

**Comparación de diferentes técnicas para la detección y remoción de
glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético presentes en las aguas residuales**

(Autor)

CRISTIAN CAMILO HARO

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

PAMPLONA, diciembre 10 de 2021

**Comparación de diferentes técnicas para la detección y remoción de
glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético presentes en las aguas residuales**

(Autor) CRISTIAN CAMILO HARO

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de
INGENIER(A)O QUÍMIC(A)O**

Director: MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

Ingeniero químico, MSc. en Controles Industriales

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Pamplona, diciembre 10 de 2021

Este trabajo de grado va dedicado a **Dios**, a mi madre **Gladys María Haro** por ser mi apoyo incondicional, a mi hermana **Zully Daniela Muñoz Haro**, a mis amigos que siempre han tenido a bien tenderme su mano en los momentos difíciles, de alegría y triunfos en la vida académica en especial a **Héctor centeno madero**, familiares que creyeron en mí y demás personas que de alguna u otra manera aportaron su granito de arena

Con cariño....

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a **Dios** por permitirme culminar esta parte de mi vida académica, a mi **madre** por apoyarme de manera incondicional y creer en mí, a la **universidad de pamplona** por abrirme las puertas y acogerme durante esta etapa, a cada uno de los **docentes** que aportaron sus conocimientos y experiencias para que dé apoco me fuera formando profesionalmente, a cada uno de mis **compañeros** que de una u otra manera contribuyeron para que pudiera cumplir este objetivo, a los **amigos** que conocí al inicio de esta maravillosa parte de mi vida cuando todo esto en ese momento era un sueño gracias por apoyarme en los momentos más difíciles de la carrera y por compartir parte de sus vidas conmigo y por ultimo pero no menos importante al **msc. Manuel rivera guerrero** por dirigir, asesorarme y acompañarme en este trabajo de grado.

RESUMEN

El glifosato y el 2,4-diclorofenoxiacético son los herbicidas más utilizados y comercializados en el mundo por su alta efectividad en el control de malezas. El uso indiscriminado y su impacto medio ambiental ha fomentado el análisis de sus propiedades fisicoquímicas, las distintas maneras en que estos herbicidas podrían contaminar las fuentes hídricas y el análisis para implementar técnicas que ayuden a detectar y remover esos compuestos orgánicos que se encuentran presentes en las aguas residuales del sector agroindustrial.

Este trabajo se realizó con la finalidad de recopilar las técnicas usadas en la actualidad para detectar y remover glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético de las aguas residuales, también de estudiar las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos y sus posibles vías de contaminación al recurso hídrico. Se compararon las diferentes técnicas de detección evaluando límites de detección, porcentajes de recuperación, tiempos de tratamiento, costos e impacto medio ambiental para los dos herbicidas. De igual modo para las técnicas de remoción estimando la eficiencia, los tiempos de tratamiento, las ventajas y desventajas e impacto medio ambiental.

Palabras clave: 2,4-D, AMPA, cromatografía, derivatización, emergentes, herbicida, toxicidad.

ABSTRACT

Glyphosate and 2,4-dichlorophenoxyacetic are the most widely used and commercialized herbicides in the world due to their high effectiveness in weed control. The indiscriminate use and its environmental impact have promoted the analysis of its physicochemical properties, the different ways in which these herbicides could contaminate water sources and the analysis to implement techniques that help detect and remove those organic compounds that are present in the plants. wastewater from the agro-industrial sector.

This work was carried out in order to compile the techniques currently used to detect and remove glyphosate and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from wastewater, as well as to study the physicochemical properties of these compounds and their possible contamination routes to the water resource. The different detection techniques were compared evaluating detection limits, recovery percentages, treatment times, costs and environmental impact for the two herbicides. Similarly for removal techniques, estimating efficiency, treatment times, advantages and disadvantages, and environmental impact.

Keywords: 2,4-D, AMPA, chromatography, derivatization, emerging, herbicide, toxicity.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	12
2. JUSTIFICACIÓN	14
3. OBJETIVOS	15
3.1 Objetivo general	15
3.2 Objetivos específicos	15
4. GENERALIDADES, CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS Y TOXICIDAD DEL 2,4-D Y GLIFOSATO	16
4.1 Generalidades y características fisicoquímicas del 2,4-D	16
4.1.1 Toxicidad del 2,4-D.	18
4.1.1.1 En el medio ambiente.	18
4.1.1.2 En humanos.	19
4.1.1.3 En animales.	20
4.1.1.4 Fitotoxicidad.	20
4.2 Generalidades y características fisicoquímicas del glifosato	20
4.2.1 Toxicidad del glifosato.	22
4.2.1.1 En el medio ambiente.	22
4.2.1.2 En humanos.	23
4.2.1.3 En animales.	24
5. DETECCIÓN DE 2,4-D Y GLIFOSATO: UN ESTUDIO DETALLADO DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CAPTAR LOS PESTICIDAS EN FUENTES HÍDRICAS.	24
5.1 Técnicas de detección de glifosato.	24
5.1.1 Cromatografía iónica.	25
5.1.2 Cromatografía de gases (GC).	26

5.1.3	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).	26
5.1.4	Electroforesis capilar (CE).	27
5.1.5	Técnicas de inmunoensayo.	28
5.1.6	Resonancia magnética nuclear (RMN).	29
5.2	Técnicas de detección de 2,4-D	30
5.2.1	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).	30
5.2.2	Electroforesis capilar.	31
6.	TECNICAS PARA LA REMOCION DE GLIFOSATO Y 2,4-D EN AGUAS RESIDUALES	34
6.1	Técnicas para la detección de 2,4-D	34
6.1.1	Adsorción.	34
6.1.2	Electrodiálisis.	35
6.1.3	Fotocatalisis.	36
6.2	Técnicas para la remoción de glifosato	37
6.2.1	Adsorción.	37
6.2.2	Electrocoagulación.	38
7.	CONCLUSIONES	43
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del 2,4-D.	17
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del glifosato.	22
Tabla 3. Principales parámetros de las técnicas utilizadas para detectar glifosato y 2,4-D.....	31
Tabla 4. Principales parámetros de las técnicas utilizadas para detectar glifosato y 2,4-D.....	32
Tabla 5. Características de las técnicas utilizadas para la remoción de glifosato y 2,4-D.....	39
Tabla 6. Ventajas y desventajas de las técnicas utilizadas para la remoción de glifosato y 2,4-D.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del 2,4-D amina, 2,4-D y 2,4-D éster.....	16
Figura 2. Destino del 2,4-D en el medio ambiente después de la aplicación agrícola y doméstica. Fuente: (Faisal Islam et al., 2017).....	19
Figura 3. Estructura molecular del glifosato.....	21
Figura 4. Representación de las rutas seguidas por el glifosato	23
Figura 5. Diagrama de procedimiento según el método 991.08 AOAC para la determinación de glifosato y AMPA en aguas.	27

GLOSARIO

Acilación: Radical orgánico derivado de un ácido carboxílico por pérdida del hidroxilo.

Antígeno: Cualquier sustancia que haga que el cuerpo produzca una respuesta inmunitaria contra ella. Los antígenos incluyen toxinas, sustancias químicas, bacterias, virus u otras sustancias de fuera del cuerpo.

Auxinas: Hormona vegetal que ocasiona el crecimiento de las plantas por elongación celular.

Derivatización: La derivatización es la modificación química de un compuesto para obtener otro con propiedades más adecuadas para el procedimiento analítico utilizado.

Dicotiledónea: designa a cualquier planta angiosperma que tiene un par de hojas seminales o cotiledones en el embrión.

Esterificación: Acción de un ácido orgánico sobre un alcohol para obtener un éster.

Fitotoxicidad: Toxicidad por algún producto químico para las plantas cultivadas.

Metabolito: conjunto de las sustancias orgánicas que resultan de las reacciones metabólicas.

Parental: se denomina parental al o a los progenitores de una progenie, esto es, al individuo o individuos cuya reproducción, ya sexual, ya asexual, provoca la transmisión de una herencia genética.

Perenne: Que vive más de dos años.

Tensioactivo: Dicho de un compuesto Que reduce la tensión superficial del líquido al que se añade.

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente en Colombia una de las principales fuentes económicas ha sido la agricultura, sobresaliendo cultivos tradicionales como el café, la caña de azúcar y el cacao, los cuales conforman el 60% del PIB agrícola del país. Según una encuesta realizada por el DANE de 2019, Colombia cuenta con 1.019.677 hectáreas entre los cultivos de caña de azúcar café y cacao (DANE, 2019). Estas cifras dan una idea del amplio uso de pesticidas que tiene esta industria para el control de malezas, siendo el agua de lavado, los recipientes y los contenedores usados en la aspersión de cultivos una fuente de contaminación indirecta del recurso hídrico. La detección y remoción de compuestos orgánicos peligrosos del agua contaminada mediante técnicas limpias y factibles es uno de los temas más importantes en la investigación del tratamiento de aguas (SPALTRO et al., 2018).

Según un reporte del ICA cerca del 63% de pesticidas comercializados en estos cultivos para controlar las malezas tienen como ingredientes activos el glifosato y el 2,4-diclorofenoxiacético (ICA, 2015).

El 2,4-diclorofenoxiacético es un herbicida sistemático que mata selectivamente a la mayoría de las malezas de hoja ancha al causar un crecimiento descontrolado en ellas, pero deja la mayoría de los pastos relativamente intactos (SPALTRO et al., 2018). En 1987 la agencia internacional para la investigación del cáncer (IARC) declaró que el 2,4-diclorofenoxiacético es un compuesto carcinogénico (WHO, 2005), por otra parte, la USEPA recientemente ha clasificado este compuesto como carcinogénico del grupo D y se sospecha que es un compuesto de alteración endocrina (EPA: Federal Register, 2007).

El glifosato N-(fosfonometil)-glicina es un herbicida no selectivo y el más utilizado en todo el mundo. Aunque faltan algunos estudios por confirmar, se tienen fuertes indicios de que el glifosato es carcinogénico y que altera el sistema endocrino (Tarazona José V. et al., 2017).

Debido al riesgo que representan los compuestos orgánicos mencionados, se han desarrollado varias técnicas para la detección y remoción de estos dos pesticidas en aguas residuales, así esta revisión expone cada una de las técnicas utilizadas en este tipo de tratamiento, su

factibilidad y eficiencia. Además, expone detalladamente las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas y la necesidad de realizar este tipo de estudios en el tratamiento de aguas para su implementación en las zonas agrícolas de mayor afectación en Colombia.

