AIDIS
ARGENTINA

111
septiembre / octubre
2010

Ingeniería Sanitaria y Ambiental

AIDIS

PREMIO
ADEPA
2000
2005

PREMIO
APTA/RIZZUTO
Premio Mejor Nota Técnica 2004
Premio Mejor Nota Técnica 2006
Premio Mejor Nota Técnica 2007
Premio Mejor Nota Técnica 2008
1er. Premio Notas Técnicas INTI 2009
1er. Premio Notas Técnicas INTA 2009

APTA

1° Accésit Notas Técnicas 2005
2° Accésit Notas Científicas 2005
1° Accésit Notas Técnicas 2006
2° Accésit Notas Científicas 2007
1er. Accésit Notas Técnicas INTI 2009
1er. Accésit Notas Científicas 2009
2do. Accésit Notas Científicas 2009

Reg.Prop.Intelectual N° 773880
ISSN: 0328-2937

Tratamiento de los efluentes provenientes del lavado de envases de herbicidas

>> S.N. Neder, A.C. Negro, A.E. Cassano y C.S. Zalazar

RESUMEN

El glifosato es uno de los herbicidas más comercializados en Argentina, ya que algunos cultivos transgénicos como la soja, están manipulados genéticamente para desarrollar resistencia a esta sustancia química. El consumo de glifosato se ha transformado en eje de la estrategia en el control de malezas. El glifosato es altamente soluble en agua, pudiendo ingresar a los ecosistemas acuáticos por aspersión accidental, por derivas o por filtración superficial. La contaminación ambiental se acentúa cuando se produce el manejo inadecuado de los productos agroquímicos y sus envases. La reutilización de los envases y el lavado de estos residuos en fuentes naturales, contaminan os recursos naturales y es de peligro para la salud humana. Por lo tanto, es necesario aplicar tecnologías para la remoción in situ de este contaminante. El proceso que combina UVC/H_2O_2 ha sido utilizado con éxito en la remoción de numerosos contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo pesticidas. El proceso UV/H_2O_2 es eficaz para tratar el agua de lavado de los envases que contuvieron formulaciones comerciales de glifosato. El objetivo de esta investigación es conocer cómo influyen sobre el proceso las sales utilizadas en las formulaciones comerciales, como así también los coadyuvantes que se agregan para mejorar la funcionalidad del herbicida, con la finalidad de aplicar tecnologías al tratamiento de las aguas de lavado de los envases comerciales.

> Palabras clave
herbicidas, glifosato, procesos avanzados de oxidación, envases

INTRODUCCIÓN

Dentro de los herbicidas más comercializados en Argentina, se encuentra el glifosato, ya que algunos cultivos transgénicos como la soja, están manipulados genéticamente para desarrollar resistencia a esta sustancia química. En una década, el área productiva con soja se incrementó un 126 %. El consumo de glifosato se ha transformado en eje de la estrategia en el control de malezas, ya que pasó de incrementarse de 1 millón de litros en 1991, a 180 millones de litros en 2007 (Binimelis y col., 2009). Para entender la magnitud de esta cifra, se la puede comparar con el volumen aplicado por año de los otros pesticidas más utilizados, como el 2,4-D y la atrazina, cuya suma llega a casi 10 millones de litros (Cámara de Sanidad Vegetal y Fertilizantes, CASAFE).

Las consecuencias ambientales que provoca la contaminación con glifosato sobre la salud humana expuesta directa e indirectamente, son poco conocidas y estudiadas, a pesar de ser el herbicida más utilizado. Existen algunos estudios llevados a cabo recientemente, que demuestran que el glifosato tiene implicancias negativas sobre la salud humana y animal. Una de las investigaciones más recientes realizada en la Argentina, confirma que la presencia del herbicida modifica la flora de lagos y lagunas, ya que provoca cambios significativos en la estructura y función de las comunidades de algas, lo cual repercute directamente en el resto de los componentes del ecosistema (Pérez et al., 2007). También se han comprobado efectos negativos sobre el desarrollo de renacuajos subtropicales Scinax nasicus (Anura: *Hylidae*) variedad ampliamente difundida en el país (Lajmanovich y col., 2003).

