

Evaluación de los procesos de adsorción del glifosato en disoluciones acuosas utilizando bentonita y caolinita impregnadas con Fe(III)

Evaluation of Glyphosate Adsorption Process in Aqueous Solutions on Fe(III) - Impregnated Bentonite and Kaolinite

Yeyzon Javier Cruz Vera¹, Ana María Montañez Velásquez¹, Lisette Dyanna Ruiz Bravo² y Mery Carolina Pazos Zarama¹

Resumen

El glifosato es un herbicida muy utilizado, sin embargo, su detección en agua es un problema ambiental debido a su carácter como contaminante emergente. Para su degradación se utilizan procesos de oxidación avanzada-POA sobre materiales modificados con hierro. En este estudio se evaluó la capacidad de adsorción y degradación catalítica del glifosato utilizando bentonita y caolinita impregnadas con hierro. Los materiales impregnados se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para determinar cambios estructurales, hacer un seguimiento al contenido de hierro incorporado y cambios morfológicos, respectivamente. Posteriormente, se realizaron pruebas de adsorción utilizando disoluciones acuosas de glifosato en un rango de concentraciones entre 12-27 mg/L de glifosato, utilizando espectroscopía UV-Vis para su cuantificación, los resultados demostraron que tanto las bentonitas como las caolinitas impregnadas con hierro alcanzaron hasta el 55 % de adsorción del herbicida. El análisis por FT-IR demostró que las bentonitas impregnadas después del proceso de adsorción presentan interacciones químicas con el herbicida. Las pruebas catalíticas revelaron que los materiales utilizados en este trabajo y bajo las condiciones de medida probadas presentan un porcentaje de degradación de hasta el 34 %.

Palabras clave: Adsorción, Degradación, Glifosato, Impregnación con Fe(III).

Abstract

Glyphosate is a widely used herbicide, however, its detection in water is an environmental problem due to its character as an emerging pollutant. The advanced oxidation processes - AOP are used for its degradation on materials modified with iron. In this study, the adsorption and catalytic degradation capacity of glyphosate was evaluated using bentonite and kaolinite impregnated with iron. The impregnated materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and scanning electron microscopy (SEM), to determine structural changes, monitoring of incorporated iron content, and morphological changes, respectively. Subsequently, adsorption tests were carried out using aqueous glyphosate solutions in a concentration range between 12-27 mg/L of glyphosate, using UV-Vis spectroscopy for their quantification, the results showed that both bentonites and kaolinites impregnated with iron reached up to 55 % adsorption of the herbicide. Analysis by FT-IR showed that the impregnated bentonites after the adsorption process exhibit chemical interactions with the herbicide. The catalytic tests revealed that the materials used in this work and under the tested measurement conditions present a degradation percentage of up to 34%.

Keywords: Adsorption, Degradation, Glyphosate, Fe(III)-Impregnation.

Recepción: 6-dic-2021

Aceptación: 18-may-2022

¹Grupo de Investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales-DANUM, Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-Uptc, Tunja, Boyacá, Colombia. Correo electrónico: carolina.pazos@uptc.edu.co

²Grupo de Investigación en Materiales, Ambiente y Desarrollo-MADE, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas Universidad de la Amazonía, Campus Porvenir, Florencia, Colombia. Correo electrónico: lis.ruiz@udla.edu.co

1 Introducción

El agua es un elemento básico para la vida y es usada para satisfacer las necesidades diarias, por lo cual conservar y preservar su calidad, es uno de los grandes desafíos actuales. La contaminación en el agua se origina principalmente por el vertimiento directo e indirecto de compuestos orgánicos e inorgánicos que provienen de actividades antropogénicas, entre las que se encuentran las relacionadas con la agricultura. Las prácticas agrícolas requieren el uso de agroquímicos (herbicidas) para el control de plagas y de esta forma aumentar los niveles de producción del suelo; sin embargo, debido a los fenómenos de lixiviación en el suelo y a las aspersiones cercanas a los cuerpos de agua, estos compuestos han incrementado gradualmente su concentración en el medio acuático y son considerados actualmente como contaminantes emergentes y persistentes [1, 2].

El glifosato (N-(fosfometil) glicina) es un herbicida organofosforado, inhibidor enzimático, no selectivo, sistémico y post-emergente, además, es utilizado ampliamente en la agricultura a nivel mundial [3]. A pesar de la promoción de una práctica de fumigación que genere un riesgo mínimo, algunos estudios han demostrado los efectos negativos del glifosato (GLY) y sus metabolitos secundarios (principalmente el ácido aminometilfosfónico-AMPA) sobre la salud humana [4, 5] animales [6], suelo [7] y agua [8, 9]. En este sentido es importante proponer tecnologías de remoción que permitan remediar el impacto ambiental que este tipo de contaminantes generan.

Los minerales arcillosos junto con la materia orgánica son los principales componentes en muchos suelos que pueden jugar un papel crucial en el control de la movilidad de glifosato a través de reacciones de adsorción debido a sus grandes áreas de superficie específicas, propiedades de superficie reactiva y alta capacidad de intercambio catiónico en muchos de los minerales. Estudios previos han demostrado la eficiencia de las arcillas como sistemas adsorbentes de compuestos orgánicos como el glifosato [10-12].

