

LA EVALUACIÓN DE LA POSIBILIDAD DEL USO DEL OXIHIDRÓXIDO DE COBALTO COMO MATERIAL MODIFICADOR DE ELECTRODO PARA LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA PESTICIDA DIQUAT

Volodymyr V. Tkach*^{1,2}, Yana G. Ivanushko¹, Sílvio C. de Oliveira², Reza Ojani³,
Petró I. Yagodynets¹

¹Universidad Nacional de Chernivtsi, Ucrania

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

³Universidad de Mazandarán, República Islámica de Irán

Correo-e: nightwatcher2401@gmail.com

RESUMEN

La posibilidad del uso de oxihidróxido de cobalto trivalente en la detección electroquímica de la concentración de la pesticida diquat fue evaluada de punto de vista teórico. Basándose en las propiedades de diquat, bien como en las de oxihidróxido de cobalto, fue sugerido el mecanismo de su desempeño, y el modelo matemático, correspondiente a él, fue desarrollado y analizado mediante las teorías de estabilidad lineal y de bifurcaciones. Fue detectado que CoO(OH) puede servir de buen modificador de electrodo en soluciones neutras y mínimamente alcalinas. La medición de pH, acoplada al análisis electroquímico, puede mejorar su calidad. Las probabilidades de inestabilidades oscilatoria y monotónica también fue comprobada.

Palabras-clave: seguridad de alimentos, prevención de intoxicación, diquat, análisis electroquímico, electrodos químicamente modificados, estado estacionario estable

INTRODUCCIÓN

Paraquat (Fig. 1 a la izquierda) [1 – 3] y diquat (a la derecha) [4 – 6] son unas de herbicidas no selectivas más eficientes en el mundo, pudiendo aniquilar cualquier planta verde al contacto. El primer compuesto también es usado en modelaje de estrés de oxidación [1]. De punto de vista químico, son dos sales dobles cuaternales dipiridílicos.

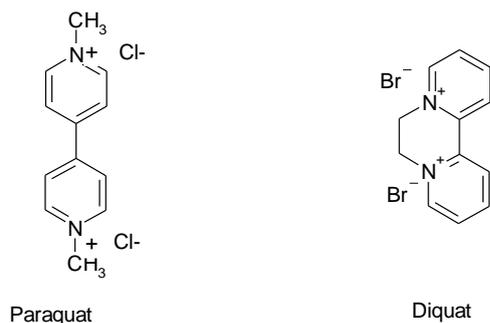


Fig. 1. Paraquat y diquat

Los dos compuestos, a pesar de su uso amplio en trabajos rurales, poseen alta toxicidad no solo en organismo humano [7 – 12], sino en los animales [13 – 14]. El primer compuesto ya llegó a ser banido en la Unión europea [10], siendo preparada la resolución análoga para el segundo [11]. Y, aunque entre los dos el diquat es menos tóxico que el paraquat [15], el desarrollo de métodos de su cuantificación sigue siendo un problema actual [16 – 21] y los métodos electroquímicos, envolviendo los electrodos químicamente modificados [22 – 27] pueden hacerle un buen servicio [28].

Uno de los materiales con potencial uso en detecciones electroanalíticas es el oxihidróxido de cobalto (III) – $\text{CoO}(\text{OH})$ [29 – 32]. Siendo un semiconductor de tipo p, él es visto por los investigadores como una alternativa al dióxido de titanio (II). La investigación de sus propiedades electroanalíticas solo ha comenzado en tiempos recientes, de puntos de vista experimental [32 – 33] y teórico [34 – 37] y su aplicación para el diquat podría ser muy interesante.

Sin embargo, el desarrollo de métodos de electroanálisis con uso de electrodos químicamente modificados puede enfrentar problemas como:

- la indecisión acerca del (los) mecanismo(s) más probable(s) del desempeño de la sustancia modificadora;
- la posibilidad de inestabilidades electroquímicas, capaces de acompañar la electrooxidación, la electropolimerización y la eletrorreducción de ciertos compuestos orgánicos [38 – 42], incluyendo el paraquat ya mencionado [28] (Fig. 2);
- indecisión acerca de la posibilidad de reacciones laterales de la modificadora con otras sustancias, presentes en la solución.

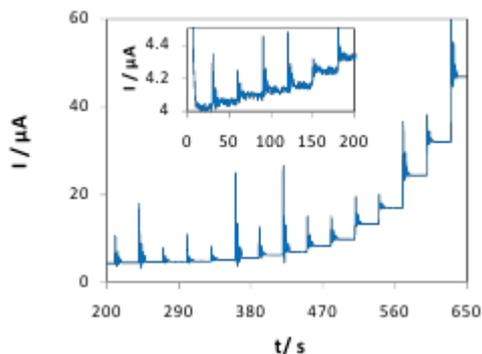


Fig. 2. Oscilaciones en corriente, observadas durante la eletrorreducción de paraquat sobre los compuestos de níquel. Reproducida de [35] con permiso del Centro de Excelencia en Electroquímica de la Universidad de Teherán, República Islámica do Irán

Todos estos problemas pueden ser resueltos solamente mediante el desarrollo y el análisis de un modelo matemático, capaz de describir de forma adecuada. El modelaje también da posibilidad de comparar el comportamiento de dos o más modificadores en el análisis sin que se realicen los ensayos experimentales.

