

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON GLIFOSATO: DEGRADACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA UTILIZANDO SÓLIDOS MESOPOROSOS CON Fe.

Eliana Vaschetto*, Verónica Elías, Pablo Ochoa Rodríguez, Sandra Casuscelli, Griselda Eimer.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET),

Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP: 5016

Córdoba, Argentina. Tel: +54-0351-4690585

elivaschetto@hotmail.com

Resumen. En este trabajo se desarrollaron sólidos mesoporosos del tipo SBA-15 modificados con diversos contenidos de hierro (1, 2.5, 5 y 10 % p/p), mediante impregnación directa del material silíceo puro, para degradar eficientemente soluciones acuosas de glifosato. Dichos materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X, Fisisorción de N₂, espectrometría de UV-vis con Reflectancia Difusa y para determinar el contenido de Fe se aplicó la técnica colorimétrica establecida por los Métodos Estandarizados empleando 1,10-fenantrolina como agente complejante (3500-Fe D). Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de degradación - fragmentación de glifosato mediante oxidación húmeda catalítica con aire. El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía Líquida Iónica. Se lograron degradaciones del herbicida del orden del 80% utilizando condiciones de reacción sumamente suaves, presión atmosférica y temperatura ambiente. Mediante esto, se propone un método para lograr un menor impacto ambiental y mayor sustentabilidad en el proceso de degradación de aguas contaminadas con glifosato.

Palabras clave: Tratamiento de aguas contaminadas, Glifosato, Nanomateriales con Fe.

1. Introducción

Los herbicidas son sustancias químicas que se emplean para eliminar las hierbas no deseadas en cultivos. Los que se aplican al suelo directamente se denominan preemergentes y matan a la planta a medida que ésta germina. Los postemergentes son los que destruyen a la planta cuando son aplicados a sus hojas u otras partes de ella una vez que ésta ya ha germinado. El herbicida de uso más difundido en nuestro país es el glifosato (C₃H₈NO₅P) que es el nombre común de la N-fosfonometilglicina. Éste es de amplio espectro, no selectivo, con fitotoxicidad sobre plantas anuales y perennes. Debido a los diferentes métodos de aplicación de este herbicida y a las diversas condiciones ambientales (lluvias, vientos, etc.), una cantidad significativa del mismo aplicado a la planta logra eventualmente alcanzar el suelo y de allí difundir a aguas superficiales o subterráneas generando una gran contaminación. El destino del glifosato a

través del suelo depende en gran medida de su solubilidad en agua (Dubois et al. 2011), de su capacidad de acomplejarse con metales y de adsorberse en los componentes del suelo (Barja et al. 2001).

En este contexto, los procesos avanzados de oxidación se proponen como una alternativa de degradación muy prometedora para este tipo de compuestos en medio acuoso (Robert et al. 2002). Los procesos de oxidación húmeda con aire u O_2 tienen potencial para degradar contaminantes tóxicos orgánicos y/o refractarios, pero a altas temperaturas ($\sim 180-350\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones ($\sim 20-200\text{ atm}$) (Kyoung-Hun et al. 2011). Se ha demostrado que la adición de un catalizador sólido al sistema puede promover la formación de radicales en la superficie, acelerar la velocidad de reacción y mejorar la eficiencia, reduciendo drásticamente la severidad de las condiciones de operación y por lo tanto los altos costos del proceso. Así, los procesos de adsorción y degradación de los fosfonatos (como el glifosato), que utilizan catalizadores modificados con metales favorecen la formación de complejos mejorando su eficiencia. Así, los silicatos mesoporosos como SBA-15 aparecen como soportes catalíticos muy prometedores (Elías et al. 2018) debido a su estructura porosa uniforme, alta área específica y la posibilidad de modificar químicamente su superficie con funciones específicas.

En este trabajo se desarrollaron sólidos mesoestructurados modificados con diversos contenidos de hierro (1, 2.5, 5 y 10 % p/p), mediante impregnación directa del material silíceo puro, para degradar eficientemente soluciones acuosas de glifosato mediante oxidación húmeda catalítica, bajo condiciones ambiente.