Actualmente, los métodos de agricultura extensiva se producen en más de 10% del área total de la tierra, y para su mantenimiento se utilizan agroquímicos. Esta es la principal fuente de contaminación

de recursos hídricos de uso humano, animal y de aguas de riego [13-15]. La gran variedad de agroquímicos provenientes de esta actividad, se adicionan en concentraciones mayores a las permitidas por los organismos de salubridad internacionales, esta situación, genera una problemática de alto riesgo, ya que puede llegar a generar efectos tóxicos en seres humanos. Así, por ejemplo, Mottier y Col., [16] y Bruna y Col., [14] reportaron altas concentraciones de glifosato y ácido aminometilfosfónico, con valores de 1133 y 1675 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En los últimos años, se ha estudiado la posibilidad de inmovilizar dichos contaminantes en sustratos sólidos como carbón activado y arcillas [17], destacándose la caolinita y bentonita, las cuales alcanzaron valores de capacidad de adsorción de 311.87 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y 188.13 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente.

Por otra parte, Jawad y Abdulhameed [18] reportaron la eliminación del colorante, azul de metileno, en agua, usando caolinita como material adsorbente, y encontraron que la capacidad de adsorción de la caolinita hacia el colorante catiónico evaluado estuvo entre 16 mg/g a 52 mg/g, siendo probablemente dependiente de la geometría de la molécula orgánica. Mientras que Maqueda y Col., [19] analizaron las interacciones del glifosato y complejos metálicos de cobre (II) adsorbidos en goethitas sintéticas. La adsorción de glifosato sobre el material modificado alcanzó una concentración máxima igual a 99 $\mu\text{mol/g}$ de material adsorbente. En presencia de cobre, la adsorción de glifosato aumenta aproximadamente un 9%, debido a la formación de complejos de Cu-Glifosato.

En otra investigación realizada por Khoury y Col., [20] realizaron un estudio de la adsorción del herbicida glifosato en montmorillonita natural y determinaron que el glifosato posee diferentes tipos de adsorción, según la variación del pH, desde 2 hasta 9. Los sitios de adsorción disponibles del material corresponden a los grupos aluminio y/o silano de la superficie externa y al espacio interlamina del material. Los análisis por DRX evidenciaron un aumento en el espaciado basal del material, lo cual confirmó la adsorción del herbicida en la montmorillonita. Por su parte, Nogueira y Col., [21] utilizaron montmorillonita impregnada con hierro para la degradación de

tolueno. Se evidenció la dispersión de las especies de hierro usando EDS y DRX. El material con mayor exposición a los óxidos de hierro en la preparación de la muestra presentó una mayor actividad catalítica en la oxidación compuestos orgánicos.

En lo reportado por Louhichi y Col., [22] utilizaron caolinita modificada con cloruros de hierro y cobre para introducir centros activos para la adsorción de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Las muestras dopadas con hierro y con cobre mostraron unos resultados significativos en la capacidad de eliminación de H_2S . Los resultados sugieren que, en la superficie de la arcilla modificada con metal, el sulfuro de hidrógeno reacciona con los iones Cu^{2+} y Fe^{3+} los cuales, se oxidan catalíticamente en óxidos de hierro o cobre. Otalvaro y Brigante, [23] analizaron las interacciones entre los pesticidas paraquat, glifosato, 2,4-D, atrazina y metsulfuron metil, y los componentes orgánicos e inorgánicos del suelo mediante la adsorción, disolución y degradación química y fotoquímica en diferentes condiciones. Los resultados obtenidos confirmaron que pesticidas aniónicos promueven la disolución del ácido húmico sólido, a su vez, se retiene en la matriz inorgánica mejorando la adsorción de un pesticida catiónico.

Debido a dicha problemática de los contaminantes orgánicos persistentes y de difícil eliminación en las fuentes hídricas se han venido implementando nuevas tecnologías en procesos de oxidación avanzada, como la peroxidación catalítica en vía húmeda, utilizando soportes catalíticos favorecen los procesos de mineralización de compuestos altamente contaminantes, en un amplio rango de pH [9,24]. Rey y Col., [25] utilizaron catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado para la descomposición del peróxido de hidrógeno. El carbón activado con la estructura desorganizada y textura altamente microporosa mostró mayor actividad catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, Márquez y Col., [31] estudiaron el proceso de oxidación catalítica de peróxido de hidrógeno en vía húmeda, utilizando catalizadores de Al-Ce-Fe-PILC como un sistema de postratamiento para la eliminación de contaminantes orgánicos, presentes en aguas residuales d procesamiento de café, lográndose una alta tasa de conversión de compuestos fenólicos totales

(70 %) y mineralización a CO_2 (50 %) después de 5 h de reacción. La demanda química de oxígeno (DQO) después de la oxidación catalítica de peróxido de hidrógeno se redujo en un 66 %. La utilización de estos métodos tener alto potencial, en la mineralización y eliminación de contaminantes en las cuencas hídricas.

En esta investigación, se realizó la modificación de la caolinita y bentonita mediante impregnación con hierro en fase húmeda. Se caracterizaron las propiedades estructurales y de composición química tanto para las arcillas puras como las modificadas mediante DRX y FRX. Se realizó la adsorción del glifosato en los diferentes materiales preparados mediante experimentos por lotes; además, los materiales impregnados que mejor adsorbieron se analizaron mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

2 Sección experimental

2.1 Materiales

Los reactivos usados en la presente investigación fue comprados con las siguientes características: bentonita grado reactivo (Sigma Aldrich), la caolinita grado reactivo (Merck), hexametáfosfato de sodio (Fisher Chemical, 68 %), Nitrato de hierro monohidratado (Panreac, Pureza 99.8 %), carbonato de sodio (Loba Chemie PVT.LDT, pureza 99.7 %), glifosato estándar analítico (Sigma Aldrich, pureza de 98.6 %), molibdato de sodio (Loba Chemie PVT.LDT, pureza 99 %), ninhidrina para síntesis (Panreac) el agua desionizada tipo I se obtuvo del laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

2.2 Purificación de bentonita y caolinita cruda

La purificación de la caolinita y bentonita se realizó teniendo en cuenta la metodología reportada por Gong y Col., [26]. Se suspendieron 50 g de cada arcilla en 0.5 L de agua desionizada, se adicionó 0.5 g de hexametáfosfato de sodio y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente, los sólidos fueron separados centrifugando dos veces, la primera vez a 700 rpm por 7 minutos y luego a 4000

rpm por 4 min; finalmente las arcillas purificadas se secaron a 60 °C durante 12 h.