Un trabajo más reciente evaluó la toxicidad sobre el yacaré overo (*Caiman latirostris*) ya sea en su forma pura, o en sus presentaciones comerciales habituales. El estudio concluyó que el glifosato produce alteraciones genéticas y del desarrollo postnatal en animales nacidos de huevos provenientes de nidos, que por su cercanía a áreas agrícolas, se encuentran expuestos a las masivas fumigaciones con herbicidas, que coinciden con la estación reproductiva de la especie (Polleta y col., 2009a,b)

El glifosato es altamente soluble en agua, pudiendo ingresar a los ecosistemas acuáticos por aspersión accidental, por derivas o por filtración superficial. La contaminación ambiental se acentúa cuando se produce el manejo inadecuado de los productos agroquímicos y sus envases. La reutilización de los envases y el lavado de estos residuos en fuentes naturales, provoca la contaminación de los recursos naturales, como así la exposición directa del productor y su

familia, con daño para la salud humana y del ambiente en general (UnIDA, 2007). Luego de agotar su contenido, un envase puede retener en su interior, volúmenes de hasta un 5 % del producto. Estos remanentes de productos químicos que no son debidamente tratados o dispuestos, pueden transformarse en elementos potencialmente peligrosos, tanto para el ser humano como para el ambiente. Una solución alternativa es realizar el triple lavado de los envases y reutilizar el agua de lavado en nuevas fumigaciones, tal como propone el Programa Agrolimpio de CASAFE. Lamentablemente, los productores raramente aplican esta operación.
De este contexto surge la necesidad de aplicar tecnologías para la remoción in situ de este contaminante. En general, las aguas contaminadas son sometidas a tratamientos biológicos, a adsorción con carbón activado u otros adsorbentes o a tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la legislación o por el destino posterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez con mayor incidencia, en los países industrializados se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs) muy poco aplicados y peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina.
Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, ya que implican la generación de especies transitorias fuertemente oxidantes, principalmente, el radical hidroxilo (OH). Algunas de las ventajas más importantes son las siguientes: permiten degradar el contaminante (no lo cambian sólo de fase como ocurre con otras tecnologías) y generalmente, se produce la mineralización completa (destrucción) del contaminante a compuestos inocuos como dióxido de carbono, agua y/o ácidos minerales.
Dentro de los trabajos en los cuales se aplican PAO para degradar glifosato en agua, pueden mencionarse la fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO_2) y el sistema Fe (III)/peróxido de hidrógeno/UV (Mangat Echavia y col., 2009, Chen y col., 2007, Shifu y Yunzhang, 2007). En estas publicaciones se muestra la eficiencia de los procesos estudiados para degradar el herbicida.
En particular, el proceso que combina UVC/H_2O_2 ha sido utilizado con éxito en la remoción de numerosos contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo pesticidas (Ikehata y Gama El-Din, 2006). Este proceso ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar, posee solubilidad infinita en agua, por lo que no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. La inversión de capital es mínima y la operación es simple (Hügul y col., 2000).
En un trabajo previo, se aplicó este proceso a la degradación de glifosato como principio activo en agua y se estudiaron las variables que afectan la eficacia del proceso. Además, se propuso un posible mecanismo de degradación (Zalazar y col., 2009). El objetivo de esta investigación es conocer cómo influyen sobre el proceso las sales utilizadas en las formulaciones comerciales, como así también, los coadyuvantes que se agregan para mejorar la funcionalidad del herbicida, con la finalidad de aplicar esta tecnología al tratamiento de las aguas de lavado de los envases comerciales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos y materiales

Se utilizó glifosato (ácido) calidad cromatográfica como patrón para calibración (AccuStandard). La solubilidad del glifosato ácido a 25° C es de 12 g/L (EPA, Technical Factsheet on: Glyphosate). Además, se utilizó peróxido de hidrógeno (30 % p/v, Ciccarelli p.a.) y catalasa de origen bovino, 2.197 U/mg Fluka (1 unidad descompone 1 µmol H_2O_2/min a pH 7,0 a 25° C).
El efluente a tratar se obtuvo aplicando la técnica del triple lavado a un envase vacío y escurrido de 25 litros. La etiqueta del envase declara un contenido de 35,6 % p/v como ácido o 48 % p/v como sal monoisopropilamínica (Mipa) N-(fosfonometil) glicina-isopropilamina (1:1) o N-(fosfonometil) glicinato de isopropilamina. En la **Figura 1** se muestra la estructura química de la sal que compone la formulación. Además, el formulado está compuesto por otras sustancias

