et Martine TERCÉ

avec la collaboration technique de Anne-Marie TABAREAU

*Station de Science du Sol,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78000 Versailles*

RÉSUMÉ

L'adsorption de l'atrazine par la montmorillonite saturée par l'aluminium dépend du traitement thermique subi par le minéral avant l'adsorption. Quand la température de chauffage augmente, la quantité d'atrazine adsorbée s'accroît également et atteint un maximum pour des températures de l'ordre de 250-300°C. L'adsorption sur le minéral chauffé à 300° fait l'objet d'une étude plus approfondie. L'examen des effets de l'acidité, de la composition du solvant et de la présence de cations minéraux montre que :

- l'adsorption ne se fait pas par échange d'ions,
- l'aluminium joue un rôle déterminant mais doit se trouver sous forme hydroxylée,
- les molécules d'eau interviennent directement dans le mécanisme d'adsorption.

Il apparaît enfin que les molécules d'atrazine sont essentiellement fixées sur la surface externe de l'argile.

I. — INTRODUCTION

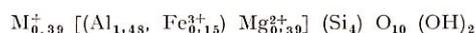
L'atrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine) est un herbicide couramment utilisé dans la culture du maïs. Son comportement dans les sols dépend de plusieurs phénomènes physico-chimiques parmi lesquels l'adsorption sur les colloïdes minéraux et organiques joue un rôle important. En effet, elle détermine en grande partie la concentration de la solution du sol, donc l'activité biologique de l'herbicide.

Dans les régions tempérées humides où l'aluminisation des argiles est un phénomène assez fréquent, il existe dans le sol des argiles 2/1 plus ou moins hydrolysées et des édifices complexes de type intergrades. La connaissance des interactions entre ces minéraux et les herbicides présente donc un grand intérêt.

Trois types de systèmes peuvent être étudiés : les argiles saturées par l'aluminium, les argiles hydrolysées et les complexes argiles-hydroxydes d'aluminium polymérisés. Les résultats donnés dans ce mémoire concernent un minéral appartenant au premier type : la montmorillonite saturée par l'aluminium.

II. — MATÉRIELS ET MÉTHODES

Le minéral utilisé est la montmorillonite de Camp Berceau dont la formule structurale est :



La fraction inférieure à 2 microns obtenue par sédimentation est saturée par de l'aluminium apporté sous forme de chlorure. L'argile est ensuite lavée avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition des ions Cl^{-} dans les eaux de lavage. L'argile ainsi obtenue possède une quantité d'aluminium échangeable de 112 meq/100 g. Des chauffages de 14 heures à des températures variant de 100°C à 400°C permettent d'obtenir des échantillons déshydratés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus sur des pâtes dans le but d'avoir des valeurs d'espacements interfoliaires dans les conditions les plus voisines de la suspension.

Les mesures d'adsorption sont réalisées de la façon suivante : 50 mg d'argile sont agités pendant 24 heures à 20°C ($\pm 2^{\circ}C$) dans 20 cm³ d'une solution d'atrazine de concentration connue. (Des mesures préliminaires ont montré que l'équilibre d'adsorption était atteint au bout de 4 heures.) La suspension est ensuite centrifugée à 20°C à 40 000 g. Après une dilution convenable dans du borate de sodium 0,01 M (pH = 9), l'atrazine est dosée par absorptiométrie UV à $\lambda = 222,3$ nm. En présence de diméthylsulfoxyde, la longueur d'onde utilisée est 238 nm. La quantité d'atrazine adsorbée est obtenue par différence entre la quantité initiale apportée et la quantité trouvée en solution après centrifugation. Les mesures de désorption sont effectuées, après l'élimination du surnageant, en ajoutant au culot 20 cm³ de solvant (eau pure ou mélange eau-éthanol) sans atrazine. Après une agitation de 24 heures à 20°C la suspension est à nouveau centrifugée et analysée. Plusieurs opérations de désorption sont ainsi réalisées sur chaque échantillon.

L'aluminium échangeable est obtenu par quatre extractions successives avec $BaCl_2 N$ (20 cm³ de solution pour 50 mg d'argile). Le dosage est effectué par colorimétrie avec l'ériochromecyanine R ($\lambda = 535$ nm).

III. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — Espacement interfoliaire des argiles-Al chauffées

Les valeurs de d_{001} données dans le tableau 1 montrent que les séries de réflexions 001 sont presque rationnelles. Les feuilletts présentent donc tous un écartement identique ou, tout au moins, variant très peu autour des valeurs voisines de 19,2 Å et 9,9 Å. Il apparaît que le traitement thermique n'affecte le gonflement dans l'eau qu'à partir de 350°C. Pour des températures inférieures, l'écartement est le même qu'en suspension ; pour des températures supérieures, l'espace interfoliaire n'est plus accessible à l'eau.

1. *Effet du tra*

La figure
d'une solution

FIG. 1. —

TABLEAU I

Distances 001 des montmorillonites-Al
chauffées à différentes températures

(°C)	001					
	001	002	003	004	005	006
40°	19,6	9,8	6,4			3,18
100°	19,2	9,7	6,33	5,07		3,18
200°	19,2	9,8	6,24			3,20
300°	19,2	10,05				3,19
350°	9,94	4,8	3,16			
400°	9,83	4,7	3,15			

B. — Adsorption de l'atrazine

1. Effet du traitement thermique.

La figure 1 représente la variation de la quantité d'atrazine adsorbée à partir d'une solution à 25 µg/cm³ en fonction de la température de chauffage de l'argile.

