

ESTUDIO DE LA ADSORCION DE ATRAZINA POR POLIMEROS MODELOS Y POR UN ACIDO HUMICO MEDIANTE LA TECNICA DE DIALISIS

M. Schiavon*, J. M. Portal**, F. Andreux**, y G. Bertin*

* ENSAIA - BP 172 - 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

** CNRS - CPB - BP 5 - 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

RESUMEN

Se estudia el proceso de adsorción y desorción del herbicida atrazina sobre polímeros de tipo húmico, utilizando diálisis en medio acuoso. Se compara la adsorción por dos polímeros sintéticos-H⁺, preparados a partir de catecol y de catecol+glicina, y por un ácido húmico-H⁺ extraído de una rendsina. Para los tres adsorbentes, se pone en evidencia que las isotermas de adsorción experimentales se ajustan a ecuaciones de Freundlich, siendo la fijación de la atrazina más fuerte sobre los polímeros-H⁺, que sobre el ácido húmico. La baja disociación de los grupos carboxílicos al pH de la reacción (3.2 - 4.3) permite descartar la contribución mayoritaria de enlaces iónicos al proceso de adsorción. Los resultados obtenidos muestran una relación inversa entre la adsorción de la atrazina y la complejidad de los polímeros considerados. Estos resultados indican que los núcleos polifenólicos son mucho más reactivos que las cadenas laterales, las cuales pueden incluso dificultar el acceso del herbicida a los sitios reactivos.

Palabras clave: Acido húmico. Polifenoles. Atrazina. Isotermas de adsorción. Diálisis en el equilibrio.

SUMMARY

STUDY OF THE ADSORPTION OF ATRAZINE ON MODEL POLYMERS AND A NATURAL HUMIC ACID USING THE DIALYSIS TECHNIQUE

The adsorption and desorption of the herbicide atrazine on humic polymers are studied, using equilibrium dialysis in aqueous medium. For this purpose, two synthetic polymers prepared from catechol and catechol+glycine, and a humic acid extracted from a rendzina soil, are used as adsorbent. With the three adsorbents, the experimental adsorption isotherms follow a Freundlich equation, with a stronger retention on the polymers than on the natural humic acid. The low dissociation of the carboxyl groups at the reaction pH (3.2 - 4.3) dismisses the predominance of ionic bonds in the adsorption process. The results show an inverse relationship between the adsorption of atrazine and the complexity of the related polymers. These results indicate that the polyphenolic cores of the polymers are much more reactive than their lateral chains, and that the latter could even hinder the access of the herbicide to the reactive sites.

Key words: Humic acid. Polyphenols. Atrazine. Adsorption isotherms. Equilibrium dialysis.

INTRODUCCION

El estudio de la adsorción de la atrazina, sobre el suelo en su conjunto o sobre sus constituyentes orgánicos y minerales, ha sido objeto de numerosos trabajos (Stevenson, 1972; Swanson y Dutt, 1973; Huang *et al.*, 1984; Schiavon *et al.*, 1977; 1992). Se admite generalmente, que la fracción orgánica es la más reactiva frente a la atrazina y productos xenobióticos en general (Stevenson, 1972; Schiavon *et al.*, 1977). Sin embargo, contrariamente a los adsorbentes minerales (arcillas, óxidos e hidróxidos metálicos), la materia orgánica del suelo está mal definida. Su naturaleza y propiedades químicas son muy variables y su extracción y caracterización presentan problemas no totalmente resueltos todavía. Por esta razón, los mecanismos de reacción pueden ser variables y en todos los casos difíciles de delimitar.

Para paliar estos inconvenientes, ciertos autores han utilizado para abordar el estudio de los mecanismos de adsorción, sustancias orgánicas modelo que permiten considerar la reactividad de un número limitado y conocido de grupos funcionales (Ward y Holly, 1966; Armstrong y Chester, 1968; Hance, 1969; Duni-

gan y McIntosh, 1971; Yamane y Green, 1972). Sin embargo, su estructura y sus propiedades físico-químicas quedan bastante distantes de las de la materia orgánica del suelo.

También, la utilización de un modelo de tipo húmico, obtenido a partir de un precursor polifenólico y de un compuesto nitrogenado, permite limitar la variabilidad y la complejidad de las sustancias húmicas naturales. Tal modelo puede constituir un material calibrado y de propiedades constantes, adaptado al estudio comparativo de la adsorción de plaguicidas.

