

Degradación de Glifosato mediante Nanocatalizadores Mesoporosos a Partir de Oxidación Húmeda con Aire.

Eliana G. VASCHETTO ⁽¹⁾, **Verónica R. ELÍAS** ⁽¹⁾, **Melina I. SICARDI** ⁽¹⁾, **Sandra G. CASUSCELLI** ⁽¹⁾, **Griselda A. EIMER** ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP: 5016 Córdoba, Argentina.

elivaschetto@hotmail.com

Resumen

La contaminación del agua ha aumentado en los últimos años debido al uso excesivo de agroquímicos. El glifosato (herbicida) posee gran solubilidad en agua, esto facilita su difusión a aguas subterráneas. Los procesos avanzados de oxidación, entre ellos "oxidación húmeda", son propuestos como una alternativa de degradación de glifosato en medios acuosos. Los nanomateriales mesoporosos sustituidos con heteroátomos, aparecen como soportes catalíticos muy prometedores. Así, en este trabajo, se plantea la síntesis de sólidos mesoporosos modificados con hierro, boro y aluminio para degradar soluciones acuosas de glifosato mediante procesos de oxidación húmeda catalítica con aire. Los resultados obtenidos fueron una degradación de glifosato del 80% utilizando el material con Fe, mientras que con B y Al no se produjo degradación del herbicida. Así, mediante el uso de catalizadores mesoporosos con Fe y sumado a condiciones de reacción suaves, se puede lograr un menor impacto ambiental y mayor sustentabilidad en el proceso de degradación de glifosato.

Palabras Claves: Nanomateriales mesoporosos; Degradación de glifosato; Oxidación húmeda.

Abstract

Water pollution has increased in recent years due to the excessive use of agrochemicals. Glyphosate (herbicide) has great solubility in water, which facilitates its diffusion to groundwater. Advanced oxidation processes, including "wet oxidation", are proposed as an alternative to degradation of glyphosate in aqueous media. Mesoporous nanomaterials substituted with heteroatoms appear as very promising catalytic supports. Thus, in this work, the synthesis of modified mesoporous solids with iron, boron and aluminum is proposed to degrade aqueous solutions with glyphosate by means of catalytic wet oxidation processes with air. The results obtained were a degradation of glyphosate of 80% using the material with Fe, while with B and Al there was no degradation of the herbicide. Thus, a lower environmental impact and greater sustainability can be achieved in the degradation process of glyphosate, through the use of mesoporous catalysts with Fe and added to mild reaction conditions.

Keywords: Mesoporous nanomaterials; Degradation of glyphosate; Wet oxidation.

1. Introducción

En las últimas décadas, la contaminación de los recursos hídricos se ha visto en continuo crecimiento principalmente por el tratamiento inadecuado de residuos industriales y uso excesivo de agroquímicos. Investigaciones recientes revelan que más del 25 % de la población mundial sufre de problemas de salud e higiene relacionados a la contaminación del agua Mezohegyi (2010). En consecuencia el estudio de su remediación es una de las principales áreas de la actividad científica actual siendo imperiosa la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías simples y eficientes de remoción de contaminantes.

La actividad agrícola, destacada en nuestro país y región, ha intensificado en las últimas décadas la demanda de agroquímicos destinados al control de plagas, con el fin de maximizar los rendimientos de cosecha. Actualmente su consumo mundial asciende a 4,6 millones de ton anuales Roustan et al. (2014). Según la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) los herbicidas constituyen el 64 % del mercado total de agroquímicos en Argentina. Dentro de ellos, el glifosato ($C_3H_8NO_5P$) es un herbicida sistémico de amplio espectro, no selectivo, de post emergencia, y es el principal ingrediente activo de formulaciones comerciales como el Roundup. El incremento mundial en la producción de soja, que en Argentina alcanzó en 2015/2016 el record histórico de 20,5 millones de Ha sembradas, ha llevado a un incremento exponencial en el uso de este herbicida, siendo nuestro país el segundo mayor consumidor de Roundup en el mundo Binimelis et al. (2009). Además, el empleo de mezclas de herbicidas constituye una práctica habitual en agricultura que permite ampliar el espectro de control, reducir las dosis de aplicación y añadir residualidad Beckie et al. (2012). La gran solubilidad en agua de estas sustancias hace que, cuando son aplicadas sobre el suelo, puedan difundir hacia aguas superficiales o subterráneas generando una severa contaminación Dubois et al. (2011). Si bien existen controversias, las propiedades genotóxicas y mutagénicas de estas sustancias y sus metabolitos han sido demostradas en varios estudios que confirman su alto riesgo ambiental y para la salud humana Roustan et al. (2014). La baja movilidad del glifosato en el suelo indica un mínimo de contaminación de aguas subterráneas, sin embargo, puede llegar a las aguas superficiales tras el uso directo en las cercanías de medios acuáticos o filtración tras su aplicación terrestre.