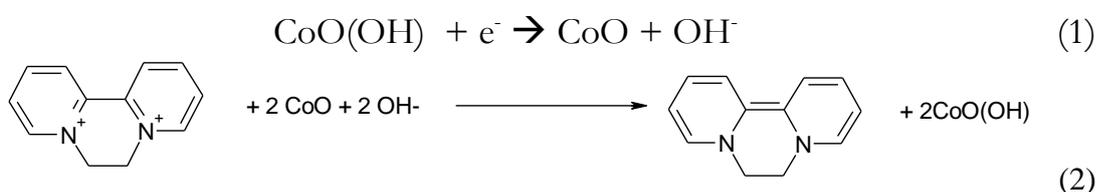
En este orden de ideas, el objetivo general de este trabajo es el análisis mecanístico del sistema de la reducción electroquímica, asistida por el material con fragmentos de safranina. Su realización se da por el alcance de objetivos específicos como:

- la sugestión de un mecanismo de acción de modificadora;

- el desarrollo de un modelo matemático, basado en los datos del mecanismo;
 - el análisis del modelo, con la detección de condiciones de estabilidad de estado estacionario y de inestabilidades electroquímicas;
- comparación del comportamiento del modelo con el de los sistemas semejantes [35 – 37].

EL SISTEMA Y SU MODELO

Teniendo en vista la semejanza de propiedades químicas – tanto del diquat, como de oxihidróxido de cobalto, es posible aplicar el mecanismo, ya conocido para el paraquat al diquat:



En el trabajo [22] fue mencionado que el análisis electroquímico de diquat podría ser realizado con mayor eficiencia con el pH igual a 7,5 (mínimamente alcalino). Esta concentración de hidroxila no es suficiente para promover la disolución de CoO(OH) . Por eso, para describir el comportamiento de este sistema, introducimos el conjunto de ecuaciones de balance, basado en tres variables:

- c – concentración de diquat en la capa presuperficial;
- θ – grado de recubrimiento del cátodo por CoO(OH) ;
- a – concentración del álcali en la capa presuperficial.

Para simplificar el modelaje, suponemos que evitando la aparición de ecuaciones diferenciales complejas suponemos que la solución se esté agitando intensamente (lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de convección), de que electrolito soporte esté en exceso (lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de migración). También es supuesto que el perfil de concentraciones de analito y protones en la capa pre-superficial sea lineal y el espesor de la propia capa sea constante e igual a δ .

El diquat entra en la capa presuperficial mediante su difusión y, después, se reduce con la participación de CoO . Así puesto, la ecuación de balance de su concentración será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_2 \right) \quad (3)$$

en que Δ es el coeficiente de difusión de diquat, c_0 , su concentración en el interior de la solución, r_2 es la velocidad de la reacción (2).

El oxihidróxido de cobalto es formado en la reacción (2) y desaparece en la (1). En este orden de ideas, su ecuación de balance puede describirse como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G}(r_2 - r_1) \quad (4),$$

en que G es la concentración máxima de CoO(OH) en la superficie del cátodo y r_1 es la velocidad de la reacción (1).

El álcali aparece en la solución mediante su difusión, formándose, también, en la reacción (1). Su aparición se da, también, mediante la reacción (1). Él desaparece en la reacción (2). Así siendo, su ecuación de balance será descrita como:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (a_0 - a) + r_1 - r_2 \right) \quad (5)$$

en que D y a_0 son, correspondentemente, el coeficiente de difusión y la concentración de álcali en el interior de solución.

Las velocidades de respectivas reacciones pueden calcularse como:

$$r_2 = k_1 ca^2 (1 - \theta)^2 \quad (6)$$

$$r_1 = k_2 \theta \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right) \quad (7),$$

En que los parámetros k son constantes de respectivas reacciones en respectivas etapas, F es el número de Faraday, ϕ_0 es el salto de potencial, relativo al potencial de carga cero y dependiente de θ conforme la relación $\phi_0 = \gamma\theta$, R es la constante universal de gases, y T es la temperatura absoluta.