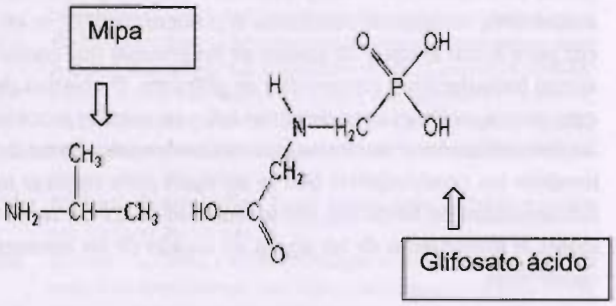

Figura 1. Estructura de la sal monoisopropilamínica que compone el formulado utilizado

declaradas en el rótulo sólo como inertes y coadyuvantes en cantidad necesaria.
Los tres efluentes provenientes del lavado, se mezclaron. Para los ensayos de degradación se realizó una dilución apropiada a la concentración inicial de glifosato requerida en cada caso, para finalmente, ser incorporada al reactor para su tratamiento.

Determinaciones analíticas y ensayo de toxicidad

El glifosato fue analizado por cromatografía líquida de intercambio iónico combinada con detección por conductividad con supresor (Alltech DS-Plus Autosuppresor). Las condiciones fueron las siguientes: columna analítica Dionex Ion Pac AS4A-SC (4×250 mm) protegida por una precolumna Dionex Ion Pac AG4A-SC (4×50 mm) eluente preparado con agua destilada y tratada por ósmosis inversa (9 mM Na_2CO_3 y 4 mM NaOH) a un caudal de 1,5 ml/min. El loop de inyección fue de

20 µl. La metodología fue adaptada de Zhu y col, (1999). Previo a la inyección cromatográfica, a las muestras se les adicionó una solución de catalasa para descomponer el peróxido de hidrógeno y evitar su interferencia como anión.
La concentración de peróxido de hidrógeno se siguió por un método colorimétrico, registrando la absorbancia a 350 nm de acuerdo a Allen y col. (1952) utilizando un espectrofotómetro UV-Visible CARY 100 Bio.
En algunos ensayos se determinó el carbono orgánico total (TOC) con un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5000A. En otros ensayos se analizó la demanda química de oxígeno (DQO) empleando el método 8000, rango 3 a 150 ppm (HACH) aceptado por la USEPA. El pH fue monitoreado durante toda la reacción con pHmetro portátil (HI 98127 Hanna).
Además, se aplicó el ensayo de toxicidad basado en la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fisheri*, utilizando un analizador Microtox® modelo 500 (Strategic Diagnostic Ind.).

Descripción del reactor y procedimiento experimental
Las experiencias de degradación del herbicida en el agua de lavado de envases comerciales, se realizaron en un reactor fotoquímico discontinuo a escala laboratorio. El fotorreactor (volumen reactor, VR=110 cm^3) forma parte de un sistema en reciclo que incluye un intercambiador de calor para mantener constante la temperatura, un tanque de vidrio bien mezclado (con salida para muestreo, registro de temperatura y pH) y una bomba centrífuga para recircular. Las fuentes de radiación utilizadas fueron dos lámparas germicidas tubulares con emisión a 254 nm (Heraeus 40 W). Las lámparas están montadas en los ejes focales de reflectores parabólicos construidos en aluminio con tratamiento Alzac®. El volumen total del sistema es de 2.000 cm^3 (VT). Debe notarse que debido al tipo de equipamiento utilizado (reactor batch en reciclo con un tanque) para calcular el tiempo efectivo de reacción, se debe tener en cuenta la relación del volumen irradiado al volumen total, es decir, al tiempo real experimental se lo debe afectar de la relación VR/VT que, en este caso particular, es de 0,055. En la **Figura 2** se muestra un esquema completo del dispositivo, junto a una imagen del fotorreactor iluminado. Las experiencias se realizaron bajo distintas condiciones experimentales, es decir, diferentes concentraciones iniciales de glifosato y peróxido de hidrógeno. Las condiciones experimentales empleadas se resumen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Condiciones experimentales

Parámetros	Valor
Concentración inicial de glifosato (expresada como ácido)	50-150 ppm
Concentración inicial de H_2O_2	0 a 403 ppm
Radiación	254 nm
Lámpara Heraeus	40 W
Tiempo de reacción	6-12 h
pH inicial	5,2 (natural)
Temperatura	25° C