2. Experimental

2.1. Síntesis de materiales.

Los catalizadores se sintetizaron utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, disuelto en una solución de HCl 2M. Posteriormente, se agregó la fuente de Si (tetraetoxisilano) y se ajustó el pH a 3,5 con una solución de NH_4OH . El gel obtenido fue envejecido sin agitación a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h y luego a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. El material fue identificado como SBA-15. Los sólidos resultantes se filtraron, lavaron y secaron a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Los materiales se calcinaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h con rampa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Luego se procedió a la impregnación con Fe de los sólidos obtenidos ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ disuelto en etanol) con diversos contenidos: 1, 2.5, 5 y 10 % p/p. Finalmente, los materiales se calcinaron a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Los sólidos fueron identificados como Fe/SBA(x), donde x representa el % p/p de Fe impregnado.

2.2. Caracterización de los materiales

Los materiales se caracterizaron por: Difracción de rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el intervalo de 2θ de $1,3^\circ$ a 80°). Área específica (Chemisorb pulso por punto único en $P/P_0 = 0,3$ mediante método BET). El contenido de Fe se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando 1,10-fenantrolina como agente complejante (3500-Fe D) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), mediante espectrometría de UV-vis utilizando un equipo Jasco 650. Espectrometría de UV-vis con Reflectancia Difusa (Jasco 650 con una esfera integradora en el rango de longitud de onda de 200-900 nm).

2.3. Evaluación catalítica.

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de degradación de glifosato mediante oxidación húmeda con aire. Se utilizó un reactor de lecho fijo de flujo descendente a temperatura ambiente y presión atmosférica, construido en vidrio ($id=8\text{ mm}$ y 35 cm de longitud) usando $0,2\text{ g}$ del catalizador. Se alimentó una solución de glifosato en agua de 15 ppm mediante una bomba de jeringa ($10\text{ mL}/\text{h}$) y se utilizó aire como fuente de oxígeno ($30\text{ ml}/\text{min}$). Las muestras recogidas, TOS= 15 min (time on stream), se analizaron por Cromatografía Iónica (Dionex ICS-1100, 5890 Serie II Plus, Columna Aniónica Ion Pac AS18 (KOH como eluyente) y Guarda Columna AG18). Los productos de degradación se identificaron por comparación con patrones cromatográficos.

3. Resultados

En la Figura 1A se presentan los patrones de DRX a bajo ángulo de los catalizadores sintetizados. En todos los casos se observa un patrón de difracción característico de los materiales mesoporosos. Este ordenamiento es evidenciado por la presencia de picos de difracción correspondientes a los planos (110) y (200) lo cual indica un ordenamiento hexagonal de largo alcance en la estructura mesoporosa SBA-15 Do et al. (2005). Estos resultados son consistentes con los altos valores de área superficial obtenidos (Tabla 1). En la Fig. 1B se observan los patrones de difracción a alto ángulo, donde las muestras con las mayores cargas presentan picos correspondientes a la presencia de óxidos de hierro formados en el material.

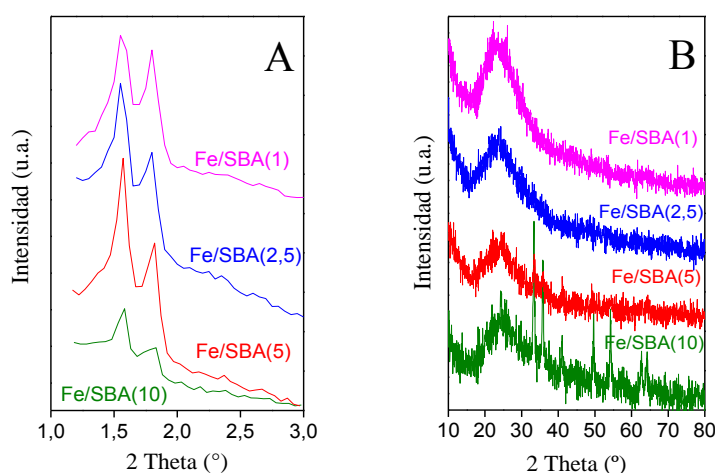


Fig. 1. DRX. A) a bajo ángulo. B) a alto ángulo.

