

ELECTROOXIDACIÓN DE GLIFOSATO SOBRE ELECTRODOS DE NÍQUEL Y COBRE

Edgar Virgilio Sierra, Manuel Alejandro Méndez, Víctor Manuel Sarria y María Teresa Cortés*

Departamento de Química, Universidad de los Andes, Carrera 1 #18^a-10, Bogotá, Colombia

Recebido em 1/11/06; aceito em 10/8/07; publicado na web em 19/12/07

ELECTROOXIDATION OF GLYPHOSATE ON NIQUEL AND COPPER ELECTRODES. The electrochemical oxidation of glyphosate on an electrode of nickel and on one of copper was studied. With both electrodes electrochemical signals related to the glyphosate concentration were observed. However, the behaviour of the copper electrode was much better than that of the nickel electrode. A calibration curve was obtained of the electrical signal of this electrode as a function of the glyphosate concentration. The detection limit was 30 μM . In the case of nickel, an increase in the oxidation signal, which is related to the glyphosate concentration, was obtained. However, the results were less reproducible and additional information is necessary to propose an interaction mechanism between glyphosate and the electrode.

Keywords: glyphosate; electrochemistry; copper.

INTRODUCCION

El glifosato (ácido fosfometil amino acético, $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3\text{P}$) es un herbicida sistémico, no selectivo, de amplio espectro y de extensa aplicación en agricultura. Su mecanismo de acción se basa en la inhibición de la enzima Enolpiruvilchiquimato-fosfato sintetasa (EPSP) la cual es esencial en la síntesis de los aminoácidos fenilalanina, tirosina y triptofano que son vitales para las plantas. Debido a este mecanismo, el glifosato es actualmente uno de los herbicidas más eficientes, de mayor comercialización, y de consideración inocua. Esto último ha sido puesto en duda por estudios recientes que muestran que los pesticidas basados en glifosato afectan la regulación del ciclo celular de peces y anfibios, lo que sugiere un riesgo crónico de cáncer en los humanos¹.

A pesar de la magnitud de su aplicación, el glifosato es uno de los herbicidas menos monitoreado, pues su determinación y cuantificación no es sencilla debido a su alta solubilidad en agua, baja solubilidad en compuestos orgánicos, y gran capacidad para formar complejos muy estables con iones metálicos. Los métodos analíticos para monitorear el glifosato están basados en técnicas cromatográficas clásicas, cromatografía de gases y líquida con derivatización pre o post columna, también se emplean estas técnicas acopladas a espectrometría de masas (MS), todas estas metodologías son costosas, usan solventes tóxicos y son altamente especializadas²⁻⁴.

Por otro lado, la electroquímica es un área de la química que puede dar información respecto a la interacción de este herbicida con una superficie y además, bajo las condiciones adecuadas podría llegar a usarse como herramienta analítica para su cuantificación. Procesos tales como adsorción, formación de intermediarios y reacciones redox de este compuesto pueden estudiarse a partir de técnicas electroquímicas. No obstante, la electroquímica del glifosato no se ha investigado en profundidad, encontrándose solo unas pocas referencias en las cuales se lleva a cabo la determinación de este herbicida sobre electrodos de oro en condiciones hidrodinámicas y sobre electrodos de oro previa derivatización del glifosato hasta su nitroso-compuesto⁵⁻⁷. Entre estos trabajos, está la cuantificación de glifosato en aguas naturales por voltametría diferencial de pulsos (DPV) y voltametría de onda cuadrada (SWV)

luego de derivatizar el glifosato para producir su derivado nitrosado. Este procedimiento presenta el problema que el principal metabolito del glifosato, el ácido aminometilfosfórico (AMP), no puede ser nitrosado, y por lo tanto no es detectado empleando (DPV) o (SWV); esto implica que por estas técnicas no es posible una cuantificación real de los residuos del glifosato en muestras naturales^{5,6}. El glifosato también puede ser detectado sobre un electrodo de oro, luego de ser separado por medio de cromatografía de intercambio iónico, con una técnica cronoamperométrica conocida como detección amperométrica por pulsos (PAD), esta técnica en realidad se trata de una técnica cromatográfica clásica acoplada a un detector electroquímico⁸.

Electrodos de cobre y níquel han sido utilizados para obtener señales de oxidación para moléculas con estructura química similar al glifosato. Existen varios trabajos que estudian el comportamiento electroquímico de electrodos de níquel en medio alcalino, entre otras, para evaluarlos como ánodos en la oxidación de compuestos orgánicos. Se ha demostrado que la oxidación directa del níquel en soluciones de hidróxido lleva a la generación de hidróxido de níquel, y aumentando el potencial se puede obtener hasta Ni (III). Este tipo de electrodos modificados se ha usado para obtener señales de oxidación de diferentes clases de moléculas^{3,9-17}.