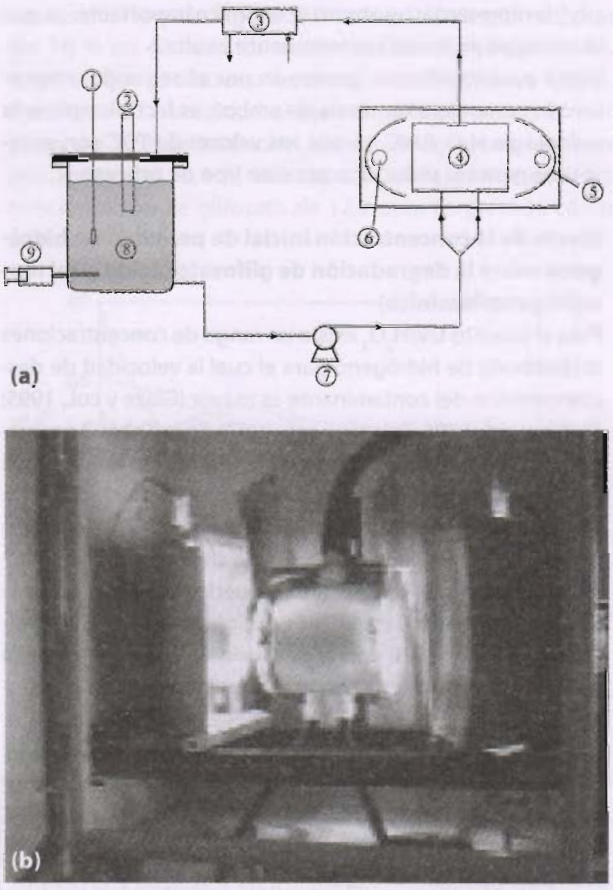

Figura 2, (a) Esquema del dispositivo experimental. 1) Termómetro, 2) pHmetro, 3) intercambiador de calor, 4) Fotorreactor, 5) Reflector, 6) Lámpara, 7) Bomba, 8) Tanque, 9) Muestreo. (b) Imagen del fotorreactor iluminado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del agua de lavado de los envases
El procedimiento empleado para el lavado de los bidones se realizó según el Programa Agrolimpio, para la recolección y Disposición Final de los Envases Vacíos de Agroquímicos, propuesto por CASAFE. Este consiste en llenar los envases vacíos con agua limpia, con una cuarta parte de su volumen total y agitar enérgicamente. Este procedimiento debe realizarse tres veces. Al agua de lavado proveniente de los bidones comerciales se las caracterizó a través de la determinación del contenido de TOC (**Tabla 2**). Este es un parámetro muy útil para seguir la degradación de los efluentes, ya que en el caso de las formulaciones diluidas, es muy difícil poder conocer e identificar todos los compuestos involucrados tanto en el formulado inicial como los compuestos intermediarios que se pudieran formar durante la degradación.
Como puede observarse en la **Tabla 2**, el contenido de TOC luego del primer lavado es muy alto (aproximadamente 32.00 ppm). Luego se evidencia una rápida disminución al efectuar el segundo lavado, finalizando en casi 3 ppm en el tercer lavado.

Tabla 2. Resultados de TOC

Muestra	TOC (ppm)
Primer lavado	3.179
Segundo lavado	47,9
Tercer lavado	2,9

Si bien el Programa propone reutilizar el agua de lavado para volver a fumigar, en la práctica es una operación que los productores realizan escasamente. De los datos obtenidos surge que poder reutilizar el agua del primer lavado en una nueva fumigación, sería no solamente lo más conveniente desde un punto de vista ambiental, sino que a la vez podría representar un ahorro económico importante, ya que la cantidad de herbicida remanente es alta.

Tanto para el efluente generado por el segundo y tercer lavado como para la mezcla de ambos, es factible aplicar la tecnología H_2O_2/UVC, ya que los valores de TOC son apropiados para ser reducidos por este tipo de proceso.

Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre la degradación de glifosato (ácido y sal monoisopropilamínica)

Para el proceso UV/H_2O_2 existe un rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno para el cual la velocidad de descomposición del contaminante es mayor (Glaze y col., 1995; Stefan y col., 1996, Zalazar y col., 2007). En la **Tabla 3** se pueden observar las reacciones correspondientes a la fotólisis del peróxido de hidrógeno y la reacción general de descomposición del glifosato por ataque de radicales ·OH. A concentraciones muy elevadas de peróxido de hidrógeno, la reacción correspondiente a la etapa 2 puede prevalecer sobre la de descomposición (etapa 7). Es decir, la reacción de los radicales hidroxilos (·OH) con el peróxido de hidrógeno puede ser más importante que con el contaminante orgánico.