2. JUSTIFICACIÓN

Según algunos informes de las naciones unidas se estima que menos del 1% de los pesticidas utilizados en la agricultura llega a los cultivos, el restante termina contaminando el suelo, aire y agua (Arriaga, 2012). Los plaguicidas son uno de los contaminantes más utilizados en muchos países, especialmente donde las principales fuentes económicas son las actividades agroindustriales; entre ellos está Colombia, donde los tratamientos de los efluentes contaminados con pesticidas son por lo general ineficientes y en la mayoría de los casos inexistentes (Arriaga, 2012; Spaltro et al., 2018). En Colombia los efluentes provenientes para la preparación de algunos cultivos tradicionales del país como la caña de azúcar, el café y el cacao representan una fuente de contaminación para los afluentes receptores debido a la cantidad de sustancias recalcitrantes y con niveles de toxicidad elevados. Dentro de los pesticidas más utilizados en las actividades agrícolas de Colombia se encuentran el glifosato que es un aminofosfonato y el 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), perteneciente a la familia de los fenoxiacéticos, como ingredientes activos (Arriaga, 2012; ICA, 2017).

Se efectuó una revisión detallada de las diferentes técnicas utilizadas para la detección y remoción de glifosato y 2,4-D en fuentes hídricas, proporcionando información acerca de las características y/o funcionamiento de estas y comparando dichas técnicas entre sí, donde se tuvo en cuenta parámetros como: eficiencia, tiempos de tratamiento e impacto ambiental. Este estudio tiene la finalidad de ayudar a mitigar la contaminación generada por los pesticidas mencionados en aguas residuales provenientes del sector agroindustrial. Debido a lo mencionado anteriormente, es necesario el estudio y la implementación de algunas técnicas que permita cumplir los parámetros exigidos por la ley que regula el vertimiento de estas aguas residuales para detectar y remover estos pesticidas sin generar daños en el ecosistema, y además que permita mejorar la calidad de vida de las comunidades que usan el agua de los afluentes para consumo o riego.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Comparar diferentes técnicas para la detección y remoción de glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético presentes en las aguas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un estudio de las propiedades fisicoquímicas del glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético.
- Analizar diferentes técnicas utilizadas para la detección de glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético en aguas residuales.
- Comparar las diferentes técnicas implementadas para la remoción de glifosato y 2,4-diclorofenoxiacético en aguas residuales

4. GENERALIDADES, CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y TOXICIDAD DEL 2,4-D Y GLIFOSATO

4.1 GENERALIDADES Y CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL 2,4-D

El 2,4-D (figura 1) es un herbicida que pertenece a la familia de los fenoxiclorados o fenoxiacéticos, los cuales son compuestos agroquímicos ampliamente utilizados en la industria agrícola para el control de plantas de hoja ancha (Rosales-Robles E y R Sanchez de la Cruz, 2013). Este ingrediente es un compuesto que actúa de forma selectiva en plantas dicotiledóneas; se utilizan en cultivos como maíz, caña de azúcar y pastizales. Fue descubierto en el año 1940 y su modo de acción es similar al comportamiento de las hormonas auxinas en las plantas, es decir, mata las plantas al cambiar la forma en que crecen ciertas células (Kobylecka J, 2010).

El 2,4-D ha sido uno de los herbicidas más utilizados en el mundo debido a su bajo costo, selectividad, eficacia y amplio espectro de control de malezas. Otra razón es que las formulaciones comerciales de 2,4-D son fácilmente solubles en agua y otros solventes, dando como resultado una rápida penetración a través de las hojas / raíces que lo convierten en un herbicida más efectivo. Sus formulaciones incluyen ésteres, ácidos y numerosas sales que varían en sus propiedades químicas, comportamiento ambiental y, en menor medida, su toxicidad. Las formulaciones de sales y ésteres de 2,4-D se derivan de la molécula de ácido parental (Faisal Islam et al., 2017; Song, 2014).

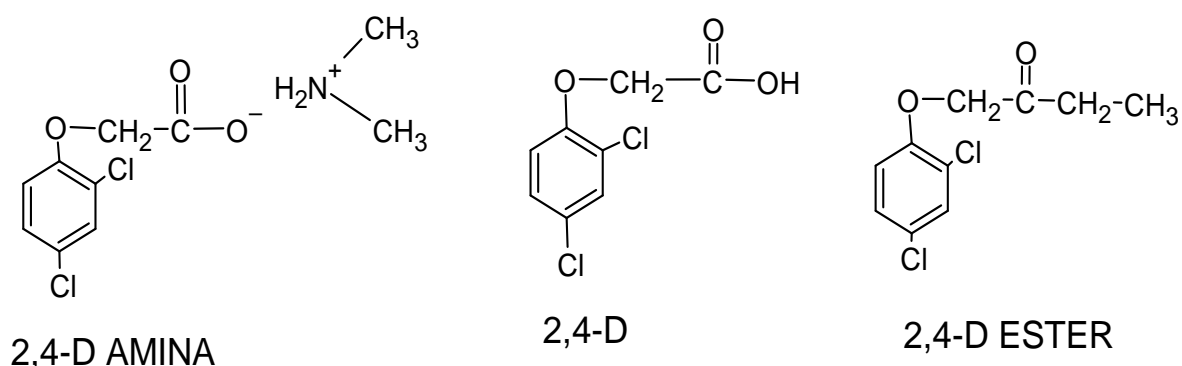


Figura 1. Estructura molecular del 2,4-D amina, 2,4-D y 2,4-D éster.

Fuente: (elaboración propia).

Comercialmente el compuesto 2,4-D puede ser encontrado con sales aminas, sódicas y amónicas, favoreciendo su disociación en agua; dando mayor estabilidad y evitando el daño a los cultivos de interés. Opuestamente, cuando la molécula presenta en su formulación ésteres, disminuye su solubilidad en agua y favorece la volatilidad del compuesto, disminuyendo también su reacción con sales en aguas duras; causando problemas de fitotoxicidad en los cultivos de interés (armando césar bautista carrillo, 2017; Tarragó JR et al., 2010).

El uso de 2,4-D plantea la cuestión de si este producto químico afectará a los agroecosistemas y al medio ambiente, del mismo modo se presenta la interrogante de ¿cómo lo hará? Debido a los bajos coeficientes de adsorción y la alta solubilidad en agua, el 2,4-D a menudo se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, lo que significa un importante problema ambiental y peligro para la salud (Faisal Islam et al., 2017; Freydier & Lundgren, 2016).

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del 2,4-D.

Fuente:(Merck group, 2017).

Propiedades físicas y químicas del 2,4-D	
formula	$C_8H_6Cl_2O_3$
Masa molecular	221,04 g/mol
Forma	Solida
Color	blanco
Olor	inodoro
pH	No hay información disponible
Punto/intervalo de fusión	134°C – 137°C
Punto/intervalo de ebullición	160°C a 0.53 hpa
Presión de vapor	<0.01 hpa
Densidad	1.42 g/cm ³ a 25°C
Solubilidad en agua	0.3 g/l
Coefficiente de reparto n-octanol agua	Log pow: 2.58-2.83 (25 °C)

Profundizando en la tabla 1 sobre las propiedades físicas y químicas, el ingrediente 2,4-D ha presentado baja adhesión al suelo, esto debido a su bajo coeficiente agua-octanol ($K_{oc} = 60$), favoreciendo con esto su constante aparición en aguas subterráneas (Farenhorst A & B Prokopowich, 2003) sin embargo, existen otros parámetros o indicadores de adsorción del 2,4-D en el suelo, como pueden ser el contenido de arcillas, materia orgánica y el pH (Bautista Carrillo Armando César, 2017).

4.1.1 Toxicidad del 2,4-D.

4.1.1.1 En el medio ambiente.

La mayor parte de la adición de 2,4-D al medio ambiente se produce a través de efluentes y derrames resultantes de su fabricación y transporte o directamente a través de su aplicación como agente herbicida (Figura 2). Otras posibles fuentes menores de 2,4-D incluyen el uso de su análogo ácido 2,4-diclorofenoxibutírico (2,4-DB). Además, el 2,4-D puede ingresar al agua superficial por entrada de fuente puntual, como equipo de aspersión defectuoso, eliminación de desechos, llenado y lavado de tanques, o por emisiones difusas resultantes de lixiviación, deriva de aspersión y escorrentía superficial. Al ser una molécula polar, el 2,4-D y su éster y aminas son bastante móviles en sistemas acuosos debido a su grupo carboxilo ácido ($pK_a = 2.8$) y la baja adsorción del suelo que puede ser la razón de su presencia generalizada en el medio ambiente. Actualmente, las concentraciones ambientales estimadas de 2,4-D en cuerpos de agua dulce oscilan entre 4 y 24 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en los campos agrícolas su concentración alcanza hasta 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Atamaniuk et al., 2013).

Se estima que la mayor contaminación por 2,4-D de los campos y cuerpos de agua ocurre durante el período de siembra de cada temporada. Durante este tiempo, los agricultores aplican herbicidas intensivamente para controlar las malezas en sus campos. Por ejemplo, la inundación de los campos de caña de azúcar después de las aplicaciones puede llevar residuos de 2,4-D a las aguas superficiales a través de la escorrentía. Si los aplicadores tienen poca conciencia de la contaminación ambiental, el enjuague generado por los recipientes de limpieza y los rociadores puede desecharse sin cuidado en los campos de arroz o canales cercanos, lo que representa un alto riesgo de contaminación ambiental (Figura 2). Por lo tanto, los cuerpos de agua alrededor de las áreas de cultivo de caña de azúcar tienen la probabilidad de contener

altas concentraciones de materiales contaminante (Atamaniuk et al., 2013; Faisal Islam et al., 2017).

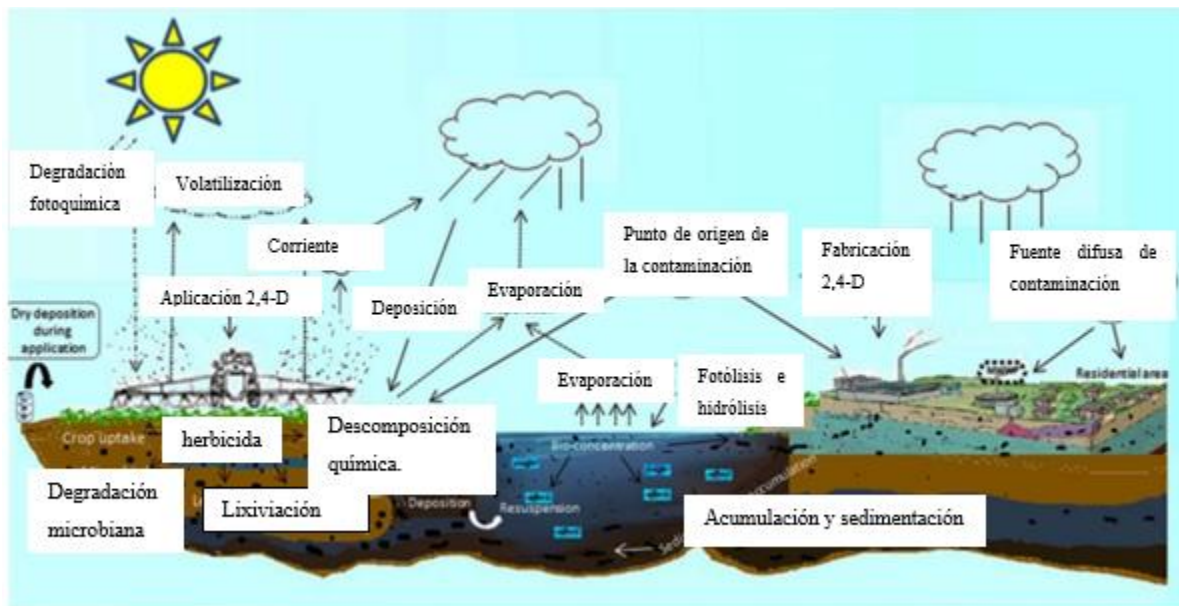


Figura 2. Destino del 2,4-D en el medio ambiente después de la aplicación agrícola y doméstica.
Fuente: (Faisal Islam et al., 2017).

