

Eliminación de glifosato y AMPA del agua mediante procesos solares basados en el uso de H₂O₂ combinado con Fe(III)

A. Serra-Clusellas^{a,b}, L. De Angelis^a, J. de Frankenberg^a, M. Beltramo^a, M. Bava^a, J. Vigliarolo^a, N. Di Giovanni^a, J.A. Rengifo-Herrera^c, J.R. Lauretta^a, J. Stripeikis^a y M. M. Fidalgo de Cortalezzi^{a,d}

^a Instituto Tecnológico de Buenos Aires-ITBA, Madero 399, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. anna.serra.clusellas@gmail.com

^c Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

^d Department of Civil and Environmental Engineering, University of Missouri, Columbia, Missouri, USA.

Resumen

El presente trabajo muestra los resultados más relevantes obtenidos hasta la fecha, conducentes a la eliminación en agua Milli-Q de 1 mg L⁻¹ glifosato (*N*-fosfometilglicina), uno de los herbicidas más utilizados a nivel internacional y en Argentina, así como su producto de degradación principal, el ácido aminometilfosfónico (AMPA).

En este estudio, los procesos de foto-Fenton solar (SPF) y foto electro-Fenton solar (SPEF) han sido evaluados como *Tecnologías Apropriadas*, a escala de laboratorio. En estos tratamientos, el H₂O₂ (adicionado o generado en una celda electroquímica) reacciona con cantidades catalíticas (2 mg L⁻¹) de Fe(III), a pH = 2,8, para producir especies reactivas de oxígeno (ROS) capaces de degradar compuestos orgánicos.

Los resultados muestran que determinados complejos de glifosato con Fe(III) pueden sufrir fotólisis por transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) cuando se exponen bajo radiación solar a pH = 2,8. En cambio, no se observa fotoactividad de los complejos del AMPA con Fe(III) a dicho pH. El estudio demuestra que la degradación de glifosato bajo radiación solar, a pH = 2,8, en presencia o ausencia de H₂O₂ es viable en menos de 3 h con una [Fe(III)] = 2 mg L⁻¹, alcanzando concentraciones inferiores al nivel guía de calidad para agua de bebida marcado en Argentina, fijado en 300 µg L⁻¹ sal isopropialamínica de glifosato (222 µg L⁻¹ forma ácida de glifosato)¹. Sin embargo, es necesario el agregado de H₂O₂ y su aporte continuo (10 mg L⁻¹ h⁻¹ H₂O₂ (SPF) o pulsos de 10 min h⁻¹ a 5,6 mA cm⁻² (SPEF)) para eliminar el AMPA hasta concentraciones inferiores a 146 µg L⁻¹, correspondiente al que sería el nivel guía de AMPA calculado a partir de la concentración máxima de glifosato en el agua de bebida en Argentina¹, considerando que el AMPA y glifosato presentasen equivalencia tóxica².

Esta investigación combina el uso de concentraciones de Fe(III) similares a las que podrían encontrarse en agua real, la aplicación de radiación solar y el estudio de una celda electroquímica que permitiría tener un sistema autónomo donde no sería necesario el agregado de H₂O₂ pues éste es generado *in situ* en el reactor.

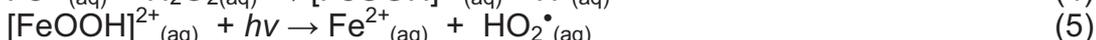
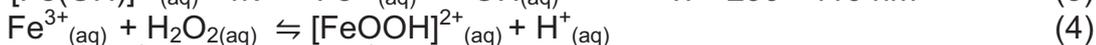
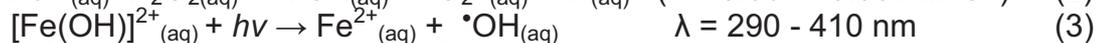
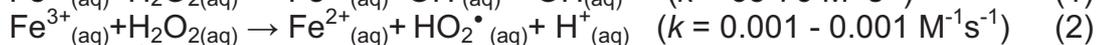
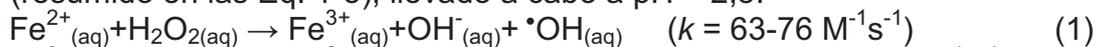
Palabras claves: glifosato, AMPA, foto-Fenton solar, foto electro-Fenton solar