En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), son propuestos como una alternativa de degradación muy prometedora para este tipo de compuestos en medio acuoso Robert et al (2002). Estos procesos se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas, tales como los radicales hidroxilo $\bullet OH$ que son agentes oxidantes muy poderosos capaces de degradar las moléculas más resistentes. Así, los PAOs pueden incrementar la eficiencia de la mineralización, de modo que los productos finales de la degradación sean dióxido de carbono, iones inorgánicos y ácidos orgánicos de cadena corta menos tóxicos y más biodegradables. Algunos reportes muestran la eficiencia de estos procesos para degradar herbicidas. La degradación de glifosato ha sido estudiada mediante fotocátalisis con TiO_2 , H_2O_2/UV , $Fe(III)/H_2O_2/UV$, ozono y fotocátalisis heterogénea, proceso electro-Fenton con Mn^{2+} , entre otros Chang et al. (2012), Lan et al. (2013).

Los procesos de oxidación húmeda (POHs), tanto con aire como con H_2O_2 , son generalmente incluidos dentro de las distintas tecnologías involucradas en los PAOs, cuya principal diferencia entre ellas es la fuente de radicales Kyoung-Hun et al. (2011). La oxidación húmeda con aire (OHA), desarrollada inicialmente por Zimmermann (1958), tiene un enorme potencial para

degradar contaminantes orgánicos tóxicos y/o refractarios concentrados a intermediarios biodegradables (generalmente ácidos carboxílicos de cadena corta) o a CO_2 , H_2O y productos finales inocuos, bajo elevadas temperaturas ($\sim 180\text{-}350^\circ\text{C}$) y presiones ($\sim 20\text{-}200$ atm) usando O_2 o aire como oxidante en medio acuoso Kyoung-Hun et al. (2011). Esta oxidación tiene lugar vía radicales libres formados a partir del O_2 ; se ha demostrado que la adición de un catalizador sólido al sistema (oxidación húmeda catalítica con aire, OHCA) puede propiciar la formación de radicales sobre su superficie Kyoung-Hun et al. (2011), Pintar et al. (1992), acelerar la velocidad de reacción y mejorar la eficiencia, reduciendo drásticamente la severidad de las condiciones de operación y por ende los elevados costos del proceso. Es conocido que los óxidos de metales de transición (MT) (Cu, Mn, Fe, Co, Zn, Ce, Ni, Mo), empleados solos o sobre un soporte inorgánico, son capaces de promover eficientemente estas reacciones de oxidación. Sin embargo, a pesar que existen reportes sobre OHCA de contaminantes en condiciones ambiente, la mayoría de los trabajos informan presiones y temperaturas todavía elevadas ($\sim 2\text{-}50$ atm y $\sim 80\text{-}180^\circ\text{C}$) Kyoung-Hun et al. (2011).

Si bien la catálisis heterogénea es una solución atractiva para la recuperación de aguas contaminadas mediante POHs, el lixiviado de la especie activa a la fase acuosa, como consecuencia de las condiciones del medio, continúa siendo un punto a resolver. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores heterogéneos más activos y estables es clave para la implementación de POHs que operen eficientemente bajo condiciones suaves de temperatura y presión.