En el curso de trabajos anteriores, Bertin *et al.* (1989) han considerado la adsorción de la atrazina sobre dos polímeros modelos derivados del catecol y sobre un ácido húmico de rendsina bajo forma homoiónica Ca^{++} , Al^{+++} y Fe^{+++} . Estos autores han utilizado el método de estudio más clásico que hace referencia a la centrifugación para separar la fase líquida del adsorbente en el equilibrio. En el presente trabajo, ha parecido interesante el proseguir esta investigación para las formas homoiónicas H^+ solubles en agua.

MATERIAL Y METODOS

Preparación de polímeros

Los modelos sintéticos son obtenidos por autoxidación de una disolución 0.03 M de catecol en presencia o no de una cantidad de glicina, introducida a la misma concentración. La reacción se efectúa

sobre tampón fosfato a $\text{pH} = 7.9$ durante cuatro días, a 20°C y en oscuridad. Las soluciones obtenidas son dializadas para eliminar los compuestos de pequeño tamaño molecular ($\text{pm} < 4000 \text{ D}$ aproxi-

madamente), después saturados con H^+ por percolación sobre resina Dowex W8 50 H^+ y liofilizadas (Andreux *et al.*, 1980; Andreux, 1981).

Los ácidos húmicos naturales provienen de un suelo de rendsina forestal (Belle Fontaine, Forêt de Haye, Nancy, Francia). La extracción sódica a pH < 11 ha sido efectuada después de la descarbonatación sobre la fracción granulométrica inferior a 50 micras. Los ácidos húmicos así obtenidos son dializados para eliminar los compuestos de pequeño tamaño molecular ($\text{pm} < 4000 \text{ D}$) presentes en el extracto alcalino, después saturados con H^+ por percolación sobre resina Dowex W8 50 H^+ y liofilizados.

Estudio de la adsorción y de la desorción

Para este estudio se utiliza la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) marcada con ^{14}C sobre el ciclo triazínico. Las isotermas de adsorción son realizadas de la manera siguiente: 20 mg de polímero son disueltos en 5 mL de agua destilada e introducidos en un tubo de diáisisis cuya porosidad corresponde a un peso molecular

de 4000 D aproximadamente. Los tubos son a continuación sumergidos en 15 mL de una solución de atrazina radioactiva. Se han considerado cinco concentraciones iniciales, comprendidas entre 2.1 y 20.7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ con tres repeticiones para cada concentración.

Las experimentaciones preliminares han permitido verificar los siguientes puntos:

- la adsorción de la atrazina sobre la membrana de diáisisis es despreciable en las condiciones utilizadas;
- el equilibrio (tiempo al cabo del cual la concentración del herbicida en disolución no varía más) se alcanza en 48 horas;
- el paso de macromoléculas húmicas o de tipo húmico a través de la membrana de diáisisis, evaluado por la variación colorimétrica de la solución externa, es despreciable.

Después de 48 horas de contacto entre la atrazina y el adsorbente, se cuantifica el herbicida en la solución externa por centelleo líquido (espectrómetro Packard 460), pudiéndose deducir las cantidades adsorbidas a partir de las variaciones de concentración, utilizando la ecuación siguiente:

$$\frac{x}{m} = Q - [C_{eq} * (V_{ext.} + V_{int.})] / m$$

en donde:

x/m = Cantidad de atrazina adsorbida en μg por gramo de adsorbente.

Q = Cantidad de atrazina introducida en el sistema (μg).

C_{eq} = Concentración en el equilibrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

$V_{ext.}$ = Volumen de la disolución en el exterior del tubo de diáisisis (mL).

$V_{int.}$ = Volumen de la disolución en el interior del tubo de diáisisis (mL).

m = Masa de adsorbente (g).

Después de la deducción del alícuoto necesario para la medida de la atrazina, la desorción se efectúa sustituyendo la solución externa por un volumen de agua destilada necesario para alcanzar un total de 20 mL por

ensayo. Cuando un nuevo equilibrio es alcanzado, se cuantifica el herbicida en la solución externa, pudiendo así evaluar las cantidades desorbidas mediante la fórmula siguiente:

$$Qd = [Ceq_n * (V \text{ ext.} + V \text{ int.})] - [Ceq_{n-1} \cdot V \text{ int.}]$$

en donde:

Qd = Cantidad de atrazina desorbida (μg).