Introducción

El presente estudio se enmarca en la actual situación de contaminación de las aguas por los llamados “contaminantes emergentes o prioritarios” (pesticidas, fármacos, productos para el cuidado personal, etc.). Este tipo de compuestos han sido detectados en los sistemas acuáticos gracias a la mejora de las técnicas e instrumentación analítica³. Muchos de ellos todavía no están regulados y no se dispone de datos sobre su eco-toxicología y sus efectos adversos para la salud y el medio ambiente. Se caracterizan por su baja o nula biodegradabilidad y su potencial carácter tóxico o inhibidor para los microorganismos que se utilizan en el tratamiento biológico de lodos activos. En consecuencia, los tratamientos típicos de una EDAR o una ETAP no consiguen eliminarlos y, aun en pequeñas concentraciones, persisten en el agua. Por lo tanto, son necesarios procesos alternativos que permitan la eliminación eficiente de dichas sustancias de los sistemas acuáticos y obtener agua de consumo de calidad.

En base a este contexto, el presente trabajo muestra los resultados obtenidos a escala de laboratorio para evaluar la viabilidad técnica del proceso de foto-Fenton solar (SPF) y foto electro-Fenton solar (SPEF) con el objetivo de eliminar en forma eco-eficiente del agua un tipo determinado de contaminante emergente, el glifosato (*N*-fosfometilglicina), uno de los herbicidas más utilizados a nivel internacional y en Argentina⁴, clasificado por la OMS como “probable carcinógeno para humanos” (Grupo 2A)⁵, así como su producto de degradación principal, el ácido aminometilfosfónico (AMPA).

El proceso de foto-Fenton convencional implica el agregado de H₂O₂ y cantidades catalíticas de Fe(II) junto con el uso de radiación (que permite la regeneración del Fe(II)) (resumido en las Eq. 1-5), llevado a cabo a pH ~ 2,8.



Este proceso está bajo investigación debido principalmente al alto consumo eléctrico cuando se utilizan lámparas para irradiar el agua o a la elevada área de exposición necesaria para llevarlo a cabo bajo radiación solar.

Cuando el H₂O₂ es generado *in-situ* en una celda electroquímica (Eq. 6) en lugar de ser adicionado externamente, y éste se combina con la presencia en el agua de Fe(II), al proceso se le denomina electro-Fenton. Si adicionalmente se irradia el agua a descontaminar, tiene lugar el proceso de foto electro-Fenton.



Estos procesos electroquímicos también están siendo investigados a escala de laboratorio y piloto. Presentan el inconveniente de tener que insuflar/bombear continuamente aire u oxígeno en un cátodo de difusión de oxígeno para reducirlo a H₂O₂ y, por lo tanto, tener que trabajar a presiones superiores a la atmosférica para evitar la inundación de la cámara de oxígeno.

Ambas tecnologías se enmarcan dentro de la *Química Verde*, y en el presente estudio son investigadas como *Tecnologías Apropriadadas* para poder ser utilizadas en contextos rurales o zonas aisladas. En consecuencia, i) se utiliza la radiación solar como fuente de radiación renovable para catalizar el proceso en lugar de irradiar el agua contaminada con lámparas, evitando así el consumo eléctrico asociada a

éstas; ii) se investigan los procesos bajo la presencia de Fe(III) en lugar de Fe(II) y con relativamente bajas concentraciones de éste, con el objetivo de simular la especiación y potencial cantidad de hierro en un agua superficial y/o subterránea; iii) y se estudia la generación electroquímica de H₂O₂ comparada con su adición en el agua contaminada para evaluar la viabilidad técnica de una celda electroquímica que permitiera tener un sistema autónomo donde no sería necesario el agregado de H₂O₂ pues éste es generado *in situ* en el reactor.