El uso de electrodos de cobre para la detección de moléculas tales como, aminoácidos, proteínas, aniones inorgánicos, alcoholes, carbohidratos, está siendo estudiado desde hace algunos años, especialmente en combinación con técnicas cromatográficas y de flujo. En la mayoría de los casos, estos electrodos trabajan amperométricamente, el analito forma complejos con los iones Cu^{+2} por lo que la concentración de dicho analito influye en la velocidad de generación del cobre¹⁸. También se ha estudiado el caso en que el analito es oxidado electroquímicamente en la superficie del electrodo en medio alcalino, este proceso involucra la formación de especies catalíticas de cobre^{9,18,19}. En las determinaciones con cobre, es común que el electrodo sea pretratado catódicamente para limpiar la superficie y generar una capa de cobre activa, posteriormente es polarizado a un potencial positivo en un pH básico para formar una capa de óxido/hidróxido. Se ha demostrado que la respuesta del método está relacionada con la interacción del ligando con los iones cúprico contenidos en la capa pasivante de óxido/hidróxido. La magnitud de la corriente monitoreada en el electrodo dependerá de varios parámetros termodinámicos y cinéticos, entre ellos

*e-mail: marcorte@uniandes.edu.co

la estabilidad del complejo analito-ión cúprico, la velocidad de formación del complejo, la velocidad de formación y disolución de la capa de óxido/hidróxido, la velocidad de transporte del analito y el Cu^{+2} en la solución y en la capa pasivante¹⁸.

En cuanto al glifosato, este presenta gran afinidad por los iones metálicos de transición, lo cual se deriva de sus tres grupos funcionales: amino, carboxilato y fosfonato (Figura 1). Por lo cual se espera que se adsorba fácilmente sobre electrodos de cobre y níquel, permitiendo su electrooxidación y/o acomplejamiento^{3,20}.

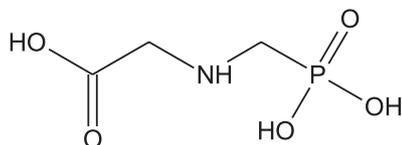


Figura 1. Estructura química del glifosato

Particularmente con el cobre, ha sido ampliamente demostrado que el glifosato forma complejos de transición con este metal^{3,20}, sin embargo no ha sido evaluada la influencia del glifosato en el comportamiento electroquímico de este electrodo. Coutinho y colaboradores²⁰, recientemente estudiaron por técnicas electroquímicas la influencia del glifosato en la velocidad de corrosión de microelectrodos de cobre en buffer fosfato. Se observó que el glifosato provoca un aumento en la corriente de oxidación del micro-electrodo y su disolución. Esto fue asociado a la formación de un complejo glifosato-Cu(II).

En este trabajo se plantea el estudio de la interacción electroquímica del glifosato con electrodos de cobre y níquel, buscando evaluar la presencia de una señal analítica para el herbicida. Se pretende obtener nueva información del comportamiento electroquímico del glifosato sobre las superficies de estos electrodos, lo cual podría ser el primer paso para el desarrollo de un método de detección alternativo a las técnicas de análisis instrumental.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron: Glifosato (96%) suministrado por Dow Chemical Agrosience, fosfato monobásico de sodio J. T. Baker ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sodio Carlo Erba, nitrato de cobre(II) J. T. Baker ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nitrógeno gaseoso, ácido sulfúrico (98%) Mallinckrodt Laboratory Chemicals, y agua purificada por ósmosis inversa.

Los experimentos electroquímicos se realizaron con un Potenciostato Gamry PCI4-750, las medidas electroquímicas se tomaron en una celda con una configuración de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata cloruro de plata Ag/AgCl (Fisher scientific U.S.A), un contra electrodo de platino 1.6 mm de diámetro (BAS U.S.A); y como electrodos de trabajo alambres de cobre y níquel. Todos los experimentos son efectuados a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno.

Los electrodos fueron fabricados con alambres de níquel y cobre de alta pureza de diámetro 0.6 mm sellados a un capilar de vidrio por medio de una resina epóxica. Para asegurar una superficie adecuada, los electrodos se pulieron con una pasta muy fina de γ -alúmina de 0.05 mm hasta obtener una superficie brillante, se lavaron con agua des-ionizada, la γ -alúmina se eliminó de la superficie mediante un baño ultrasónico, luego se evaluó el procedimiento de limpieza tomando el voltamograma de cada metal en su medio de trabajo, que para el cobre es hidróxido de sodio y buffer fosfatos a pH 7.0, y para el níquel hidróxido de sodio. Bajo polarización anódica en medio alcalino, la superficie de los metales estudiados (Cu y Ni) es cubierta por una capa pasivante de óxido o hidróxido²¹.

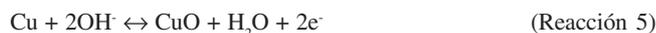
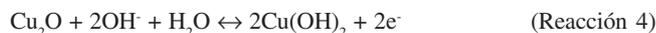
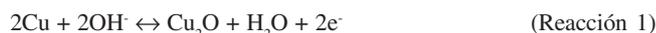
RESULTADOS Y DISCUSION

Comportamiento electroquímico del glifosato sobre electrodos de cobre

La detección de diferentes analitos empleando electrodos de cobre procede por dos mecanismos, el primero involucra la oxidación electro-catalítica del analito en un medio fuertemente alcalino y el otro ocurre por un proceso de acomplejamiento entre los iones cobre y el analito en medio neutro^{10,11,22}. En este trabajo se exploraron los dos mecanismos para el glifosato.