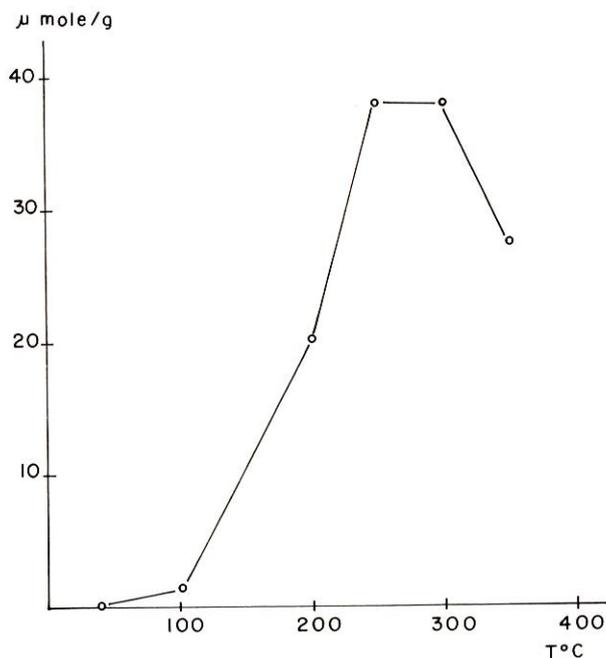


FIG. 1. — Variation de la quantité d'atrazine adsorbée à partir d'une solution à 25 µg/cm³ en fonction de la température de chauffage de l'argile

Ces résultats montrent que l'adsorption passe par un maximum entre 250 et 300°C. Il faut souligner l'importance de cette adsorption, bien plus élevée que celle observée avec une argile calcique (de l'ordre de 0,5 $\mu\text{mole/g}$; VALLET *et al.*, 1973).

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par la relation de Freundlich,

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n}$$

où $\frac{x}{m}$ = quantité adsorbée par gramme de minéral ($\mu\text{mole/g}$)

C_e = concentration à l'équilibre ($\mu\text{mole/cm}^3$).

La figure 2 donne deux exemples d'isotherme représentée sous la forme $\log\left(\frac{x}{m}\right) = f(C_e)$, et les valeurs de $\log K$ et $1/n$ obtenues sont indiquées dans le tableau 2.

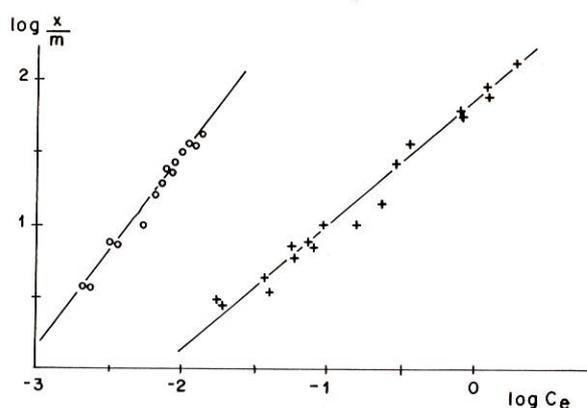


FIG. 2. — Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur l'argile chauffée à 300°C

o : adsorption à partir d'une solution aqueuse
+ : adsorption à partir d'une solution eau-éthanol à 50 p. 100

$$\frac{x}{m} = \mu\text{mole/g}; \quad C_e = \mu\text{mole/cm}^3$$

TABIEAU 2

Valeurs des constantes de l'équation de Freundlich pour différents systèmes solvant-argile

Traitement thermique (°C)	Solvant	1/n	log (K)
100°	eau	1,61	1,84
300°	eau	1,34	4,17
300°	eau + alcool 10 p. 100	0,72	3,06
300°	eau + alcool 50 p. 100	0,87	1,87

L'adsorption et ne discuterons température.

2. Influence de la

Les quantité solutions aqueuses. La solubilité (WARD et WEBB) tenter d'obtenir un eau-éthanol. Le

Effet

Ef

Les quantités Il apparaît cependant s'accompagne peut avoir un est confirmée par de l'adsorption

L'adsorption étant la plus élevée pour un chauffage de 300°C, nous ne donnerons et ne discuterons maintenant que les résultats concernant l'argile chauffée à cette température.

2. Influence de la nature du solvant.

Les quantités d'atrazine adsorbées sont relativement limitées en présence de solutions aqueuses, et ce, en raison des faibles concentrations de solutions utilisées. La solubilité de l'atrazine dans l'eau est en effet de 30 µg/cm³ à 20°C (WARD et WEBER, 1968 ; CALVET *et al.*, 1974). Il nous a donc paru intéressant de tenter d'obtenir une plus grande adsorption en utilisant comme solvant des mélanges eau-éthanol. Le tableau 3 donne les résultats obtenus dans différentes conditions.