Tabla 3. Esquema de reacción

N°	Etapas	Reacciones
(1)	Iniciación:	$H_2O_2 \xrightarrow{\phi_{UV}} 2\cdot OH$
(2)	Propagación:	$H_2O_2 + \cdot OH \xrightarrow{k_2} HO_2^- + H_2O$
(3)		$H_2O_2 + HO_2^- \xrightarrow{k_3} \cdot OH + H_2O + O_2$
(4)	Terminación:	$2\cdot OH \xrightarrow{k_4} H_2O_2$
(5)		$2HO_2^- \xrightarrow{k_5} H_2O_2 + O_2$
(6)		$\cdot OH + HO_2^- \xrightarrow{k_6} H_2O + O_2$
	Descomposición:	
(7)	Glifosato	$+ \cdot OH \rightarrow\rightarrow CO_2 + PO_4^{3-} + NO_3^- + H_2O$

Es importante, por lo tanto, establecer el rango operativo de concentraciones de peróxido de hidrógeno que permite obtener la mayor conversión posible de la reacción. Este valor debe determinarse experimentalmente para cada contaminante particular, a menos que se encuentre disponible en la bibliografía en condiciones similares de operación (Gogate y Pandit, 2004). Por otro lado, el remanente de peróxido de hidrógeno necesita ser controlado en el efluente tratado, ya que no puede ser descartado como tal, ni tampoco puede estar presente si se desea realizar un tratamiento biológico posterior.

En este estudio se determinó el rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno para una concentración inicial de glifosato de 50 ppm y un pH inicial de 5,2. En la **Figura 3** puede observarse la curva de conversión porcentual del glifosato (proveniente de la formulación para 5 horas de reacción, equivalente a un tiempo efectivo de reacción de 16,5 min) en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Además, se muestra la curva obtenida para el principio activo solo (glifosato ácido). Como puede observarse, la curva correspondiente a la sal tiene un máximo en concentraciones de 100 a 230 mg/L con conversiones próximas al 35 %. Este rango es similar para el caso del glifosato ácido, pero las conversiones alcanzadas son mayores, próximas al 65 %. Esta diferencia se debe fundamentalmente, a que la estructura de la sal que compone el formulado contiene 3 carbonos más (Mipa) y por lo tanto, su degradación para un mismo tiempo de reacción es menor. A pesar de esto, las formas de ambas curvas son similares, por lo que se puede concluir que el resto de los constituyentes (inertes y coadyuvantes) no influyen significativamente en la cinética de degradación del formulado diluido. Para ambas curvas es notoria la caída en conversión que se produce a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno debido al efecto mencionado de competencia de las etapas 2 y 7.

Se puede calcular el rango en función de la relación molar de peróxido de hidrógeno a glifosato (expresado como ácido) (r). En este caso las concentraciones de 100 a 230 mg/L de H_2O_2 corresponden a relaciones de r=10 a 23.

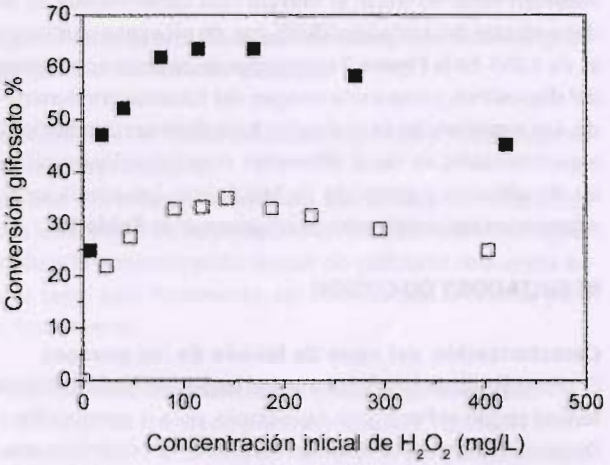

Figura 3. Porcentaje de conversión de glifosato (para un tiempo efectivo de reacción de 16,5 min) en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno para una concentración inicial de glifosato de 50 mg/L y pH 5,2
■ glifosato (ácido) □ formulación comercial (sal monoisopropilamínica)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para tres ensayos experimentales con la formulación, realizados a concentraciones de H_2O_2 baja, alta e intermedia (**Figura 4a-c**). Cabe aclarar, que los ensayos fueron realizados a pH natural de 5,2, porque se verificó que un aumento de pH no aumentaba la velocidad de reacción. Por otra parte, el pH varió desde 5,2 hasta llegar a un pH de 4 al final de la reacción.

