

Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Mn}$

Suárez Escobar, Andrés Felipe; Guevara Correa, Daniela; Méndez Quintero, María Camila; Mendoza Abella, José Felipe; Álvarez Cabrera, Judith Andrea
Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Mn}$

Revista Colombiana de Química, vol. 48, núm. 3, 2019

Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309061220006>

Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn

Evaluation of a reactor for the photocatalytic degradation of glyphosate with a catalyst TiO₂-Mn

Avaliação de reator para a degradação fotocatalítica do glifosato usando um catalisador de TiO₂-Mn

Andrés Felipe Suárez Escobar

Universidad Jorge Tadeo Lozano, Colombia

andresf.suarez@utadeo.edu.co

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309061220006>

Daniela Guevara Correa

Universidad Jorge Tadeo Lozano, Colombia

daniela.guevarac@utadeo.edu.co

Maria Camila Méndez Quintero

Universidad Jorge Tadeo Lozano, Colombia

mariac.mendezq@utadeo.edu.co

José Felipe Mendoza Abella

Universidad Jorge Tadeo Lozano., Colombia

josef.mendozaa@utadeo.edu.co

Judith Andrea Álvarez Cabrera

Universidad Jorge Tadeo Lozano., Colombia

juditha.alvarezc@utadeo.edu.co

Recepción: 12 Diciembre 2018

Aprobación: 15 Mayo 2019

RESUMEN:

En el presente trabajo se evaluó la degradación fotocatalítica del herbicida glifosato en solución acuosa con un catalizador comercial (TiO₂ Degussa P25) y un catalizador sintetizado a partir de TiO₂ dopado con manganeso (TiO₂-Mn), soportados en anillos de borosilicato de diámetro interno y externo de 6,52 mm y 7,59 mm, respectivamente, y una longitud aproximada de 9,43 mm, mediante el uso de un reactor continuo de lecho empacado. El catalizador fue caracterizado por FTIR, SEM-EDS y AFM, con lo cual se determinaron algunas propiedades físicas y químicas del mismo. Las condiciones de operación del reactor fueron un caudal de alimentación de 4,25 mL min⁻¹ de una solución de glifosato de pH natural de 4,45 y un tiempo de retención de 1 h y 25 min, en el cual se llevaron a cabo ensayos de fotocatálisis heterogénea, fotólisis y adsorción por un tiempo de 150 min. De lo anterior, se obtuvieron los porcentajes de remoción y el orden de la reacción fotocatalítica para el catalizador soportado en los anillos. A partir de los estudios de degradación realizados, con el TiO₂-Mn soportado en los anillos, se logró un porcentaje máximo de degradación de 39.19%, mientras que, con el catalizador comercial TiO₂ Degussa P25, se alcanzó un 28.6% de remoción. El modelo de reacción que sigue la degradación del glifosato es de difusión intrapartícula, debido a los procesos difusivos en los que la molécula de glifosato es adsorbida en los poros del catalizador para luego ser degradada.

PALABRAS CLAVE: TiO₂ dopado, fotocatálisis heterogénea, reactor continuo.

ABSTRACT:

NOTAS DE AUTOR

andresf.suarez@utadeo.edu.co

In this work, the photocatalytic degradation of the herbicide glyphosate in aqueous solution was evaluated. Assays were performed on a commercial catalyst (TiO_2 Degussa P25) and a catalyst synthesized from TiO_2 doped with manganese ($\text{TiO}_2\text{-Mn}$) supported on borosilicate rings, with an internal and external diameter of 6.52 mm and 7.59 mm respectively, and an approximate length of 9.43 mm, using a continuous packed bed reactor. The synthesized catalyst was characterized with techniques as FTIR, SEM-EDS, and AFM, which allowed to evaluating its chemical and physical properties. The reactor operating conditions were a feed flow rate of 4.25 mL min^{-1} of a pH 4.45 glyphosate solution and retention time of 1 h and 25 min. In such experiments, heterogeneous photocatalysis, photolysis, and adsorption test were carried out for 150 min, obtaining results of degradation percentages and the order of photocatalytic reaction for the catalyst supported in the rings and the powder in suspension. From the removal studies, a maximum degradation percentage of 39.19% was reached with $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ supported in the rings. In contrast, the commercial catalyst TiO_2 Degussa P25 had a 28.6% of removal. The glyphosate degradation follows an intraparticle diffusion model due to a diffusive process, where the glyphosate molecule is adsorbed in the catalyst pores and then degraded.

KEYWORDS: doped TiO_2 , heterogeneous photocatalysis, continuous reactor.