En este contexto, silicatos mesoporosos tales como MCM-41 y SBA-15 aparecen como soportes catalíticos muy prometedores debido a su estructura uniforme de poros de tamaño entre 2 y 10 nm, alta área específica (≈ 1000 m^2/g) y volumen de poros (≈ 1.3 mL/g) y posibilidad de modificar químicamente su superficie con funciones específicas Kresge et al. (1992), Zhao et al. (1998). Tales características los hacen sumamente aptos para su uso en la degradación de contaminantes ya que pueden favorecer una alta dispersión de las especies activas así como un fácil acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos en el interior de los poros. Materiales mesoporosos modificados con metales de transición han sido exitosamente aplicados para degradar contaminantes orgánicos en medio acuoso mediante procesos fotocatalíticos, Fenton y foto-Fenton Elías et al (2011 y 2014). Si bien muchas investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son preferibles para la degradación de agroquímicos Silva et al. (2010), existen escasos reportes sobre la aplicación de materiales mesoporosos para degradar contaminantes mediante POHs.

Así, en este trabajo se plantea desarrollar sólidos mesoestructurados modificados con heteroátomos (hierro, aluminio y boro) para degradar eficientemente soluciones acuosas de glifosato mediante POHs, bajo condiciones de reacción suaves.

2. Experimental

2.1. Síntesis de materiales.

El material mesoporoso sustituido con Al se sintetizó usando tetraetoxisilano (TEOS) y aluminato de sodio (NaAlO_2) como fuentes de Si y Al respectivamente, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTA) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH) para la hidrólisis y ajuste del pH. El gel de síntesis con relación molar inicial Si/Al= 20, se agitó a temperatura ambiente por 7h y luego se trató hidrotermicamente por 6 días a 100°C en autoclave. El material fue identificado como Al-M(20). El material mesoporoso sustituido con B se sintetizó de la misma manera que con Al, solo

que se usó ácido bórico (H_3BO_3) como fuente de B e hidróxido de amonio (NH_4OH) para la hidrólisis y ajuste del pH. Se utilizó una relación molar inicial de Si/B= 20. El material fue identificado como B-M(20). El material modificado con Fe se sintetizó utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, disuelto en una solución de HCl 2M. Luego se incorporó la fuente de hierro, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ con relación molar Si/Fe=20. Posteriormente, se agrega la fuente de Si (tetraetoxisilano) y se ajusta el pH a 3,5 con solución de NH_4OH . El gel obtenido fue envejecido sin agitación a 40 °C por 20 h y luego a 80 °C por 48 h. El material fue identificado como Fe-SBA(20). Los sólidos resultantes se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante toda la noche. El surfactante se evacuó de los materiales Al-M(20) y B-M(20) bajo flujo continuo de N_2 y posterior calcinación en flujo de aire a 500°C. El material Fe-SBA(20) se desorbió bajo calcinación a 500 °C por 6 h con rampa de 1 °C/min.

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 1,5° a 7°).
- Área específica (Chemisorb pulso por punto único en P/P0= 0,3 mediante método BET).
- Para determinación de los heteroátomos Al y B en la estructura se empleó espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES-VARIAN), y el 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.
- Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC) mediante un equipo Shimadzu 5050 A.

2.3. Evaluación catalítica.

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de degradación de glifosato mediante oxidación húmeda catalítica con aire. Se utilizó un reactor de lecho fijo de flujo descendente a temperatura y presión atmosférica, construido en vidrio (id=8 mm y 35 cm de longitud) usando 0,2 g del catalizador. Se alimentó una solución de glifosato en agua de 15 ppm mediante una bomba de jeringa (10 mL/h) y se utilizó aire como fuente de oxígeno (30 ml/min). Las muestras recogidas, TOS= 15 min (time on stream), se analizaron por cromatografía líquida iónica (Dionex ICS-1100, 5890 Serie II Plus, Columna Aniónica Ion Pac AS18 (utilizando KOH como eluyente), Guarda Columna AG18 y Supresor AERS 500). Los productos de degradación se identificaron por comparación con patrones cromatográficos.

3. Resultados

En la Figura 1 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 (100), (110) y (200) lo cual indica un ordenamiento hexagonal de largo alcance en la estructura mesoporosa Do et al. (2005). Estos resultados son consistentes con los altos valores de área superficial obtenidos (Tabla 1). Por otra parte, como se aprecia también en la Tabla, por espectroscopia de ICP y UV-vis se pudo detectar la presencia de cada uno de los heteroátomos en los sólidos sintetizados. Así, estas caracterizaciones evidenciaron la estructura mesoporosa deseada y la incorporación de los heteroátomos en el catalizador.