4.1.1.2 En humanos.

En 1987, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) declaró que el 2,4-D es un compuesto carcinogénico β -2 (WHO, 2005). Recientemente, la USEPA ha clasificado este herbicida como carcinógeno del grupo D y se sospecha que es un compuesto de alteración endocrina (EPA: Federal Register, 2007). Se ha demostrado que actúa aumentando los espermatozoides anormales y la inmovilidad de los espermatozoides, la probabilidad de trastornos de inmunodeficiencia y la incidencia de enfermedades nerviosas, renales y respiratorias (Forest Health Protection, 2006). Fisiológicamente, estos químicos aumentan la oxidación de los ácidos grasos, además, de afectar las células hepáticas y de estar asociados a enfermedades tales como el Linfoma No-Hodgkin y Parkinson (Nakbi et al., 2013). Por otra parte, el herbicida ha sido asociado por lo menos a diez tipos de cáncer, esto según la revisión realizada por (de Roos AJ et al., 2006).

4.1.1.3 En animales.

Se han observado mortalidad fetal, trastornos del sistema urinario y enfermedades congénitas en los animales expuestos a este contaminante (Forest Health Protection, 2006).

4.1.1.4 Fitotoxicidad.

2,4-D fue diseñado para matar selectivamente malezas de hoja ancha, pero pronto después de su comercialización, sus efectos fitotóxicos en plantas susceptibles comienzan a ocurrir porque es tóxico para muchas especies de plantas de hoja ancha, la exposición a una dosis muy baja de 2,4-D o su deriva puede afectar las hojas de las plantas de algodón, maní y soja, lo que puede afectar el rendimiento según la gravedad del daño y la recuperación del cultivo. Por ejemplo, el 2,4-D se desplazó sobre las plantas de algodón con hojas y tallos notablemente dañados, lo que redujo el rendimiento hasta un 35% en comparación con el control (Sciumbato et al., 2014).

4.2 GENERALIDADES Y CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL GLIFOSATO

El glifosato (figura 2) es un herbicida sistémico, no selectivo, de amplio espectro y de post emergencia que controla malezas anuales y perennes. Es el nombre alternativo o común del compuesto organofosforado N-(fosfometil)glicina, de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC. Se comercializa usualmente como la sal del ácido desprotonado y un catión (ej.: potasio, isopropilamina, dimetilamonio), siendo los ingredientes básicos de los formulados comerciales la sal de glifosato más uno o varios surfactantes en solución acuosa. Una de las formulaciones más extendidas es la que contiene 480 g L⁻¹ de la sal de isopropilamina (equivalente a 360 g L⁻¹ del ácido libre) (Conicet, 2014).

Para ejercer su acción herbicida, el glifosato ingresa a la planta a través de los tejidos verdes para moverse en el apoplasto y en el simplasto rápidamente hacia los meristemas, donde detiene el crecimiento. Luego de una rápida penetración a través de la cutícula se produce el ingreso al simplasto, posiblemente mediante un mecanismo pasivo de difusión o bien mediante un transportador de fosfato en la membrana plasmática (Lucotte & Juneau, 2014).

Desde su comercialización por primera vez en 1974, el herbicida glifosato se ha convertido en el más utilizado en el mundo, su uso en agricultura ha aumentado considerablemente debido al desarrollo de variedades de cultivos transgénicos resistentes al glifosato, su amplia utilidad en cultivos como café, cacao, caña de azúcar o maíz y además, el herbicida también se ha utilizado para controlar cultivos ilícitos mediante aplicaciones aéreas masivas (Tarazona Jose V. et al., 2017; Solomon KR et al., 2011). El uso generalizado y el debate público con respecto a estos usos han despertado preocupación social y una controversia científica sobre la toxicidad del glifosato más allá del debate científico. Por otra parte, la aplicación extensiva de herbicidas en la agricultura ha provocado una posible contaminación de las fuentes de agua (Saitúa et al., 2012), daño del ADN a la vida acuática (Brodeur et al., 2014) y por lo tanto una amenaza para la salud humana.

El glifosato puede ingresar a las aguas superficiales a través de tres rutas, a saber, la aplicación directa a la vegetación acuática, a través de la deriva de las áreas tratadas que están cerca del agua o la unión al suelo que se lava de los sitios terrestres tratados. Este último resulta de menor impacto ambiental debido a que este herbicida en el suelo es adsorbido mediante uniones fosfato y degradado por microorganismos, lo que determina una escasa movilidad tanto del glifosato como de su principal metabolito, el ácido amino metil fosfónico (AMPA) (Sansal et al., 2012).

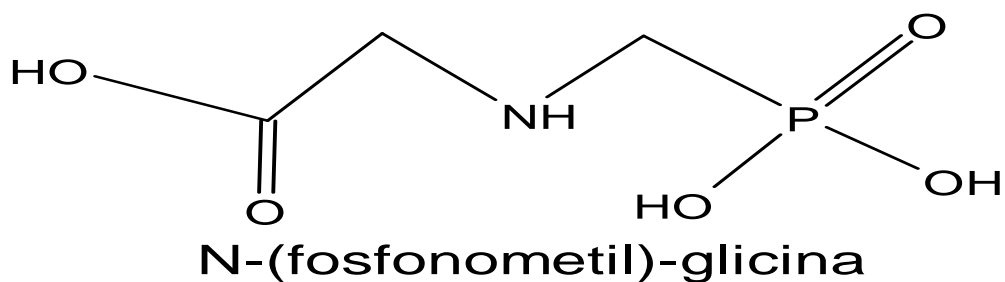


Figura 3. Estructura molecular del glifosato.

Fuente: (elaboración propia),

A continuación, en la tabla 2 se presentan las propiedades físicas y químicas de este pesticida.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del glifosato.

Fuente: (Cheminova, 2013).

Propiedades físicas y químicas del glifosato	
Formula molecular	$C_3H_8NO_5P$
Peso molecular	169,07 g/mol
apariciencia	Líquido amarillo
Olor	Prácticamente inodoro o con ligero olor a amina
pH	1% solución en agua: 4.5 a 20°C
Punto de fusión	< 0°C
Punto inicial de ebullición	113°C
Punto de inflamación	>113°C
Presión de vapor	Para glifosato ácido: $1.31 \cdot 10^{-5}$
Densidad	1.165 g/mL a 20°C
Solubilidad(es)	diclorometano 0.184 g/l, metanol 15.88 g/l en agua: 10.5 g/l
Coefficiente de reparto n-octanol/ agua	log Kow = -3.3
Viscosidad	43 mm ² /s a 20°C, 18 mm ² /s a 40°C (viscosidad cinemática)
Miscibilidad	Miscible en agua.

4.2.1 Toxicidad del glifosato.

4.2.1.1 En el medio ambiente.

Los herbicidas que contienen glifosato pueden contaminar los suelos dentro y alrededor de las áreas tratadas (figura 4). El glifosato se adsorbe a la arcilla y la materia orgánica, lo que ralentiza su degradación por los microorganismos del suelo y conduce a la acumulación en el

suelo con el tiempo (Banks et al., 2014). Por otra parte, a pesar de su unión a la arcilla y la materia orgánica, partes del glifosato y su metabolito AMPA terminan en la fase disuelta en el agua subterránea después de una lluvia intensa; esta lluvia puede transportar partículas del suelo con glifosato y AMPA al agua superficial donde puede permanecer en la fase particulada o disolverse (Maqueda et al., 2017). El glifosato disuelto y el AMPA en el agua superficial pueden absorberse hasta el sedimento del fondo. Las partículas contaminadas pueden asentarse e incorporarse también al sedimento del fondo (Aparicio et al., 2013). El glifosato es tóxico tanto para las plantas monocotiledóneas (como los pastos) como para las dicotiledóneas (la mayoría de las plantas de hoja ancha). Los tensioactivos en el producto formulado mejoran la absorción y translocación del glifosato en las plantas. De modo que el glifosato se acumula en toda la planta, incluidas las semillas y las raíces de la planta ocasionando efectos irreversibles sobre estos (Villeneuve et al., 2011).

4.2.1.2 En humanos.

La exposición crónica a glifosato se asocia con muchos peligros para la salud humana que incluyen: alteración de la función endocrina (Gasnier C et al., 2009), trastorno por déficit de atención / hiperactividad (TDAH), colitis, diabetes, enfermedad cardíaca, enfermedad inflamatoria intestinal, síndrome lateral amiotrófico, esclerosis múltiple, obesidad, depresión, linfoma no Hodgkin y enfermedad de Alzheimer (Samsel A & Seneff S, 2013), trastornos de la glándula pinea (Seneff S et al., 2015), cánceres de cerebro (Cattani D et al., 2014) y de mama y problemas intestinales (Shehata AA et al., 2013).



Figura 4. Representación de las rutas seguidas por el glifosato

Fuente: (Colasurdo Diego, 2020)

4.2.1.3 En animales.

En los peces, el glifosato ha afectado el metabolismo energético, los procesos de radicales libres y la actividad de la acetilcolinesterasa (Gluszczak L et al., 2011). En anfibios, ha inducido cambios morfológicos en el desarrollo de renacuajos, probablemente rompiendo sus respuestas anti depredadoras (Relyea RA, 2012).

5. DETECCION DE 2,4-D Y GLIFOSATO: UN ESTUDIO DETALLADO DE LAS TECNICAS UTILIZADAS PARA CAPTAR LOS PESTICIDAS EN FUENTES HIDRICAS

Se han desarrollado una amplia gama de técnicas para la cuantificación de estas sustancias de sistemas acuáticos específicamente en aguas residuales. Así, esta revisión expone las diferentes técnicas de detección de los pesticidas en aguas residuales, sus principales características y su factibilidad en términos: económicos, energéticos y ambientales.

5.1 TÉCNICAS DE DETECCIÓN DE GLIFOSATO

La detección de este pesticida ha representado un desafío para quienes han querido profundizar en este tema, ya que es un proceso costoso y lento; en consecuencia, las medidas de control gubernamentales son ineficaces ya que el glifosato generalmente no puede detectarse mediante métodos que analizan simultáneamente diferentes tipos de sustancias químicas y sus metabolitos en el mismo ensayo, en un método único de residuos múltiples (A. L. Valle et al., 2018).