En la **Figura 4c** se observa la evolución del glifosato, TOC y H_2O_2 durante el ensayo de degradación para el cual se obtuvieron las mejores condiciones de degradación y que corresponden a 40 % de conversión de glifosato en 6 h (equivalente a un tiempo efectivo de reacción de 20 min) y 26,5 % de conversión de TOC para el mismo tiempo. Como puede observarse, 50 mg/L de glifosato ácido se corresponden con 24 mg/L de TOC. Este valor de TOC está en el mismo orden de magnitud que el que se obtendría si se mezclaran los efluentes del segundo y tercer lavado.

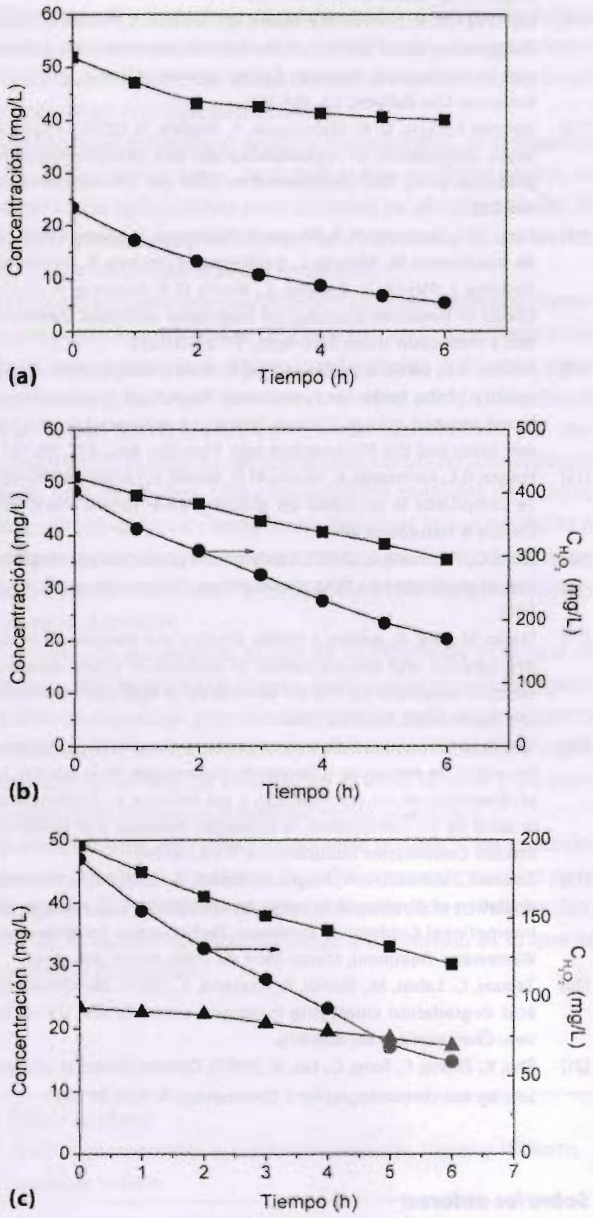

Figura 4. Ensayos experimentales realizados a distintas concentraciones de H_2O_2, pH 5,2 y $C^0_{glifosato}$=50 ppm : (a) C^0_{H2O2}=23,4 ppm (b) C^0_{H2O2}=403 ppm (c) C^0_{H2O2}=188 ppm Glifosato (■) Peróxido de hidrógeno (●) TOC (▲).

Ensayos de degradación realizados a mayor tiempo de reacción (toxicidad y DQO)

Se realizó un ensayo de degradación de 12 horas de reacción (equivalente a 40 min de tiempo efectivo de reacción) donde se siguieron, además de las concentraciones de los reactivos glifosato y peróxido de hidrógeno, la DQO y el porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fisheri*. Como puede observarse en la **Figura 5**, la conversión de glifosato fue del 76 % en 40 minutos de tiempo efectivo de reacción, mientras que se obtuvo una reducción en DQO de un 37,5 %. En cuanto a la toxicidad, si bien al principio aumentó por arriba del 50 % de inhibición, al final del ensayo se logró un porcentaje del 32,4 %, valor que se corresponde con una concentración de glifosato de 12,2 ppm (expresado como ácido).