2.3 Impregnación con hierro de bentonita y caolinita

La modificación mediante impregnación con hierro en fase húmeda se realizó teniendo en cuenta lo reportado por Bečelić-Tomin y Col., [27]. Se mezcló 2 g de arcilla purificada (caolinita o bentonita) con 100 mL de agua desionizada (2 % p/v) en agitación constante por 30 min y ultrasonido (TOPTION, Modelo Tu-150-Y) con una potencia de 150 W a temperatura ambiente por 10 min; lo anterior con el fin de promover una dispersión homogénea. La solución impregnante se preparó mezclando 25 mL de disolución 0.2 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y carbonato de sodio satisfaciendo la relación molar $[\text{Na}^+]/[\text{Fe}^{3+}] = 1$. Posteriormente, se adicionaron diferentes proporciones de Fe^{3+} (1, 3 y 9 mmol Fe^{3+}/g de arcilla) a la mezcla de arcilla al 2 %, gota a gota y agitando constantemente por 210 min a temperatura ambiente. Después se centrifugó, se secó a 60 °C y finalmente se calcinó a 350 °C por 3 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

2.4 Cuantificación del glifosato y curva de calibración

La cuantificación del glifosato se realizó utilizando espectrofotometría UV-Vis (Thermo Scientific Evolution 201) con base en la metodología reportada por Pereira y Col., [28]. La curva de calibración se obtuvo preparando una solución Stock de 100 mg/L de glifosato, a partir de la cual se obtuvieron disoluciones de glifosato a diferentes concentraciones (9.5, 14, 18.5, 23 y 27.5 mg/L). Posteriormente, en tubos de ensayo se adicionó 1 mL de ninhidrina al 2.5 % (p/v), 1 mL de molibdato de sodio al 2.5 % (p/v) y 1 mL de las disoluciones de herbicida a diferentes concentraciones. Las mezclas anteriores se agitaron y se calentaron a 90 °C por 8 min en un baño de agua, después se retiraron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente para poder medir su absorbancia a una longitud de onda de 568 nm. Los límites de detección y cuantificación fueron de 9.50 mg/L y 12.25 mg/L respectivamente, la curva de calibración mostró un coeficiente de determinación (R^2) de 0.998.

2.5 Capacidad de adsorción

Se determinó el porcentaje de adsorción usando la técnica por lotes en equilibrio (batch). Se prepararon disoluciones de glifosato en agua desionizada a concentraciones iniciales en un rango de 12 a 27 mg/L. Las arcillas purificadas y las impregnadas con hierro se equilibraron con las disoluciones iniciales de glifosato en una relación de 6 mg/8 mL. Las suspensiones se agitaron constantemente por 24 h a temperatura ambiente en recipientes tipo ámbar [28]. Posteriormente, se dejaron en reposo por 30 min y luego se filtró el sobrenadante utilizando un filtro de celulosa de 0.45 μm ; finalmente se midieron por espectroscopía UV-Vis con derivatización previa como se describió anteriormente (sección 2.4.).

2.6 Test catalítico

Se realizó el test catalítico utilizando la tecnología de peroxidación catalítica en fase húmeda. La prueba se realizó en base a lo reportado por Gómez y Col., [29] en donde las arcillas Bnt, BFe^{3+9} , Kaol y KFe^{3+1} se mezclaron con disoluciones de glifosato 27 mg/L, agitando constantemente a 600 rpm, burbujeando aire a una velocidad de flujo de 2 L/h; posteriormente se adicionó lentamente y gota a gota H_2O_2 al 30 % en cantidades estequiométricas por un periodo de 180 min, finalmente se dejó reposar por 30 minutos y se midió el carbono orgánico total en la disoluciones cada 30 min hasta completar 240 min. El experimento se realizó por duplicado.

2.7 Caracterización

Las arcillas crudas, purificadas e impregnadas con hierro fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X usando un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (1.54Å), a 40 kV y tamaño de paso igual a 0.02035 °2 θ , cada 0.4 s y rango de registro de 1-70° 2 θ . La composición elemental de los materiales se determinó por Fluorescencia de Rayos X utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PANalytical MiniPal2 PW4024, con radiación $\text{Cr K}\alpha$ ($\lambda = 0.2291$ nm), 20 kV y 5 μA , en flujo de helio. Los materiales impregnados que presentaron el mejor comportamiento de adsorción se caracterizaron mediante ATR-FTIR,

usando un espectrofotómetro IR Spirit Shimadzu, los espectros se registraron en el modo de transmitancia a temperatura ambiente, en un rango de medida entre 4000 a 400 cm^{-1} . Además, se realizó un análisis morfológico de los mejores materiales que adsorbieron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) usando un microscopio electrónico de barrido (termoiónico) JEOL-JSM 6490LV. Las muestras se recubrieron con oro y las imágenes se tomaron con aumentos entre 2,000X y 20,000X a un voltaje de 20 kV. Finalmente, se hizo un análisis de carbono total orgánico disuelto para evaluar la actividad catalítica de los materiales impregnados con hierro; la medida se realizó por triplicado para cada muestra en un rango desde 0 - 240 min, cada 30 min; se utilizó un analizador de COT Shimadzu TOC-LCPH Analyzer; mediante un método de combustión oxidativa a 680 °C sobre un catalizador de Pt soportado en alúmina que asegura la total descomposición de carbono hasta CO_2 , cuantificado mediante un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR).