TABLEAU 3

Effet de la concentration de la solution sur l'adsorption de l'atrazine

Concentration de la solution (µg/cm ³)	Teneur en éthanol p. 100 en volume	Quantité adsorbée (µmole/g)
25	0	42
100	10	138
300	30	135
500	50	138

TABLEAU 4

Effet de la composition du solvant sur l'adsorption de l'atrazine

Solvant	Quantité adsorbée (µmole/g)
Eau	16
Eau + Éthanediol	6,3
Eau + Éthanol	3,9
Eau + Acétone	3,2
Eau + DMSO	0

Les quantités adsorbées peuvent donc être considérablement augmentées. Il apparaît cependant que le passage de la concentration de 100 à 500 µg/cm³ ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'adsorption. Ceci suggère que l'éthanol peut avoir un effet dépressif sur la fixation de l'atrazine. L'existence de cet effet est confirmée par les résultats donnés dans la figure 3 où est représentée la variation de l'adsorption en fonction de la proportion d'éthanol pour une concentration

um entre 250 et 300°C.
levée que celle observée
et al., 1973).

relation de Freundlich.

ole/g)

ésentée sous la forme

sont indiquées dans le

og C_e

rauffée à 300°C

50 p. 100

lich

log (K)

1,84
4,17
3,06
1,87

d'atrazine constante ($25 \mu\text{g}/\text{cm}^3$). Une teneur en alcool supérieure à 20 p. 100 entraîne une réduction importante de l'adsorption. La figure 2 représente l'isotherme d'adsorption obtenue avec une solution à 50 p. 100 d'alcool.

L'utilisation d'autres molécules organiques permet d'obtenir des informations supplémentaires sur l'effet de la nature du solvant utilisé. Des solutions mixtes eau-solvant organique ont été préparées avec l'éthanol, l'éthanediol, l'acétone et le diméthylsulfoxyde. La proportion d'éthanol est de 50 p. 100 et celle des autres solvants est telle que les fractions molaires soient les mêmes qu'avec l'alcool. La concentration en atrazine est constante et égale à $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Le tableau 4 donne les résultats correspondants.

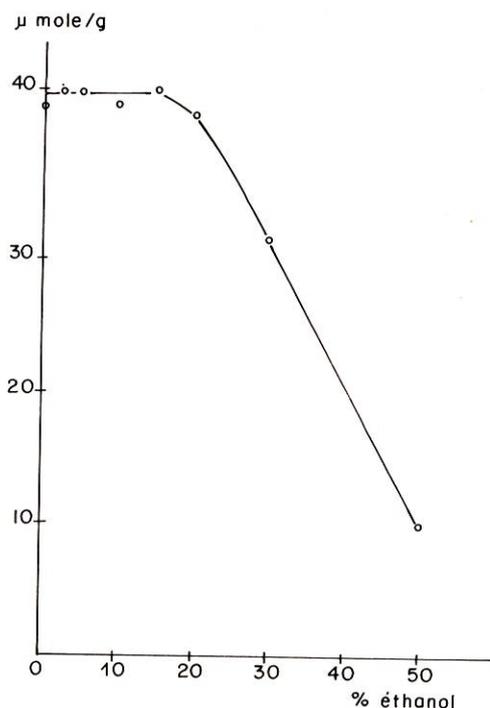


FIG. 3. — Variation de l'adsorption d'atrazine sur l'argile chauffée à 300°C en fonction de la quantité d'alcool présente dans la solution

La composition du solvant a donc une action relativement marquée sur l'adsorption.

3. Effet de l'acidité.

L'effet de l'acidité est étudié en mesurant l'adsorption en solution aqueuse à différents pH. Le tableau 5 donne les résultats obtenus (à partir de 50 mg d'argile mis dans 20 cm^3 de solution à $25 \mu\text{g}/\text{cm}^3$). Il apparaît que l'augmentation de l'acidité n'entraîne pas une très grande variation de la quantité adsorbée.

La figure
tage de la quan

TABLEAU 5

Effet de l'acidité sur l'adsorption d'atrazine

pH	Quantité adsorbée (μmole/g)
4,6	42
4	44
3,25	45,5
2,1	44,6
1,1	44

C. — Désorption de l'atrazine

La figure 4 représente les quantités extraites cumulées, exprimées en pourcentage de la quantité initiale. Le minéral utilisé est l'argile Al chauffée à 300°C ayant

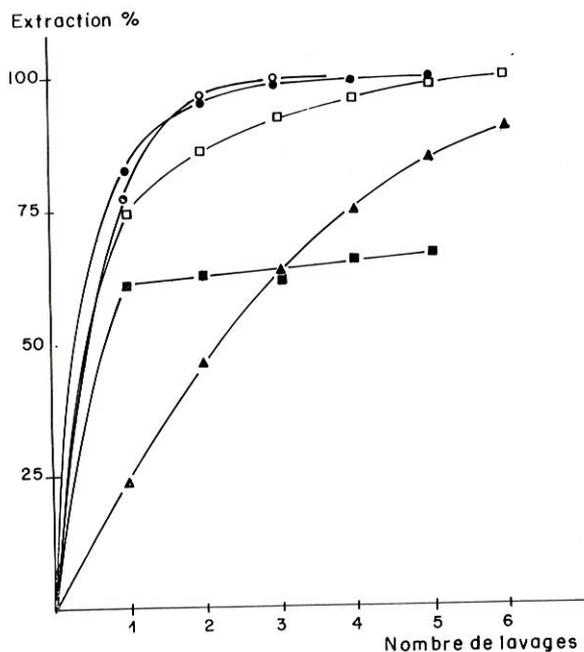


FIG. 4. — Extraction de l'atrazine et de l'aluminium en présence d'une solution eau-éthanol à 30 p. 100
 ○ atrazine extraite avec une solution BaCl₂ N
 ● — — — — — CaCl₂ N
 □ aluminium extrait avec une solution BaCl₂ N
 ■ — — — — — CaCl₂ N
 ▲ atrazine extraite par le mélange eau-éthanol seul