La eliminación de glifosato aplicando Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) basados en el proceso Fenton o electroquímicos ha sido investigada mediante el proceso de electro-oxidación con *Dimensionally Stable Anodes* (DSA)⁶ o ánodos de *Boron Doped Diamond* (BDD) en ausencia⁷ y presencia de radiación UV-C⁸ para degradar 1000 mg L⁻¹ o 100 mg L⁻¹ glifosato, respectivamente. Balci y colaboradores⁹ llevaron a cabo la investigación del proceso de electro-Fenton utilizando como catalizador Mn(II) en lugar de Fe(II) para eliminar 17 mg L⁻¹ glifosato. Otros autores han evaluado la eliminación de este herbicida mediante el proceso de foto-Fenton con lámparas de alta presión de mercurio¹⁰ combinando el uso de Fe(II)/Fe(III) o con lámparas UV-A¹¹. Varias investigaciones se han centrado en la oxidación de este contaminante mediante H₂O₂ y lámparas que emiten en el rango del UV-C^{12,13}. Sin embargo, no se encuentra en la bibliografía ningún artículo en el que se haya estudiado la combinación de los procesos de foto-Fenton y foto electro-Fenton mediante el uso de radiación solar, utilizando concentraciones relativamente bajas de glifosato (1 mg L⁻¹), inferiores a las que se encuentran en el estado del arte actual, pero mucho más representativas de la realidad, ya que la concentración de glifosato determinada en algunas aguas superficiales del territorio argentino¹⁴ no supera el valor de 1 mg L⁻¹.

Materiales y métodos

En este estudio se han tratado 500 mL de una solución de 1 mg L⁻¹ glifosato (agua Milli-Q) mediante la adición o generación continua de H₂O₂ (10 mg L⁻¹ h⁻¹ (SPF) o pulsos de 10 min h⁻¹ a 5,6 mA cm⁻² (SPEF)) y la presencia de 2 mg L⁻¹ Fe(III). Dicha concentración de Fe(III) fue seleccionada como intermedia entre un límite inferior correspondiente a la parte del Fe(III) que estaría complejado con el glifosato considerando una relación molar 1:1¹⁵ (0,33 mg L⁻¹) y el límite superior para aguas minerales (5 mg L⁻¹) fijado en el Código Alimentario Argentino¹⁶.

El sistema experimental está integrado por un reactor de vidrio de borosilicato con camisa termostática de 500 mL de capacidad que contiene el agua a tratar. Ésta es impulsada por una bomba peristáltica Masterflex[®] hacia el reactor solar (tubo cilíndrico de 250 mL de Pyrex[®] colocado sobre una superficie reflejante en forma de CPC (Compound Parabolic Collector) con una inclinación preferente de 34° (correspondiente a la latitud de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires pero con posibilidad de modificar ligeramente el ángulo de inclinación a lo largo del día para maximizar la captación de la radiación solar), y posteriormente ésta regresa al reactor termostático. Para el proceso de foto electro-Fenton, el agua a tratar se circula a través de una celda electroquímica que permite la generación *in-situ* de H₂O₂, ubicada en la entrada del reactor termostático. En este caso, el ánodo utilizado es un DSA formado por IrO₂/Ti (*Magneto Special Anodes B.V.*), mientras que se utiliza una membrana de carbón activo con Ni-Raney (*Vonen*) como cátodo. El diseño de la celda permite la entrada de aire a la cámara de agua sin necesidad

de que éste sea bombeado. El oxígeno (difundido del exterior y generado en el DSA a partir de la oxidación del agua) es reducido a H_2O_2 en el cátodo, permitiendo la generación electroquímica de este reactivo.