Oxidación electro-catalítica en medio alcalino (mecanismo cinético)

El mecanismo cinético procede por la oxidación electro-catalítica del analito por medio de las especies del metal generadas sobre el electrodo en un medio fuertemente alcalino. La Figura 2a muestra un registro corriente/potencial (ciclovoltamograma) correspondiente a un barrido de potencial aplicado a un electrodo de cobre en una solución de NaOH 0.1 M a una velocidad de 50 mV/s. De acuerdo con la literatura, en este ciclovoltamograma se observan varios picos asociados a los procesos del electrodo. En el ciclo de oxidación un pico a -0.315 V refleja la oxidación de Cu^0 a Cu^+ (a), el pico a -0.110 V es por las oxidaciones paralelas del Cu^0 a Cu^+ y del Cu^+ a Cu^{+2} (b), la onda alrededor de 0.3 V se refiere a la disolución de las especies en la superficie (c). En el ciclo de reducción, el pequeño pico a 0.64 V es por el paso de Cu^{+3} a Cu^{+2} , la cual también está asociada a la evolución de oxígeno (d), el pico a -0.538 V es debido a la reducción de Cu^{+2} a Cu^+ (e) y el situado a -0.830 V indica la reducción de Cu^+ a Cu^0 (f)^{9,19,23-27}. Las características de este voltamograma, incluido el área de los picos, dependen principalmente de la concentración de la base, del pH y de la velocidad de barrido de potencial. Esto se debe a que los procesos de oxidación generan una película pasivante o depósitos de óxido y/o hidróxido de cobre insolubles, por lo cual las corrientes y las áreas de los picos dependerán en gran medida de las velocidades y mecanismos asociados a la pasivación de la superficie¹⁹. Las reacciones que experimenta el cobre en un medio fuertemente alcalino se resumen a continuación^{9,14,15,27}:



En la Figura 2b se muestra el ciclovoltamograma típico del cobre en NaOH 0.1 M y el ciclovoltamograma en presencia de glifosato 0.51 mM y NaOH 0.1 M. El cambio principal en el ciclovoltamograma del cobre al agregar glifosato consiste en un aumento de la corriente anódica en el rango de +0.3 a +0.2 V, esta onda es concomitante con la formación de óxidos de cobre en el electrodo. Este comportamiento es similar a la oxidación catalítica de carbohidratos y según Stulik *et. al*¹⁸, la señal en la región de formación del Cu^{+2} se relaciona también con un proceso de acomplejamiento entre el analito y el cobre²⁶. También se observa una ligera disminución en la corriente de los picos de reducción, especialmente en el pico correspondiente a la reducción de Cu^{+2} a Cu^+ y además en la región correspondiente al Cu^{+3} alrededor de 0.64 V, lo cual

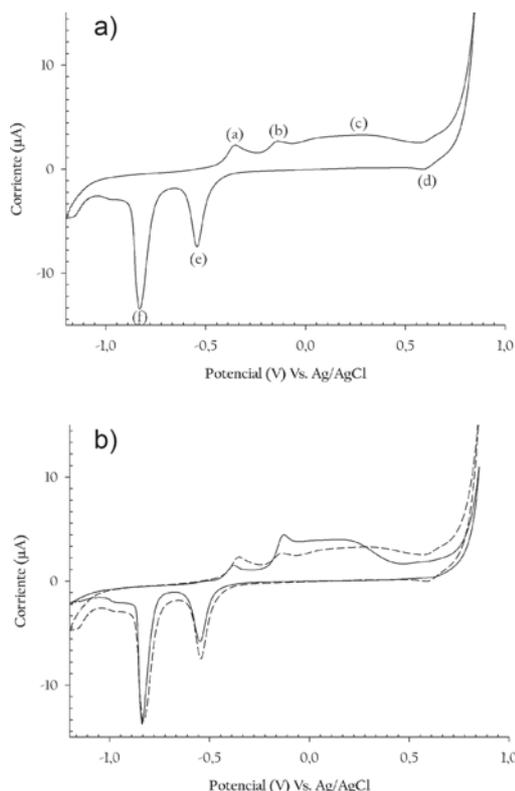


Figura 2. (a) Ciclovoltamogramas para un electrodo de cobre en NaOH 0.1 M a una velocidad de 50 mV/s. (b) Ciclovoltamograma de un electrodo de cobre en presencia de glifosato 0.51 mM en NaOH 0.1 M (línea continua) comparada con el blanco (línea punteada) a 50 mV/s (b). Los picos del ciclovoltamograma (a) han sido asignados a los siguientes procesos redox: (a) Cu^0/Cu^+ , (b) Cu^0/Cu^+ y $\text{Cu}^+/ \text{Cu}^{2+}$, (c) disolución de especies superficiales, (d) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+3}$, (e) Cu^{+2} a Cu^+ , (f) Cu^+/Cu^0

también tendría que ver con el acomplejamiento del cobre por parte del glifosato en medio alcalino²⁷. La disminución de la corriente en la zona de potencial asociado a la evolución de O_2 , alrededor de 0.7 V, puede relacionarse con una fuerte adsorción del glifosato sobre la superficie de pasivada del electrodo, dificultando así cualquier tipo de transferencia electrónica a estos potenciales. La adsorción del glifosato sobre el electrodo de Cobre puede relacionarse con el comportamiento observado en los diagramas de Nyquist a altas frecuencias para este electrodo en diferentes concentraciones de glifosato, tal como lo muestra la Figura 3, dicho comportamiento será debatido con más detalle más adelante.

Los resultados muestran la capacidad del glifosato para actuar como ligante del cobre a pH alcalino, acompañado por fenómenos de acomplejamiento de las especies iónicas del cobre. Por lo cual, el glifosato parece interactuar predominantemente por un mecanismo de acomplejamiento con el Cobre aún en medio alcalino^{3,9,28}.