fixé 140 μmole d'atrazine/g à partir d'une solution à 30 p. 100 d'alcool contenant 300 μg d'atrazine/ cm^3 . Chaque extraction est réalisée avec 20 cm^3 de mélange eau-alcool à 30 p. 100 soit en l'absence de sel, soit en présence de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{N}$ ou $\text{CaCl}_2 \cdot \text{N}$. Toute l'atrazine peut être extraite, mais l'extraction est bien plus efficace en présence de Ba^{++} ou de Ca^{++} . L'influence de ces cations existe également en milieu aqueux comme le montrent les résultats de la figure 5 obtenus à partir d'une argile ayant adsorbé 42 $\mu\text{mole/g}$. Il faut toutefois observer que chaque lavage extrait proportionnellement moins d'atrazine que dans le premier cas. Quand la solution d'extraction ne contient pas de sel, l'aluminium n'est pas désorbé. L'observation essentielle de ces mesures est le parallélisme entre la désorption de l'aluminium et la désorption de l'atrazine.

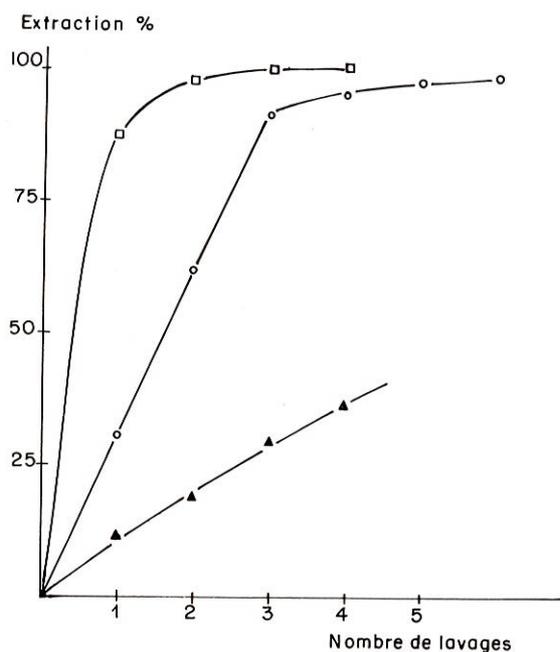


FIG. 5. — Extraction de l'atrazine et de l'aluminium en présence d'eau
 ○ atrazine extraite avec une solution $\text{BaCl}_2 \cdot \text{N}$
 ▲ — — — avec de l'eau
 □ aluminium extrait avec une solution $\text{BaCl}_2 \cdot \text{N}$

Après l'extraction totale de l'atrazine, de nouvelles adsorptions ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les quantités d'atrazine adsorbées lors de ces dernières mesures sont de 12-15 $\mu\text{mole/g}$ pour les argiles extraites avec $\text{CaCl}_2 \cdot \text{N}$ ou en l'absence de sel, et nulle pour les argiles extraites avec $\text{BaCl}_2 \cdot \text{N}$. Une autre expérience nous a également montré que le séjour prolongé dans l'eau de l'argile Al chauffée entraînait une diminution de sa capacité d'adsorption.

Les résultats
 principalement p
 portance de l'ads
 suspension d'argil
 cule dont la valem
 tions faiblement a
 adsorbées sont fa
 le pH diminué p
 accroissement est
 tité adsorbée pas
 donné la faible v
 des pH de l'ord
 alcalino-terreux,
 de la suspension
 Ceci est dû aux
 déterminées par
 MORTLAND *et al*
 présentent un d
 surface de ces mi
 de 2 à 3 unités
 des cations alcal

B. —

La relation
 d'adsorption. L'
 avec l'eau seule
 (GILES *et al.*, 19
 entre les molécul
 nol. Sa présence
 reste constante
 des sites d'adso

L'argile ch
 de la quantité
 montre que les
 externe du min
 et FLETCHALL
 était très voisi
 illite. Ils en av
 trer dans l'espa

IV. — DISCUSSION

A. — *Données bibliographiques*

Les résultats expérimentaux publiés indiquent que les triazines s'adsorbent principalement par échange d'ions (WEBBER, 1970 ; BROWN et WHITE, 1969). L'importance de l'adsorption dépend du nombre de cations organiques présents dans la suspension d'argile. Elle est donc une fonction du pH du milieu et du pK_a de la molécule dont la valeur est de 1,68 pour l'atrazine (WARD et WEBBER, 1969). En conditions faiblement acides ou alcalines, toutes les molécules sont neutres et les quantités adsorbées sont faibles. En conditions acides, l'adsorption d'atrazine s'accroît quand le pH diminue par suite de l'augmentation du nombre de molécules ionisées. Cet accroissement est toutefois limité par l'effet de compétition des protons et la quantité adsorbée passe par un maximum (WEBBER, 1970 ; VALLET *et al.*, 1973). Étant donné la faible valeur du pK_a , l'adsorption ne devrait pouvoir s'observer que pour des pH de l'ordre de 2-2,5. Avec des argiles saturées par des cations alcalins ou alcalino-terreux, cependant, la fixation d'atrazine devient mesurable pour des pH de la suspension de l'ordre de 4 ou 6 selon le type de minéral (VALLET *et al.*, 1973). Ceci est dû aux propriétés particulières de la surface qui sont en grande partie déterminées par l'eau d'hydratation des cations compensateurs (MORTLAND, 1968 ; MORTLAND *et al.*, 1969). Fortement polarisées par ces cations, les molécules d'eau présentent un degré de dissociation élevé qui se trouve à l'origine de l'acidité de surface de ces minéraux. Il en résulte que le pH sur la surface est toujours plus faible de 2 à 3 unités que le pH mesuré dans la suspension, pour des argiles saturées par des cations alcalins et alcalino-terreux.