Los experimentos se realizan a $pH = 2,8$ y en modo de recirculación a un caudal de $12 L h^{-1}$. Éstos fueron llevados a cabo en días soleados durante 6 h (desde las 10 h hasta las 16 h, aproximadamente) en los meses de enero – abril de 2017, en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (longitud: $58^{\circ} 22'$ Oeste, latitud: $34^{\circ} 36'$ Sur). La cantidad de radiación UV-A + UV-B es cuantificada a través del tiempo mediante un medidor YK-35UV UV Lutron con el objetivo de calcular el *tiempo acumulado de irradiación normalizado* ($t_{3mW,n}$) a $3 mW cm^{-2}$.¹⁷

Para determinar el glifosato y el AMPA, éstos son en primer lugar derivatizados siguiendo la metodología propuesta por Kawai y Uno¹⁸. Seguidamente, la mezcla resultante se filtra a $0,45 \mu m$ con un filtro de fluoruro de polivinilo (PVdF) y $20 \mu L$ son inyectados en un cromatógrafo HP 1100 Series con una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($4,6 \times 250 mm$, $5 \mu m$) acoplada a un detector UV-Vis Agilent Technologies 1200, a $25^{\circ}C$ y la absorbancia medida a una $\lambda = 240 nm$. La composición de la fase móvil es la siguiente: 15 % acetonitrilo y 85 % solución 0,2 M buffer fosfato ($pH = 2$). El caudal de ésta es de $0,8 mL min^{-1}$. LC (límite de cuantificación) (glifosato) = $0,03 mg L^{-1}$; LC (AMPA) = $0,02 mg L^{-1}$.

Resultados y discusión

La evolución temporal normalizada de $1 mg L^{-1}$ glifosato y de AMPA a lo largo de los distintos procesos se representan en la Figura 1.A y 1.B, respectivamente.

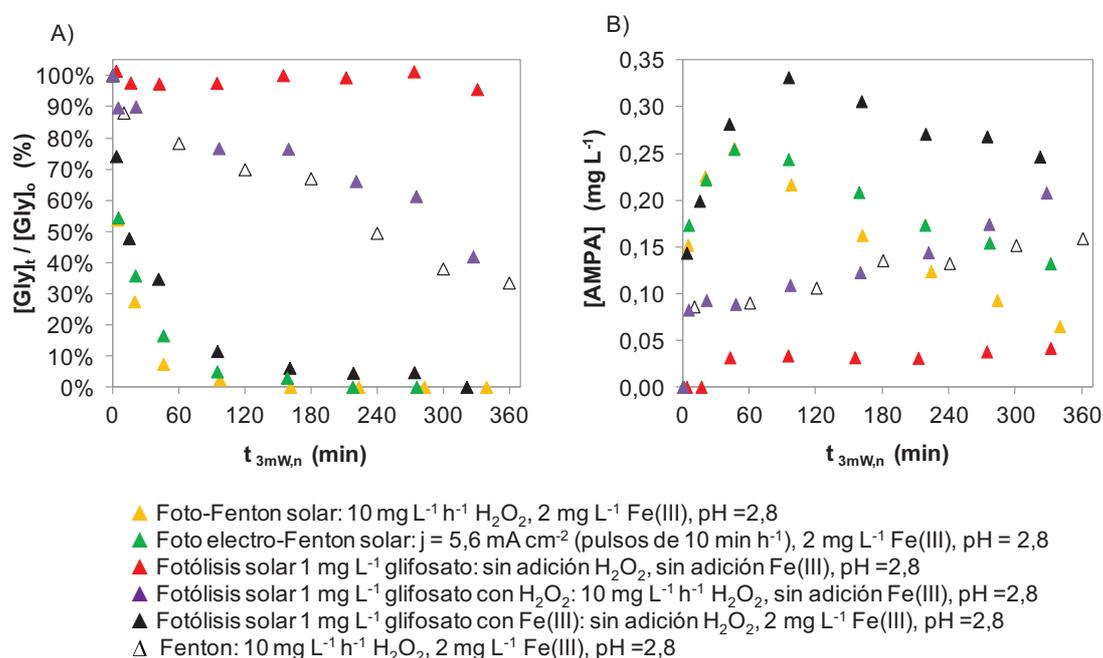


Figura 1.- Evolución temporal normalizada de $1 mg/l$ glifosato (Figura 1.A) y de AMPA (Figura 1.B) para los distintos tratamientos aplicados.