Reacción de acomplejamiento

El mecanismo de acomplejamiento procede mediante la formación de una capa pasivante de Cu_2O (reacción 1) en solución buffer a un pH superior a 6.5. En este mecanismo la capa de Cu_2O es oxidada a CuO (reacción 5) y la película de óxido de cobre(II) así generada es destruida por acomplejamiento por el ligante (glifosato); lo que produce un incremento en la corriente de oxidación del cobre que se aprovecha en la detección del ligante^{18,22}. Un comportamiento similar ha sido presentado muy recientemente por Coutinho *et. al.*²⁰, quienes

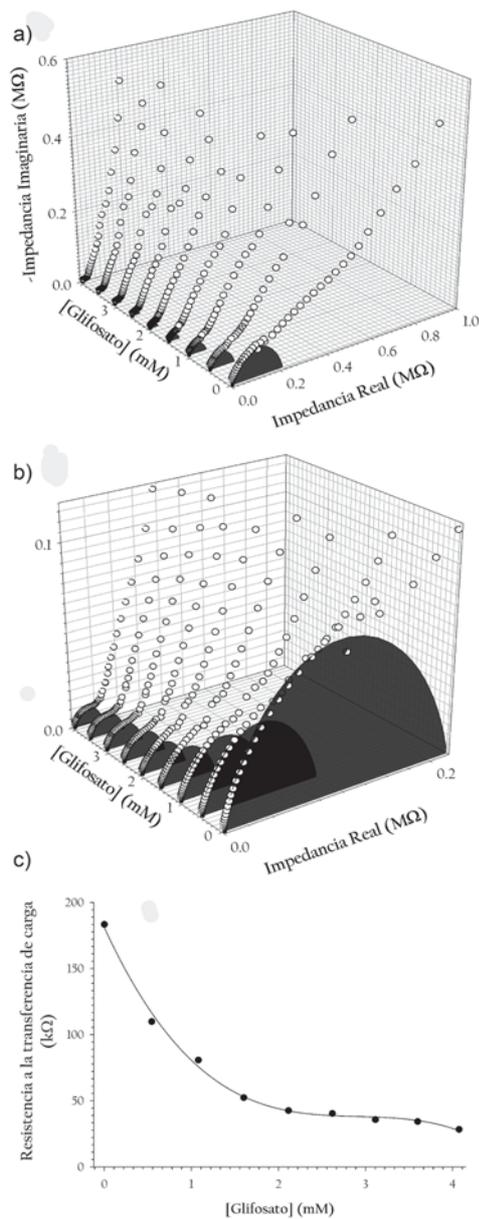


Figura 3. Espectros de impedancias alrededor de 0 V Vs. Ag/AgCl para un electrodo de cobre inmerso en buffer de fosfatos 0.1 M de pH 7.0 en presencia de diferentes concentraciones de glifosato en un intervalo de frecuencias comprendido entre (a) 300 kHz y 10 mHz y (b) 300 kHz y 4.0 Hz. La dependencia de la transferencia de carga, R_{ct} , respecto de la concentración de glifosato se presenta en (c)

estudiando las propiedades anti-corrosivas del glifosato, encontraron un incremento en la corriente anódica del cobre relacionado con el acomplejamiento del Cu(II) con el glifosato formando especies solubles, lo que resultó en una electro-disolución del cobre²⁰.

Con el fin de obtener mayores evidencias sobre la posible interacción del glifosato con las especies de Cu^{+2} y por tanto, la depasivación del electrodo de cobre, se llevaron a cabo experimentos en los que se tomaron espectros de impedancias alrededor de 0.0 V Vs. Ag/AgCl para este electrodo en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de glifosato (Figura 3a). Los espectros de impedancia obtenidos muestran como a frecuencias altas (> 4.0 Hz, Figura 3b) el diámetro del semi-círculo disminuye a medida que se realizan adiciones de glifosato al medio, lo cual indica una

disminución en la resistencia a la transferencia de carga (Figura 3c). Este comportamiento es atribuido a la disolución y remoción parcial de la capa pasivante de óxidos de cobre. Los semi-círculos rellenos presentados en las Figuras 3a y 3b corresponden a las áreas debajo de las curvas obtenidas para los espectros de impedancias simulados en un intervalo de frecuencias de 300 kHz a 4.0 Hz. El circuito equivalente utilizado para este propósito es bastante sencillo, ya que se despreció cualquier tipo de contribución faradaica a la impedancia total por el hecho de solo tenerse en cuenta valores elevados de frecuencia. En general, este circuito consta de una resistencia (resistencia de la solución, R_s) en serie con un elemento de fase constante (capacitancia de la doble capa eléctrica) y otra resistencia (Resistencia a la transferencia de carga, R_{ct}), encontrándose estos dos últimos elementos en paralelo entre sí.