El desafío de detectar residuos de glifosato mediante un método analítico simple se debe a su carácter iónico, alta polaridad y solubilidad en agua (Koskinen WC et al., 2016). Además, el glifosato posee una alta afinidad por los cationes metálicos que forman complejos con él, lo que hacen que sea difícil de detectar sin un método de pretratamiento.

La determinación del glifosato se lleva a cabo habitualmente por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) o Cromatografía de Gases (GC) haciendo uso de diferentes detectores

(A. L. Valle et al., 2018; S. Wang et al., 2016a; v. Fauvelle et al., 2017). Sin embargo, la aplicación de técnicas alternativas es cada vez más frecuente. A continuación, se revisan los métodos usados con más frecuencia, destacando aquellos que permiten analizar niveles de concentración bajos.

5.1.1 Cromatografía iónica.

La cromatografía iónica es una técnica de separación basada en el principio de separación selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos iones en una solución. La fase estacionaria contiene resinas de intercambio iónico, que son matrices sólidas y contienen sitios activos con carga electrostática, positiva o negativa. La muestra queda retenida sobre el soporte sólido por afinidad electrostática. Dependiendo de la relación carga/tamaño, algunos constituyentes de la mezcla se retienen con mayor fuerza sobre el soporte sólido que otros, ello conduce a su separación. La detección se realiza mediante el uso de detectores conductímetros, amperométricos o UV/vis (A. L. Valle et al., 2018).

Debido a que el glifosato presenta un grupo fosfato fuertemente ionizado como resultado de sus constantes $pK_{a1}<2$; $pK_{a2}=2.44$; $pK_{a3}=5.52$ y $pK_{a4}=10.1$, esta técnica se ha utilizado en la detección del pesticida mediante la derivación post-columna y detección UV o un análisis directo con supresión de conductividad y detector electroquímico (Nagatomi et al., 2013).

(Hui-Min et al., 2013) analizaron fosfito, fosfato, glifosato y AMPA en agua natural mediante un sistema de Cromatografía Iónica bidimensional acoplado con Cromatografía Iónica Capilar (2D-CIC). Después de realizar filtración por membrana de $0,22\ \mu\text{m}$, se inyectan $25\ \mu\text{L}$ de muestras en la columna analítica AS11-HC para la separación preliminar. De acuerdo con los diferentes tiempos de retención en la primera dimensión, los iones objetivo se dividen en dos grupos (grupo 1: fosfito y fosfato; grupo 2: glifosato y AMPA), luego se cambia a la columna capilar de segunda dimensión MAX-100 para obtener mayor separación y detección. Los resultados muestran LOD de $0,18\ \text{nM}$ para fosfito, $0,073\ \text{nM}$ para fosfato, $0,15\ \text{nM}$ para glifosato y $2,6\ \text{nM}$ para AMPA. Las recuperaciones varían de $80,1\%$ a $118,4\%$. Los resultados demuestran que el sistema capilar acoplado podría permitir la detección simple de materiales traza en agua natural con matriz compleja.

5.1.2 Cromatografía de gases (GC).

Normalmente La cromatografía de gases (GC) no se usa para detectar glifosato debido a que el procedimiento de derivatización es demasiado complejo (J. Ding et al., 2015). Sin embargo, las propiedades de evaporación se han mejorado por medio de esterificación y acilación. Generalmente, la GC se realiza después de la derivatización de glifosato antes de la columna para convertirla en un derivado volátil y térmicamente estable (A. L. Valle et al., 2018). Para emplear esta técnica en la detección de glifosato, los detectores más utilizados son: Detector de Captura de Electrones (ECD) (J. Hu et al., 2012), Nitrógeno y Fósforo (NPD)(S. H. Tseng et al., 2004), Fotométrico de llama (FPD) y de Ionización de llama (FID) (J. Ding et al., 2015).

(H. Kataoka et al., 2016) elaboraron un estudio en el cual se derivatizaron muestras de agua que contenían glifosato, glufosinato y AMPA con isopropilcloroformiato a pH=10. El producto de la derivatización se analizó por GC empleando una columna capilar de sílice fundida DB-1701. Los límites de detección hallados son 10 pg/L para glifosato. Las recuperaciones en general de glifosato y AMPA de las muestras ambientales fueron del 91-106% y las desviaciones estándar relativas fueron del 0,3 al 7,7%.

(T. J. Rose et al., 2018) estudió Algunos reportes que se han hecho por GC iniciando por una acetilación separada con anhídrido trifluoroacético, alquilación con diazometano en donde encontró resultados irreproducibles y bajas recuperaciones. Además, al emplear diazometano genera contraindicaciones severas para la salud humana debido a que es un reactivo altamente tóxico, cancerígeno y explosivo (Bohórquez Vivas Dianny, 2020).

5.1.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) (figura 3) es la técnica analítica de elección para compuestos polares, esto se debe a que la técnica a presentado alta eficiencia para muestras acuosas (C. F. B. Coutinho et al., 2007), por lo tanto, la HPLC es el método más adecuado para detectar glifosato en agua (M. Sun et al., 2013; S. Wang et al., 2016b) ya que permite trabajar con sistemas de separación cromatográfica en fase reversa y realizar la derivatización en solución acuosa (Krüger et al., 2014).

Debido a la ausencia de grupos cromóforos o fluoróforos en la estructura, la etapa de derivatización en HPLC es necesaria, además esta etapa ayuda disminuir los límites de detección y permite alcanzar la sensibilidad y selectividad necesarias en la etapa de determinación. Según la AOAC (Asociación de Químicos Agrícolas Oficiales) el método oficial 991.08 para la determinación de glifosato en aguas subterráneas, agua potable y agua superficial es con la técnica de Cromatografía Líquida con derivatización post-columna con OPA-MERC (o-ftalaldehído 2-mercaptoetanol) usando columnas amino poliméricas (específicas para aminas primarias y secundarias) para producir derivados fluorescentes o para mejorar la retención en fases estacionarias de fase inversa antes de la detección como se indica en la Figura 3 (Zacharis & Tzanavaras, 2013).

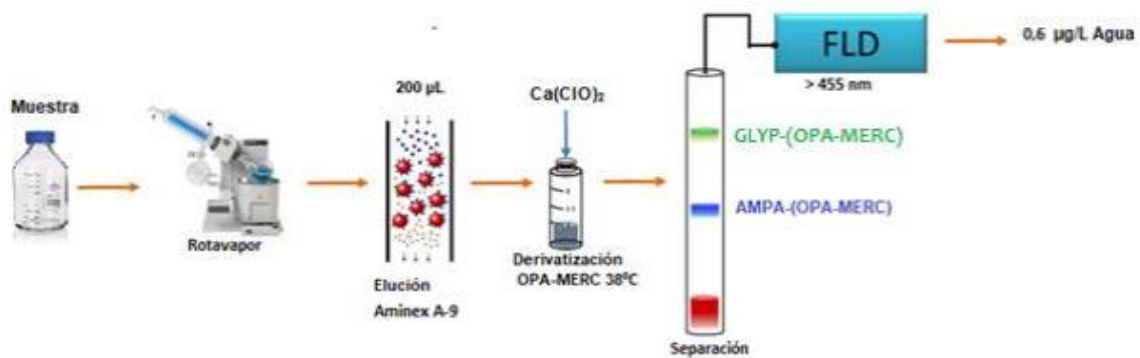


Figura 5. Diagrama de procedimiento según el método 991.08 AOAC para la determinación de glifosato y AMPA en aguas.

Fuente: (Bohórquez Vivas Dianny, 2020).

5.1.4 Electroforesis capilar (CE).

La electroforesis capilar (CE) es una técnica de separación micro analítica basada en la diferencia de velocidad de migración de las distintas especies cargadas bajo la acción de un campo eléctrico (Osatinsky, 2007). La movilidad electroforética de un soluto depende de su carga, el tamaño y la viscosidad del medio. Por lo tanto, a mayor carga y menor tamaño, mayor será su movilidad electroforética, siendo estos analitos los primeros en ser detectados (Bohórquez Vivas Dianny, 2020).

Los detectores más utilizados en la electroforesis capilar son: UV-V, FLD y MS, esta técnica al igual que las anteriores requiere de una derivatización previa o de detección indirecta (Goodwin et al., 2003). La CE proporciona ventajas en términos de velocidad, bajo costo y simplicidad. Por tanto, este método se puede emplear como una excelente alternativa para análisis de herbicidas (Ramírez et al., 2014).

En el estudio realizado por (Rose et al., 2018) utilizaron Electroforesis de Zona para desarrollar un procedimiento para la determinación de glifosato y AMPA en aguas superficiales y aceite vegetal mediante Capilar (CZE) con derivatización preliminar con feniltiocianato y detección UV, donde se obtienen LOD para glifosato y AMPA de 0,005 y 0,02 mg/L, respectivamente. El análisis tarda de 1 a 2 horas en donde la desviación estándar relativa de los resultados no supera el 7%.

5.1.5 Técnicas de inmunoensayo.

El ensayo por inmunoadsorción ligado a enzimas (ELISA) fue desarrollado en 1971 por los investigadores Engvall y Perlmann, como una modificación del radioinmunoensayo (RIA). El ensayo ELISA se basa en el concepto de inmunología básica, según el cual un antígeno se une a su anticuerpo específico, permitiendo así detectar pequeñas cantidades de inmunocomplejos compuestos de moléculas como proteínas, péptidos, hormonas o antígenos en una muestra (Galeano Naranjo, 2018).

Por medio de la técnica ELISA se han desarrollado numerosos estudios sobre la determinación de pesticidas en agua (Rubio et al., 2003). Este ensayo se ha presentado como un enfoque alternativo a los inconvenientes expuestos en las otras técnicas, como la exigencia de procedimientos de derivatización, pretratamientos de muestras duras, equipos y reacciones finales de alto coste y tiempo de análisis. El inmunoensayo ofrece algunas ventajas sobre los métodos químicos, ya que los anticuerpos marcados se pueden utilizar en reacciones competitivas para detectar herbicidas. También es selectivo y sensible para determinar glifosato y permite estudios ambientales rápidos (Bohórquez Vivas Dianny, 2020).

ELISA es más factible económicamente que el análisis cromatográfico convencional, además proporciona pruebas de muestra rápidas y resultados precisos. Existen diversas variaciones al

método de ELISA para detectar y cuantificar ligandos de alto peso molecular (>30000 Daltons), el marcador enzimático que se emplea en estos análisis se conjuga con un ligando, que puede ser un antígeno, un anticuerpo específico para el antígeno de interés o un anticuerpo para el anticuerpo primario. Casi todas las pruebas ELISA son ensayos en fase sólida en los cuales se adsorbe un antígeno o un anticuerpo sobre un soporte sólido. Algunos de los protocolos se basan en reacciones de enlace competitivo y otras en reacciones de enlace no competitivo, pero en todas las pruebas ELISA se requiere de un paso de separación para eliminar el conjugado enzimático libre antes de proceder a determinar la cantidad de conjugado enzimático enlazado. Para lo cual se añade sustrato enzimático y se mide la reacción catalítica entre la enzima y el sustrato (Bohórquez Vivas Dianny, 2020).