El hecho más destacable correspondería al estudio de la degradación de $1 mg L^{-1}$ glifosato con la presencia de $2 mg L^{-1} Fe(III)$ bajo exposición solar (ausencia de H_2O_2), que demuestra que determinados complejos de glifosato con $Fe(III)$ (por ejemplo, $FeOH(OOC-CH_2-NH^{2+}-CH_2-PO_3^{2-})$)¹⁵ pueden sufrir fotólisis por

transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) cuando se exponen bajo radiación solar. Alrededor de un 90% del glifosato es degradado en menos de 120 min de exposición solar, indicando que no es necesario el agregado de H_2O_2 para eliminar dicho herbicida del agua. Sin embargo, el producto de degradación principal del glifosato, el AMPA, es generado continuamente durante estos 120 min, presentando una cinética de degradación significativamente lenta y permaneciendo en el agua en una concentración de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ después de 6 h de exposición solar, demostrando que los complejos que forma el AMPA con el Fe(III) no presentan fotoactividad.

En consecuencia, la presencia de Fe(III) en el agua, junto con la exposición solar de ésta, se tendría que combinar con el agregado continuo de H_2O_2 (SPF, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) o su generación continua (SPEF, $j = 5,6 \text{ mA cm}^{-2}$, pulsos de 10 min h^{-1}) para acelerar la cinética de degradación del glifosato y del AMPA. De los procesos estudiados, es el de foto-Fenton solar el que presentaría los mejores resultados: degradación de glifosato superior al 99% en un $t_{3mW,n} = 100 \text{ min}$ y $[\text{AMPA}] = 0,06 \text{ mg L}^{-1}$ remanente en un $t_{3mW,n} = 340 \text{ min}$. Es destacable que tanto en el proceso de SPF como el de SPEF, bajo las condiciones estudiadas, se alcanza una concentración de glifosato significativamente inferior a la recomendada en el nivel guía de calidad para agua de bebida en Argentina¹ ($222 \text{ } \mu\text{g mg L}^{-1}$ forma ácida de glifosato) así como también de AMPA (cuyo nivel guía podría considerarse de $146 \text{ } \mu\text{g mg L}^{-1}$, calculado a partir de la concentración máxima de glifosato en el agua de bebida en Argentina¹, y considerando que estos dos compuestos presentasen equivalencia tóxica²).

La degradación de glifosato bajo el proceso de foto-peroxidación solar (adición de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ bajo exposición solar, en ausencia de especies de hierro disueltas en el agua (Eq. 7)), es de alrededor de un 60% en un tiempo de irradiación de 6 h; sin embargo, la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) no sería suficiente para promover la eliminación de AMPA del medio.



El proceso de Fenton (bajo oscuridad) presenta también una cinética de degradación de glifosato similar a la del proceso de foto-peroxidación, pero con la ligera diferencia que en los estadios finales del proceso, la concentración de AMPA remanente en el medio es ligeramente inferior.

Asimismo, el estudio también demuestra que la degradación del glifosato del agua bajo radiación solar, en ausencia de Fe(III) y H_2O_2 , es poco relevante: inferior al 10% en 6 h de exposición solar.