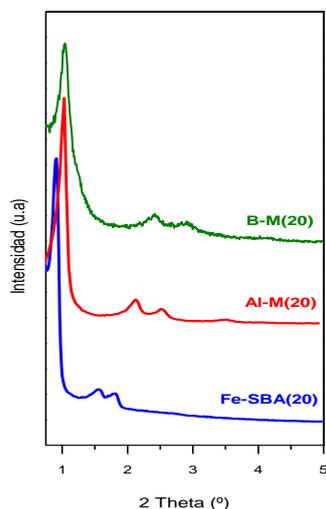


Figura 1. Espectros de DRX de muestras sintetizadas.

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

Muestra	Cont. heteroátomo (%p/p)	Área (m ² /g)	Degradación de Glifosato ^c (%)
Al-M(20)	1.65 ^a	1242	-
B-M(20)	1.49 ^a	819	-
Fe-SBA(20)	4.20 ^b	705	80

^a Por ICP-OES-VARIAN

^b Por espectrometría de UV-vis

^c Por Cromatografía iónica (TOS=15min).

Posteriormente los nanomateriales fueron evaluados catalíticamente en la degradación del glifosato en agua. La estructura de este agroquímico y sus posibles iones de degradación mediante oxidación con aire se observan en la Figura 2.

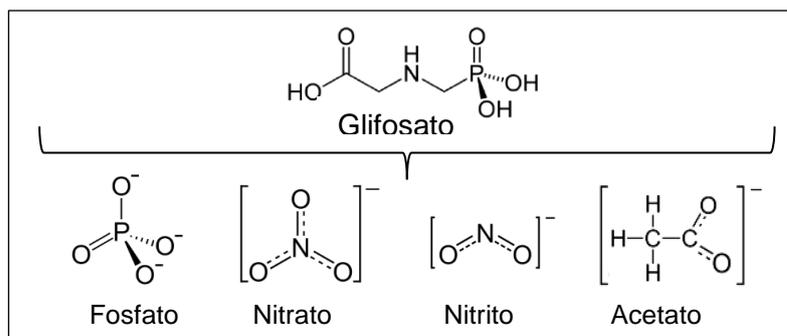


Figura 2. Molécula de glifosato y posibles iones de degradación.

Inicialmente se analizó por cromatografía iónica una muestra preparada con agua ultrapura y con el patrón glifosato grado cromatográfico, identificándose el tiempo de retención del herbicida. Posteriormente se analizaron muestras preparadas en agua ultrapura con los patrones de los posibles iones de la fragmentación del agroquímico (nitrato, nitrito, acetato y fosfato) para identificar también los tiempos de retención, teniendo en cuenta que la columna cromatográfica utilizada detecta los iones antes mencionados (Figura 3).

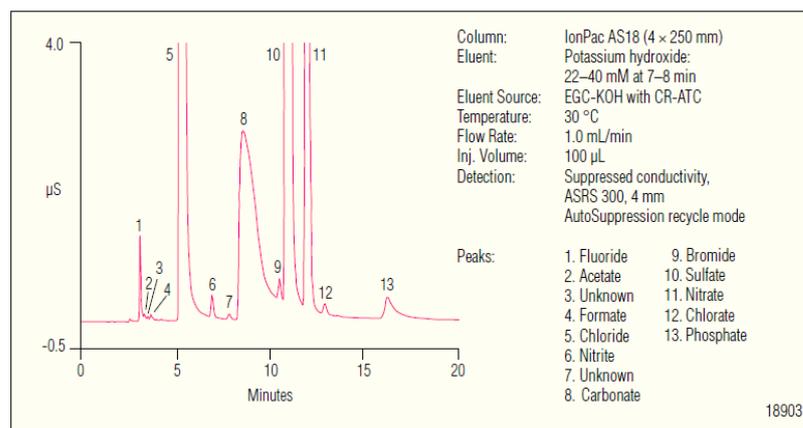


Figura 3. Cromatograma de la determinación de aniones inorgánicos en una muestra de agua potable, columna IonPac AS18 con hidróxido de potasio como eluyente.