Por otra parte, en los espectros obtenidos también se puede observar que a frecuencias bajas (< 4.0 Hz) el ángulo de desfase obtenido aumenta gradualmente hasta llegar prácticamente a 90° (no mostrado). Sin embargo, esto se refleja de manera inequívoca en los diagramas de Nyquist como una mayor pendiente de la línea recta obtenida a frecuencias superiores a 4.0 Hz. Este comportamiento puede ser atribuido a un proceso de adsorción fuerte del glifosato sobre la superficie del electrodo libre de óxidos, provocando de esta forma un aumento marcado en la impedancia del sistema. Este hecho puede ser constatado mediante la disminución de las corrientes observada para el proceso de evolución de oxígeno ya mencionado y presentado en la Figura 2a. De acuerdo a los espectros de impedancia tomados en medio neutro, la de-pasivación del electrodo de cobre se puede observar también a este pH. Por esta razón, se realizaron ciclovoltametrías de este electrodo en una solución buffer de fosfatos de pH 7.0 entre -0.3 y 0.2 V a 50 mV/s. Los ciclovoltamogramas obtenidos en ausencia de glifosato (Figura 4a, curva 1) mostraron una onda anódica cercana a -0.1 V y un marcado pico catódico alrededor de -0.16 V. Dichas señales corresponden a la formación de óxido de cobre (II) y a su reducción, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los publicados previamente por otros autores^{22,29}. Al adicionarse glifosato a la celda electroquímica, el ciclovoltamograma del electrodo presenta un aumento notable en la corriente anódica y una disminución en la corriente catódica a medida que la concentración del herbicida se incrementa (Figura 4a, curvas 2-5). Este mismo comportamiento puede ser observado de manera un poco más clara mediante voltametrías lineales a 10 mV/s para el caso de la señal anódica, en donde nuevamente se observa el marcado incremento de la corriente con la concentración de glifosato presente en el medio (Figura 4b). Además, se observa la aparición de un hombro en la señal de oxidación allí mostrada, la cual va creciendo progresivamente tras realizar adiciones consecutivas de glifosato. De acuerdo con los trabajos que se han realizado con otras moléculas, este comportamiento se debe a la disolución de la película de óxido de cobre debido al proceso de acomplejamiento del glifosato con los iones cúprico, $Cu(II)$, presentes en el exterior de la película de óxido porosa para formar compuestos solubles, esto provoca un incremento en las corrientes de oxidación del electrodo de cobre, y por tanto un aumento en la corriente anódica. Además, es probable también que la capa de óxidos de cobre (I) también esté siendo removida por parte del glifosato, dando origen de la misma forma a un complejo electro-activo cuyo potencial de oxidación se encontraría bastante cercano al del cobre (I) presente en la superficie del electrodo. Así, se podría dar entonces lugar a la aparición de una nueva señal de oxidación tal y como la observada en la Figura 4b.

En resumen, el aumento en la corriente anódica es debido a la cinética de acomplejamiento, siendo la especie CuL^+ la predominante a este pH¹⁸. Otros autores han encontrado, para diferentes ligantes, que el proceso de acomplejamiento es dependiente de la concentración del analito, del pH, de la presencia de solventes orgánicos, del pre-

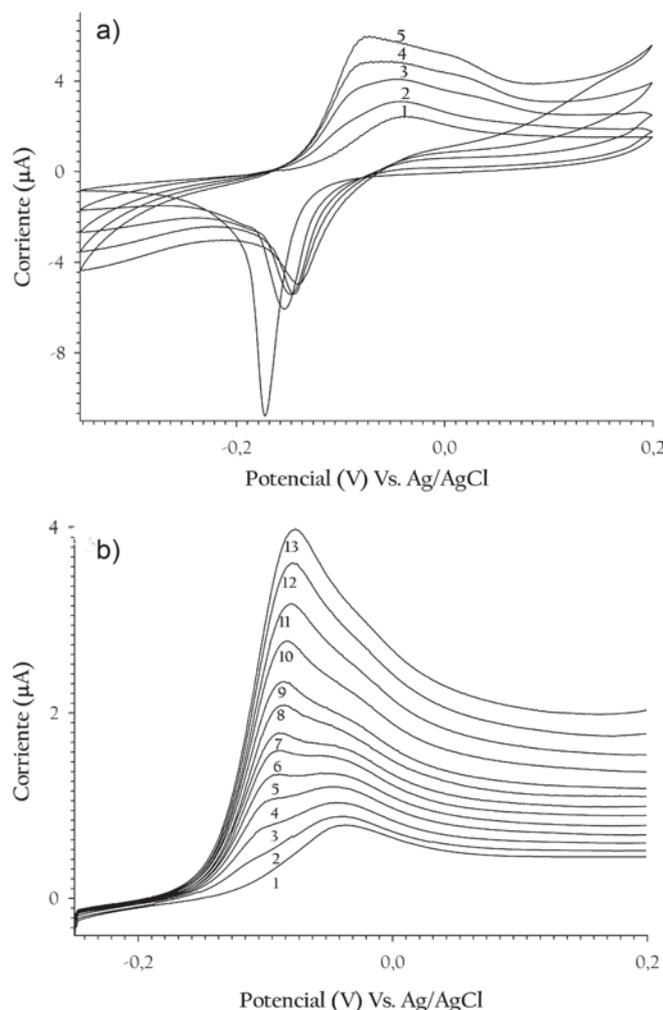


Figura 4. Voltamogramas cíclicos a 50 mV/s para un electrodo de cobre (a) inmerso en buffer de fosfatos 0.1 M de pH 7.0 en presencia de concentraciones de glifosato de 0 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) y 5.0 (5) mM. En la figura (b) se presentan los voltamogramas lineales a 10 mV/s del mismo sistema en presencia de glifosato 0 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 1.1 (5), 1.3 (6), 1.6 (7), 1.9 (8), 2.1 (9), 2.6 (10), 3.1 (11), 3.6 (12) y 4.1 (13) mM. RE = Ag/AgCl. CE = Pt

tratamiento del electrodo y de la naturaleza del buffer, entre otros. La morfología de la película de óxido está especialmente relacionada con el tipo de moléculas que forman el buffer, de acuerdo con Coutinho *et. al.*²⁰ el buffer de fosfatos presenta corrientes más grandes, relacionadas con el proceso de acomplejamiento, que el buffer de boratos por generar películas de óxido con una mayor permeabilidad, es decir la velocidad de difusión de iones $Cu(II)$ a través de las capas de óxido dependerá de la estructura del óxido. Por otra parte, la disminución en la señal catódica en presencia de glifosato se asume que es debida a la salida del óxido de cobre, en forma de complejo con el glifosato, de la superficie del electrodo hacia la solución, por lo cual no podrá ser reducido; ello conlleva entonces a una disminución en la señal catódica. Resultados similares se han encontrado estudiando la respuesta de aminoácidos con electrodos de cobre^{22,30}.