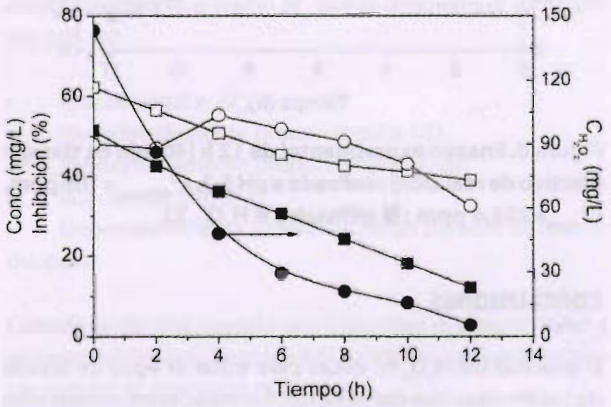

Figura 5. Ensayo experimental de 12 h (40 min de tiempo efectivo de reacción) realizado a pH 5,2, $C^0_{glifosato}$=50 ppm, C^0_{H2O2}=143,3 ppm : ■ glifosato, ● H_2O_2, □ DQO (mg/L O_2) ○ Inhibición (%)

Sin embargo, como la toxicidad es una respuesta biológica, un sistema de monitoreo universal de la misma no está disponible y por lo tanto, para aumentar la fiabilidad en la evaluación de la toxicidad, es necesario utilizar diferentes organismos y que representen grupos taxonómicos del medio ambiente. Los que han sido utilizados habitualmente para evaluar muestras procedentes de PAOs son la luminiscencia de la bacteria Vibrio fischeri (realizado en este trabajo) y la movilidad de *Daphnia magna* (microcrustáceo de agua dulce) (Fernández-Alba y col., 2002).

Por último, en la **Figura 6** se observa un ensayo de degradación realizado a una concentración inicial de glifosato de 100 ppm (expresado como ácido) y 286,4 ppm de H_2O_2, de manera de mantener la relación molar óptima entre ambos reactivos (r=14). Como puede observarse luego de 12 h de reacción (equivalente a 40 min de tiempo efectivo) la con-

versión alcanzada fue del 60,3 % para glifosato y del 88,9 % para el H_2O_2. Este resultado muestra que el proceso también es viable para tratar directamente el efluente del segundo lavado, ya que este nivel inicial de concentración de glifosato se corresponde con un nivel de TOC de aproximadamente 50 ppm. Sin embargo, es importante aclarar, que para poder establecer el punto final del tratamiento deben aplicarse también en este caso, los correspondientes ensayos de toxicidad en estas condiciones. La incorporación de los mismos permitirá establecer la inocuidad del efluente tratado y por lo tanto, su descarga sin riesgos para el medioambiente en general.

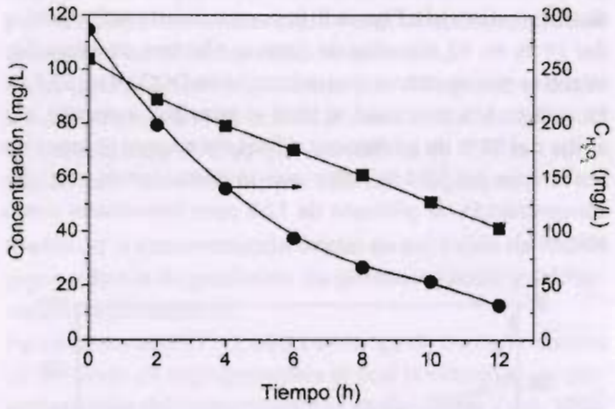

Figura 6. Ensayo experimental de 12 h (40 min de tiempo efectivo de reacción) realizado a pH 5,2, $C^0_{Glifosato}$=100 ppm, C^0_{H2O2}=286,4 ppm : ■ glifosato, ● H_2O_2. 22

CONCLUSIONES

El proceso UV/H_2O_2 es eficaz para tratar el agua de lavado de los envases que contuvieron formulaciones comerciales de glifosato. Se lograron establecer las condiciones experimentales para una máxima degradación del herbicida. Este estudio debe ampliarse con la incorporación de otros ensayos de toxicidad. Con estos resultados, es posible realizar un cambio de escala, lo cual es un paso necesario para permitir la aplicación práctica real.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Binimelis, R., Pengue, W., Monterroso, I. (2009). Transgenic treadmill: Responses to the emergent and spread of glyphosate-resistant johnongrass in Argentina. Geoforum, 40, 623-633.