Posteriormente, la muestra inicial de glifosato 15 ppm y las muestras líquidas de reacción fueron analizadas por cromatografía iónica y comparadas con los tiempos de retención de los patrones. Además para asegurar la identificación se realizó el dopado de las muestras con los distintos patrones. Los resultados son mostrados en la Tabla 1, se logró una degradación de glifosato del orden del 80% cuando se utilizó el material Fe-SBA(20), calculada como: $[(\text{concentración inicial} - \text{concentración final}) / \text{concentración inicial}] \times 100$, identificándose por cromatografía iones fosfato, nitrato, nitrito y acetato. Así, mediante este proceso de oxidación húmeda con aire y empleando Fe-SBA(20) como catalizador, se pudo lograr una eficiente degradación de este herbicida, obteniéndose como productos de reacción iones inorgánicos o ácidos orgánicos de cadena corta, menos tóxicos y más biodegradables. Cuando se evaluaron los materiales Al-M(20) y B-M(20), no se produjo degradación del herbicida.

Por otra parte para testear la mineralización del glifosato en la reacción con el catalizador Fe-SBA(20), se analizaron las muestras por TOC, encontrándose que el carbono orgánico total fue el mismo para la muestra inicial y las correspondientes a la reacción con Fe-SBA(20). Esto indica que no se forma CO_2 en la reacción, sino que se degrada a iones inorgánicos y ácidos orgánicos de cadena más corta, favoreciendo así la biodegradación del sustrato inicial.

Es sabido que la formación de complejos entre el hierro y el glifosato se hace evidente en la importante inactivación que este metal causa en el poder fitotóxico del herbicida. La formación del complejo sólido entre el Fe(III) y el glifosato fue publicado en 1988 por Subramanian y Hoggard, junto con los de Cu(II), Ni(II), Ca y Mg, Barja, B. (1999). La estequiometría informada por los autores para el complejo sólido es: $\text{Fe}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-PO}_3\text{)}_2 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$. Así, la formación previa de este complejo con el catalizador con Fe estaría favoreciendo la posterior oxidación del sustrato dando lugar a los iones fosfato, nitrato, nitrito y acetato evidenciados por cromatografía iónica (Figura 4). Para corroborar la verdadera degradación del glifosato y no solo su adsorción en el

catalizador, el mismo fue pesado antes y después de su uso. Así se determinó una diferencia de masa insignificante en el catalizador, lo que sugiere, que la presencia de especies no volátiles adsorbidas en la superficie del catalizador, son despreciable. Además, con el fin de comprobar la capacidad de reuso del catalizador bajo las condiciones de reacción, se llevaron a cabo tres experimentos de reciclaje para el material Fe-SBA(20). Después de cada reacción, el catalizador se recuperó, calcinó a 500 °C y pesó para luego ser reutilizado. Es importante destacar que, para todos los ciclos, la degradación del herbicida fue la misma, la cual no fue significativamente modificada a través de los 3 ciclos catalíticos.

Como se mencionó, cuando se evaluaron los materiales con Al y B no hubo degradación del glifosato, por lo tanto, estos sólidos podrían considerarse catalíticamente no activos para la reacción probada.

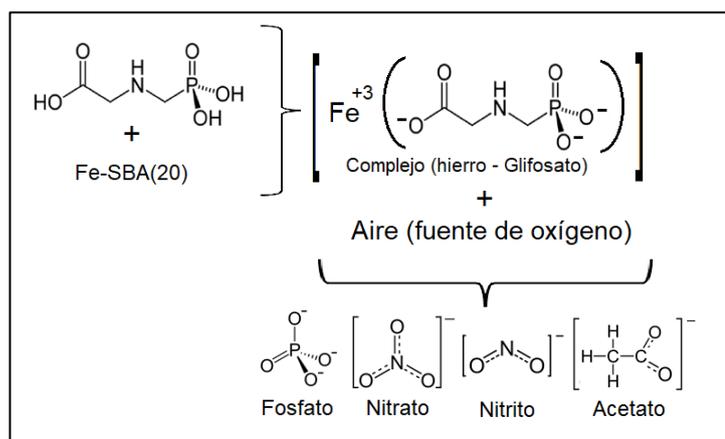


Figura 4. Posible ruta de degradación de Glifosato.