RESUMO:

Neste trabalho, a degradação fotocatalítica de glifosato em solução aquosa foi avaliada com um catalisador comercial (TiO_2 Degussa P25) e sintetizado a partir de TiO_2 dopado com manganês (Mn-TiO_2) com suporte em anéis de borosilicato de diâmetro interno e externo de catalisador 6,52 mm e 7,59 mm, respectivamente e um comprimento de aproximadamente 9,43 mm, usando um leito empacotado reator contínuo. O catalisador sintetizado foi caracterizado com FTIR, SEM-EDS and AFM, o que permitiu a sua morfologia e composição. As condições de operação do reactor foi alimentada à velocidade de $4,25 \text{ mL min}^{-1}$ de uma solução de pH natural de 4,45 glifosato e um tempo de retenção de 1 hora e 25 minutos; em que foram realizados ensaios de fotocatálise heterogénea, fotólise, tempo de adsorção de 150 minutos, obtendo-se como percentagens resultados de remoção e com a reação fotocatalítica para o catalisador suportado em anéis. A partir dos estudos, foi obtido uma taxa máxima de degradação com $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ suportado em anéis de 39,19% em comparação com o catalisador comercial de TiO_2 Degussa P25 com os quais obtiveram porcentagens de degradação de 28,6%. A degradação do glifosato segue um modelo de difusão intrapartícula devido ao processo difusivo em que a molécula de glifosato é adsorvida no catalisador poros logo a ser degradada.

PALAVRAS-CHAVE: TiO_2 dopado, fotocatálise heterogênea, adsorção, reator contínuo.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años, el desarrollo del sector agrícola ha llevado a la utilización de pesticidas, lo cual se ha manifestado en una problemática de tipo ambiental y sanitaria, relacionada con la variedad de contaminantes orgánicos en fuentes hídricas [1]. Allí, se encuentran contaminantes como los herbicidas, debido a que estos se introducen en el sistema de agua por varias fuentes: efluentes industriales, derrames químicos y escorrentía agrícola [2]. El glifosato, al ser un herbicida de tipo no selectivo de acción sistémica, es decir, que actúa sobre la raíz y es capaz de controlar en su totalidad la maleza, es aplicado sobre el follaje y absorbido por las hojas. Su mecanismo de acción se basa en suprimir la capacidad de generar aminoácidos aromáticos como el triptófano-tirosina y fenilalanina en las plantas [3] que, al degradarse, producen compuestos más simples como el ácido aminometilfosfónico (AMPA), generando así altos niveles de toxicidad y problemas sobre la salud en humanos y animales [4].

Colombia se ha visto muy afectada por cultivos ilícitos, en especial los cultivos de coca, lo cual ha llevado al gobierno nacional a implementar, a través del Ministerio de Justicia y del Derecho desde el año 2001, el programa de erradicación de cultivos ilícitos mediante aspersión aérea con glifosato (PECIG). Esto con el objetivo de controlar y eliminar las plantaciones de cultivos de coca de forma rápida y segura, evitando así la producción de cocaína [5]. Una de las problemáticas, en torno a los cultivos ilícitos de coca, se puede observar en el departamento del Putumayo, donde el uso del glifosato por aspersión aérea en el año 2015 afectó zonas de ganadería y piscicultura, provocando el desplazamiento de la población y la muerte indiscriminada de animales [6].

La agricultura extensiva ha vuelto fundamental el uso de agroquímicos a nivel mundial, particularmente en países desarrollados en América del Norte, Europa, Japón, entre otros [7]. Dentro de los agroquímicos, se

destaca en especial el herbicida glifosato, representando la comercialización del 61 y 66% [8] del mercado de los productos agroquímicos en compañías como Syngenta, Monsanto, BASF, entre otros. Uno de los mayores consumidores de este herbicida es Argentina. En este país, se han encontrado restos de glifosato en cultivos de algodón, producto a partir del cual se obtienen derivados como gasas, algodones y artículos de higiene personal [9].

La persistencia de los herbicidas, en especial del glifosato en el medio ambiente, ha sido motivo para buscar tecnologías y/o alternativas que permitan la degradación de pesticidas en agua, y así, lograr la reducción de los riesgos asociados al consumo de aguas contaminadas por estos [4]. Algunas alternativas, relacionadas con los procesos de oxidación avanzada (POA's), son: la ozonización, la fotólisis y la fotocatálisis heterogénea, en las cuales se da una destrucción total o parcial de la molécula del glifosato con el fin de mineralizarla o hacerla biodegradable [3].

La remoción de sustancias como pesticidas y herbicidas en el agua ha sido estudiada por diferentes investigadores, empleando procesos de oxidación avanzada, ya sea solos o en combinación con otros procesos como adsorción, ozonólisis, entre otros. Los sistemas híbridos de adsorción mediante carbón activado y fotocatálisis han sido empleados de manera satisfactoria para la remoción de metilsulfonilmetano del agua, llegando a remociones del 90% a través del proceso combinado [10]. El herbicida clopiralid tiene la característica de ser fotoestable en condiciones ambientales, sin embargo, su degradación mediante el uso de Degussa P25 y radiación UV mostró remociones de cinco veces las obtenidas por la fotólisis directa [11]. El glifosato también ha sido estudiado previamente, encontrando que algunos iones metálicos al ser impregnados al TiO_2 favorecen la velocidad de remoción de esta sustancia del agua [12].