Por otra parte, la Tabla 1 también refleja los resultados del contenido de Fe en cada una de las muestras sintetizadas. Se observa que, a mayor cantidad de Fe utilizado en la síntesis del material, se logra una mayor presencia de este heteroátomo en la muestra.

Tabla 1. Contenido de Fe y área específica de los materiales. Evaluación catalítica.

Muestra	Área (m ² /g)	Cont. Fe (% p/p)	Degradación de Glifosato (%)
SBA	1042	---	0
Fe/SBA(1)	882	0.8	37.50
Fe/SBA(2,5)	815	2.0	80.02
Fe/SBA(5)	807	4.9	72.53
Fe/SBA(10)	632	8.3	70.73

La espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa se aplicó para estudiar la naturaleza de las especies de hierro desarrolladas en los silicatos SBA-15 modificados con diferentes cargas de cloruro férrico. Los espectros presentan tres principales regiones de absorción (Elías et al. 2011; Cuello et al. 2015). La región a menores longitudes de onda, entre 230-350 nm se asigna a la absorción de especies aisladas del metal ligadas a átomos de O presentes en las paredes de los silicatos. La segunda región entre 350-450 nm corresponde a las transiciones de O₂ a Fe^{III}, pero cuando los iones del metal están presentes en especies más polimerizadas, formando nanoclusters de óxido (FeO)_n. En tanto que la última región entre 450-550 nm se atribuye a la transición del par de electrones d-d de los iones Fe presentes en nanopartículas de óxido de mayor tamaño. Es importante notar que la señal correspondiente a la absorción de las especies de hierro presentes en los sólidos es acorde con el contenido del metal. Así, presentan mayor capacidad de absorción en todo el rango los materiales con las mayores cargas de metal. No obstante, es interesante destacar que a medida que aumenta la carga del metal aumenta notablemente la contribución de las especies de hierro segregadas de mayor tamaño, particularmente nanopartículas de óxido que absorben a longitudes de onda mayores de 450 nm. Así, la muestra modificada con la menor carga presenta una contribución mayoritaria de las especies aisladas (máx. alrededor de 250 nm). En tanto que las muestras con 2.5 y 5 % p/p presentan una mayor contribución de los nanoclusters (FeO)_n (máx.

alrededor de 400 nm) que resultan de la polimerización de las especies aisladas las cuales saturan la superficie cuando se aumenta la carga del metal. Finalmente, la muestra con la mayor carga presenta una mayor contribución (más absorción) alrededor de los 550 nm lo cual corresponde a las especies de mayor tamaño, nanopartículas formadas en la superficie del soporte. En concordancia con esto, los patrones de DRX de las muestras con las mayores cargas presentaron picos correspondientes a la presencia de óxidos de hierro (hematita) formados en el material.

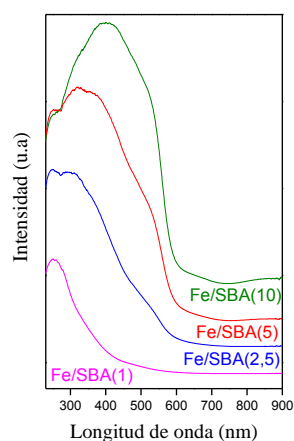


Fig. 2. UV-Vis de las muestras sintetizadas.

Posteriormente, los materiales sintetizados se evaluaron catalíticamente en la reacción de degradación-fragmentación de glifosato. La Figura 3A muestra el cromatograma de la muestra inicial, donde se observa la señal correspondiente al glifosato y los iones presentes en el agua. La Figura 3B muestra un cromatograma después de aplicar la oxidación húmeda catalítica con aire sobre una solución de glifosato utilizando el material Fe/SBA(2.5). En esta última, se pueden observar el reactivo no consumido y los iones provenientes de la fragmentación del herbicida: acetato, nitrato, nitrito y los iones fosfato.