B. — *Caractéristiques générales de l'adsorption de l'atrazine sur l'argile Al chauffée*

La relation de Freundlich donne une description numérique des isothermes d'adsorption. L'examen des valeurs de $1/n$ (tabl. 2) indique qu'elles sont du type S avec l'eau seule et du type L quand le solvant est un mélange d'eau et d'alcool (GILES *et al.*, 1960). Cela signifie qu'il y a une compétition pour les sites d'adsorption entre les molécules d'eau et les molécules d'atrazine et qu'il n'y en a pas avec l'éthanol. Sa présence devrait alors accroître l'adsorption. En fait, la quantité adsorbée reste constante ou diminue (fig. 3) car les molécules d'éthanol doivent supprimer des sites d'adsorption.

L'argile chauffée à 350°C adsorbe 27,5 μ mole/g (fig. 1), soit les trois quarts de la quantité maximum, alors que les feuillets ne sont pas écartés (tabl. 1). Ceci montre que les molécules d'atrazine sont en grande partie fixées sur la surface externe du minéral. Ce résultat est à rapprocher des observations faites par TALBERT et FLETCHALL (1965). Ces auteurs ont en effet noté que l'adsorption de l'atrazine était très voisine sur une montmorillonite (Wyoming) de ce qu'elle était sur une illite. Ils en avaient alors déduit que les molécules de triazine ne pouvaient pas pénétrer dans l'espace interfoliaire.

Comme le montre le tableau 5 (p. 699), l'augmentation de l'acidité n'entraîne pas un accroissement marqué de l'adsorption. Le passage de la valeur du pH de 4,6 à 2,1 entraîne une variation d'adsorption de 3 μ moles/g, alors qu'avec une argile calcique, cette variation est de l'ordre de 15 μ moles/g (VALLET *et al.*, 1973). Ce fait peut être dû :

- soit à une très grande acidité de surface de l'argile Al chauffée à 300° C permettant l'ionisation de toutes les molécules d'atrazine dès pH = 4,6 ;
- soit à un mécanisme d'adsorption autre que l'échange d'ions.

C. — Effets du traitement thermique

Les résultats expérimentaux montrent que les propriétés d'adsorption se développent au cours du traitement thermique de l'argile Al. Celui-ci provoque des modifications du minéral qui sont les conséquences probables de l'augmentation de la dissociation des molécules d'eau résiduelles. La libération de protons qui en résulterait serait d'ailleurs accompagnée de l'hydrolyse de l'aluminium suivant le schéma (MORTLAND, 1968) :



Trois phénomènes sont alors possibles :

1. Migration des protons dans le réseau.

Il a été montré, en effet, que des cations de petit rayon pouvaient aller occuper des cavités octaédriques libres (GLAESER et MERING, 1967 ; CALVET et PROST, 1971). La pénétration dans le réseau des protons situés sur les surfaces basales peut alors entraîner soit la formation locale d'arrangements de type trioctaédrique, soit la libération d'aluminium à partir de la couche octaédrique.

2. Migrations des cations Al^{3+} superficiels dans le fond des cavités hexagonales.

3. Polymérisation des cations Al hydroxylés (aluminium initialement sur la surface) donnant des polymères du type de ceux qui ont été observés sur des argiles ou des micas (RICH, 1968 ; HUANG, 1969).

Le chauffage du minéral doit donc être à l'origine de nouvelles propriétés de surface liées à la formation de polymères et à leur hydratation, et à la diminution de la quantité d'aluminium échangeable. Cette dernière est effectivement observée : l'argile Al chauffée à 300°C ne possède que 60 meq/100 g d'aluminium échangeable. La recherche d'éléments de description du mécanisme d'adsorption de l'atrazine doit donc prendre en considération les rôles éventuels de l'aluminium et de l'eau adsorbée sur la surface.

D. — Rôle de l'aluminium

Deux ensembles d'observations montrent que l'aluminium intervient dans l'adsorption de l'atrazine. Des argiles biioniques Ca-Al peuvent acquérir à la suite d'un traitement thermique des propriétés du même type que l'argile Al (TERCÉ et CALVET, 1974). La quantité de produit adsorbée est alors une fonction croissante

de la teneur en alu
que le déplaceme
(fig. 4 et 5). Po
d'enlever tout l'a
(fig. 4). Le rôle de
peut être la forma
Il apparaît cepend
C'est pourtant le
Par contre, le ch
La fixation de l'a
certainement peu
Une deuxième e
tement au mécan
dratation. Fortem
de protons perm
participer à des li
de faits expérim
en particulier, cel

Les caractéri
remplacement de
bée. Celle-ci dimi
(fig. 3, p. 698). A
l'ordre décroissant

Eau > Ét

L'effet dépre
avoir trois causes

- les va
- la co
- d'ads
- le re

Certains aut
la solubilité (BAI
les mélanges de s

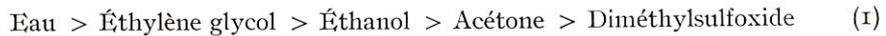
Eau < Ét

les quantités ads
est différent de
possible d'invoqu
mentaux. Des obs
leurs auteurs à
HOLLY, 1966).