3 Resultados y discusión

Los difractogramas de la bentonita de partida e impregnada con Fe^{3+} se muestran en la figura 1. La bentonita (Bnt) exhibe una reflexión principal con un espaciado basal $d_{001} = 1.023$ nm asociado con cationes sodio hidratados intercambiables ubicados en el espacio interlamilar. La modificación de la bentonita con hierro en diferentes proporciones (1, 3 y 9 mmol Fe^{3+} /g de arcilla) provocó el desplazamiento de la señal d_{001} entre 0.962 y 1.099 nm y afectó el grado de cristalinidad del material conforme se incrementaba la cantidad de hierro suministrada.

La figura 2 muestra los difractogramas de la caolinita de partida (Kaol) e impregnada con diferentes proporciones de Fe^{3+} . La arcilla (figura 2a) presenta señales características de la caolinita con presencia de cuarzo [30]; la impregnación con Fe^{3+} no provocó cambios en la estructura del material (figura 2b y d).

El análisis químico elemental por FRX de las arcillas de partida (bentonita y caolinita) y de las arcillas impregnadas con Fe^{3+} se muestran en la tabla 1. Los resultados indican un aumento del contenido de hierro conforme aumenta la cantidad de Fe^{3+} suministrado para ambas arcillas. Tanto para la bentonita

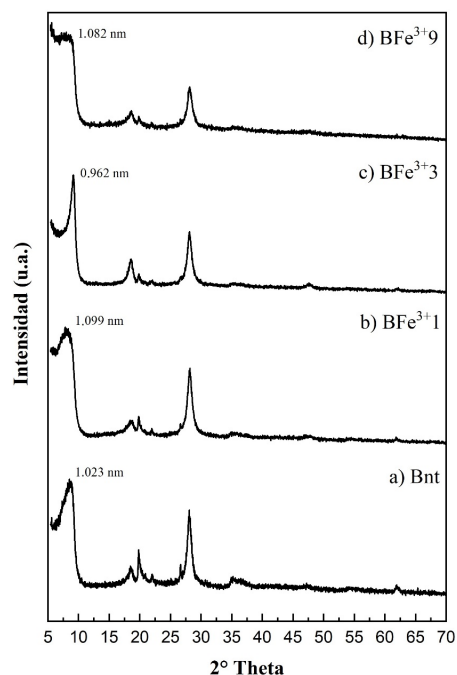


Figura 1. Difractograma de a) bentonita de partida, b) bentonita impregnada con 1 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla, c) bentonita impregnada con 3 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla y d) bentonita impregnada con 9 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla.

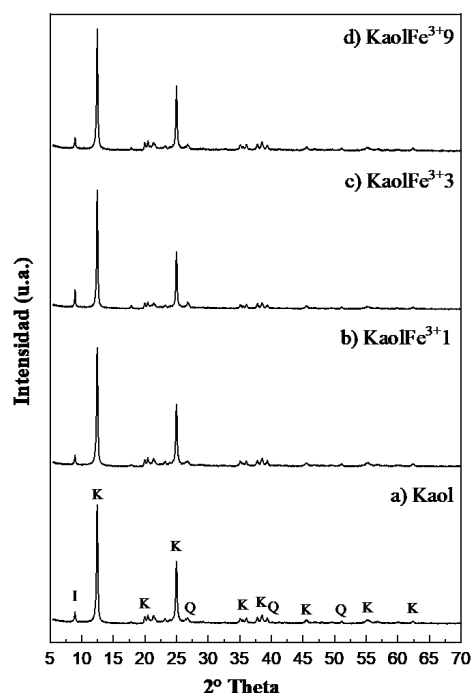


Figura 2. Difractograma de a) caolinita de partida, b) caolinita impregnada con 1 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla, c) caolinita impregnada con 3 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla y d) caolinita impregnada con 9 mmol de Fe^{3+} /g de arcilla.

como para la caolinita se observa una disminución del contenido de sodio y la cantidad de potasio disminuye solo para el caso de la bentonita; lo anterior sugiere que la incorporación de Fe^{3+} en las arcillas se llevó a cabo por reacciones de intercambio catiónico que para la bentonita ocurrió principalmente en la interlámina como se comprobó por DRX. Las bentonitas modificadas con hierro presentaron una disminución del contenido de silicio en su estructura conforme aumentaba la cantidad de hierro suministrada provocando la disminución en el grado de cristalinidad como se observa en los difractogramas de la figura 1.

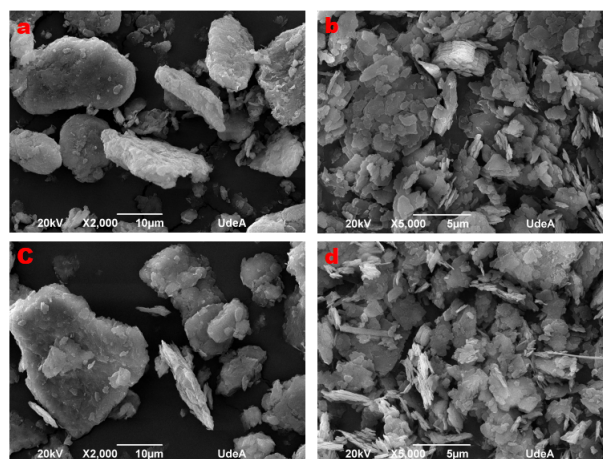


Figura 3. Micrografías MEB-EDS de: a) Bnt, b) Kaol, c) BFe^{+39} (d) KFe^{+31} .