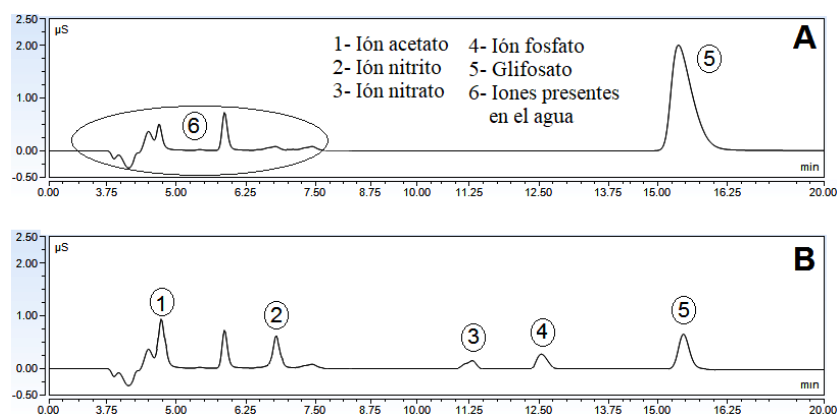


Fig. 3. Cromatogramas de muestras: A) inicial y B) después de aplicar la oxidación húmeda catalítica utilizando el catalizador Fe/SBA(2.5).

La degradación del glifosato (aproximadamente del 80%) se alcanzó cuando se utilizó el sólido modificado con 2.5% p/p de Fe, Tabla 1. Se sabe que el glifosato, como muchos otros ácidos fosfónicos, forma complejos estables (1: 1 y 1: 2) con cationes metálicos divalentes y trivalentes en ambientes de coordinación octaédrica y tetraédrica (Caetano et al. 2012; Coutinho et al. 2005; Harris et al. 2012; Subramaniam et al. 1988). En estos complejos, el oxígeno de los grupos fosfonato y carboxilato puede coordinar al metal central. Además, el átomo de nitrógeno del grupo amino de la molécula de glifosato también puede participar en la coordinación con el metal si no está protonado. Sin embargo, se sabe que el glifosato puede unirse a una superficie sólida, como suelos, a través de una adsorción específica predominantemente como complejación monodentada y menos comúnmente como complejación bidentada (Li H., 2018; Sheals J. et al., 2002; Waiman et al., 2013).

Estudios anteriores han informado que la reacción de oxidación húmeda catalítica se produce principalmente a través de reacciones de radicales libres (Kyoung-Hun Kim et al. 2011). El catalizador puede activar moléculas reactivas facilitando la descomposición del contaminante (Sheldon et al. 1981) o involucrar un mecanismo de transferencia de oxígeno en el cual su función es transferir un átomo de oxígeno a moléculas reactivas acuosas mediante la complejación y activación (Cavani et al. 1997; Guo et al. al. 2003). Como es sabido (Sheldon et al. 1981), el oxígeno molecular puede activarse mediante complejos de metales de transición para participar directamente en la oxidación de compuestos orgánicos. Así, Sheldon y Kochi (1981) han propuesto una especie de oxoiron (V), formada a partir de Fe (III), O_2 y H^+ , como oxidante activo para diferentes reacciones de oxidación conducidas por complejos de hierro. Aunque, es sabido que el ion Fe puede formar complejos con el glifosato (Barja et al., 2001), es evidente (por cromatografía iónica) la degradación del sustrato al utilizar los catalizadores sintetizados, demostrado por la aparición de los iones de la fragmentación de la molécula en cuestión. Los resultados catalíticos más favorables en nuestros experimentos son al utilizar el sólido impregnado con 2.5% p/p (Tabla 1), en todos los casos a presión atmosférica y temperatura ambiente. Esto podría ser atribuido a que la muestra Fe/SBA(2.5) presentaría la carga de metal óptima y la dispersión adecuada de la especie activa. Un mayor contenido al 2.5% p/p de Fe (5 y 10% p/p) podría obstruir y bloquear los sitios activos debido a especies de hierro segregadas de mayor tamaño (nanopartículas de óxido), impidiendo esto la degradación del herbicida. Un menor contenido de Fe (1% p/p), contribución mayoritaria de especies de Fe aisladas, no sería suficiente para lograr una mayor degradación del sustrato. También se evaluó el material SBA-15 puro, donde no se observó degradación de glifosato, lo que indica que el soporte solo no es activo sin la presencia de Fe.