Ceq_n = Concentración en el equilibrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Ceq_{n-1} = Concentración en el equilibrio precedente ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

La operación es repetida hasta que la concentración en atrazina de la solución externa se sitúa por debajo del límite de detección. Por último, los respectivos volúmenes de las soluciones externa e interna son cuidadosamente medidos para tener en cuenta la ligera evaporación que ha sido observado, a pesar de la utilización de un sistema cerrado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de la adsorción

Cualquiera que sea el adsorbente considerado, los valores experimentales se ajustan, con un buen coeficiente de correlación, a la curva descrita por la ecuación de Freundlich (Fig. 1).

$$x/m = K * Ceq^{1/n}$$

El coeficiente K representa el poder de adsorción de los polímeros frente a la atrazina. Se pone de manifiesto, que los valores alcanzados son superiores a los observados para los mismos polímeros bajo las formas Ca^{++} , Al^{+++} , o Fe^{+++} (Bertin *et al.*, 1989) con excepción del polímero catecol- H^+ , que presenta un poder adsorbente ligeramente inferior al de la forma Fe^{+++} .

El valor del coeficiente K disminuye con la complejidad estructural

del polímero húmico, o de tipo húmico considerado. Esta disminución puede ser interpretada de varias maneras. Se puede admitir que la estructura de las macromoléculas húmicas se reduce esquemáticamente a un núcleo aromático sobre el cual se fijan las cadenas proteicas o polipeptídicas por medio de agrupamientos aminados de aminoácidos N terminales. De acuerdo con este esquema, los polímeros sintéticos son considerados como modelos de ácidos húmicos cuyas cadenas protéicas han sido desprendidas por hidrólisis (Andreux, 1981). La relación núcleo/cadenas laterales, que puede expresarse por las relaciones C/H (*índice de aromaticidad*) o C/N, pone de manifiesto el grado de complejidad del policondensado (Tabla 1).

Parece que la estructura predominantemente aromática de los modelos (sin cadenas laterales para el

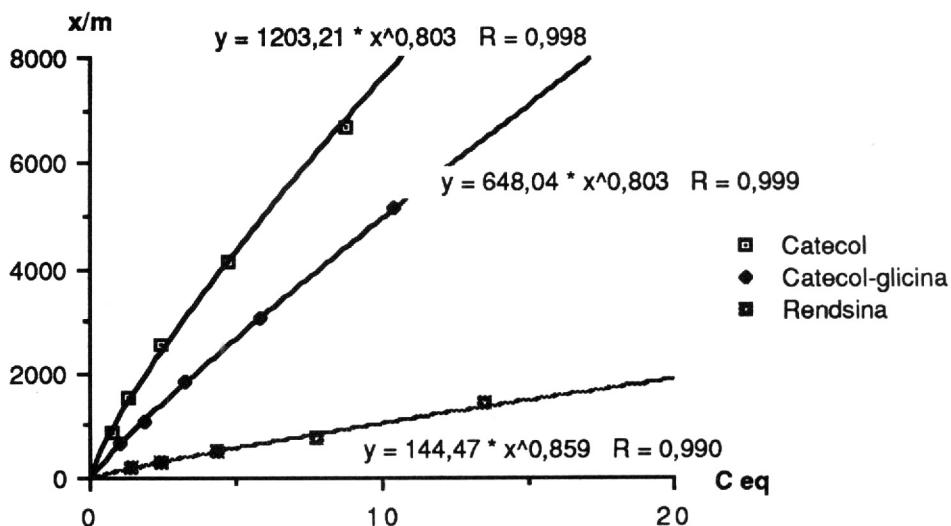


FIG. 1.—Isotermas de adsorción de la atrazina sobre los polímeros húmicos en forma H^+ (“Rendsina” corresponde al ácido húmico del dicho suelo).

polímero catecol, o con un solo resíduo amino-ácido para el catecol-glicina), permite una mejor accesibilidad a los lugares de adsorción, que estarán así pues situados mayoritariamente a nivel de los núcleos de las macromoléculas. Estos lugares de adsorción corresponderán entonces a los agrupamientos funcionales fenólicos, carboxílicos o quinónicos.

Los grupos carboxílicos, presentes

igualmente en los tres polímeros considerados, son de naturaleza diferente (Tabla 2). En el polímero catecol, provienen de la apertura oxidativa de una parte de los sitios aromáticos en el curso de la policondensación, mientras que en el polímero catecol-glicina o en los ácidos húmicos de rendsina, provienen esencialmente de los sustituyentes nitrogenados (Andreux *et al.*, 1980). Así pues, se

TABLA 1

Análisis orgánico elemental de los polímeros.

	% C	% H	% N	% O	C/H	C/N
Polímero catecol	51.3	2.8	—	43.8	18.3	—
Polímero catecol-glicina	45.6	3.6	2.5	48.3	12.6	18.2
Ácido húmico de rendsina	48.4	4.3	3.9	40.4	11.2	12.4

TABLA 2

Distribución de la acidez carboxílica ligada a los núcleos aromáticos (I COOH), a las cadenas laterales (II COOH) y fenólica (OH), en meq g⁻¹ de polímero.

