

STUDI SASSARESI

Sezione III

1979

Volume XXVII

ANNALI DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA DELL'UNIVERSITÀ
DI SASSARI

DIRETTORE: G. RIVOIRA

COMITATO DI REDAZIONE: M. DATTILO - F. FATICHENTI - C. GESSA - L. IDDA
F. MARRAS - A. MILELLA - P. PICCAROLO - A. PIETRACAPRINA - R. PROTA
R. SATTA - G. TORRE - A. VODRET



ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI

GALLIZZI - SASSARI - 1981

St. Sass. III Agr.

Istituto di Chimica Agraria
Università degli Studi di Sassari
(Direttore: Prof. CIRO TESTINI)

**Assorbimento di alcune triazine simmetriche
su una bentonite di Uri (Sardegna)***

PIETRO MELIS - ENRICO CUCCHIARELLI

E' noto che i suoli con alta percentuale di sostanza organica e di argilla richiedono delle somministrazioni di erbicida in forti dosi perché si manifesti una buona attività diserbante; tale comportamento è giustificato dall'alta capacità di assorbimento verso tali composti manifestata da questi due costituenti del suolo. Acquista una notevole rilevanza lo studio delle interazioni suolo-erbicida al fine di valutare il grado di attività e di persistenza di questi erbicidi. La grande importanza dei colloidi organici ed inorganici del suolo nell'influenzare il comportamento degli erbicidi è stata rilevata in molti studi condotti in questi ultimi dieci anni (6, 7, 9, 14). Frissel (2) ha trovato che l'assorbimento di simazina, trietazina, clorazina in soluzione acquosa è elevato su montmorillonite, intermedio su illite, scarso su caolinite. Walke e Crawford (17) hanno determinato un valore di correlazione elevato tra l'assorbimento di diverse triazine simmetriche ed il contenuto di argilla. Weber et al. (18) mostrano che il pH del sistema e la struttura molecolare delle s-triazine influenzano l'adsorbimento sulla sostanza organica allo stesso modo di quello sull'argilla. Greenland (5) divide in tre gruppi fondamentali le forze di interazione fra argilla e composti organici: attrazione coulombiana, forze di van der Waals (includenti anche il legame idrogeno), forze non polari. Due o più forze possono agire contemporaneamente, si avrà la prevalenza di una o dell'altra in dipendenza della struttura molecolare, del pK, della reazione del mezzo, del tipo di argilla.

Proseguendo l'indagine sul tema interazione erbicidi-suolo, sul quale è già stato pubblicato un primo studio (10), si riportano in questa nota i risultati di un'indagine condotta a chiarire il comportamento di alcune triazine simmetriche fatte assorbire su una bentonite.

* Ha collaborato alla ricerca la Dott.ssa Carla Zucca, tecnico di questo Istituto.

MATERIALI E METODI

E' stata usata la frazione inferiore a 2μ estratta da una bentonite di Uri (Sardegna). Una Na-bentonite veniva preparata trattando l'argilla con una soluzione di NaCl N e successivamente centrifugando, questo trattamento veniva ripetuto 5 volte. Il sale in eccesso veniva rimosso mediante successivi lavaggi con acqua distillata sino ad ottenere una prova negativa con il test al nitrato d'argento. Contemporaneamente veniva preparata una H-argilla seguendo la metodica riportata da Gessa (4).

Il pH della sospensione all'1% di argilla era di 6,5 e di 3,8 rispettivamente per la Na-argilla e per l'H-argilla. La CEC determinata con acetato ammonico (8) era di 60 meq., il basso valore di CEC della bentonite di Uri era giustificato dalla presenza di illite. Le isoterme di assorbimento sono state ottenute mettendo in contatto e successivamente agitando per 20 h in cella termostata a 25°C 0,5 g di argilla Na o H-saturata con 50 ml di soluzione acquosa contenente concentrazioni di erbicida variabile da 0 a $50 \text{ M} \cdot 10^{-6}$. Il pH della sospensione veniva riportato al valore di 6,5 e di 3,8 rispettivamente per le sospensioni di Na e H-bentonite al momento del contatto con l'erbicida.

Allo scadere delle 20h di contatto il suolo veniva rimosso e l'erbicida assorbito veniva determinato seguendo la metodica descritta in un precedente lavoro (10).

La stessa prova è stata ripetuta tre volte, i tre risultati presentano una differenza inferiore al 5%.