de la teneur en aluminium. De plus, les résultats des mesures de désorption indiquent que le déplacement de l'aluminium entraîne une importante libération d'atrazine (fig. 4 et 5). Pour observer cette dernière, il n'est cependant pas nécessaire d'enlever tout l'aluminium comme le montrent les résultats obtenus avec CaCl_2 (fig. 4). Le rôle de l'aluminium est donc important. Une première explication possible peut être la formation de liaisons de coordination entre Al^{3+} et la molécule d'atrazine. Il apparaît cependant que l'argile Al non chauffée présente une très faible adsorption. C'est pourtant le minéral pour lequel le nombre de cations Al^{3+} est le plus grand. Par contre, le chauffage accroît l'adsorption mais diminue la quantité d'ions Al^{3+} . La fixation de l'atrazine par l'intermédiaire de liaisons de coordination est donc certainement peu probable. Ceci est en accord avec les observations de HANCE (1971). Une deuxième explication peut être avancée : l'aluminium participe indirectement au mécanisme de l'adsorption par l'intermédiaire des molécules d'eau d'hydratation. Fortement polarisées, elles peuvent soit se comporter comme une source de protons permettant la formation de cations organiques par protonation, soit participer à des liaisons hydrogène avec la molécule d'atrazine. Un certain nombre de faits expérimentaux permettent de confirmer le rôle de ces molécules d'eau et, en particulier, celui de leurs propriétés acides.

E. — Rôle des molécules d'eau

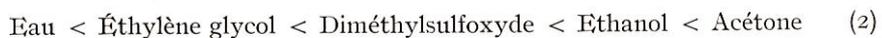
Les caractéristiques de l'adsorption dépendent de la nature du solvant et le remplacement de l'eau sur la surface de l'argile modifie la quantité d'atrazine adsorbée. Celle-ci diminue quand la teneur en alcool de la solution utilisée dépasse 20 p. 100 (fig. 3, p. 698). Avec différents mélanges eau-solvant organique, elle se classe dans l'ordre décroissant suivant :



L'effet dépressif des molécules organiques sur l'adsorption d'atrazine peut avoir trois causes :

- les variations de la solubilité,
- la compétition directe entre ces molécules et l'atrazine pour les sites d'adsorption,
- le remplacement des molécules d'eau.

Certains auteurs supposent que l'adsorption est une fonction décroissante de la solubilité (BAILEY *et al.*, 1968). Étant donné que les solubilités mesurées dans les mélanges de solvants utilisés augmentent dans l'ordre :



les quantités adsorbées devraient décroître dans le même ordre. Or, ce classement est différent de celui donné précédemment pour l'adsorption. Il n'est donc pas possible d'invoquer les variations de solubilité pour expliquer les résultats expérimentaux. Des observations effectuées sur d'autres herbicides ont également conduit leurs auteurs à une conclusion identique (HARRIS et WARREN, 1964 ; WARD et HOLLY, 1966).

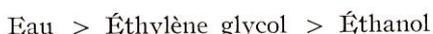
La compétition ne peut s'envisager que dans le cas où l'atrazine serait adsorbée sous forme de molécules neutres. Étant donné que les forces principalement responsables de la fixation des molécules non ionisées sont essentiellement d'origine dipolaire, la quantité d'atrazine adsorbée devrait être d'autant plus faible que la polarité de la molécule organique est grande. Les moments dipolaires des solvants se classent dans l'ordre croissant :



Ceci signifie, entre autre, que l'adsorption devrait être la plus grande avec l'éthanol. Il n'en est rien. Nous pouvons donc conclure qu'il ne s'agit pas d'un effet de compétition direct entre les molécules de solvant et les molécules d'atrazine.

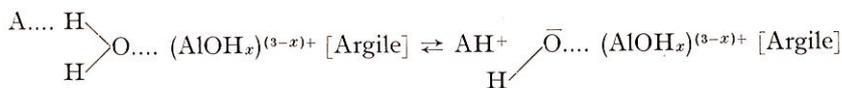
Dans ces conditions, la diminution d'adsorption observée ne peut être due qu'au remplacement des molécules d'eau. Son importance devrait aussi se classer comme les moments dipolaires, ce qui, en fait, ne permet pas d'expliquer les variations de l'adsorption. D'autres propriétés des solvants doivent donc intervenir à côté de la polarité. En réalité, il importe de distinguer les solvants hydroxylés et les solvants non hydroxylés. Pour ces derniers, l'adsorption doit être d'autant plus élevée que leur moment dipolaire est grand. C'est en effet ce qui est observé avec l'acétone et le diméthylsulfoxyde. L'effet des solvants hydroxylés par contre, est la résultante du remplacement des molécules d'eau et de leur aptitude à se comporter comme celles-ci, c'est-à-dire à jouer le rôle de source de protons. L'acidité des alcools primaires est inférieure à celle de l'eau en raison de la diminution de l'effet inducteur de l'oxygène de OH due à l'effet donneur du groupe hydrocarbure. Si celui-ci contient un groupe attracteur d'électrons comme dans un diol, l'effet inducteur de l'oxygène est augmenté.

Par conséquent, l'acidité décroît dans l'ordre :



C'est l'ordre observé pour l'adsorption. De plus, c'est l'absence de pouvoir donneur de protons qui peut expliquer la faible adsorption observée avec l'acétone et le diméthylsulfoxyde.