	I COOH	II COOH	OH
Polímero catecol	2.4	0	1.1
Polímero catecol-glicina	0.8	2.3	0.8
Acido húmico de rendsina	0.8	2.5	0.8

puede pensar que su reactividad, condicionada por el entorno electrónico, será diferente.

La naturaleza de los enlaces puestos en juego resulta hipotética. Sin embargo, se puede pensar que el enlace iónico no es mayoritario porque necesita de una protonación de la atrazina (Brown y White, 1969) que es despreciable a los pH de reacción, como lo ilustra la Tabla 3. Ahora bien, las cantidades adsorbidas son mucho más importantes que las adsorbidas sobre los mismos polímeros saturados con otros cationes, tal como Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺ (Bertin *et al.*, 1989). Es cierto, sin embargo, que el pH de la disolución en el equilibrio no refleja exactamente la acidez de la

superficie. Por otro lado, para el establecimiento de enlaces iónicos se necesita de una disociación de los grupos carboxílicos que, en las condiciones experimentales escogidas, alcanza los porcentajes siguientes:

- Para el polímero de catecol-glicina, el 1.5% de los grupos COOH matriciales y el 9% de los grupos COOH de aminoácido están bajo la forma COO⁻.
- Para el polímero de catecol, el 1% de los grupos COOH están bajo la forma COO⁻.
- Para el ácido húmico de rendsina, el 20% de los grupos COOH están bajo la forma COO⁻.

TABLA 3

Porcentajes de protonación de la atrazina ($pK_a = 1.68$) a los pH de las reacciones.

Polímero	pH de la disolución	% de protonación
Catecol	3.2	3.0
Catecol-glicina	3.5	1.5
Acido húmico de rendsina	4.3	0.15

Estos valores están calculados a partir de los pKa dados por Andreux *et al.* (1980) para los polímeros modelo y por Portal *et al.* (1986) para el ácido húmico de rendsina. Se ve así por tanto, a partir del examen de estos valores, que el enlace iónico no puede ser considerado como predominante en nuestras condiciones. Se puede entonces suponer la formación de uniones débiles, de tipo hidrógeno o Van der Waals, entre la atrazina y las funciones COOH y/o OH (Stevenson, 1972).

Igualmente, no se puede descartar que las estructuras quinónicas incluidas en los núcleos polifenólicos, son las que originan las uniones de tipo *electrón donador-aceptor* entre la atrazina (donador) y la quinona

(aceptor) (Senesi y Testini, 1982), o también de enlaces covalentes, tal y como lo ha propuesto Parris (1980) en el caso de la adición nucleofílica de una amina secundaria (N-metilanilina) sobre las estructuras quinónicas de los ácidos húmicos.

Estudio de la desorción

Las condiciones experimentales particulares que caracterizan el estudio de la desorción por diálisis implican una visión crítica en relación a los porcentajes indicados. En efecto, no se puede considerar que la extracción de la atrazina adsorbida es exhaustiva, pero los valores obtenidos permiten comparar entre sí el comportamiento de los tres polímeros considerados (Tabla 4).

TABLA 4

Porcentaje acumulado de las cantidades de atrazina desorbida en relación a las cantidades adsorbidas. (I, II, III y IV = número de desorciones).

	I	II	III	IV
Polímero catecol	39	50	54	55
Polímero catecol-glicina	22	25	25	25
Ácido húmico de rendsina	63	74	76	76

Se pone de manifiesto que la desorción más fácil concierne al ácido húmico de rendsina, seguido del polímero catecol y del polímero catecol-glicina. Este orden no está de acuerdo con el observado para las formas iónicas Ca^{++} , Al^{+++} y Fe^{+++} (Bertin *et al.*, 1989), donde se ha notado una desorción de dificultad decreciente en función de la

complejidad estructural del polímero.

Parece por ello, que la atrazina contrae más uniones de fuerte energía con el polímero catecol-glicina H^+ que con el polímero catecol, sin que se puedan dar explicaciones más satisfactorias en el estado actual de nuestros conocimientos.