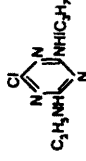
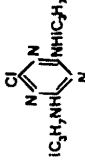
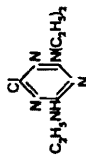
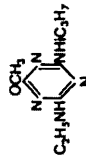
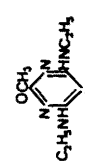
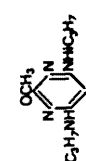
Alcune caratteristiche degli erbicidi triazinici in esame vengono riportate in tabella 1.

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'assorbimento è stato studiato elaborando i risultati secondo l'equazione di Freundlich nella forma $\frac{x}{m} = K C^{1/n}$ dove $\frac{x}{m}$ indica la quantità di erbicida assorbita espressa in mg/g di argilla, C è la concentrazione di erbicida all'equilibrio espressa in $\mu\text{g/ml}$, K ed n sono delle costanti che dipendono dalla natura dell'erbicida, dal tipo di argilla e dalla temperatura.

Nel grafico n rappresenta il reciproco della pendenza, K la concentrazione di erbicida assorbito dall'argilla in equilibrio con una concentrazione uni-

Tab. I - *Struttura e proprietà delle s-triazine studiate.*

Famiglia	Nome comune	Nome chimico	Formula di struttura	Solubilità in H ₂ O ppm a 20°C	pK
cloroderivate	atrazina	2-cloro-4-etil-amino-6-isopropilamino		70	1,68
	propazina	2-cloro-4,6-bis (isopropilamino)		8,6	1,85
	trietazina	2-cloro-4-diethyl-amino-6etilamino		20	1,88
metossiderivate	atratone	2-etilamino-4-isopropilamino-6metossi		1800	4,20
	simetone	2,4-bis etilamino-6-metossi		3200	4,17
	prometone	2, 4-bis isopropilamino-6-metossi		750	4,28

taria di erbicida. Le isoterme relative alla Na-argilla (fig. 1) mostrano un maggior assorbimento per le triazine simmetriche appartenenti alla famiglia delle metossisostituite rispetto alle clorosostituite. Nell'ambito della stessa famiglia l'ordine di assorbimento è: simetone > atratone > prometone per la serie metossisostituita, trietazina > atrazina > propazina per le clorosostituite.

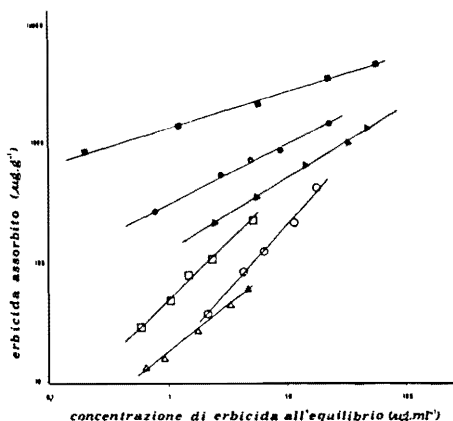


Fig. 1 - Isoterme di Freundlich relative all'assorbimento di 6 s-triazine su bentonite di Uri:

simetone (■); atratone (●); prometone (▲); trietazina (□); atrazina (○); propazina (Δ).

Nella tab. 2 vengono riportate le percentuali di CEC saturate dall'erbicida rispetto al massimo valore di assorbimento. Il simetone manifesta un comportamento differente rispetto agli altri erbicidi, infatti viene assorbito sulla H-bentonite in eccesso rispetto alla CEC. Questo comportamento riportabile alle caratteristiche dell'adsorbato è stato messo in evidenza da diversi Autori (1, 12, 13) studiando l'assorbimento di differenti molecole organiche su montmorillonite.

Tutti gli altri erbicidi in esame vengono assorbiti in piccola percentuale rispetto alla CEC, in tutti i casi il maggior assorbimento avviene a carico della H-bentonite.

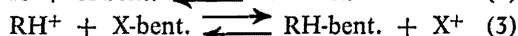
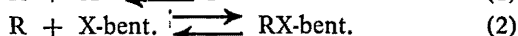
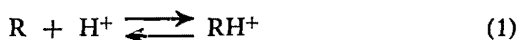
Quando si fanno i confronti fra i membri appartenenti ad una stessa famiglia un fattore che sembra giocare un ruolo determinante nell'assorbimento di erbicidi sulla bentonite è la solubilità degli erbicidi stessi. Nelle metossisostituite (tab. 1) con l'aumentare della lunghezza della catena la-

Tab. 2 - *Massimi assorbimenti e % di CEC saturata dall'erbicida.*

Erbicidi	Massimo assorbimento (μ moli/g)		Massimo assorbimento in % della CEC	
	Na-bent.	H-bent.	Na-bent.	H-bent.
Atrazina	2,65	15,60	0,639	4,26
Propazina	0,28	18,62	0,055	0,51
Trietazina	1,54	4,27	0,372	1,16
Atratone	9,10	24,68	0,220	6,70
Simetone	77,90	352,00	18,600	95,81
Prometone	6,90	27,61	1,698	7,62

terale la solubilità decresce nello stesso ordine con il quale decresce l'assorbimento. Nelle clorosostituite si verifica l'opposto, all'aumentare della lunghezza della catena laterale aumenta la solubilità in acqua ad eccezione dell'atrazina.