Dentro de los POA's, el más prometedor es la fotocatálisis heterogénea, la cual produce la degradación, e incluso, la mineralización de contaminantes orgánicos por las reacciones de óxido-reducción generadas [13]. El mecanismo de degradación de la fotocatálisis heterogénea se ilustra en la figura 1.

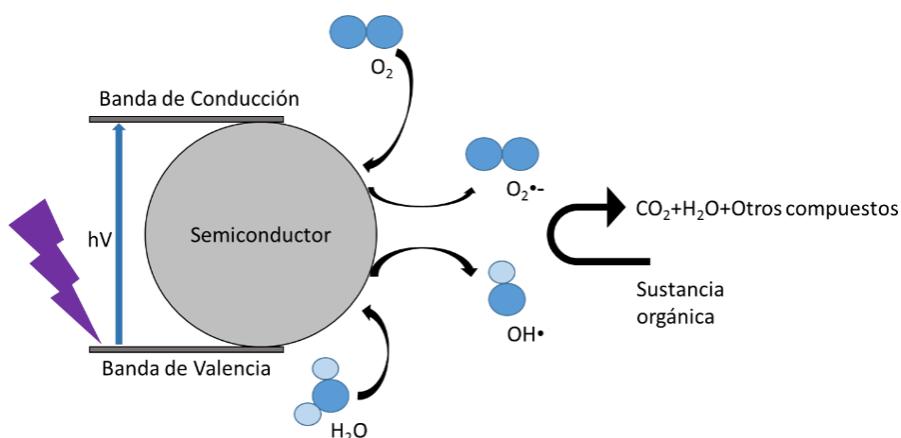


FIGURA 1.
Mecanismo Fotocatálisis Heterogénea (Fuente: autores).

Uno de los catalizadores más ampliamente usado es el TiO_2 , sin embargo, este solo puede realizar su actividad fotocatalítica a través del uso de la radiación en el espectro UV. Para iniciar la actividad fotocatalítica es necesario un fotón con una energía igual o superior al valor de band gap, o banda prohibida, el cual es de 3,2 eV. No obstante, estudios recientes han encontrado que, al dopar el TiO_2 con algún elemento metálico o no metálico, este puede cambiar la respuesta fotocatalítica del catalizador, es decir, puede pasar de realizar su actividad con la región de luz UV a hacerla con luz de la región del espectro visible [14]. Previamente, se han realizado estudios con catalizadores basados en TiO_2 dopado con iones metálicos de manganeso (Mn), cerio (Ce) y lantano (La), en donde se varió la concentración de los iones metálicos (0,15–0,6%) presentes en el fotocatalizador, encontrando que el TiO_2 con una concentración del 0,45% de todos los iones metálicos

presenta la mayor actividad fotocatalítica. Sin embargo, el TiO₂ dopado con Mn es el que más se destaca por presentar la mejor actividad de degradación del glifosato, también utilizando el espectro de luz visible [14].

Si bien, los procesos fotocatalíticos han sido ampliamente estudiados durante los últimos años, el soporte de catalizadores y su uso en reactores continuos no han sido estudiados de manera intensiva [14, 15]. El estudio de la degradación de sustancias de interés ambiental, mediante este tipo de sistemas, permitirá la futura implementación de sistemas de tratamiento a escala industrial que usen energía solar como fuente de radiación [16, 17].

En el presente estudio se evaluó un catalizador soportado basado en dióxido de titanio e impregnado con manganeso soportado en anillos de borosilicato para la remoción de glifosato en solución acuosa. Para evaluar la actividad del catalizador se realizó el montaje de un reactor continuo enchaquetado, el cual operó en modo de recirculación o totalmente en continuo para la evaluación de los parámetros cinéticos de la degradación del glifosato, empleando un catalizador soportado con una mayor facilidad de recuperación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se disolvió cloruro de manganeso tetrahidratado (MnCl₂·4H₂O) 99% (Carlo Erba RPE-ACS) en 27,6 mL de agua destilada para obtener el 1.0% en peso de Mn. La solución fue puesta en un baño de ultrasonido para asegurar la disociación del cloruro de manganeso. El sol-gel fue preparado agregando 100 g de isopropóxido de titanio (IV) 95% (Alfa Aesar) gota a gota, 53 mL de *n*-butanol 99,5% (Panreac PS), 28,3 g de dióxido de titanio 99.5% (Degussa P25) y la solución de manganeso, anteriormente preparada, a un balón de reacción de tres cuellos en el que se tenía una solución de 53 mL de *n*-butanol y 27,6 mL de agua con un agitación constante a 220 rpm y un termómetro. La solución obtenida se mantuvo en oscuridad durante un tiempo de 4 h a una temperatura de 80 °C. Los anillos fueron inmersos en el producto obtenido por un tiempo de 72 h, luego, se secaron en el horno a 100 °C y, finalmente, se calcinaron a 450 °C por 4 h. Los soportes utilizados para los catalizadores fueron anillos de vidrio borosilicato de una longitud de 9,43 mm, un diámetro interno de 6,52 mm y externo de 7,59 mm, los cuales fueron cubiertos con el catalizador mediante la técnica *dip coating* [19].