Conclusiones

La investigación demuestra que la degradación de 1 mg L^{-1} glifosato en agua Milli-Q es viable bajo exposición solar y $[\text{Fe(III)}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ a $\text{pH} = 2,8$ y tiempos de exposición inferiores a 3 h, por fotólisis directa de TCLM. Sin embargo, es necesario el agregado o generación de H_2O_2 y su aporte continuo ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (SPF) o pulsos de 10 min h^{-1} a $5,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (SPEF)) para eliminar también el AMPA hasta concentraciones inferiores a las que se podrían corresponder al nivel guía en Argentina, calculado considerando equivalencia tóxica entre el glifosato y AMPA.

Estos resultados demuestran que para el desarrollo de futuras tecnologías asociadas a la eliminación del glifosato del agua debería también contemplarse la eliminación del AMPA, puesto que éste presenta un grado de persistencia en el agua aun mayor que el propio glifosato.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, al ITBA y al Banco Santander Río por su soporte económico. El material anódico utilizado ha sido una concesión de la empresa holandesa *MAGNETO Special Anodes B.V.* Anna Serra-Clusellas agradece al CONICET por la beca post-doctoral otorgada para efectuar dicha investigación.

Referencias

1. República Argentina. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. *Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a glifosato*. 2003.
2. WHO/SDE/WSH. *Glyphosate and AMPA in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. Actualizado junio 2005.
3. Barceló, D. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC* 22 (2003) XIV-XVI.
4. Comisión Nacional de Investigación sobre Agroquímicos Decreto 21/2009. CONICET. *Evaluación de la información científica vinculada al glifosato en su incidencia sobre la salud humana y el ambiente*. Julio 2009. 133 p.
5. WHO. International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides*. 20 Marzo 2015. 2 p.
6. Aquino Neto S., de Andrade A.R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSAR compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2039–2045.
7. Rubí-Juárez H., Cotillas S., Sáez C., Cañizares, C., Barrera-Díaz, C., Rodrigo M.A. Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Appl. Catal., B* 188 (2016) 305–312.
8. Rubí-Juárez H., Cotillas S., Sáez C., Cañizares, C., Barrera-Díaz, C., Rodrigo M.A. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. *Separ. Purif. Method* 167 (2016) 127–135.
9. Balci B., Oturan M.A., Oturan N., Sirés I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl) phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn^{2+} as the Catalyst. *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 4888–4894.
10. De Souza D.R., Trovó, A.G., Antoniosi Filho N.R., Silva M.A.A., Machado A.E.H. Degradation of the Commercial Herbicide Glyphosate by Photo-Fenton Process: Evaluation of Kinetic Parameters and Toxicity. *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1451-1460.
11. Huston P.L., Pignatello J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction *Wat. Res.* 33 (1999) 1238-1246.
12. Mariani L.M., Romero R.L., Zalazar C.S. Modeling of degradation kinetic and toxicity evaluation of herbicides mixtures in water using the UV/H₂O₂ process. *PPS* (2014).
13. Manassero, A. Passalia C., Negro A.C., Cassano A.E., Zalazar C.S. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Wat. Res.* 44 (2010) 3875-3882.
14. Peruzzo P.J. Porta A.A., Ronco A.E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina *Environ. Pollut.* 156 (2008) 61-66.
15. Barja B.C., Herszage J., dos Santos Afonso M. Iron(III)-phosphonate complexes. *Polyhedron* 20 (2001) 1821–1830.
16. Código Alimentario Argentino. 2007. Ley 18284. Capítulo X. Artículo 985 - (Res MSyAS N° 209 del 7.03.94).
17. Hincapié Pérez M., Peñuela G., Maldonado M.I. Fernández-Ibáñez P., Oller I., Gernjak W., Malato, S. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B. Environ.* 64 (2006) 272-281.
18. Kawai S., Uno B. Determination of glyphosate and its major metabolite aminomethylphosphonic acid by high-performance liquid chromatography after derivatization with p-toluenesulfonyl chloride. *J Chromatogr A*, 540 (1991) 411-415.