Uno dei lavori più completi che riguardano le forze di interazione erbicida-argilla (3) dimostra in modo netto che il processo di assorbimento è dipendente dal pH e postula l'assorbimento delle s-triazine sia come molecole neutre in ambiente neutro e basico che come ioni carichi positivamente in ambiente acido. I principali meccanismi responsabili dell'assorbimento delle s-triazine su bentonite possono essere schematizzati nelle seguenti equazioni:



dove:

R = molecola triazinica

RH⁺ = catione triazinico

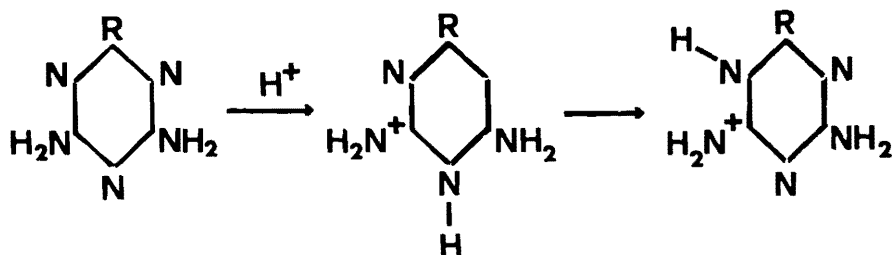
X = catione scambiabile

H⁺ = H₃O⁺

La 1^a equazione è regolata dalla basicità dei composti triazinici ed il valore del pK dell'erbicida determina il pH al quale avviene il massimo

assorbimento. Ciascun composto può avere più di un pK poiché si possono avere 2 o 3 protoni sotto condizioni molto acide e quindi composti come cationi bivalenti o trivalenti.

Morimoto (11) attraverso studi NMR ha messo in evidenza che la protonazione nelle 2-sostituite-4,6-diammino-s-triazine avviene nella posizione 1 e 5 e suggerisce le seguenti strutture:



Le equazioni 2 e 3 rappresentano rispettivamente l'assorbimento di molecole neutre e protonate. Le equazioni 3, 4 e 5 mostrano altri cationi che competono con il catione triazinico per il sito di scambio sulla superficie argillosa. L'equazione 6 rappresenta la complessazione delle molecole triaziniche con lo ione H della H-bentonite. Il principale meccanismo di assorbimento per la Na-bentonite a pH 6,5 è rappresentato dall'equazione 2. La molecola organica può essere associata direttamente con il catione X della superficie argillosa mediante sostituzione di parte o di tutte le molecole di acqua oppure si può avere un contatto diretto tra superficie argillosa e catione organico. Non è esclusa la possibilità che le molecole triaziniche possano associarsi con il catione X attraverso ponti idrogeno dovuti all'acqua di idratazione del catione, come discusso da diversi Autori (1, 13, 15, 16).

Quando il valore del pH si abbassa le molecole triaziniche vengono protonate (equazione 1) e quindi vengono assorbite mediante scambio ionico (equazione 3).

Alla luce dei risultati ottenuti è possibile fare alcune considerazioni di ordine pratico. La reazione del suolo influenza notevolmente l'attività degli erbicidi triazinici, questi risultano più fitotossici sotto condizioni neutre e basiche del suolo. Esiste un delicato equilibrio fra le s-triazine libere nella soluzione circolante e quelle associate ai colloidali del suolo. Numerosi fattori influenzano tale equilibrio, capacità assorbente delle radici, pH, temperatura, concentrazione di sali presenti in soluzione, ecc. e ne regolano la disponibilità per le piante. In pieno campo ci si può at-

tendere per esempio che una fertilizzazione del suolo od una calcitazione eserciti una notevole influenza sulla disponibilità e quindi sull'attività degli erbicidi s-triazinici.