Tabla 1. Análisis químico elemental por FRX de la bentonita y caolinita impregnadas con Fe^{3+} .

Muestra de arcilla	Análisis Elemental (%)						
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	CaO
Bnt	3.2	24.1	62.8	0.864	0.21	5.17	1.86
BFe^{+31}	-	26.8	63.5	0.057	0.16	8.60	0.922
BFe^{+33}	-	26.3	61.0	-	0.16	11.8	0.39
BFe^{+39}	-	24.2	56.3	-	0.14	19.0	0.25
Kaol	4.6	43.8	48.4	1.93	0.56	0.77	-
KFe^{+31}	-	46.0	50.1	1.01	0.454	2.44	-
KFe^{+33}	-	44.8	49.0	1.38	0.538	4.30	-
KFe^{+39}	-	45.0	48.3	1.09	0.475	5.12	-

La figura 3 muestra la morfología superficial realizada mediante MEB-EDS de las arcillas de partida Bnt y Kaol y de las arcillas impregnadas BFe^{+39} y KFe^{+31} . La micrografía de la bentonita (figura 3a) muestra una superficie en capas de aspecto esponjoso típica de este tipo de materiales [31, 32]; después de la impregnación con hierro (figura 3c) se observa un cambio en la uniformidad de su morfología y la presencia de estructuras en forma de placas, este cambio puede estar relacionado con las condiciones en las que se realizó la impregnación con hierro que implicó una etapa de dispersión acuosa utilizando ultrasonido que permitió la distribución uniforme del tamaño de las partículas [21, 27]. Por otra parte, la caolinita (figura 3b) presentó estructuras con formas pseudo hexagonales, apiladas y ordenadas uniformemente [33]; después de su modificación con hierro (figura 3d) no se observó cambios morfológicos significativos en sus estructuras.

3.1 Adsorción de glifosato sobre las arcillas impregnadas

El comportamiento de adsorción de las arcillas sin modificar e impregnadas con hierro, se muestran en la figura 4. La bentonita y caolinita sin impregnar alcanzaron capacidades y porcentajes de adsorción de hasta 13.49 y 19.75 mg de glifosato/g de arcilla y entre el 55-56 %, respectivamente, cuando la concentración inicial de glifosato fue de 27 y 19 mg/L. Sin embargo, después del proceso de impregnación la capacidad y porcentaje de adsorción de glifosato para ambas arcillas disminuyó debido a la formación de complejos con los hidroxilos estructurales de la bentonita y la caolinita con el hierro que disminuyen los sitios activos de adsorción [34, 35]. Entre los materiales impregnados con hierro la BFe^{+39} y la KFe^{+31} presentaron los porcentajes de adsorción más altos entre 36 y 48 % cuando la concentración inicial de glifosato fue de 27 y 12 mg/L respectivamente.

El análisis por FTIR de los materiales BFe^{+39} y KFe^{+31} antes y después de la adsorción permitieron evidenciar la interacción de los materiales con el herbicida después del proceso de adsorción. La Figura 5a-b muestra el espectro IR de BFe^{+39} y BFe^{+39} -Glifosato, ambos muestran señales en 3438 y 1637 cm^{-1} asociadas con la presencia de grupos hidroxilos de moléculas de agua fisisorbida y en la interlámina de los materiales; la señal en 1044 cm^{-1} está asociada al estiramiento del enlace Si-O [21] y las señales en 524 y 464 cm^{-1} corresponden a las vibraciones Si-O-Si y Al-O-Si, respectivamente, que

son típicas de estos materiales [21, 36]. La BFe^{+3} 9-Gly presenta además señales en 2955, 2923 y 2855 cm^{-1} asociadas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces CH_2 atribuidos del glifosato y señales tenues en 1318, 1420, 1757 y 1542 cm^{-1} relacionadas con la deformación del enlace CH_2 y deformaciones del enlace NH_2 presentes en el herbicida [28, 37]. La Figura 5c-d muestra el espectro IR de KFe^{+3} 1 y KFe^{+3} 1-Glifosato, ambos espectros mostraron señales de 3683, 3640 y 3438 cm^{-1} que pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento del O-H coordinados a los cationes en la lámina octaédrica [18, 22]; mientras que la banda en 1637 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de flexión de las aguas de coordinación en la interlamina de la arcilla y a la interacción del grupo amino del glifosato con la arcilla [37, 38] o a la interacción entre el grupo carboxilo del glifosato con la arcilla [39]. Las bandas de absorción en 1093, 1021 y 919 cm^{-1} están asociadas a vibraciones características de aluminosilicatos [18, 21, 32] y la banda en 1021 cm^{-1} está asociada con el estiramiento del grupo $\text{P}=\text{O}$ y un estiramiento asimétrico del enlace $\text{P}-\text{OFe}$ [40].