Al catalizador sintetizado se le realizaron una serie de caracterizaciones físicas y químicas por medio de microscopía electrónica de barrido-espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS) en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 6490-LV. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Thermo Nicolet, modelo 6700 y microscopía de fuerza atómica (AFM) en un microscopio CYPHER ES de Asylum Research.

Los ensayos de fotodegradación se hicieron en un reactor diseñado para trabajar en operación continua. El reactor se mantuvo con recirculación total, como se muestra en la figura 3. Para cada ensayo, se prepararon 500 mL de solución acuosa de glifosato a una concentración de 500 mg L⁻¹, a partir de una papeleta de glifosato granulado de nombre comercial Roundup 747 de 50 g de contenido neto de la marca Monsanto, la cual contiene 679 g de glifosato por kg de producto. Cada uno de los ensayos fue llevado a cabo por un tiempo total de 2,5 h, haciendo muestreo cada 15 min. La fuente de radiación utilizada fue una lámpara de luz UV de 70 W de potencia con una longitud de onda máxima entre 370 y 410 nm. El reactor empleado, que incluye una entrada y salida de muestra y una derivación para ingresar aire de ser necesario, consistió en un tubo de cuarzo con un anillo de vidrio de borosilicato y un volumen total de 320 mL.



FIGURA 2.
Montaje del reactor empleado ensayos de fotodegradación.

Las muestras tomadas del reactor fueron analizadas para evidenciar el grado de avance de la reacción mediante el método de derivatización de la molécula de glifosato para poder ser cuantificado colorimétricamente, haciendo uso de la técnica espectrofotométrica con una curva de calibración elaborada con soluciones estándar preparadas con glifosato analítico Sigma Aldrich > 99%. El método aplicado consistió en la reacción del grupo amino de la molécula de glifosato con la ninhidrina en presencia de molibdato de sodio como catalizador, en la cual se elimina una molécula de agua para dar origen a un complejo coloreado púrpura en medio acuoso neutro que absorbe a 570 nm [2].

Los datos de concentración *versus* tiempo fueron ajustados a ecuaciones de pseudo primer orden, Ec. 1 y pseudo segundo orden, Ec. 2, y un modelo de difusión intrapartícula, Ec. 3, como se muestra a continuación:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (1)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (2)$$

$$C = -kt^{1/2} + I \quad (3)$$

Donde C y C₀ son las concentraciones para el tiempo t y tiempo 0, respectivamente; k es la constante cinética de la ecuación, la cual tiene unidades de min⁻¹, para pseudo primer orden, de L mol⁻¹·min⁻¹ para la de pseudo segundo orden y de mol·L⁻¹·min^{-1/2} para la intrapartícula.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador

En la figura 3 se presentan las micrografías aportadas por el SEM para el catalizador sintetizado en polvo y el catalizador que se encontraba soportado en los anillos de vidrio borosilicato. Como se observa, la distribución de partículas obtenida es homogénea.

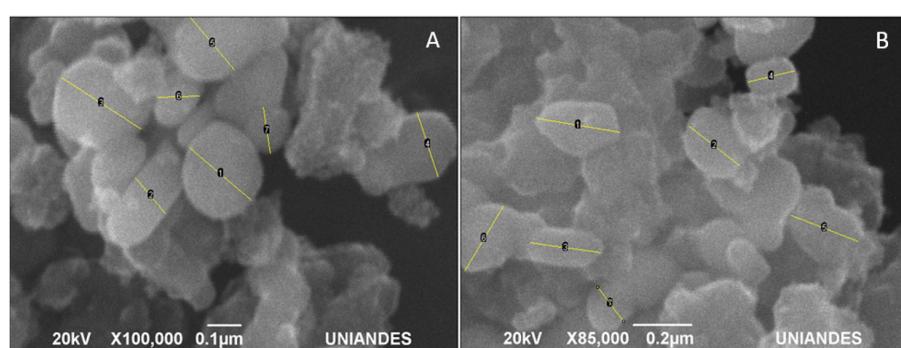


FIGURA 3.