RIASSUNTO

E' stato studiato l'assorbimento di 6 triazine simmetriche appartenenti alla famiglia delle clorosostituite e delle metossisostituite su una bentonite di Uri (Sardegna). La H-bentonite manifesta un maggior assorbimento rispetto alla Na-bentonite.

Per le clorosostituite l'assorbimento era crescente secondo l'ordine trietazina > atrazina > propazina; per le metossisostituite simetone > atratone > prometone.

Il simetone era assorbito sulla H-bentonite in quantità maggiore della CEC. E' stata confermata la correlazione tra assorbimento, solubilità e lunghezza della catena laterale della s-triazina; l'assorbimento era principalmente dovuto a forze di van der Waals, legame idrogeno e scambio ionico.

SUMMARY

The adsorption of six s-triazines of the chloro- and methoxy-analogue series on a bentonite from Uri (Sardinia) was studied. The H-bentonite shows a higher adsorption than the Na-bentonite. The order of adsorbability of chloro-s-triazines was trietazine > atrazine > propazine; by methoxy-s-triazines it was simetone > atratone > prometone.

The amount of simetone adsorbed by the H-bentonite occurred in excess of the CEC. The relationship between adsorption, solubility and length of the lateral chain of the s-triazine was confirmed. The adsorption was mainly due to van der Waals forces, H-bonding and ionic exchange.

BIBLIOGRAFIA

- 1) FARMER V. C., MORTLAND M. M., 1966 — An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. *J. Chem. Soc.* pag. 344.
- 2) FRISSEL M. J., BOLT G. H., 1962 — Interaction between certain ionizable organic compounds (herbicides) and clay minerals. *Soil Sci.*, 94, 284.
- 3) FRISSEL M. J., 1961 — The adsorption of some organic compounds, especially herbicides, on clay minerals. *Versl. Landbouwk. Onderz. N.R.* 67.3, Wageningen, pag. 54.
- 4) GESSA C., 1970 — Sullo scambio fra H-bentonite e basi diverse. *Studi Sass. Sez. III*, XVIII, 36.

- 5) GREENLAND D. J., 1965 — Interaction between clays and organic compounds in soils. Part. I. Mechanism of interaction between clays and defined organic compounds. *Soil Fert.*, 28, 415.
- 6) HARRIS C. I., WARREN G. F., 1964 — Adsorption and desorption of herbicides by soil. *Weeds*, 12, 120.
- 7) HAYES M. H. B., 1970 — Adsorption of triazine herbicide on soil organic matter, including a short review soil organic matter chemistry. *Residue Reviews*, 32, 131.
- 8) JACKSON M. L., 1965 — Soil chemical analysis. *Prentice Hall, Inc.*
- 9) MCGLAMERY M. D., SLIFE F. W., 1966 — The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature and concentration. *Weeds*, 14, 237.
- 10) MELIS P., 1978 — Assorbimento di alcune triazine simmetriche sulla frazione organica di un suolo bruno della Sardegna. *Studi Sass. Sez. III* (in pubblicazione)
- 11) MORIMOTO G., 1966 — Dissociation constants of 6-substituted-diamino-1,3,5-triazines. *J. Chem. Soc. Japan*, 87, 790.
- 12) MORTLAND M. M., FRIPIAT J. J., CHAUSSIDON J., UYTTERHOEVEN J., 1963 — Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem.*, 67, 248.
- 13) RUSSEL J. D., CRUZ M. I., WHITE J. L., 1968 — The adsorption of 3-amino-triazole by montmorillonite. *J. Agr. Food Chem.*, 16, 21.
- 14) TALBERT R. E., FLETCHALL O. H., 1965 — The adsorption of some s-triazines in soils. *Weeds*, 13, 46.
- 15) TESTINI C., GESSA C., MELIS P., 1973 — Sul significato di alcuni parametri termodinamici nella valutazione dello stato di idratazione di diversi cationi organici di scambio. *Studi Sass. Sez. III*, XXI, 629.
- 16) TESTINI C., GESSA C., MELIS P., 1973 — Indagini sul comportamento di alcune specie organiche nei processi di scambio ionico. *Studi Sass. Sez. III*, XXI, 618.
- 17) WALKER A., CRAWFORD D. V., 1968 — The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soils. In: Isotopes and radiation in soil organic matter studies, pag. 91. *Intern. Atomic Energy Agency*, Vienna.
- 18) WEBER J. B., PERRY P. W., IBARAKI K., 1968 — Effect of pH on the phytotoxicity of prometryne applied to synthetic soil media. *Weed Sci.*, 16, 134.