Cette discussion montre que l'eau joue un rôle déterminant et que ce sont ses propriétés acides qui sont à l'origine de l'adsorption. Cette acidité peut se manifester à divers degrés, depuis la liaison hydrogène jusqu'à la protonation de la molécule d'atrazine suivant le schéma :



A : molécule d'atrazine neutre.
(Liaison hydrogène)

AH⁺ : molécule d'atrazine protonée,
(Liaison ionique)

Ce mécanisme est semblable à celui proposé par MORTLAND (1968) pour expliquer la protonation des molécules adsorbées. Il est en accord avec le rôle dominant de l'aluminium observé par RUSSEL *et al.* (1968) dans la protonation de la molécule 3-amino-triazole et montre :

— d'une p
cules d'eau égal

— d'autre
(AlOH_x) par de

Il importe
saires à l'adsorp
les molécules or
substituées ont
cations (VAN B.
(HANCE, 1965).

L'adsorptio
grandeur que s
adsorbées devra
cations Ca⁺⁺ q
d'hydratation

— le noml

— l'arrang
efficace

— l'orient
rable à

Dans ces
traitement ther
soit de la réalis
transfert des pr

Les inform
les molécules d
ces premiers ré

— l'adsor
sur les surfaces

— l'alumi

— les mo
cules d'atrazin

— l'adsor
la fois de la p
d'eau d'hydrat

Ces donnés
chimiques des

— d'une part qu'il peut y avoir une compétition importante entre les molécules d'eau également accepteurs de protons et les molécules d'atrazine ;

— d'autre part, que le remplacement des molécules d'eau d'hydratation de (AlOH_x) par des molécules organiques diminue le nombre de sites d'adsorption.

Il importe de souligner la dualité du rôle des molécules d'eau : elles sont nécessaires à l'adsorption, mais elles peuvent la diminuer en entrant en compétition avec les molécules organiques. Des travaux effectués sur l'adsorption de certaines urées substituées ont également fait apparaître l'importance de l'eau d'hydratation des cations (VAN BLADEL et MOREALE, 1974) et l'existence d'une possible compétition (HANCE, 1965).

L'adsorption sur l'argile Al non chauffée est très faible et du même ordre de grandeur que sur l'argile calcique. Or, le pouvoir donneur des molécules d'eau adsorbées devrait être plus élevé avec les cations Al^{3+} très polarisants qu'avec les cations Ca^{++} qui le sont moins. Il semble donc que l'acidité des molécules d'eau d'hydratation ne puisse pas se manifester. Trois raisons sont possibles :

- le nombre de protons libres n'est pas suffisant ;
- l'arrangement des molécules d'eau sur la surface ne permet pas un transfert efficace des protons ;
- l'orientation des molécules d'eau d'hydratation des cations n'est pas favorable à l'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules d'atrazine.

Dans ces conditions, le développement des propriétés d'adsorption dû au traitement thermique peut provenir soit de l'augmentation du nombre de protons, soit de la réalisation d'un arrangement des molécules d'eau permettant un meilleur transfert des protons ou l'établissement de liaisons hydrogène.

V. — CONCLUSION

Les informations dont nous disposons ne sont pas suffisantes pour savoir si les molécules d'atrazine adsorbées sont neutres ou sous forme de cation. Néanmoins, ces premiers résultats expérimentaux conduisent aux conclusions suivantes :

— l'adsorption de l'atrazine sur les argiles Al chauffées se fait essentiellement sur les surfaces externes ;

— l'aluminium joue un rôle prépondérant ;

— les molécules d'eau adsorbées sont responsables de la fixation des molécules d'atrazine ;

— l'adsorption semble liée à la réalisation d'un état de surface dépendant à la fois de la présence d'aluminium et d'un arrangement particulier des molécules d'eau d'hydratation.

Ces données revêtent un intérêt particulier dans l'étude des propriétés physico-chimiques des sols en raison du rôle important joué par l'aluminium.

Reçu pour publication en novembre 1975.

SUMMARY

ADSORPTION OF ATRAZINE
ON ALUMINIUM SATURATED MONTMORILLONITES

The adsorption of atrazine on aluminium saturated montmorillonites depends on the thermic treatment of the mineral before the adsorption. As the heating temperature increases, the amount of atrazine adsorbed increases and reach a maximum for temperatures about 250-300°C. The adsorption on the mineral heated at 300°C is studied in more details. The examination of the effects of acidity, of the solvent composition and of the presence of mineral cations shows that :

- the adsorption does not take place through an ion exchange mechanism,
- the aluminium plays a great part but must be hydroxylated,
- the water molecules are directly involved in the adsorption mechanism.

It appears also that the atrazine molecules are essentially adsorbed on the external surfaces of the clay.

ZUSAMMENFASSUNG

ADSORPTION VON ATRAZIN
DURCH ALUMINIUMGESÄTTIGTE MONTMORILLONITEN

Die Adsorption von Atrazin durch den aluminiumgesättigten Montmorillonit hängt von der thermischen Behandlung des Minerals vor der Adsorption ab. Wenn die Erhitzungstemperatur steigt, erhöht sich auch die Menge von adsorbierter Atrazin, die ein Maximum für Temperaturen zwischen 250 und 300°C erreicht. Die Adsorption auf das auf 300°C erhitze Mineral wird gründlich untersucht. Die Analyse der Wirkungen des Säuregehalts, der Lösungsmittelzusammensetzung des Vorhandenseins von Mineralkationen erweist dass :

- die Adsorption nicht aus Ionenaustausch hervorgeht,
- Aluminium eine ausschlaggebende Rolle spielt, aber sich als Hydroxyl vorfinden soll,
- die Wassermoleküle in den Adsorptionsmechanismus unmittelbar eingreifen.

Schliesslich erscheint es dass die Atrazinmoleküle hauptsächlich auf der äusseren Oberfläche des Tons angebunden sind.