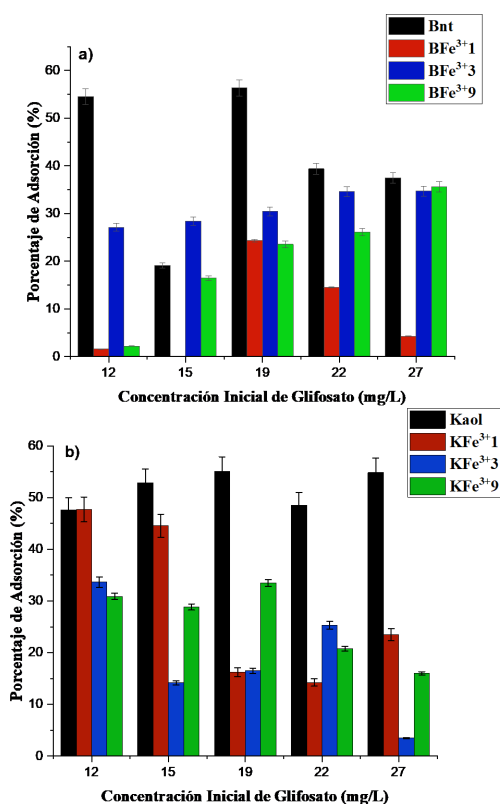


Figura 4. Estudio de Adsorción. (a) bentonita y (b) caolinita. pH de la solución 4.2.

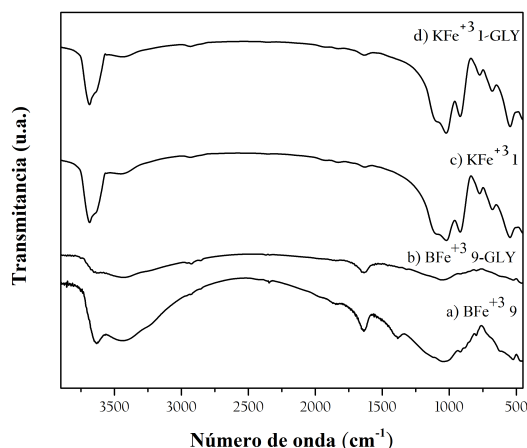


Figura 5. Espectros IR arcillas impregnadas antes y después de adsorción. (a) caolinita (b) bentonita.

3.2 Degradación catalítica de glifosato utilizando las arcillas impregnadas con hierro

El ensayo para determinar el grado de degradación de glifosato a través de peroxidación catalítica en fase húmeda se realizó con bentonita y caolinita sin impregnación y con impregnación (Bnt, Kaol, BFe^{3+9} y KFe^{3+1}) teniendo en cuenta el comportamiento de adsorción. Los resultados obtenidos en la tabla 2 indican un aumento en la concentración de carbono orgánico total con respecto a la disolución de glifosato inicial en los primeros 30 min que puede estar relacionada con especies que contaminan el material catalítico y que son detectadas por el catalizador de alta sensibilidad que viene incorporado en el equipo (este comportamiento se observó también en la réplica del experimento catalítico, aunque los datos no se incluyen este documento), después de este tiempo y bajo las condiciones de medida, los materiales alcanzan un porcentaje de degradación de hasta el 34 % transcurridos 210 min (figura 6) cuando se utiliza bentonita como soporte catalítico y de 8 % después de 120 min cuando se utiliza BFe^{3+9} . En el caso de las caolinitas Kaol y KFe^{3+1} el porcentaje de degradación alcanzado es del 4 % después de un tiempo entre 210-240 min.

La disminución de la actividad catalítica después de la modificación con hierro de los materiales, podría estar relacionada con la formación de óxidos metálicos (no estructurales) que limitan el acceso a los sitios activos en la superficie del catalizador

disminuyendo su eficiencia de degradación y que se promueve de forma proporcional a la cantidad de hierro incorporada en el material observando que para el caso de la BFe³⁺+9 (quien fijó la mayor cantidad de hierro tras la modificación) presentó una disminución en el porcentaje de degradación con respecto a la Bnt del 27 %.

Tabla 2. Análisis de carbono orgánico total disuelto de bentonita y caolinita impregnadas con Fe³⁺.

		TOC (mg/L)			
Glifosato (27 mg/L)		2.805 ± 0.038			
Tiempo (min)	Bnt	BFe ³⁺ +9	Kaol	KFe ³⁺ +1	
30	6.110 ± 0.012	3.899 ± 0.033	3.684 ± 0.014	3.461 ± 0.024	
120	4.453 ± 0.034	3.606 ± 0.036	3.658 ± 0.041	3.449 ± 0.024	
210	4.004 ± 0.045	3.608 ± 0.031	3.551 ± 0.047	3.396 ± 0.053	
240	4.092 ± 0.064	3.709 ± 0.037	3.575 ± 0.022	3.338 ± 0.030	

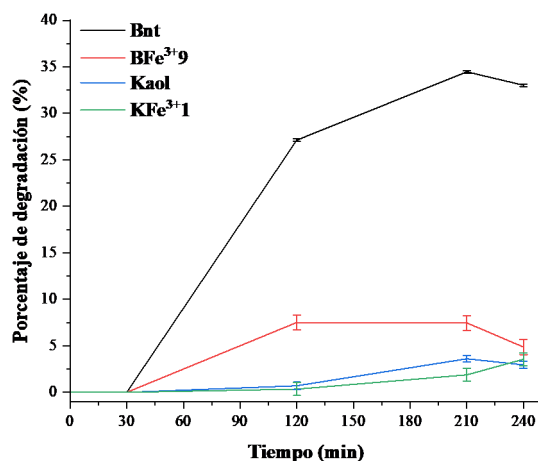


Figura 6. Degradación del glifosato en un rango de 0 a 240 min utilizando bentonita y caolinita sin modificar y bentonita y caolinita impregnadas con hierro.