Así, en concordancia con Sheldon y Kochi (1981) y a partir de nuestros resultados experimentales, proponemos que se formará un complejo Fe-glifosato en los sólidos sintetizados que activaría al oxígeno molecular y, con la contribución de los protones del medio, generaría el intermediario activo de oxohierro (V) (Vaschetto et al. 2019). A partir de esto, se conduciría a la fragmentación y posterior desorción de los productos de degradación, quedando nuevamente libre el sitio activo del catalizador (Figura 4).

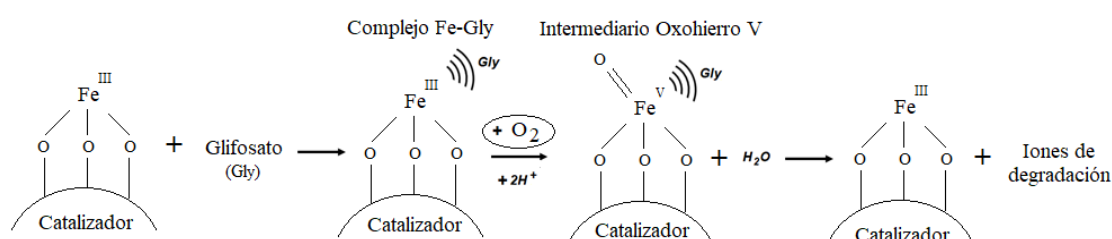


Fig. 4. Camino propuesto para la adsorción de glifosato y formación del complejo en el sólido. Posterior generación del intermediario activo y subsiguiente degradación y desorción de los productos.

Así, los catalizadores modificados con hierro podrían formar un complejo de Fe-glifosato (adsorción del sustrato orgánico en la superficie del catalizador) capaz de activar el O_2 , proveniente del flujo de aire, generando intermediarios de oxohierro (V) que promuevan la degradación del herbicida bajo condiciones de reacción suaves. En todos los casos al utilizar los materiales con Fe, se logró degradación-fragmentación del sustrato, pero en mayor medida al utilizar el material Fe/SBA(2.5).

Un aspecto importante a estudiar en un proceso catalítico es la estabilidad del catalizador y la posibilidad de reciclaje. Así, se llevaron a cabo tres ciclos experimentales con Fe/SBA(2.5). Después de cada reacción, se recuperó el catalizador, se calcinó a 500 °C y se pesó para luego reutilizarlo. La degradación del glifosato mostró el mismo comportamiento en los tres ciclos catalíticos, demostrando su estabilidad y posibilidad de reutilización. Cabe señalar que se determinó una diferencia insignificante en la masa del catalizador después de cada ciclo, lo que sugiere que la presencia de especies no volátiles adsorbidas en la superficie del catalizador, que podrían envenenar los sitios activos, es despreciable.