El aumento proporcional de la corriente anódica con la concentración de glifosato podría ser la base para un método de detección amperométrica de esta molécula, tal y como se ha propuesto para ácidos poli-carboxílicos. De acuerdo con esto, en la Figura 5 se puede apreciar como la corriente limitante anódica al realizar un

salto de potencial de -0.25 V a 0.0 V Vs. Ag/AgCl aumenta a medida que se adiciona glifosato y por tanto la carga anódica neta, obtenida después de restar la carga anódica del blanco (buffer de fosfatos 0.1 M de pH 7), también se incrementa de la misma forma. Este hecho claramente deja abierta la posibilidad de llegar a determinar glifosato en otro tipo de matrices aprovechando la continua de-pasivación del electrodo, obteniéndose en primera instancia un límite de detección aproximado de 30 μM . Sin embargo, solo sería posible obtener información concreta acerca de la eventual aplicabilidad de esta metodología, como una alternativa a las técnicas convencionales, una vez se lleven a cabo posteriores ensayos en condiciones de flujo.

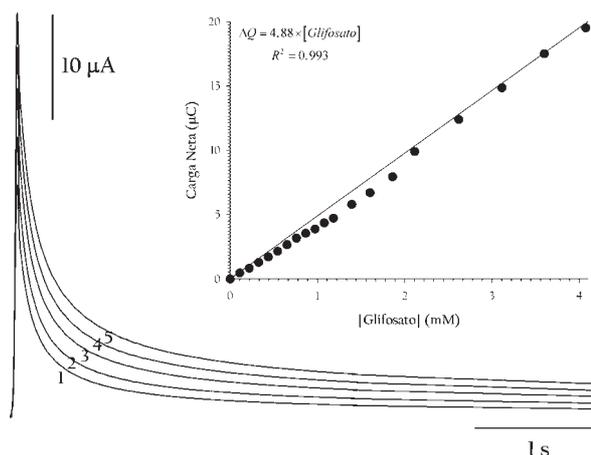
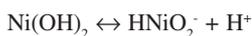
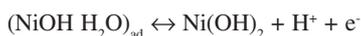
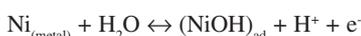


Figura 5. Curvas de corriente en función de tiempo para un salto de potencial de -0.25 V a 0.0 V Vs. Ag/AgCl para un electrodo de cobre inmerso en buffer de fosfatos 0.1 M de pH 7.0 en presencia de glifosato 0 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) y 4.0 (5) mM. La grafica inserta muestra la dependencia de la carga neta en función de la concentración de glifosato

Comportamiento electroquímico del glifosato sobre electrodo de níquel

Formación de la película de hidróxido de níquel

El níquel como tal no permite efectuar oxidaciones sobre él, por lo tanto es necesario modificarlo superficialmente para tener su oxohidróxido ($\text{NiO}(\text{OH})$). Cuando el níquel está en contacto con una solución alcalina, éste se disuelve espontáneamente formando una película de hidróxido de níquel (II), un consecutivo barrido de potencial en la dirección anódica genera el oxohidróxido ($\text{NiO}(\text{OH})$) mediante las siguientes reacciones²¹:



En esta investigación, la generación del hidróxido de níquel se hizo por voltametría cíclica en KOH 5 M en un rango de potenciales de -1.2 V a 0.5 V a 100 mV/s durante 50 ciclos. En estos voltamogramas (no mostrados) se puede observar una importante corriente anódica con un pico máximo alrededor de 0.32 V Vs. Ag/AgCl, la cual es atribuida a la oxidación de la película de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a $\beta\text{-NiO}(\text{OH})$.

En el barrido inverso se presenta una onda reductora a 0.25 V que se relaciona con la reducción del $\beta\text{-NiO}(\text{OH})$ a $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. La película de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se ha formado a partir de la disolución del níquel en la región de potenciales correspondiente a la meseta. Estudios anteriores han demostrado que los picos de potencial son independientes de la velocidad de barrido lo que indica que la formación de la película no está relacionada con fenómenos de difusión o control cinético^{21,31}.

Respuesta de la película de hidróxido de níquel en presencia de glifosato

Después de formar la película de hidróxido de níquel, se estudió la respuesta electroquímica de este electrodo modificado en solución de glifosato.

Las oxidaciones con este tipo de electrodos de níquel son catalizadas por el par redox $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$, el cual es ampliamente utilizado en la oxidación, electro-síntesis y fabricación de sensores para alcoholes, y aminas^{10-13,32}. Los productos de oxidación sobre este tipo de electrodos son generalmente ácidos carboxílicos, aldehídos, nitrilos y cetonas^{10,13}.