4 Conclusiones

Se realizó la impregnación con hierro de sobre dos tipos de arcilla: bentonita y caolinita. La impregnación sobre la bentonita provocó la alteración de la estructura laminar a medida que aumenta la cantidad de hierro proporcionada; la impregnación sobre la caolinita no mostró afectación en su estructura. El análisis elemental demostró la incorporación efectiva del hierro para ambas arcillas, en el caso particular de la bentonita se evidencia que la impregnación con hierro provocó una disminución de la cantidad de cationes interlaminares intercambiables como sodio, calcio y potasio. Las pruebas de adsorción de glifosato sobre las arcillas demostraron que la caolinita

y bentonita de partida presentaron el mejor comportamiento de adsorción, las bentonitas impregnadas con 3 y 9 mmol de Fe³⁺/g de arcilla mostraron capacidades de adsorción equiparables con la bentonita de partida; la capacidad de adsorción de las caolinitas impregnadas con hierro disminuyó considerablemente a medida que se aumentaba la cantidad de hierro incorporada en comparación con la caolinita de partida. Los espectros infrarrojos de la bentonita impregnada después de la adsorción de glifosato mostraron bandas de tensión y flexión alifáticas y del grupo amino presentes en el glifosato demostrando la existente interacción entre el herbicida y el material. El test catalítico mostró que la bentonita de partida presenta el mejor comportamiento de degradación alcanzando valores de hasta el 34 %.

En esta investigación, se utilizó caolinita y bentonita impregnadas con hierro, como adsorbente para la eliminación de glifosato en soluciones acuosas. Los materiales preparados se caracterizaron mediante DRX y FRX. La técnica de adsorción por lotes utilizada en este estudio mostro que la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la concentración del adsorbente; por tanto, los materiales que más cantidad de herbicida adsorbieron fueron los KP1, KFe³⁺+1, BP1 y BFe³⁺+9.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por el apoyo financiero brindado en la investigación a través del proyecto SGI 2798 convocatoria número 18 de 2020 Joven investigador, al grupo de investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales-Danum por los espacios y equipos brindados en la investigación, a la Universidad de la Amazonia por el apoyo brindado a través de la convocatoria para proyectos de investigación en el marco de grupos de investigación-2020 y al Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación-Minciencias por el apoyo a través del crédito-beca de excelencia doctoral nacional 2019.

Referencias

- [1] A. P. Balderrama-Carmona, M. Valenzuela-Rincón, L.A. Zamora-Álvarez, N. P. Adan-Bante, L. A. Leyva-Soto, N. P. Silva-Beltrán,

- E. F. Morán-Palacio, Herbicide biomonitoring in agricultural workers in Valle del Mayo, Sonora Mexico, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 28480-28489, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07087-6>
- [2] M. Cheron, F. Angelier, C. Ribout, F. Brischoux, Clutch quality is related to embryonic development duration, hatchling body size and telomere length in the spined toad (*Bufo spinosus*), *Biological Journal of the Linnean Society*, vol. 133, pp. 135-142, 2021. <https://doi.org/10.1093/biolinnean/blab035>
- [3] and C.R. J. Cárdenas, J. D. Doll, Clasificación de herbicidas, 1975.
- [4] A. Connolly, S. Koslitz, D. Bury, T. Brüning, A. Conrad, M. Kolossa-gehring, M.A. Coggins, H.M. Koch, Sensitive and selective quantification of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urine of the general population by gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, vol. 1158, p. 122348, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jchroomb.2020.122348>
- [5] E. Wo, E. Reszka, E. Jab, K. Mokra, A. Balcerczyk, Toxicology in Vitro The selected epigenetic effects of aminomethylphosphonic acid, a primary metabolite of glyphosate on human peripheral blood mononuclear cells (in vitro), vol. 66, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.104878>
- [6] M. Cheron, D. Costantini, F. Brischoux, Chemosphere Aminomethylphosphonic acid (AMPA) alters oxidative status during embryonic development in an amphibian species, 287 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131882>
- [7] O. Delhomme, A. Rodrigues, A. Hernandez, S. Chimjarn, C. Bertrand, M. Bourdat-Deschamps, C. Fritsch, C. Pelosi, S. Nélieu, M. Millet, A method to assess glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil and earthworms, *Journal of Chromatography A*, vol. 1651, p. 462339, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462339>
- [8] F. Á. Tobón-Marulanda, L. A. López-Giraldo, R. E. Paniagua-Suárez, Water pollution caused by pesticides in an area of Antioquia, *Revista de Salud Pública*, vol. 12, pp. 300-307, 2010. <https://doi.org/10.1590/s0124-00642010000200013>
- [9] E. J. Mendes, L. Malage, D. C. Rocha, R. S. A. Kitamura, S. M. A. Gomes, M. A. Navarro-Silva, M. P. Gomes, Isolated and combined effects of glyphosate and its by-product aminomethylphosphonic acid on the physiology and water remediation capacity of *Salvinia molesta*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 417, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125694>
- [10] R. Zhu, J. Zhu, F. Ge, P. Yuan, Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review, *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3212-3216, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.015>
- [11] B. Sarkar, Critical Reviews in Environmental Science and Technology Bioreactive Organoclay: A New Technology for Environmental Remediation, p. 37-41, 2012.
- [12] Momina, M. Shahadat, S. Isamil, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review, *RSC Advances*, vol. 8, pp. 24571-24587, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8ra04290j>
- [13] G. M. Williams, R. Kroes, I. C. Munro, Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 31, pp. 117-165, 2000. <https://doi.org/10.1006/rtph.1999.1371>
- [14] F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. A. Ulibarri, Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic

- acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168 pp. 1476-1481, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.038>
- [15] V. Matozzo, J. Fabrello, L. Masiero, F. Ferraccioli, L. Finos, P. Pastore, I.M. Di Gangi, S. Bogialli, Ecotoxicological risk assessment for the herbicide glyphosate to non-target aquatic species: A case study with the mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Environmental Pollution*, vol. 233, pp. 623-632, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.100>
- [16] A. Mottier, V. Kientz-Bouchart, A. Serpenti, J. M. Lebel, A. N. Jha, K. Costil, Effects of glyphosate-based herbicides on embryolarval development and metamorphosis in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, *Aquatic Toxicology*, vol. 128-129, pp. 67-78, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.002>
- [17] C. V. Waiman, J.M. Arroyave, H. Chen, W. Tan, M. J. Avena, G. P. Zanini, The simultaneous presence of glyphosate and phosphate at the goethite surface as seen by XPS, ATR-FTIR and competitive adsorption isotherms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 498, pp. 121-127, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.049>
- [18] A. H. Jawad, A.S. Abdulhameed, Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study, *Surfaces and Interfaces*, vol. 18, p. 100422, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100422>
- [19] C. Maqueda, E. Morillo, T. Undabeytia, Co-sorption of glyphosate and copper (II) on goethite, *Soil Science*, vol. 167, pp. 659-665, 2002. <https://doi.org/10.1097/00010694-200210000-00004>
- [20] G. A. Khoury, T. C. Gehris, L. Tribe, R. M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso, Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes, *Applied Clay Science*, vol. 50, pp. 167-175, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>
- [21] F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, R. M. Lago, J. D. Fabris, L. C. A. Oliveira, Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene, *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 385-389, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
- [22] S. Louhichi, A. Ghorbel, H. Chekir, N. Trabelsi, S. Khemakhem, Properties of modified crude clay by iron and copper nanoparticles as potential hydrogen sulfide adsorption, *Applied Clay Science*, vol. 127-128, pp. 123-128, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.007>
- [23] J. O. Otalvaro, M. Brigante, Interaction of pesticides with natural and synthetic solids. Evaluation in dynamic and equilibrium conditions, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 6707-6719, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1020-0>
- [24] D. R. D. Souza, A. G. Trovô, N. R. A. Filho, M. A. A. Silva, A. E. H. Machado, Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: Evaluation of kinetic parameters and toxicity, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 24, pp. 1451-1460, 2013. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130185>
- [25] A. Rey, J. A. Zazo, J. A. Casas, A. Bahamonde, J. J. Rodriguez, Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis A: General*, vol. 402, pp. 146-155, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.040>
- [26] Z. Gong, L. Liao, G. Lv, X. Wang, A simple method for physical purification of bentonite, *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 294-300, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.031>
- [27] M. Bečelić-Tomin, A. Kulić, Đ. Kerkez, D. Tomašević Pilipović, V. Pešić, B. Dalmacija,

- Synthesis of impregnated bentonite using ultrasound waves for application in the Fenton process, *Clay Minerals*, vol. 53, pp. 203-212, 2018. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.14>
- [28] R. C. Pereira, A. C. S. da Costa, F. F. Ivashita, A. Paesano, D. A. M. Zaia, Interaction between glyphosate and montmorillonite in the presence of artificial seawater, *Heliyon*, vol. 6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03532>
- [29] V. A. Gómez-Obando, A. M. García-Mora, J. S. Basante, A. Hidalgo, and L. A. Galeano, "CWPO Degradation of Methyl Orange at Circumneutral pH: Multi-Response Statistical Optimization, Main Intermediates and by-Products," *Front Chem*, vol. 7, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00772
- [30] N. Méité, L.K. Konan, M.T. Tognonvi, B.I.H.G. Doubi, M. Gomina, S. Oyetola, Properties of hydric and biodegradability of cassava starch-based bioplastics reinforced with thermally modified kaolin, *Carbohydrate Polymers*, vol. 254, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117322>
- [31] M. Idrissi, Y. Miyah, Y. Benjelloun, M. Chaouch, Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂, *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, pp. 50-58, 2016.
- [32] J. J. R. Márquez, I. Levchuk, M. Sillanpää, Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: A review, *Catalysts*, vol. 8, 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8120673>
- [33] S. Mustapha, M. M. Ndamitso, A. S. Abdulkareem, J. O. Tijani, A. K. Mohammed, D. T. Shuaib, Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater, *Heliyon*, vol. 5 p. e02923, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02923>
- [34] R. L. Ledoux, J. L. White, Infrared Studies of Hydrogen Bonding Interaction Between Kaolinite Surfaces and Intercalated Potassium Acetate, Hydrazine, Formamide, and Urea s, n.d.
- [35] S. Asuha, F. Fei, W. Wurendaodi, S. Zhao, H. Wu, X. Zhuang, Activation of kaolinite by a low-temperature chemical method and its effect on methylene blue adsorption, *Powder Technology*, vol. 361, pp. 624-632, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.068>
- [36] L. Zhirong, M. Azhar Uddin, S. Zhanxue, FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol 79 pp. 1013-1016, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.013>
- [37] B. C. and A. M. D. S. Barja, An ATR-FTIR Study of Glyphosate and Its Fe(III) Complex in Aqueous Solution, 1998.
- [38] R. C. Pereira, P. R. Anizelli, E. di Mauro, D. F. Valezi, A. C. S. da Costa, C. T. B. V. Zaia, D. A. M. Zaia, The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite, *Geochemical Transactions*, vol. 20, pp. 1-14, 2019. <https://doi.org/10.1186/s12932-019-0063-1>
- [39] K. Dideriksen, S. L. S. Stipp, The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: A molecular-scale atomic force microscopy study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, pp. 3313-3327, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01369-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01369-8)
- [40] T. Orcelli, E. di Mauro, A. Urbano, D. F. Valezi, A. C. S. da Costa, C. T. B. V. Zaia, D. A. M. Zaia, Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 229, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3806-1>