CONCLUSIONES

Esta serie de experimentaciones ha mostrado el interés del método de diáisis para estudiar los fenómenos de adsorción sobre dos materiales en disolución acuosa. Esta técnica parece fiable si se consideran los coeficientes de correlación que se han obtenido entre los valores experimentales y una curva descrita por la ecuación de Freundlich. Se pone en evidencia una fuerte adsorción de la atrazina sobre los polímeros -H⁺, más importante que la observada sobre los mismos polímeros saturados por Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺ o Fe⁺⁺⁺. Dada la baja disociación de los grupos carboxílicos a los pH de reacción utilizados, es poco probable que la contribución de enlaces iónicos y de la protonación de la atrazina al proceso de adsorción sea mayoritaria. Conviene sin embargo tener prudencia a la hora de efectuar

comparaciones, ya que los métodos de estudio son diferentes.

En el caso de las formas -H⁺, el comportamiento de los polímeros catecol y catecol-glicina queda bastante distante de aquel del ácido húmico de rendsina. Es probable que una macromolécula de síntesis más compleja del tipo catecol-peptido constituyera un modelo más satisfactorio que el ácido húmico natural (Andreux *et al.*, 1980). Sin embargo, se observa que, como para las otras formas iónicas consideradas, la adsorción de la atrazina decrece con la complejidad del polímero húmico, lo cual indica que los sitios reactivos están mayoritariamente situados a nivel de los núcleos polifenólicos, y que las cadenas laterales menos reactivas pueden también dificultar el acceso a dichos sitios.

BIBLIOGRAFIA

- ANDREUX, F., GOLEBIOWSKA, D. et METCHE, M., 1980. Polymerisation oxydative de O-diphénols en présence ou non d'amino-acides. Cas des systèmes (catéchol-glyco-colle) et (catéchol-diglycylglycine). En: C. R. Ass. Gén. Groupe polyphénols, Logroño, Espagne. Bull. Liaison, 9: 178-188.
- ANDREUX, F., 1981. Utilisation de molécules modèles de synthèse dans l'étude des processus d'insolubilisation et de biodégradation des polycondensats humiques. Science du Sol, 4: 271-292.
- ARMSTRONG, D. E., CHESTERS, G., 1968. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. Environ. Sci. Technol., 2: 683-689.
- BERTIN, G., SCHIAVON, M. et PORTAL, J. M., 1989. Etude comparative de l'adsorption d'atrazine sur deux polymères synthétiques: catéchol-glycine et un acide humique naturel de rendzine. En Proc. First Int. workshop on "Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil" (P. JAMET, Ed.). INRA Versailles, 1988: 29-36.
- BROWN, C. B., WHITE, J. L., 1969. Reactions of 12 s-trazines with soil clays. Soil Sci. Amer. Poc., 33: 863-867.
- DUNIGAN, E. P. and MacINTOSH, T. H., 1971. Atrazine-soil organic matter interactions. Weed Science, 19: 279-282.

- HANCE, R. J., 1969. The adsorption of linuron, atrazine and EPTC by model aliphatic adsorbents and soil organic preparations. *Weed Res.*, 9: 108-113.
- HUANG, P. M., GROVER, R. and McKERCHER, R. B., 1984. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Sci.*, 138: 20-24.
- PARRIS, G. E., 1980. Covalent binding of aromatic amines to humates. I. Reactions with carbonyls and quinones. *Environ. Sci. Technol.* 14: 1099-1106.
- PORTAL, J. M., PILLOON, P., JEANSON, P. and GERARD, B., 1986. Oxygen-containing functional groups in land-derived humic acids. I. Evaluation by derivatization methods. *Org. Geochem.*, 9: 305-311.
- SCHIAVON, M., JACQUIN, F., et GOUSSAULT, C., 1977. Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. In: *Soil Organic Matter Studies*, 2, I.A.E.A., Vienna: 327-332.
- SCHIAVON, M., PORTAL, J. M. et ANDREUX, F., 1992. Données récentes sur les transferts d'atrazine dans l'environnement. *Agronomie, France (sous Presse)*.
- SENESI, N. and TESTINI, C., 1982. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, 28: 129-146.
- STEVENSON, F. J., 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. of Environ. Quality*, 1, 4: 333-343.
- SWANSON, R. A. and DUTT, G. R., 1973. Chemical and physical processes that affect atrazine distribution in soil systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 29-35.
- WARD, T. M. and HOLLY, K., 1966. The sorption of s-triazines by model nucleophiles as related to their partitioning between water and cyclohexane. *J. Colloid and Interface Sci.*, 22: 221-230.
- YAMANE, V. K. and GREEN, R. E., 1972. Adsorption of ametryne and atrazine on an oxisol montmorillonite and charcoal in relation to pH and solubility effects. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 58-64.

*Recibido: 17-9-91.
Aceptado: 17-12-91.*