El ciclo voltamograma en NaOH del electrodo modificado para una ventana de potenciales de 0 a 0.65 V a 50 mV/s muestra un pico de oxidación a 0.48 V y uno de reducción a 0.33 V ($\Delta E=150$ mV) lo cual corresponde al comportamiento cuasirreversible esperado para el par $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ (Figura 6). En la Figura 6 se observa el comportamiento del electrodo en ausencia (línea discontinua) y presencia de 10 μL de solución de glifosato 5.5 mM (línea continua). La onda obtenida para este último caso en el barrido positivo corresponde al pico de oxidación del par $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ cuya corriente máxima registrada es mayor a la obtenida en ausencia de glifosato. Este hecho podría deberse bien a que se pueda estar llevando a cabo una incipiente oxidación del glifosato o a que se lleve a cabo una disolución parcial de la capa de óxidos catalítica mediante un mecanismo de acomplejamiento similar al expuesto para el caso del cobre. Por otra parte, es posible apreciar que a potenciales superiores a 0.6 V vs. Ag/AgCl las corrientes debidas a la evolución de oxígeno se incrementan en presencia de glifosato, contrario a lo encontrado para el electrodo del cobre. Este fenómeno podría indicar que se disuelve parcialmente la capa de óxidos de níquel pero a diferencia del cobre, no se estaría llevando a cabo ningún tipo de adsorción sobre la superficie del electrodo que dificultase eventualmente la evolución de oxígeno.

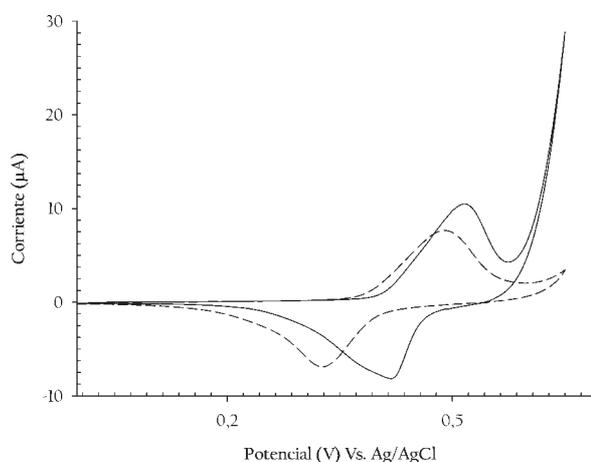


Figura 6. Comparación entre el voltamograma cíclico para el electrodo de Níquel modificado con $\text{NiO}(\text{OH})$ (línea punteada) y la respuesta del electrodo en presencia de glifosato (línea continua). 10 μL de Glifosato 5.5 mM en NaOH 0.1M

Teniendo en cuenta lo anterior, se tomaron espectros de impedancias alrededor de 0,50 V Vs. Ag/AgCl para un electrodo de níquel en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de glifosato (Figura 7a). El comportamiento observado difiere drásticamente del encontrado para el caso del cobre, en especial a valores de frecuencias pequeños. De manera general, no se observan aumentos drásticos en el ángulo de desfase a medida que se adiciona glifosato, por el contrario, solo se encuentra una leve disminución en los valores de impedancia imaginaria a medida que se aumenta el contenido del herbicida. Así, el circuito equivalente empleado para simular las respuestas experimentales difiere notoriamente del utilizado para el cobre. En este caso, el circuito está basado en la formación de un depósito superficial no homogéneo y poroso (Figura 7b). Los elementos de este circuito son R_s (resistencia de la solución), R_{ct} (resistencia a la transferencia de carga), R_f (resistencia debida al depósito formado en la superficie del electrodo) junto con dos elementos de fase constante que representan las capacitancias debidas al capacitor formado entre las interfaces electrodo/electrolito (CPE 1) y electrodo depósito (CPE 2). El uso de elementos de fase constante se hizo imprescindible ya que las irregularidades del sistema conllevan a un comportamiento no ideal de estos elementos, siendo entonces mejor representados por este tipo de elementos.

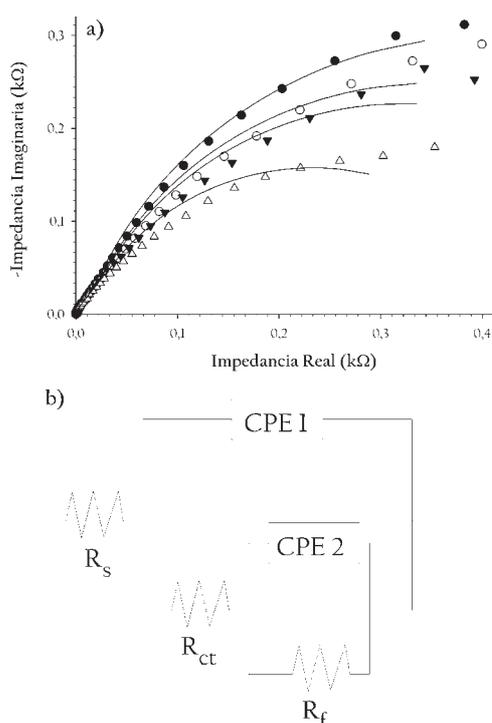


Figura 7. Espectros de impedancias obtenidos para un electrodo de Níquel en NaOH 0.1 M (a) en presencia de glifosato en concentraciones de 0 (●) 1.0 (○) 2.0 (▼) y 3.0 (Δ) mM. Los puntos representan los datos obtenidos experimentalmente y las líneas los espectros simulados a partir del circuito equivalente mostrado en (b)

Tal y como se mencionó previamente, los valores encontrados para estos elementos muestran que la resistencia a la transferencia de carga disminuye en función de la concentración, lo cual está completamente de acuerdo a lo obtenido mediante voltametría cíclica. En estos experimentos preliminares no se evidencia una electro-catálisis de este electrodo respecto al glifosato. Sin embargo, se requieren estudios adicionales para una descripción completa del efecto del electrodo de níquel en respuesta al glifosato.