[2] Allen, A., Hochanadel, C., Ghormley, J., Davis, T. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. J. Phys. Chem. 56, 575-586.

[3] Cámara de Sanidad Vegetal y Fertilizantes, CASAFE. http://www.casafe.org/estad/m2008/m2008.htm

[4] Chen, Y., Wu, F., Lin, Y., Deng, N, Bazhin, N., Glebov, E. (2007). Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. J. Hazard. Mater., 148, 360-365.

[5] EPA, Technical Factsheet on: GLYPHOSATE. www.epa.gov/safewater/pdfs/factsheets/soc/tech/glyphosa.pdf

[6] Fernández-Alba, A.; Hernando, D.; Agüera, A.; Cáceres, J.; Malato, S. (2002). Toxicity assays: a way for evaluationg AOPs efficiency. Water Research, 36, 4255-4262.

[7] Glaze, W., Lay, Y., Kang, J. (1995). Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2314-2323.

[8] Gogate, P. and Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. Advances in Environmental Research 8, 53-597.

[9] Hügul, M., Apak, R., Demirci, S. (2000). Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols. Journal of Hazardous Materials B77, 193-208.

[10] Ikehata, H., Gama El-Din, M. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. Journal Environmental Engineering and Science 5, 81-135.

[11] Lajmanovich, R., Lorenzatti, E. Maitre, M.I., Enrique, S., Peltzer, P. (2003). Comparative acute toxicity of the commercial herbicides glyphosate to neotropical tadpoles Scinax nasicus (ANURA: HYLIDAE). Fresenius Env. Bulletin, 12, 364-367.

[12] Mangat Echavia, G. R., Matzusawa, F., Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO2 immobilized on silica gel. Chemosphere, 76, 595-600.

[13] Pérez, G. L., Torremorell, A., Mugni, H., Rodríguez, P., Solange Vera, M., do Nascimento, M., Allende, L., Bustingorry, J., Escaray, R., Ferrara, M., Izaguirre, I., Pizarro, H., Bonetto, C., Morris, D. P., Zagarese, H. (2007). Effects of herbicide Roundup on freshwater microbial communities: a mesocosm study. Ecol. Appl., 17, 2310-2322.

[14] Polleta, G.L., Larriera, A., Kleinsorge, E., Mudry, M.D. (2009a). Genotoxicity of the herbicide formulation Roundup® (glyphosate) in broad-snouted caiman (Caiman latirostris) evidenced by the Comet assay and the Micronucleus test. Mutation Res., 672, 95-102.

[15] Polleta, G.L., Kleinsorge, E., Mudry, M.D., Siroski, P., Larriera, A. (2009b). Se comprueba la toxicidad del glifosato en el yacaré overo. Eco Ciencia & Naturaleza, Nº 12.

[16] Shifu, C., Yunzhang, L. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO2 photocatalyst. Chemosphere, 67, 1010-1017.

[17] Stefan, M., Hoy, A., Bolton, J. (1996). Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. Env. Sci. Technol., 30, 2382-2390.

[18] UnIDA (2007) Unidad de Investigación y Desarrollo Ambiental, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la salud de los trabajadores, la población expuesta y el ambiente. Estudio Colaborativo Multicéntrico, 1 ed., Bs As.

[19] Zalazar,C., Manassero, A., Negro, A., Brandi, R., Cassano, A. Photodegradation of glyphosate in water by UV/H2O2 H2O2 process. 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Marzo-Abril de 2009, Berlin, Alemania.

[20] Zalazar, C., Labas, M., Brandi, R., Cassano, A. (2007). Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation. Chemosphere 66, 808-815.

[21] Zhu, Y., Zhang, F., Tong, C., Liu, W. (1999). Determination of glyphosate by ion chromatography. J. Chromatogr. A, 850, 297-301.

Sobre los autores:

Los autores se desempeñan en el INTEC (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química-UNL-CONICET). Pueden ser contactados a la dirección electrónica: <szalazar@santafe-conicet.gov.ar>