Microscopía Electrónica de Barrido. A) TiO₂-Mn en polvo B) TiO₂-Mn soportado en los anillos.

De cada una de las micrografías se extrajeron los diámetros de las partículas más definidas, teniendo que el diámetro promedio de las partículas del TiO₂-Mn que quedaron adheridas a los anillos de borosilicato es de 0,22 μm.

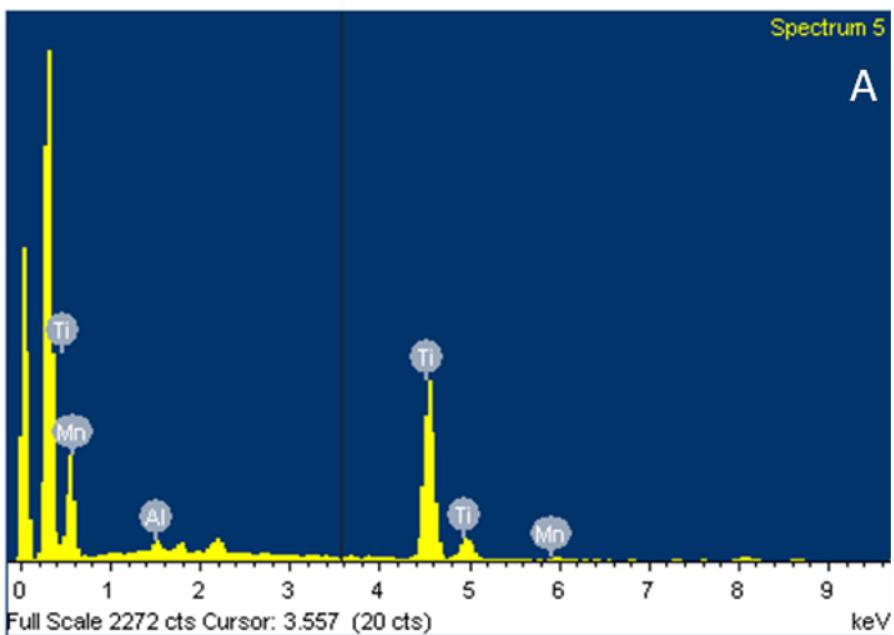


FIGURA 4.
Análisis EDS TiO_2 -Mn soportado en los anillos.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis EDS para conocer los elementos presentes en el catalizador. El análisis presentado en la figura 4 permitió concluir que tanto en el catalizador en polvo, como en el que se encuentra soportado en los anillos hay presencia de TiO_2 y Mn como se observa en la tabla 1.

TABLA 1.
Composición del catalizador soportado en los anillos.

TiO_2 -Mn soportado en anillos		
Elemento	% Peso	% Atómico
O K	62,79	83,12
Al K	0,87	0,68
Si K	0,74	0,56
Ti K	33,74	14,92
Mn K	2,30	1,96

Dentro de las composiciones se puede encontrar un porcentaje pequeño de aluminio, el cual puede estar presente debido algún tipo de impureza o contaminación en los reactivos o en el material utilizado para la síntesis del catalizador. A pesar de que el porcentaje esperado de manganeso en el catalizador (1%) fue tan bajo, este se logró evidenciar en los EDS de la figura 4. El silicio presente en el EDS del catalizador soportado en los anillos se debe al presente en la composición de los anillos de vidrio.

Tanto la caracterización química del TiO_2 comercial (Degussa P-25) como la del catalizador sintetizado TiO_2 -Mn se realizó utilizando el espectro de infrarrojo (FTIR), presentado en la figura 5. En esta se observan las bandas correspondientes a los bordes Ti-OH, que se encuentran en el rango entre 3391–3438 cm^{-1} y corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos del grupo hidroxilo [20,21]. Además, se observa una banda amplia alrededor de 3400 cm^{-1} y un pico en 1640 cm^{-1} , que han sido reportados como agua adsorbida en la superficie, [22]. Finalmente, se encuentra en el espectro una banda de absorción débil en 2300-2400 cm^{-1} correspondiente al enlace Ti-O del dióxido de titanio [21]. Existen algunas bandas débiles al final de la

caracterización, las cuales podría pertenecer a modos de vibración de especies orgánicas residuales que no se eliminaron por completo, por ejemplo, con el butanol [23].