En el estudio realizado por (Rendón-von Osten & Dzul-Caamal, 2017), se determinaron residuos de glifosato en aguas subterráneas, agua potable embotellada, y la orina de agricultores. La determinación de glifosato se llevó a cabo utilizando un ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas (ELISA). Las concentraciones más altas de glifosato se observaron en el agua subterránea (1,42 $\mu\text{g} / \text{L}$) y muestras de orina (0,47 $\mu\text{g} / \text{L}$) de agricultores, lo que demuestra que, aunque es una técnica emergente resulta ser eficiente para la determinación de glifosato en aguas residuales, por otra parte, las concentraciones de glifosato en el agua subterránea y el agua potable embotellada indicaron una exposición y uso excesivo de glifosato en estas comunidades agrícolas.

Se ha desarrollado un proceso de análisis de glifosato en agua de río con ELISA y HPLC que incluye un paso de derivatización con anhídrido acético seguido de detección con anticuerpos inmovilizados marcados con albúmina de suero de bovino (BSA), lo que permite obtener valores de LOD igual o menores a 0,6 ng/mL (Rubio et al., 2003). Los anticuerpos marcados pueden usarse en reacciones competitivas para detectar herbicidas. El método es selectivo y sensible para determinar glifosato y sus LOD (límites de detección) son más bajos que los obtenidos por técnicas cromatográficas.

5.1.6 Resonancia magnética nuclear (RMN).

La RMN proporciona información detallada sobre la estructura molecular mediante la exploración de las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos. Esta técnica consiste

en someter los núcleos a un campo magnético externo donde estos, absorben radiación electromagnética en el orden de las radiofrecuencias (d'Avignon & Ge, 2018). En RMN, la fuente de emisión es un generador de radiofrecuencia de 10-60 MHz (longitud de onda 30-50 m). Desde su descubrimiento, la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se ha utilizado como técnica cualitativa para la identificación y aclaración de estructuras de una enorme variedad de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos (Garrido et al., 2013).

Esta técnica se emplea para el análisis de glifosato, AMPA en muestras de agua de río previamente filtradas. Las muestras se derivatizan con ácido trifluoroacético (TFA), anhídrido trifluoroacético (TFAA) y ortoformiato de trimetilo (TMOA). Posteriormente, los fosfonatos volátiles producidos en la reacción se analizan usando RMN ^{31}P , seguido de detección por GC-CI-MS y GC-FID con una columna capilar DB-17. Los LOD para glifosato fueron de 10 pg/L por GC-CI-MS y 15 pmol por GC-FID. La recuperación promedio de glifosato fue de 96,8 % y 97 – 97,5% para AMPA (Kudzin et al., 2002).

La espectroscopía de RMN que involucra núcleos de ^1H y ^{31}P es una herramienta útil ya que genera la detección rápida y confiable de compuestos organofosforados, proporciona un diagnóstico rápido que consta de 10 a 20 minutos, además emplea pequeños volúmenes de muestra sin ningún tratamiento previo, permitiendo recopilar datos cualitativos y cuantitativos específicos. La limitación del análisis de RMN es que el procedimiento de cuantificación puede ser difícil cuando se superponen varias señales.

5.2 TÉCNICAS DE DETECCIÓN DE 2,4-D

5.2.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

(Orooji et al., 2021) Utilizaron cromatografía líquida de alta resolución equipada con una columna C18 con detector de UV a 283 nm para validar el método de extracción líquido-líquido asistida por salazón (SALLE) con alta precisión para medir el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) en muestras de agua, los límites de detección y cuantificación fueron 0,004 y 0,01 $\mu\text{g} / \text{L}$, respectivamente. El método propuesto acoplado con la HPLC tiene varias ventajas, como simplicidad, alta precisión, sensibilidad y rentabilidad. Adicionalmente es un método amigable con el medio ambiente ya que se evita la utilización de compuestos orgánicos contaminantes como los clorados.

Este método se puede aplicar para la medición de otras sustancias en diferentes medios. Además, el análisis de muestras reales mostró que la concentración de 2,4-D no fue más alta que el estándar nacional de 1053 (30 ppb) y la Organización Mundial de la Salud (70 µg / L) que no representa una amenaza para la Salud pública. Finalmente, los autores concluyeron que esta técnica se puede utilizar como un método apropiado, rápido y sensible para medición y seguimiento de 2,4-D en muestras de agua.

5.2.2 Electroforesis capilar.

(Bautista Carrillo Armando Cesar, 2017) estableció una metodología cuantitativa basada en Electroforesis Capilar en Zona para la cuantificación de ácido 2,4-diclorofoenoxiacético (2,4-D) en muestras de agua. Para esto utilizó un equipo Beckman Coulter P/ACE MDQ Capillary Electrophoresis, utilizando un buffer de fosfatos a Ph 6.5 con 15Kv y un capilar de boro-silicato con una longitud de 50 cm a la ventana de detección. El límite de detección con esta metodología fue de 9.32 mg L⁻¹ lo cual es muy satisfactorio para una técnica que apenas está emergiendo. Sin embargo, para que la técnica sea más eficiente se hace necesario acoplar una metodología efectiva para la extracción del compuesto.

En la tabla 3 y 4 se presenta un resumen con los principales parámetros de las técnicas utilizadas para la detección de glifosato y 2,4-D presentes en las fuentes hídricas.

Tabla 3. Principales parámetros de las técnicas utilizadas para detectar glifosato y 2,4-D

Técnica utilizada	especie	tTr	Método y complemento	Límite de detección (µg / L)	Ref.
Cromatografía iónica	Glifosato	1-3h	elución con un tampón alcalino	42	(Carretta et al., 2019)
Cromatografía de gases	Glifosato	1 h	Derivatización con isopropilcloroformiato	1*10e ⁻⁵	(H. Kataoka et al., 2016)
Cromatografía líquida de alta resolución	Glifosato	30 min	derivatización post-columna con OPA-MERC.	0,16	(Zacharis & Tzanavaras, 2013)

	2,4-D	30 min	derivatización post-columna con OPA-MERC.	0,8	(Orooji et al., 2021)
Electroforesis capilar	Glifosato	1-2 h	Derivatización preliminar con fenilotiocianato	5	(Rose et al., 2018)
	2,4-D	1 h	-----	9320	(Bautista Carrillo Armando Cesar, 2017)
Técnica de inmunoensayo	Glifosato	30 min	Kit de ensayo en placa de glifosato de Abraxis	1,42	(Rendón-von Osten & Dzul-Caamal, 2017)
Resonancia magnética nuclear	Glifosato	1 h	Derivatización con ácido trifluoroacético	$1,5 \cdot 10^{-5}$	(Kudzin et al., 2002)

Ttr: tiempo de tratamiento; ref: referencia

En la tabla 3 se presentan los resultados que se han obtenido con anterioridad al aplicar las diferentes técnicas de detección para glifosato y 2,4-D en agua mediante un proceso o complemento como la derivatización u otro proceso. En esta tabla se pueden ver los límites de detección alcanzados en cada una de las técnicas, las técnicas de resonancia magnética nuclear y cromatografía de gases presentan los mejores resultados en la detección de pesticidas, aunque tienen como limitación los grandes costos en equipamiento y producción.

Tabla 4. Principales parámetros de las técnicas utilizadas para detectar glifosato y 2,4-D.

Técnica utilizada	especie	Detector	Tipo de columna utilizada en el proceso	%recuperación	Ref.
-------------------	---------	----------	---	---------------	------

Cromatografía iónica	Glifosato	FID	columna analítica AS11-HC y columna capilar MAX-100	80,1	(Carretta et al., 2019)
Cromatografía de gases	Glifosato	FID	columna capilar de sílice fundida	91	(H. Kataoka et al., 2016)
Cromatografía líquida de alta resolución	Glifosato	FLD	Columna amino polimérica	94	(Zacharis & Tzanavaras, 2013)
	2,4-D	UV	Columna C ₁₈ kromasil ODS	92,5	(Orooji et al., 2021)
Electroforesis capilar	Glifosato	UV	Columna capilar de sílice fundida.	84	(Rose et al., 2018)
	2,4-D	UV/VIS	Columna capilar de borosilicato.	87	(Bautista Carrillo Armando Cesar, 2017)
Técnica de inmunoensayo	Glifosato	--	--	77	(Rendón-von Osten & Dzul-Caamal, 2017)
Resonancia magnética nuclear	Glifosato		Columna amino polimérica	96,8	(Kudzin et al., 2002)

La electroforesis capilar y las pruebas ELISA son procedimientos que se encuentran en gran auge al ser una alternativa para la detección de glifosato y 2,4-D ya que son técnicas amigables con el medio ambiente, no requieren de equipos costosos y además son rápidos. Pero, para que estas técnicas arrojen resultados positivos y confiables se necesita acoplar un proceso de derivatización que ayude a eliminar cualquier tipo de interferencia que se pueda presentar al momento de aplicar la técnica. Por otro lado, la resonancia magnética y la cromatografía de

gases son técnicas que arrojan resultados confiables en poco tiempo al limitar el uso continuo de reactivos, más sin embargo los grandes costos en equipamiento y producción hacen que estas técnicas no sean factibles económicamente.

Debido a lo mencionado anteriormente la técnica que ha dado mejores resultados es la cromatografía líquida de alta resolución ya que ha mostrado alta eficiencia en cuanto a límites de detección y porcentajes de recuperación para los dos compuestos orgánicos en muestras acuosas, comparado con las demás técnicas cromatográficas es mucho más económica, además ya existe un método estandarizado por la AOAC (asociación de químicos agrícolas oficiales) para la determinación de glifosato en aguas subterráneas, agua potable y agua superficial que es el método 991.08 el cual se expuso en este trabajo y por último ha demostrado ser una técnica sensible y selectiva a la hora de determinar estos pesticidas.

6. TECNICAS PARA LA REMOCION DE GLIFOSATO Y 2,4-D EN AGUAS RESIDUALES

La normatividad dirigida a la vigilancia y control de la calidad de agua presenta un lento desarrollo en cuanto a la presencia de productos farmacéuticos de higiene personal y pesticidas o productos para el cuidado de las plantas. Su evolución depende del avance en el conocimiento científico que evalúe y evidencie el efecto sobre los ecosistemas acuáticos y principalmente sobre la salud humana. De igual manera, depende del desarrollo de técnicas estandarizadas y replicables (Caviedes Rubio Diego Ivan & Espinosa Pastrana Nadya Liliam, 2020).