РЕЗЮМЕ

Адсорбция атразина на алюминиевых монмориллонитах.

Р. КАЛЬВЕ, Мартина ТЕРСЕ.

Адсорбция атразина на монмориллоните насыщенном алюминием зависит от термической обработки минерала перед адсорбцией. При повышении температуры этой обработки количество адсорбированного атразина тоже увеличивается, достигая максимальных величин для температур приближающихся к 250-300 °C. Адсорбция на минерале,

температура
отдельно. И
сутствия ми
— адсор
— алюм
дроксильной
— моле
И, наис
ным образом

- BAILEY G. W., WH
lonite. Role of pH
BROWN C. B., WH
33, 863-867.
CALVET R., PROST
clays. *Clays and*
CALVET R., TERCÉ
propazine et de la
GILES C. H., McEY
A system of classi
nisms and in meas
HANCE R. J., 1965.
of the adsorbent.
HANCE R. J., 1971
Res., 11, 106-110.
HARRIS C. I., WAR
120-126.
HUANG P. M., LEE
of some canadian
MERING J., GLAES
chauffage. *C. R.*
MORTLAND M. M., J
Adelaide, 1, 691-7
MORTLAND M. M.,
with weak organi
RICH C. I., 1968.
15-31.
RUSSEL J. D., CRU
J. Agr. Food chem
TALBERT R. E., FI
46-52.
TERCÉ M., CALVET
Sci., Paris, 279, 1
VALLET M., CALVET
physico-chimiques
Symp. Herbicides
VAN BLADEL R., M
montmorillonite c
WARD T., HOLLY
partitionning betw
WARD T. M., WEB
and molecular str
WARD T. M., WEB
chem. Acta., 25 A
WEBER J. B., 1970
structure. *Soil S*

температура которого была доведена до 300 °C изучается более подробно отдельно. Изучение эффектов кислотности, состава растворителя и присутствия минеральных катионов, показывает что :

- адсорбция эта независима от ионнообмена;
 - алюминий играет решающую роль, когда он находится в гидроксильной форме;
 - молекулы воды принимают прямое участие в механизме адсорбции;
- И, наконец, выяснено что молекулы атразина закрепляются главным образом на внешней поверхности глины.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAILEY G. W., WHITE J. L., ROTHBERG T., 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite. Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 222-234.
- BROWN C. B., WHITE J. L., 1969. Reaction of 12 s-triazine with soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 863-867.
- CALVET R., PROST R., 1971. Cation migration into empty octahedral site and surface properties of clays. *Clays and clay minerals*, **19**, 175-186.
- CALVET R., TERCÉ M., LE RENARD, 1975. Cinétique de dissolution dans l'eau de l'atrazine, de la propazine et de la simazine. *Weed Res.*, **15**, 351-356.
- GILES C. H., McEWAN T. H., NAKHWA S. N., 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 areas of solids. *J. Chem. Soc.*, **111**, 3973-3993.
- HANCE R. J., 1965. Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent. *Weed Res.*, **5**, 108-114.
- HANCE R. J., 1971. Complex formation as an adsorption mechanism for linuron and atrazine. *Weed Res.*, **11**, 106-110.
- HARRIS C. I., WARREN G. F., 1964. Adsorption and desorption of herbicides by soil. *Weeds*, **12**, 120-126.
- HUANG P. M., LEE S. Y., 1969. Effect of drainage on weathering transformations of mineral colloids of some canadian prairie soils. *Proc. of the Int. Clay Conf. Tokyo*, **1**, 541-551.
- MERING J., GLAESER R., 1967. Réarrangement structural de la montmorillonite-Li sous l'effet du chauffage. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 1153-1156.
- MORTLAND M. M., 1968. Protonation of compounds at clay mineral surfaces. *9th Int. Cong. Soil Sci.*, Adelaide, **1**, 691-701.
- MORTLAND M. M., FARMER V. C., RUSSEL J. D., 1969. Reactivity of montmorillonite surfaces with weak organic bases. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 818-8.
- RICH C. I., 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay minerals*, **16** (1), 15-31.
- RUSSEL J. D., CRUZ M. I., WHITE J. L., 1968. The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *J. Agr. Food chem.*, **16** (1), 21-24.
- TALBERT R. E., FLETCHALL O. H., 1965. The adsorption of some s-triazines in soils. *Weeds*, **13**, 46-52.
- TERCÉ M., CALVET R., 1974. Adsorption de l'atrazine sur des argiles biioniques Ca-Al. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **279**, 1859-1862.
- VALLET M., CALVET R., CHAUSSIDON J., 1973. Remarques complémentaires sur quelques aspects physico-chimiques de l'adsorption de l'atrazine par les montmorillonites. *Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil*, 41-50.
- VAN BLADEL R., MOREALE A., 1974. Adsorption of linuron and monuron (substituted ureas) by two montmorillonite clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 244-249.
- WARD T., HOLLY K., 1966. The adsorption of triazines by model nucleophiles as related to their partitioning between water and cyclohexane. *J. of coll. and Int. of Sci.*, **22**, 221-230.
- WARD T. M., WEBER J. B., 1968. Aqueous solubility of alkylamino-s-triazines as a function of pH and molecular structure. *J. Agr. Food chem.*, **16** (6), 959-961.
- WARD T. M., WEBER J. B., 1969. Ultraviolet absorption spectra of alkylamino-s-triazines. *Spec. chem. Acta.*, **25 A**, 1167-1176.
- WEBER J. B., 1970. Adsorption of s-triazine by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 401-404.