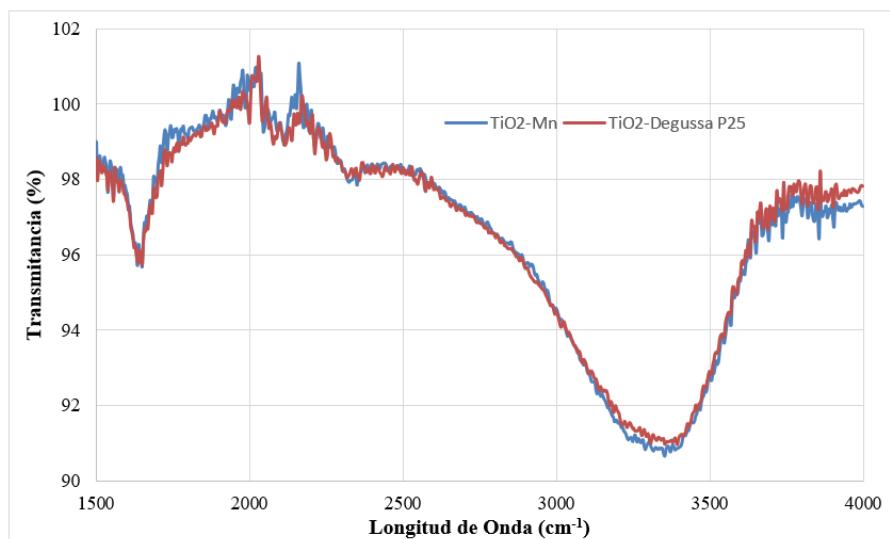


FIGURA 5.
Espectro FTIR de los catalizadores empleados.

La microscopía de fuerza atómica arroja los perfiles del catalizador soportado en los anillos. En la figura 6a se pueden observar granos esféricos uniformes y aglomerados, con algunos vacíos en su superficie; en la figura 6b, la superficie del TiO₂ dopado muestra microestructuras granulares compuestas de partículas irregulares con altura del pico más alto de 0,06 μm y una profundidad de valle más bajo de -0,09 μm, teniendo en cuenta un área de barrido de 1,0 X 1,0 μm. Además, el análisis proporciona parámetros de rugosidad superficial, la cual en promedio tiene un valor de 10,7145 nm, indicando esto que la superficie no es ópticamente lisa.

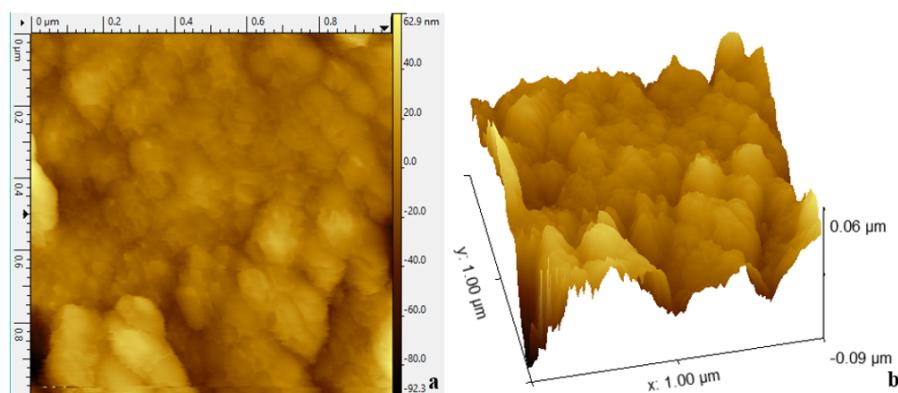


FIGURA 6.
Microscopía de fuerza atómica del catalizador soportado de TiO₂- Mn. a) Perfil de altura, b) Perfil altura vista 3D.

Experimentos de degradación fotocatalítica

De acuerdo con la figura 7, para la fotólisis, después de 150 min de tratamiento se alcanza un porcentaje de 25,3% de degradación. Para los ensayos de adsorción, se observa un 24,9% de remoción de glifosato. Después del mismo periodo de tiempo, los ensayos de degradación fotocatalítica con dióxido de titanio Degussa P25

dieron como resultado una remoción de 28,6%, bastante cercano a lo removido por la adsorción, lo cual significa que el aporte de la fotocatálisis con el dióxido de titanio P25 es poco.

Los ensayos con los anillos de vidrio borosilicato dieron como resultado una remoción de 39,2% del glifosato presente en la muestra inicial, lo cual indica una mejora del proceso de remoción, el cual puede deberse a la mayor área de contacto del glifosato con la superficie del catalizador, además del mejoramiento del desempeño del mismo mediante la reducción de los fenómenos de recombinación y disminución del band gap asociados a la inclusión del manganeso en la estructura del catalizador, con lo cual hay un mejor aprovechamiento de la radiación inducida por la lámpara UV. Después de 150 min de exposición a la radiación ultravioleta, no se presenta una disminución apreciable para el catalizador con manganeso, con lo cual podría diseñarse un reactor continuo con un tiempo de retención equivalente. También se pudo evidenciar que el catalizador quedó fuertemente adherido a los anillos, lo cual indica que el método de impregnación fue el adecuado.