6.1 TÉCNICAS PARA LA DETECCIÓN DE 2,4-D

6.1.1 Adsorción.

La adsorción es una operación unitaria que involucra un fluido (agua en este caso) y una fase sólida (el adsorbente). En la fase fluida, están presentes uno o más contaminantes disueltos (el adsorbato). Los contaminantes disueltos se transfieren de la fase líquida a la superficie adsorbente, purificando así el agua (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Dotto & McKay, 2020). La adsorción se utiliza actualmente para fines de tratamiento de agua debido a las siguientes

ventajas: bajo costo, alta eficiencia, facilidad de operación, facilidad de implementación, la posibilidad de usar varios sólidos como materiales adsorbentes y la posibilidad de recuperar el adsorbente y el adsorbato (Ali & Gupta, 2006; Dotto & McKay, 2020).

Para la remoción de contaminantes orgánicos peligrosos en grandes volúmenes de agua existe el modo de operación de lecho fijo, en el cual el adsorbente se empaqueta en una columna, donde se bombea el agua contaminada. La operación ocurre hasta la saturación de la columna, donde las concentraciones de contaminantes de entrada y salida son las mismas (Patel, 2019). La concentración de contaminantes se controla en la salida de la columna durante el experimento. La operación de lecho fijo permite el tratamiento de grandes volúmenes de agua en áreas físicas pequeñas y no requiere operaciones de separación adicionales. Por otro lado, el contacto de partículas de fluido no siempre es efectivo. Este modo operativo es susceptible a limitaciones hidrodinámicas, como la formación de vías preferenciales y caídas de alta presión (Xu et al., 2013).

(SPALTRO et al., 2018) utilizaron carbones activados comerciales (GAB y CBP) para la remoción de 2,4-D a partir de una solución acuosa. Se caracterizaron los materiales adsorbentes y se evaluó su capacidad de adsorción en equilibrio. Según este estudio la capacidad de adsorción dependió de las propiedades del material adsorbente y/o de factores como el pH y la fuerza iónica. Este proceso ocurrió en dos etapas: un paso inicial en el que el pesticida se adsorbió rápidamente por enlaces físicos y más tarde, un proceso más lento. etapa, donde la difusión del compuesto ocurre en los sitios activos menos accesibles del adsorbente, lo que implica la formación de enlaces químicos.

Los materiales de carbono son los más utilizados como adsorbentes en la remoción de compuestos orgánicos del agua debido a que son materiales eficientes y económicos, es por esto por lo que en este estudio se utilizaron carbones activados como adsorbentes.

6.1.2 Electrodialisis.

La electrodialisis es un proceso de membrana que permite la separación de iones bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico (Gmar & Chagnes, 2019). Los cationes pasan fácilmente a través de la membrana de intercambio catiónico cargada negativamente mientras

son retenidos por las membranas de intercambio aniónico cargadas positivamente. Hay al menos 4 componentes del proceso de electrodiálisis. Estos son: a) suministro de corriente continua, b) electrodos, c) membranas de intercambio iónico y electrolitos (Semerci et al., 2019).

La electrodiálisis, permite separar sustancias que se encuentren como iones, por lo que usualmente es usada en la potabilización de agua de mar. Este principio permite separar sustancias contaminantes iónicas, permitiendo una selectividad de la sustancia o sustancia a remover, sin embargo, si la sustancia a remover no presenta especies iónicas este tipo de tratamiento es ineficaz (Gmar & Chagnes, 2019).

(Llanos et al., 2018) desarrollaron una celda electroquímica para la concentración y degradación simultánea de contaminantes orgánicos iónicos. Esta celda combinada (llamada dispositivo EDEO) integra la concentración de lo orgánico por electrodiálisis (ED) con su electrooxidación (EO). Para el caso particular del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), el rendimiento de la celda se probó con dos materiales de ánodo (dopado con borodiamante, BDD y óxidos minerales mixtos, MMO) y con dos electrolitos de soporte para explorar cuatro combinaciones que se espera cubran una amplia gama de posibles escenarios reales.

Al finalizar el estudio se concluyó que La celda EDEO es capaz de concentrar y degradar simultáneamente un contaminante orgánico iónico modelo (2,4-D) y que el proceso combinado de EDEO exhibe una tasa de degradación y una eficiencia de corriente de mineralización marcadamente superior a la electrooxidación.

6.1.3 Fotocatalisis.

La fotocatalisis es un proceso avanzado de oxidación (PAO) y se define como una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, el cual es material semiconductor que acelera la velocidad de reacción (Asociación Ibérica de la Fotocatalisis). Este tipo de PAO puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas contaminadas, ya que al poderse utilizar con radiación solar le da un valor medioambiental significativo considerándola una tecnología sostenible (Ayala, 2016).

Para la aplicación de fotocátalisis se pueden utilizar catalizadores como ZnO y TiO₂ que entre sus ventajas se encuentran la habilidad de oxidación catalítica y propiedades electrónicas, limitantes en la pérdida de transferencia de masa y operación a temperatura ambiente, además no es tóxico para el medio ambiente y es foto químicamente estable (Affam & Chaudhuri, 2013). Entre los procesos de PAO se ha reconocido que los procesos heterogéneos de fotocátalisis y foto-Fenton son efectivos para la degradación de varios tipos de pesticidas existentes en la industria agroquímica de aguas residuales (Alalm et al., 2015).

En el estudio elaborado por (Seck et al., 2012) buscó evaluar la degradación del herbicida 2,4-D empleando fotocátalisis heterogénea en un reactor de lámpara UVC a escala laboratorio. Además de evaluar la influencia de las variables de operación en el proceso de fotocátalisis en la eficacia de la remoción del herbicida 2,4-D y determinar el porcentaje de remoción. Se simuló el agua residual con concentraciones de 6, 18 y 24 mg/L del herbicida utilizando óxido de cinc como catalizador a concentraciones de 0.3, 0.6 y 1 g/L. Donde se tomaron alícuotas de cada muestra cada 30 minutos para analizarlas en el espectrofotómetro para determinar que variable afectaba en la degradación. Obteniendo de este trabajo que la concentración de 6 mg/L es la mínima utilizada para degradar más rápido que las otras dos, con respecto a la cantidad de catalizador que se utilizó. Por otro lado, se logró degradar un 49% con la concentración de 6 mg/L de 2,4-D y 0.6 g/L de ZnO como catalizador y 33% con concentración de 24 mg/L y 0.3 de ZnO en 3 horas.

6.2 TÉCNICAS PARA LA REMOCIÓN DE GLIFOSATO

6.2.1 Adsorción.

(Yu et al., 2021) utilizaron nanotubos de carbono con paredes múltiples (MWCNT) los cuales modificaron mediante la metodología de síntesis verde, con nanopartículas metálicas (MPN-Fe). El material preparado (MWCNT / MPNs-Fe) se caracterizó y utilizó para eliminar el herbicida glifosato de una matriz acuosa mediante el proceso de adsorción. Los estudios cinéticos mostraron un porcentaje de remoción de glifosato de hasta 86.23% (para $C_0 = 35 \text{ mg L}^{-1}$), alcanzándose el equilibrio del proceso en 120 min. El comportamiento termodinámico mostró que el proceso es espontáneo y favorable, con naturaleza exotérmica. La aplicación del material en circunstancias cercanas a la real presentó remociones de 68.38% y 40.33% para

dos efluentes simulados con diferentes composiciones. Las pruebas de regeneración por adsorción encontraron que la adsorción mantuvo capacidades de adsorción similares después de seis ciclos. Por tanto, se concluyó que el MWCNT / MPNs-Fe sintetizado en este trabajo es una alternativa prometedora como adsorbente en el tratamiento de efluentes y aguas que contienen glifosato.

En otro estudio (Diel et al., 2021) diseñó y desarrolló un híbrido de nano polvo de ferrita de manganeso ($MnFe_2O_4$) y carbón activado en polvo (PAC) adsorbente para mejorar la eliminación del plaguicida organofosforado, cargando el compuesto $MnFe_2O_4 @ PAC$ positivamente a valores de pH por debajo de 6 y el pesticida negativamente. El material compuesto tenía buenas propiedades magnéticas y estabilidad de dispersión y podía adsorber rápida y eficazmente glifosato la capacidad máxima de adsorción de glifosato de $MnFe_2O_4 @ CAC$ fue de 167,2 mg / g, mucho más alta que la de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ (93,48 mg / g) y PAC (61,44 mg / g), debido al aumento de los sitios de adsorción, la afinidad de adsorción y la estabilidad de dispersión mejorada. Durante la adsorción, se formaron nuevos enlaces químicos entre glifosato y las partículas de $MnFe_2O_4$ en la superficie del compuesto, derivados de la conjugación entre los electrones p del adsorbente y los electrones d del adsorbato. En consecuencia, el $MnFe_2O_4 @ CAC$ preparado es un candidato atractivo para la adsorción efectiva de glifosato, además los resultados mecánicos abren enfoques prometedores para el diseño y la preparación de adsorbentes multifuncionales inteligentes para eliminar glifosato selectivamente

6.2.2 Electrocoagulación.

La electrocoagulación es un método no convencional utilizado para el tratamiento de aguas donde se eliminan los contaminantes que se encuentran suspendidos, emulsificados o disueltos. Este método emplea el principio de la coagulación y floculación, este consiste en la desestabilización de las partículas suspendidas para formar aglomeraciones por medio de un coagulante agregado y de esta manera facilitar la suspensión o sedimentación de estas partículas coloidales (Robles et al., 2011).

Este es un proceso complejo que involucra múltiples mecanismos que operan simultáneamente. La oxidación y la reducción simultáneas ocurren en el ánodo y el cátodo, respectivamente. La

electrocoagulación tiene ventajas que el método tradicional de floculación no tiene. Por ejemplo, en la electrocoagulación, la flotación del aire, la redox y otras funciones se llevan a cabo simultáneamente, sin agregar más agentes químicos, lo que evita la contaminación secundaria (Damaraju et al., 2020). Además, en la electrocoagulación no se utiliza el coagulante este se forma gracias a la disolución de los iones del electrodo que generalmente son de hierro o aluminio, la liberación de los iones metálicos se da en el ánodo y en el cátodo se generan las burbujas que contienen hidrogeno, este hidrogeno permite que las partículas floten y sean removidas con mayor facilidad.

(Danial et al., 2019) comparó el desempeño de remoción de glifosato en un lote de electrocoagulación con dos electrodos formados por el mismo tipo de metal, compuesto por aluminio, hierro, acero y cobre. El objetivo de este estudio pretende eliminar el glifosato de una solución acuosa mediante un proceso de electrocoagulación con placas de electrodos metálicos, que implica generación de cationes metálicos como agentes coagulantes. La producción de cationes metálicos mostró la capacidad de unirse para formar agregados de flóculos compuestos por una combinación de glifosato y óxido metálico. La electrocoagulación con electrodos de aluminio indicó un alto porcentaje de eliminación de glifosato, 94,25%. Este estudio reveló que un proceso de electrocoagulación con electrodos metálicos es confiable y eficiente.

A continuación, en las tablas 5 y 6 se presentan algunas características de las técnicas de remoción mencionadas anteriormente, así como también sus ventajas y complementos.