Conclusiones

Se modificaron con éxito nanomateriales del tipo SBA-15 con hierro. La estructura altamente ordenada típica de los materiales mesoporosos se visualizaron claramente por DRX. Se encontraron valores de áreas específicas del orden de 1000-600 m^2/g , características de estos sólidos. Estos

catalizadores se evaluaron en la reacción de degradación-fragmentación de glifosato a través de la oxidación húmeda catalítica con aire a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se demostró que los iones de Fe aislados en la superficie del catalizador pueden formar complejos con glifosato, actuando como agentes complejantes. Así, se logró la mayor degradación de glifosato (80%) utilizando el material Fe/SBA(2.5), dicho sólido presenta una mayor contribución de los nanoclusters que resultan de la polimerización de las especies aisladas las cuales saturan la superficie cuando se aumenta la carga del metal, estas especies propiciarían la formación del complejo (Fe-Gly), que combinado con el O₂ daría origen al intermediario activo (oxohierro V), altamente oxidante, para posteriormente fragmentar el sustrato dando origen a los iones. Los productos de reacción, identificados por cromatografía iónica, incluyeron iones: acetato, nitrato, nitrito y fosfato. Por lo tanto, se propone que, la degradación del herbicida en iones de cadena corta, menos tóxicos y más biodegradable, puede tener lugar en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. Así se podría lograr un menor impacto ambiental y mayor sustentabilidad en el proceso de degradación de glifosato en medios acuosos, como lo pueden ser aguas superficiales o subterráneas contaminadas o aguas de lavado de bidones.

Referencias

- Barja B., Herszage J., dos Santos A. M. (2001). Iron(III)-phosphonate complexes. *Polyhedron* 20, 1821.
- Caetano M., Ramalho T., Botrel D., da Cunha E. and Carvalho de Mello W. (2012). Understanding the Inactivation Process of Organophosphorus Herbicides: A DFT Study of Glyphosate Metallic Complexes with Zn²⁺, Cu²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, and Al³⁺. *International J. of Quantum Chemistry*. 1.
- Cavani F., Trifiro F. (1997). Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. *Catal. Today* 34 269-279.
- Coutinho C., Henrique Mazo L. (2005). Complexos metálicos com o herbicida glifosato. *Quim. Nova*, Vol. 28, 1038-1045.
- Cuello N., Elías V., Crivello M., Oliva M., Eimer G. (2015). Development of iron modified MCM-41 as promising nano-composites with specific magnetic behavior *Microp. Mesop. Mater.* 203 106.
- Dubois A., Lacouture L. (2011). Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux Période 2007–2009. Commissariat général au développement durable. N° 54.
- Elías V., Vaschetto E., Sapag K., Oliva M., Casuscelli S., Eimer G. (2011). MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of Acid Orange 7. *Catalysis Today*. 172, 58-65.
- Elías V., Ochoa Rodriguez P., Vaschetto E., Pecchi G., Huck-Iriart C., Casuscelli S., Eimer G. (2018). Tailoring the stability and photo-Fenton activity of Fe-modified nanostructured silicates by tuning the metal speciation from different synthesis conditions. *Molecular Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.012>
- Guo J., Al-Dahhan M. (2003). Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol over a Novel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5473-5481.
- Harris W., Douglas Sammons R., Grabiak R., Mehrsheikh A., Bleeke M. (2012). Computer Simulation of the Interactions of Glyphosate with Metal Ions in Phloem. *J. Agric. Food Chem.*, 60 6077–6087.
- Kyoung-Hun K., Son-Ki I. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J. of Hazardous Materials* 186, 16-34
- Li H. (2018). Degradation of glyphosate by Mn-oxides: mechanisms, pathways, and source tracking. University of Delaware. United States.
- Robert D., Malato S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.* 291, 85-97.
- Sheals, J., Sjoberg, S. and Persson, P. Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3090–3095. (2002).
- Sheldon R.A., Kochi J.K.: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in the Liquid Phase: A Mechanistic Approach.* Academic Press, London, (1981).
- Subramaniam V., Hoggard P. (1988). Metal Complexes of Glyphosate. *J. Agric. Food. Chem.* 36, 1326.
- Vaschetto E., Sicardi M., Elías V., Ferrero G., Carraro P., Casuscelli S., Eimer G. (2019). Metal modified silica for catalytic wet air oxidation of glyphosate under atmospheric conditions. *Adsorption* 1-8.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E. and Zanini, G.P. (2013). A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *J. Colloid Interface Sci.*, 394: 485–489.