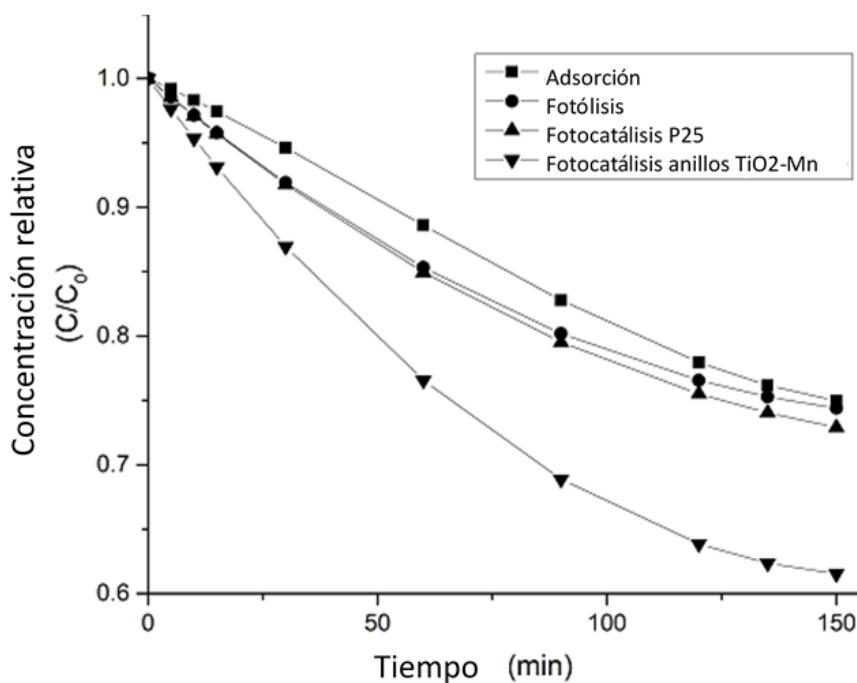


FIGURA 7.
Degrado de glifosato por fotocatálisis heterogénea.

TABLA 2.
Cinética de degradación con los anillos con catalizador TiO₂ Degussa P25 y TiO₂-Mn.

		TiO ₂ Degussa P25	TiO ₂ - Mn
Pseudo Primer Orden	k (min ⁻¹)	0,0025	0,0047
	R^2	0,9081	0,7858
Pseudo Segundo Orden	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	0,00132	0,00291
	R^2	0,9517	0,9325
Modelo de difusión intrapartícula	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{min}^{-1/2}}$	0,0981	0,0691
	R^2	0,9718	0,9724

De acuerdo con la tabla 2, el modelo cinético de difusión intrapartícula es el que mejor se ajusta a la reacción de fotocatálisis de la molécula de glifosato en solución acuosa con los catalizadores soportados, seguido de cerca por el modelo de pseudo segundo orden. El ajuste de todos los ensayos llevados a cabo sugiere que los procesos de difusión intrapartícula son los limitantes de la velocidad de la reacción [23, 24].

CONCLUSIONES

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio se logró mejorar mediante el dopaje con manganeso, los resultados de degradación evidenciaron que con el TiO₂ Degussa P25 se presenta una degradación del 28,6%, mientras que con el TiO₂-Mn se da una remoción de 39,2%. La inclusión del manganeso en la estructura del catalizador permitió que la actividad fotocatalítica del mismo mejorara. También, se observó que la impregnación del catalizador en el soporte de vidrio borosilicato fue la adecuada al no presenciarse lixiviación del catalizador en el medio, además de obtener una superficie rugosa como se muestra en la microscopía AFM. Al obtener una cinética de reacción ajustada a un modelo de difusión, se concluye que el fenómeno que ocurre en la degradación fotocatalítica de la molécula de glifosato es el fenómeno de difusión intrapartícula en los poros del fotocatalizador.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por el apoyo financiero de esta investigación, bajo código DICE 748-13-16, y a la doctora Ana Rozo por su colaboración en las imágenes de AFM.