Tabla 5. Características de las técnicas utilizadas para la remoción de glifosato y 2,4-D

Tecnica	especie	tTr	Metodo y complemento	eficiencia	ref
Adsorción	Glifosato	12 h	nanotubos de carbono con paredes múltiples	86,23%	(Yu et al., 2021)
	2,4-D	10 h	Proceso de adsorción asistido electroquímicamente	90%	(SPALTRO et al., 2018)

Electrodiálisis	2,4-D	48 h	Aplicación de celda combinada por electrodiálisis	37,2%	(Llanos et al., 2018)
Fotocatálisis	2,4-D	15 min	Fotocatálisis heterogénea en un reactor de lámpara UVC	49%	(Seck et al., 2012)
Electrocoagulación	Glifosato	1 h	Eliminación a escala del glifosato en un lote de electrocoagulación	94-95%	(Danial et al., 2019)

Ttr: tiempo de tratamiento; ref: referencia

En la Tabla 5 se pueden ver algunas características que tienen las técnicas utilizadas para la remoción de pesticidas, además se relacionan porcentajes de eficiencia y tiempos de tratamiento obtenidos en experimentos realizados anteriormente con ayuda de un método o complemento. La técnica que mayor eficiencia presentó fue la electrocoagulación, además el tiempo de tratamiento fue el más corto, pero dado que la técnica corresponde a un proceso de oxidación avanzado necesita de mucha energía para funcionar y los equipos para desarrollar el método son demasiado costosos. Por otra parte la técnica de adsorción presentó muy buenos resultados de remoción aunque el tiempo de tratamiento fue largo, este método presenta varias ventajas que la hacen una técnica eficiente, amigable con el medio ambiente y económica.

En la tabla 6 se presentan las ventajas más importantes de la utilización de estas técnicas así como también de las desventajas que pueden haber en el uso y funcionamiento de cada una de ellas.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de las técnicas utilizadas para la remoción de glifosato y 2,4-D

Técnica	Ventajas	Desventajas	ref
Adsorción	*Alta eficiencia.	*Largos tiempos de procesamiento	(Colasurdo Diego, 2020)

	<ul style="list-style-type: none"> * Es una tecnica limpia que no requiere de quimicos peligrosos para su uso. * Los adsorbentes son de origen natural y relativamente economicos. 	<ul style="list-style-type: none"> * El metodo utilizado para la remocion de contaminantes en grandes volumenes de agua por medio de esta tecnica no es eficiente 	
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> * La electrodialisis es de operacion simple y continua * No se requiere de tratamiento quimico para regenerar las membranas de intercambio * Hay un bajo costo de operacion y mantenimiento, requiriendo poco espacio para su funcionamiento 	<ul style="list-style-type: none"> * Sí la sustancia a remover no presenta especies iónicas este tipo de tratamiento es ineficaz * Baja eficiencia * Las partículas con un diámetro mayor a 1 μm, pueden obstruir las membranas de intercambio iónico 	(Llanos et al., 2018)
Fotocatálisis	<ul style="list-style-type: none"> * Método efectivo en la destrucción de compuestos aromáticos. * Sirve para contaminantes de muy baja concentración. * Utiliza la radiacion solar como fuente de energia 	<ul style="list-style-type: none"> * Altos costos de operacion y mantenimiento. * Química compleja adaptada a contaminantes específicos- * Mano de obra especializada. 	(Seck et al., 2012)
Electrocoagulación	<ul style="list-style-type: none"> * Alta efectividad en la remoción de varios contaminantes. * Genera su propio coagulante * Elimina requerimientos de almacenamiento y uso de productos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> * Uso de electricidad elevado. * Una película de óxido impermeable puede formarse en el cátodo que lleva a la pérdida de eficiencia del proceso. 	(Danial et al., 2019)

De acuerdo con lo expuesto en todo el capítulo 6 y las dos últimas tablas la técnica más factible para trabajar en aguas residuales en la remoción de glifosato y 2,4-D es la adsorción. Empezando porque sirve para remover los dos compuestos con una eficiencia muy alta como se observa en la figura 5, además es una técnica de bajo costo, alta eficiencia, facilidad de operación, facilidad de implementación, la posibilidad de usar varios sólidos como materiales adsorbentes y la posibilidad de recuperar el adsorbente y el adsorbato. En la parte ambiental es una técnica que no utiliza químicos peligrosos y la fuente de la mayoría de adsorbentes que se utilizan es de un compuesto natural como lo es el carbono

7. CONCLUSIONES

El 2,4-diclorofenoxiacético presenta alta solubilidad en agua y baja adherencia al suelo lo que facilita la presencia de este pesticida en aguas subterráneas que posteriormente caen en los efluentes receptores contaminándolos, además este compuesto es arrastrado hacia las fuentes hídricas por medio de escorrentías y de aguas residuales que se utilizan para la aspersión en los cultivos. Por su parte el glifosato es adsorbido mediante uniones fosfato y degradado por microorganismos lo que disminuye el riesgo de contaminación aguas subterráneas, pero al igual que el 2,4-D este compuesto es arrastrado hacia las fuentes hídricas por medio de escorrentías y de aguas de lavado.

En la mayoría de los estudios realizados para la detección de glifosato y 2,4-D en aguas se utilizan técnicas cromatográficas (cromatografía líquida de alta resolución, cromatografía de gases o cromatografía iónica), estas técnicas resultan ser muy costosas y de procesos lentos lo que dificulta su uso, aunque la empleabilidad de nuevas técnicas como electroforesis capilar y las pruebas ELISA han surgido como una alternativa para la detección de pesticidas al ser técnicas económicas y de uso rápido, no se han logrado resultados satisfactorios en cuanto a límites de detección y porcentajes de recuperación.

Las técnicas de oxidación avanzada para remoción de compuestos orgánicos peligrosos en agua como la electrocoagulación y la fotocatalisis han mostrado resultados prometedores teniendo como limitación sus altos costos de equipos y sus elevados gastos de electricidad. Por su parte la adsorción ha demostrado ser una técnica eficiente, eco amigable con la utilización de adsorbentes naturales como el carbono y que no necesita de equipos de alto costo para su utilización en la remoción de glifosato y 2,4-D.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. L. Valle, F. C. C. Mello, R. P. Alves-Balved, L. P. Rodrigues, & L. R. Goulart. (2018). Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*, 11–13.
- Affam, A. C., & Chaudhuri, M. (2013). Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 130, 160–165.
- Alalm, M. G., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2015). Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*, 8, 55–63.
- Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667.
- Aparicio, V. C., de Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866–1873. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Bautista carrillo Armando césar. (2017). estandarización de una metodología para la cuantificación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-d) por medio de electroforesis capilar en zona.
- Arriaga, t. (2012). Tratamiento de pesticidas mediante un sistema acoplado de fotocatalisis solar y humedal subsuperficial.
- Atamaniuk, T. M., Kubrak, O. I., Storey, K. B., & Lushchak, V. I. (2013). Oxidative stress as a mechanism for toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): studies with goldfish gills. *Ecotoxicology*, 22(10), 1498–1508. <https://doi.org/10.1007/s10646-013-1136-z>
- Ayala, E. B. (2016). Evaluación de la degradación del Ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D) por Fotocatálisis Heterogénea.
- Banks, M. L., Kennedy, A. C., Kremer, R. J., & Eivazi, F. (2014). Soil microbial community response to surfactants and herbicides in two soils. *Applied Soil Ecology*, 74, 12–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2013.08.018>
- Bohórquez vivas dianny. (2020). métodos analíticos para la determinación de glifosato en matrices ambientales.

- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (2019). Adsorption in Water Treatment, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier New Jersey.
- Brodeur, J. C., Poliserpi, & M.B., A. (2014). Synergy between glyphosate- and cypermethrin-based pesticides during acute exposures in tadpoles of the common South American Toad *Rhinella arenarum*.
- C. F. B. Coutinho, L. F. M. Coutinho, L. H. Mazo, C. A. P. Camara, & F. M. Lanças. (2007). Direct determination of glyphosate using hydrophilic interaction chromatography with coulometric detection at copper microelectrode. *Anal. Chim*, 30–35.
- Carretta, L., Cardinali, A., Marotta, E., Zanin, G., & Masin, R. (2019). A new rapid procedure for simultaneous determination of glyphosate and AMPA in water at sub $\mu\text{g/L}$ level. *Journal of Chromatography A*, 1600, 65–72.
- Cattani D, de Liz Oliveira Cavalli V, & Heinz Rieg CE et al. (2014). Mechanisms underlying the neurotoxicity induced by glyphosatebased herbicide in immature rat hippocampus: involvement of glutamate excitotoxicit. In *Toxicology* 320 (pp. 34–45).
- Caviedes rubio diego ivan, & espinosa pastrana nadya liliam. (2020). tratamientos para la remoción de pesticidas presentes en aguas residuales.
- ChemiiNova. (2013). ficha de datos de seguridad del glifosato.
- Colasurdo Diego. (2020). Estudio de la adsorción de los pesticidas Pendimetalina y Metolaclor sobre materiales carbonosos y síliceos para su eliminación de aguas contaminadas.
- CONICET. (2014). Informe de evaluación de la información científica existente vinculada a la incidencia del glifosato sobre la salud humana y el ambiente.
- Damaraju, M., Bhattacharyya, D., Panda, T. K., & Kurilla, K. K. (2020). Marigold wastewater treatment in a lab-scale and a field-scale continuous bipolar-mode electrocoagulation system. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118693.
- DANE. (2019). Encuesta Nacional Agropecuaria (ENA).
- Danial, R., Sobri, S., Abdullah, L. C., & Mobarekeh, M. N. (2019). FTIR, CHNS and XRD analyses define mechanism of glyphosate herbicide removal by electrocoagulation. *Chemosphere*, 233, 559–569.
- D'Avignon, D. A., & Ge, X. (2018). In vivo NMR investigations of glyphosate influences on plant metabolism. *Journal of Magnetic Resonance*, 292, 59–72.