CONCLUSIONES

Se estudió la electroquímica de electrodos de níquel y de cobre en ausencia y presencia de glifosato. Los resultados más interesantes muestran un mecanismo de acomplejamiento entre iones cobre y el glifosato, esto provoca la depasivación de la superficie del electrodo y un incremento en la señal asociada a la formación de los óxidos de cobre que se acomplejan con el glifosato. De esta forma, las corrientes medidas mostraron una relación directamente proporcional a la concentración de glifosato en el medio, el límite de detección fue de 30 μ M. En el caso del níquel se observa una señal de oxidación en presencia de glifosato que podría indicar una incipiente oxidación del glifosato o una disolución parcial de la capa de óxidos catalítica mediante un mecanismo de acomplejamiento similar al expuesto para el caso del cobre. Sin embargo, es importante aclarar que los resultados no son totalmente concluyentes respecto al mecanismo que rige la interacción glifosato-níquel.

De esta forma, se confirmó, especialmente, la utilidad de electrodos de cobre para generar electroquímicamente especies capaces de participar en el acomplejamiento del glifosato. Se requieren experimentos adicionales que optimicen las señales obtenidas como métodos analíticos. Además, se sugiere estudiar variables importantes en el comportamiento electroquímico de estos electrodos, como son el pretratamiento electroquímico y el tiempo del mismo.

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS (programa de energía y minería, proyecto código 1204-06-1764) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Colombia) por el apoyo financiero. De igual forma, agradecemos a Dow Chemical Agrosience por el suministro del glifosato.

REFERENCIAS

- Rubio, F.; Veldhuis, L.; Clegg, S.; Flecker, F.; Hall, J.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 691.
- Gonzales, M. A.; Brun, E. M.; Rosa, P.; Maquieira, A.; Kristy, R.; Rubio, F.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4219.
- Daniele, P.; De Stefano, C.; Prenesti, E.; Sammartano, S.; *Talanta* **1997**, *45*, 425.
- Seiber, J. N. In *Pesticides in Agriculture and the Environment*; Wheeler, B.W., ed.; Marcel Dekker Press: New York, 2002, p. 36.
- Teófiloa, R. F.; Efraim, L.; Reis, E. L.; Reisa, C.; da Silva, G. A.; Kubotab, L. T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 865.
- Brønstad, J. O.; Friestad, H. O.; *Analyst* **1976**, *101*, 820.
- Brønstad, J. O.; Friestad, H. O.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1985**, *68*, 76.
- Sato, K.; Jin, J.-Y.; Takeuchi, T.; Miwa, T.; Suenami, K.; Takekoshi, Y.; Kanno, S.; *J. Chromatogr., A* **2001**, *919*, 313.
- Nagy, L.; Nagy, G.; Hajos, P.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *76*, 494.
- Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1396.
- Luo, P.; Zhang, F.; Baldwin, R. P.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *244*, 169.
- Lin, S.; Liu, C.-C.; Chou, T.-C.; *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 9.
- Kowal, A.; Port, S. N.; Nichols, R. J.; *Catal. Today* **1997**, *38*, 483.
- Kano, K.; Takagi, K.; Inoue, K.; Ikeda, T.; Ueda, T.; *J. Chromatogr., A* **1996**, *721*, 53.
- Jiannong, Ye; Baldwin, R. P.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2669.
- Chen, Z. L.; Hibbert, D. B.; *J. Chromatogr., A* **1997**, *766*, 27.
- Jiannong, Ye; Baldwin, R. P.; *Anal. Chem.* **1997**, *66*, 2669.
- Stulik, K.; Pacakova, V.; Le, K.; Hennisen, B.; *Talanta* **1988**, *35*, 455.
- Luo, M. Z.; Baldwin, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *387*, 87.
- Coutinho, C. F. B.; Silva, M. O.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 3270, DOI: 10.1016/J.APSUSC2006.07.020.
- Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *31*, 39.
- Yang, W.-C.; Dai, Y.-Q.; Yu, A.-M.; Chen, H.-Y.; *J. Chromatogr., A* **2000**, *867*, 261.
- Marioli, J. M.; Kuwana, T.; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1187.
- Torto, N.; Ruzgas, T.; Gorton, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *464*, 252.

25. Hampson, N. A.; Lee, J. B.; MacDonald, K. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 32, 165.
26. Luo, P.; Zhang, F.; Baldwin, R. P.; *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1702.
27. Paixao, T. R. L. C.; Bertotti, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571, 101.
28. Sheals, J.; Persson, P.; Hedman, B.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4302.
29. Kok, W. T.; Brinkman, U. A. T.; Frei, R. W.; *J. Chromatogr. A* **1983**, 256, 17.
30. Luo, P.; Baldwin, R. P.; *Electroanalysis* **1992**, 4, 393.
31. Debra, G.; Nathan, S.; Li, J.; Timothy, G. J.; Richard, G. C.; *Sens. Actuators, B* **2003**, 88, 320.
32. Smith, P. J.; Mann, C. K.; *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1821.
33. Yeo, I.-H.; Johnson, D. C.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 495, 110.