REFERENCIAS

- [1] M. Muneer and C. Boxall, "Photocatalyzed degradation of a pesticide derivative glyphosate in aqueous suspensions of titanium dioxide," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, pp. 27–29, 2008.
- [2] D. F. Tzaskos, C. Marcovicz, N. M. P. Dias, and N. D. Rosso, "Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters," *Ciência e Agrotecnologia*, vol. 36, no. 4, pp. 399–405, 2012.
- [3] D. Becerra, "Acople De Procesos Fotocatalíticos Y Biológicos Para El Tratamiento De Aguas Residuales Con Residuos De Plaguicidas," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [4] M. R. Assalin, S. G. de Moraes, S. C. N. Queiroz, V. L. Ferracini, and N. Duran, "Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis," *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 45, no. 1, pp. 89–94, 2010.
- [5] Ministerio de Justicia y del Derecho, "Identificación del herbicida glifosato propiedades y toxicidad.," *Doc. Plan Manejo Ambient. Errad. Cultiv. Ilícitos*, pp. 1–51, 2000.
- [6] C. Campuzano Cortina, L. M. Feijoó Fonnegra, K. Manzur Pineda, M. Palacio Muñoz, J. Rendón Fonnegra, and J. P. Zapata Díaz, "Efectos de la intoxicación por glifosato en la población agrícola: revisión de tema," *Rev. CES Salud Pública*, vol. 8, no. 1, pp. 121–133, 2017.
- [7] R. Labrada, J. C. Caseley, and C. Parker, "Manejo de Malezas para Países en Desarrollo. (Estudio FAO Producción y Protección Vegetal-120)." [Online]. Available: <http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s00.htm>.
- [8] A. Villalba, "Resistencia a herbicidas . Glifosato *Resistance to Herbicides . Glyphosate*," vol. 2009, pp. 169–186.
- [9] Universidad Nacional de la Plata. "Encuentran glifosato en algodón, gasas, hisopos, toallitas y tampones." [Online]. Available: http://www.exactas.unlp.edu.ar/articulo/2015/10/21/encuentran_glifosato_en_algodon_gasas_hisopos_toallitas_y_tampones.

[10] N. Arerachakul, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, and J. Kandasamy, "Granular activated carbon (GAC) adsorption-photocatalysis hybrid system in the removal of herbicide from water," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 206–211, Jun. 2007.

[11] B. Abramovic, V. Anderluh, D. Sojic, and F. Gaál, "Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 72, no. 12, pp. 1477–1486, 2007.

[12] S. Chen and Y. Liu, "Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst," *Chemosphere*, vol. 67, no. 5, pp. 1010–1017, Mar. 2007.

[13] C. Y. Guarín-Llanes and A. Mera-Benavides, "Fotocatálisis Heterogénea Con Tio₂ Para El Tratamiento De Desechos Líquidos Con Presencia Del Indicador Verde De Bromocresol," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 10, no. 19, pp. 79–87, 2011.

[14] K. Umar et al., "Synthesis of visible light active doped TiO₂ for the degradation of organic pollutants—methylene blue and glyphosate," *J. Anal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 1, p. 29, 2016.

[15] C. J. Kong et al., "High throughput photo-oxidations in a packed bed reactor system," *Bioorg. Med. Chem.*, 2017.

[16] M. Hajaghazadeh, V. Vaiano, D. Sannino, H. Kakooei, R. Sotudeh-Gharebagh, and P. Ciambelli, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone under UV-A light in an LED-fluidized bed reactor," *Catal. Today*, vol. 230, pp. 79–84, 2014.

[17] W. Zhou et al., "Nanopaper based on Ag/TiO₂ nanobelts heterostructure for continuous-flow photocatalytic treatment of liquid and gas phase pollutants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 197, pp. 19–25, 2011.

[18] M. F. J. Dijkstra, H. Buwalda, A. W. F. De Jong, A. Michorius, J. G. M. Winkelmann, and A. A. C. M. Beenackers, "Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 547–555, 2001.

[19] A. Ibrahim, W. Phoohinkong, W. Mekprasart, and W. Pecharapa, "Anatase/Rutile TiO₂ composite thin films prepared via dip coating technique and their hydrophilicity, stability and photocatalytic activity," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 5, pp. 10903–10909, 2018.

[20] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, and N. Shanmugam, "Sol-gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles - A new NLO active material," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 120, pp. 548–557, 2014.

[21] Ruslan, M. Mirzan, M. Nurdin, and A. W. Wahab, "Characterization and photocurrent response of Mn-N-TiO₂/Ti electrode: Approach for Chemical Oxygen Demand (COD) sensor," *Int. J. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 399–410, 2016.

[22] K. Olurode, G. M. Neelgund, A. Oki, and Z. Luo, "A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO₂ nanoparticles," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 333–336, 2012.

[23] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, and P. Kushwaha, "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk," *Desalination*, vol. 265, no. 1–3, pp. 159–168, Jan. 2011.

[24] W. Plazinski, J. Dziuba, and W. Rudzinski, "Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity," *Adsorption*, vol. 19, no. 5, pp. 1055–1064, 2013.

[25] O. Tünay, E. Metin, T. Olmez-Hancı, and I. Kabdaslı, "8th iwa symposium on waste management problems in agro-industries- agro'2011: Adsorption of textile reactive dyestuffs by treatment sludges of inorganic nature," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 33, no. 13, pp. 1467–1475, 2012.