- De Roos AJ, A Blair, JA Rusiecki, JA Hoppin, M Svec, & M Dosemeci. (2006). Cancer incidence among Glyphosate-exposed pesticide applicators in the agricultural health study. *Environ Health Persp*, 49–54.
- Diel, J. C., Franco, D. S. P., Nunes, I. dos S., Pereira, H. A., Moreira, K. S., Thiago, A. de L., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2021). Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105178.
- Dotto, G. L., & McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103988.
- EPA: Federal Register. (2007). 2,4-D, 2,4-DP, and 2,4-DB, Decision Not to Initiate Special Review. EPA: Federal Register: 2,4-D, www.epa.gov/federalregister/EPA-PEST/2007/August/Day-08/p15109
- Faisal Islam, Jian Wang, Muhammad A. Farooqa, Muhammad S.S. Khan, Ling Xu, Jinwen Zhu, Min Zhao, & Stéphane Muños. (2017). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. Elsevier.
- Farenhorst A, & B Prokopowich. (2003). The effect of propnol co-application on 2,4-D sorption by so. In *J of Environ Sci and Health B* (pp. 713–721).
- Forest Health Protection. (2006). 2,4-D human health and ecological risk assessment finareport. Arlington.
- Freydier, L., & Lundgren, J. G. (2016). Unintended effects of the herbicides 2,4-D and dicamba on lady beetles. In *Ecotoxicology* (pp. 1270–1277).
- Galeano Naranjo, C. (2018). Evaluación del efecto matriz en un ensayo ELISA competitivo usando muestras clínicas para la detección del biomarcador Ag38kDa de tuberculosis.
- Garrido, R., Vélez, H., & Vérez, V. (2013). Resonancia magnética nuclear: nuevas aplicaciones en la cuantificación y la evaluación de intermediarios de vacunas basadas en polisacáridos. *VacciMonitor*, 22(1), 35–42.
- Gasnier C, Dumont C, & Benachour N et al. (2009). Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. In *Toxicology* 262 (pp. 184–191).
- Gluszczak L, dos Santos Miron D, & Moraes BS et al. (2011). Acute effects of glyphosate herbicide on metabolic and enzymatic parameters of silver catfish (*Rhamdia quelen*). In *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 146 (pp. 519–524).

- Gmar, S., & Chagnes, A. (2019). Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy*, 189, 105124.
- Goodwin, L., Startin, J. R., Keely, B. J., & Goodall, D. M. (2003). Analysis of glyphosate and glufosinate by capillary electrophoresis–mass spectrometry utilising a sheathless microelectrospray interface. *Journal of Chromatography A*, 1004(1–2), 107–119.
- H. Kataoka, S. Ryu, N. Sakiyama, & M. Makita. (2016). Simple and rapid determination of the herbicide's glyphosate and glufosinate in river water, soil and carrot samples by gas chromatography with flame photometric detection. In *J. Chromatogr* (pp. 253–258).
- Hui-Min, Q. I. U., Jin-Ju, G., Chao, H., & Hong-Qiang, R. E. N. (2013). Determination of phosphite, phosphate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid by two-dimensional ion chromatography system coupled with capillary ion chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(12), 1910–1914.
- ICA. (2015). Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola 2015.
- ICA. (2017). areas.agricola.servicios.regulacion y control de plaguicidasquimicos. cartilla.plaguicidas 2016-22-01-18. SITIO URL:<https://www.ica.gov.co>. Regulación y control de plaguicidas químicos.
- J. Ding, H. Guo, W. Liu, W. Zhang, & J. Wang. (2015). “Current progress on the detection of glyphosate in environmental samples. *J. Sci. Appl. Biomed*, 03, 88–95.
- J. Hu, C. Chen, & J. Li. (2012). A simple method for the determination of glyphosate residues in soil by capillary gas chromatography with nitrogen phosphorus,. In *J. Anal. Chem* (Vol. 63, pp. 371–375).
- Jose V. Tarazona, Daniele Court-Marques, Manuela Tiramani, Hermine Reich, Rudolf Pfeil, & Frederique Istace. (2017). Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. Cross Mark.
- Kobylecka J, A. T. L. S. (2010). Phenoxyalkanoic acid complex Part II. Complexes of selected bivalent metals with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2, (2,4. dichlorophenoxy) propionic acid (2,4DP).
- Koskinen WC, Marek LJ, & Hall KE. (2016). Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, plant materials and soil (pp. 423–432).

- Krüger, M., Schledorn, P., Schrödl, W., Hoppe, H.-W., Lutz, W., & Shehata, A. A. (2014). Detection of glyphosate residues in animals and humans. *J Environ Anal Toxicol*, 4(2), 1–5.
- Kudzin, Z. H., Gralak, D. K., Drabowicz, J., & Łuczak, J. (2002). Novel approach for the simultaneous analysis of glyphosate and its metabolites. *Journal of Chromatography A*, 947(1), 129–141.
- Llanos, J., Raschitor, A., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2018). Exploring the applicability of a combined electrodialysis/electro-oxidation cell for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Electrochimica Acta*, 269, 415–421.
- Lucotte, M., & Juneau, P. (2014). Alteration of plant physiology by glyphosate and its by-product aminomethylphosphonic acid: an overview. *Journal of Experimental Botany*.
- M. Sun, J. Alikhani, R. Greine, & D.P. Jaisi. (2013). Phytate degradation by different phosphohydrolase enzymes: contrasting kinetics, decay rates, pathways, and isotope effects. *Soil Sci. Soc*, 61–75.
- Maqueda, C., Undabeytia, T., Villaverde, J., & Morillo, E. (2017). Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 593–594, 787–795. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.202>
- Merck group. (2017). ficha de datos de seguridad de ácido 2,4-diclorofenoxiacético para síntesis .
- Nagatomi, Y., Yoshioka, T., Yanagisawa, M., Uyama, A., & Mochizuki, N. (2013). Simultaneous LC-MS/MS analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolic products in beer, barley tea, and their ingredients. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 77(11), 2218–2221.
- Nakbi, A., W Tayeb, S Dabbou, M Issaou, A K Grissa, N Attia, & M Hammami. (2013). Dietary olive oil effect on antioxidant status and fatty acid profile in the erythrocyte of 2,4-D- exposed rats. *Lipidword*, 1–10.
- Orooji, N., Takdastan, A., Yengejeh, R. J., Jorfi, S., & Davami, A. H. (2021). A quick and inexpensive method to determine 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid residues in water samples by HPLC. *Desalination and Water Treatment*, 217(1), 329–338.
- Osatinsky, R. (2007). ¿Qué es la electroforesis capilar. *Bioquímica y Patología Clínica*, 71(2), 60–66.

- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 1–17.
- Ramirez, C. E., Bellmund, S., & Gardinali, P. R. (2014). A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD+ MS/MS. Case study: canals with influence on Biscayne National Park. *Science of the Total Environment*, 496, 389–401.
- Relyea RA. (2012). New effects of Roundup on amphibians: predators reduce herbicide morphology; herbicides induce antipredator morph. In *Ecol Appl* 22 (pp. 634–647).
- Rendón-von Osten, J., & Dzul-Caamal, R. (2017). Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(6), 595.
- Robles, F. O., Rojo, J. C. T., & Bas, M. S. (2011). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales. Ediciones Díaz de Santos.
- Rosales-Robles E y R Sanchez de la Cruz. (2013). Clasificación y uso de los herbicidas por su modo de acción. Folleto Técnico No. 35. INIFAP. ISBN: 968- 800-666-1.
- Rose, T. J., van Zwieten, L., Claassens, A., Scanlan, C., & Rose, M. T. (2018). Phytotoxicity of soilborne glyphosate residues is influenced by the method of phosphorus fertiliser application. *Plant and Soil*, 422(1), 455–465.
- Rubio, F., Veldhuis, L. J., Clegg, B. S., Fleeker, J. R., & Hall, J. C. (2003). Comparison of a direct ELISA and an HPLC method for glyphosate determinations in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 691–696.
- S. H. Tseng, Y. W. Lo, P. C. Chang, S. S. Chou, & H. M. Chang. (2004). Simultaneous quantification of glyphosate, glufosinate, and their major metabolites in rice and soybean sprouts by gas chromatography with pulsed flame photometric detector (Vol. 52, pp. 4057–4063).
- S. Wang, B. Liu, D. Yuan, & J. Ma. (2016a). “A simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in seawater matrix with high performance liquid chromatography and fluorescence detection. In *Talanta* (Vol. 161, pp. 700–706).

- S. Wang, B. Liu, D. Yuan, & J. Ma. (2016b). "A simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in seawater matrix with high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Talanta*, 700–706.
- Saitúa, H., Giannini, F., & Perez, A. (2012). Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameter.
- Samsel A, & Seneff S. (2013). Glyphosate's suppression of cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbions. In *pathways to modern diseases*. *Entropy* 15 (pp. 1416–1463).
- Sasal, m. c., wilson, m. g., oszust, j. d., castiglioni, m. g., & andriulo, a. e. (2012). Destino de fugas de n, p y glifosato del sistema agrícola.
- Sciumbato, A. S., Senseman, S. A., Steele, G. L., Chandler, J. M., Cothren, J. T., & Kirk, I. W. (2014). The effect of 2, 4-D drift rates on cotton (*Gossypium hirsutum* L.) growth and yield. *Plant Health Progress*, 15(2), 67–73.
- Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., & Pérez-Peña, J. (2012). Photocatalytic removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 28–34.
- Semerci, N., Kunt, B., & Calli, B. (2019). Phosphorus recovery from sewage sludge ash with bioleaching and electro dialysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 144, 104739.
- Senef S, Swanson N, & Li C. (2015). Aluminum and glyphosate can synergistically induce pineal gland pathology: connection to gut dysbiosis and neurological disease.
- Shehata AA, Schrödl W, & Aldin AA. (2013). The effect of glyphosate on potential pathogens and beneficial members of poul microbiota in vitro. In *Curr Microbiol* 66 (pp. 350–358).
- Solomon KR, Anadon A, & Carrasquilla G. (2011). Coca and poppy eradication in colombia: environmental and human health assessment of aerially applied glyphosate. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 190, 43–125.
- Song, Y., (2014). Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide. *J. Integr. Plant Biol*, 106–113.
- Spaltro, a., pila, m., simonetti, s., torrela-alvarez, s., garcia, j., ruiz, d., & diaz, a. (2018). adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial

- activated carbons: experimental and computational studies. *Journal of Contaminant Hydrology*.
- T. J. Rose, A. Claassens, C. Scanlan, & T. Rose. (2018). "Phytotoxicity of soilborne glyphosate residues is influenced by the method of phosphorus fertiliser application. In *Plant Soil* (pp. 455–465).
- Tarragó JR, F. F., MJ Marinich, & L Lilles. (2010). Estudio comparativo de la volatilidad de dos formulaciones de 2,4-D (ácido 2,4-diclorfenoxiacético).
- V. Fauvelle, N. Montero, J. F. Mueller, A. Banks, N. Mazzella, & S. L. Kaserzon. (2017). Glyphosate and AMPA passive sampling in freshwater using a microporous polyethylene diffusion sampler. In *Chemosphere* (Vol. 188, pp. 241–248).
- Villeneuve, A., Larroudé, S., & Humbert, J.-F. (2011). Herbicide contamination of freshwater ecosystems: impact on microbial communities. *Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, 285.
- WHO. (2005). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: An updating of IARC monographs.
- Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176.
- Yu, P., Li, X., Zhang, X., Zhou, H., Xu, Y., Sun, Y., & Zheng, H. (2021). Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite. *Separation and Purification Technology*, 254, 117662.
- Zacharis, C. K., & Tzanavaras, P. D. (2013). Liquid chromatography coupled to on-line post column derivatization for the determination of organic compounds: A review on instrumentation and chemistries. *Analytica Chimica Acta*, 798, 1–24.