Por lo tanto, se demostró que el uso de catalizadores sólidos efectivos como el Fe-SBA(20), utilizando oxidación húmeda catalítica con aire bajo condiciones de reacción suaves (presión y temperatura ambiente) se puede, lograr un menor impacto ambiental, menores costos operativos y mayor sustentabilidad ya que se obtuvieron como productos de reacción compuestos de cadena corta menos tóxicos y más biodegradables.

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente materiales mesoporosos a partir de distintos heteroátomos (Fe, Al y B). La estructura fue corroborada por DRX sumado a su alto valor de área específica. Estos materiales fueron evaluados catalíticamente mediante reacción de degradación de glifosato utilizando oxidación húmeda con aire.

Los resultados obtenidos mostraron un 80% de degradación de glifosato con condiciones de reacción suaves, obteniéndose iones fosfato, nitrato, nitrito y acetato (iones de cadena corta) cuando se utilizó el material Fe-SBA(20). La posible causa de esto es la formación del complejo entre el glifosato y el Fe(III) conjuntamente con el aporte del oxígeno del aire. Cuando se evaluaron los sólidos Al-M(20) y B-M(20), no se obtuvieron resultados de degradación del herbicida. Así, estos últimos materiales podrían considerarse catalíticamente no activos para la reacción en cuestión. Por lo tanto, al agregar una fuente de hierro en el gel de síntesis se pudo lograr desarrollar un

nanomaterial potencialmente activo para la degradación de una molécula contaminante como el glifosato, transformándolo en moléculas menos tóxicas y más biodegradables.

Referencias

- Barja, B. (1999). Tesis de Postgrado. Fac. de Cs. Exactas y Naturales. UBA.
- Beckie H., Tardif F. (2012). *Crop Protection* 35, 15-28.
- Binimelis R., Pengue W., Monterroso I. (2009). *Geoforum* 40, 623–633.
- Chang E., Liu T., Huang C., Liang C., Chiang P. (2012). *Sep. Purif. Technol.* 98, 123 - 129.
- Do Y., Kim J., Park J., Park S., Hong S., Suh C., Lee G. (2005). *Catal. Today* 101, 299-305.
- Dubois A., Lacouture L. (2011). *Commissariat général au développement durable*. N° 54.
- Elías V., Vaschetto E., Sapag K., Oliva M., Casuscelli S., Eimer G. (2011). *Catalysis Today*. 172, 58-65.
- Elías V., Sabre E., Winkler E., Andrini L., Requejo F., Casuscelli S., Eimer G. (2014). *J. Solid State Chemistry* 213, 229-234.
- Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J. (1992). *J. Beck. Nature* 359, 710-712.
- Kyoung-Hun K., Son-Ki I. (2011). *Journal of Hazardous Materials* 186, 16–34.
- Lan H., Jiao Z., Zhao X., He W., Wang A., Liu H., Liu R. (2013). *Sep. Purif. Technol.* 117, 30 - 34.
- Manassero A., Passalia C., Negro A., Cassano A., Zalazar C. (2010). *Water Res.* 44, 3875 - 3882.
- Mezohegyi G., Gonçalves F., Órfão J., Fabregat A., Fortuny A., Font J., Bengoa C., Stuber F., (2010). *Appl. Catal. B* 94, 179-185.
- Pintar A., Levec P. 1992. *Journal of Catalysis*, 135(2), 345-357.
- Robert D., Malato S. (2002). *Sci. Total Environ.* 291, 85-97
- Roustan A., Aye M., De Meo M., Di Giorgio C. (2014). *Chemosphere* 108, 93–100.
- Silva M., Azenha M., Pereira M., Burrows H., Sarakha M., Foranoc C., Ribeiro M., Fernandes A. (2010). *Appl. Catal. B: Env.* 100, 1-9.
- Subramanian, V., Hoggard, P. (1985) *J. Agric. Food. Chem.* 14, 139-149.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th Ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B., Stucky G. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036.
- Zimmermann F.J. (1958). *Chem. Eng.* 65, 117–120.