Se ve que en este caso el comportamiento debe presentar semejanzas con el característico a los casos análogos [26 – 30]. Sin embargo, tratándose de un proceso catódico, debe presentar diferencias, que se discutirán abajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar el comportamiento de diquat durante su electroreducción, asistida por CoO(OH), analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales (3 – 5) mediante la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se calculan para el estado estacionario, puede ser descrita como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

en que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_1 a^2 (1 - \theta)^2 \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = \frac{4}{\delta} (k_1 ca^2 (1 - \theta)) \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{4}{\delta} (-k_1 ca (1 - \theta)^2) \quad (11)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} (k_1 a^2 (1-\theta)^2) \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} \left(-2k_1 a^2 c (1-\theta) - k_2 \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right) + \gamma k_2 \theta \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{1}{G} (2k_1 c a (1-\theta)^2) \quad (14)$$

$$a_{31} = \frac{2}{\delta} (-k_1 a^2 (1-\theta)^2) \quad (15)$$

$$a_{32} = \frac{2}{\delta} \left(2k_1 a^2 c (1-\theta) + k_2 \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right) - \gamma k_2 \theta \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-2k_1 c a (1-\theta)^2 - \frac{D}{\delta} \right) \quad (17)$$

Es posible ver que *el comportamiento oscilatorio*, en este caso, es posible, porque entre los elementos de la diagonal principal de la matriz (9), (13) y (17) hay un adendo posiblemente positivo $\gamma k_2 \theta \exp\left(-\frac{F\phi_0}{RT}\right)$. Su positividad se da en los valores positivos de γ , lo que define, el impacto fuerte de la positiva conexión de retorno, dada por las influencias de la reacción electroquímica a las capacitancias de la doble capa. Las oscilaciones son menos probables que en la mayoría de los casos envolviendo CoO(OH) [33 – 37]. Son oscilaciones de la misma naturaleza que en [33 - 37] y en [28]. Pero, comparadamente al uso de níquel con paraquat en [28] las oscilaciones deben tener menor amplitud y mayor frecuencia, porque el estado trivalente de cobalto es más estable que para el caso de níquel.

Para investigar la *estabilidad de estado estacionario*, se aplica el criterio de Routh-Hurwitz al conjunto de ecuaciones (3), (4) y (5). Para evitar la aparición de expresiones grandes, introducimos nuevas variables, para dar al Jacobiano la forma:

$$\frac{4}{G\delta^2} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - \Xi & \Pi & -\Sigma \\ \Xi & -\Pi - \Lambda & \Sigma \\ -\Xi & \Pi & -\Sigma - \kappa_2 \end{vmatrix} \quad (18)$$

Abriendo los paréntesis y aplicando al determinante el requisito $\text{Det } J < 0$, saliente del criterio, se obtendrá la condición de estabilidad de estado estacionario en la forma:

$$-\kappa_1 (\Lambda \Sigma + \Pi \kappa_2 + \Lambda \kappa_2) - \Xi \Lambda \kappa_2 < 0 \quad (19)$$

Y esta condición se satisfará en el caso de la positividad del parámetro λ , lo que define la ausencia o impacto insuficiente de las influencias desestabilizadoras en la doble capa.

Como la estabilidad de estado estacionario, de punto de vista electroanalítico, es correspondiente a la dependencia lineal entre la concentración y el parámetro electroquímico, se puede afirmar que la eficiencia electroanalítica de estado estacionario se mantiene, en pH mínimamente alcalinos, en una región amplia de valores de parámetros. Así, el $\text{CoO}(\text{OH})$ será eficiente para medir la concentración de diquat no solo *in vitro*, sino también *in vivo* (en frutas y sus jugos, limitadamente, en muestras de sangre), en algunos casos.

Cuando las influencias desestabilizadoras de la reacción electroquímica tienen igual impacto al de las otras, que mantienen el estado estacionario estable, se realiza la *bifurcación estática*, que define el *comportamiento monotónico*. Para efectos electroanalíticos, su valor es correspondiente a la límite de detección. Su condición será descrita como:

$$-\kappa_1(\Lambda\Sigma + \Pi\kappa_2 + \Lambda\kappa_2) - \Xi\Lambda\kappa_2 < 0 \quad (20)$$

Medio neutro. En este caso, el electroanálisis también puede realizarse eficientemente. Para efectos de modelaje, la variable θ va excluyéndose del conjunto de ecuaciones, y este se describe como:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_2 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_2 - r_1) \end{cases} \quad (21)$$

Su comportamiento se describirá en uno de nuestros próximos trabajos.

La medición de pH, acoplada al proceso electroquímico, mejora la sensibilidad del proceso analítico. Durante la reacción (1), el pH aumenta, y en la presencia de diquat este aumento es reversible. Esto dura hasta que el diquat desaparezca completamente. Sin él, la reacción (2) no ocurre, y el pH aumenta, lo que puede significar el fin de la reacción electroanalítica.

CONCLUSIONES

El análisis del sistema con la electroreducción de pesticida diquat, asistida por $\text{CoO}(\text{OH})$ dejó concluir que:

- este material puede ser un modificador eficiente de electrodo, pues el estado estacionario se mantiene estable en una región amplia de parámetros, y esta estabilidad es electroanalíticamente eficiente;
- en los valores neutros y levemente alcalinos de pH, $\text{CoO}(\text{OH})$ puede usarse para detecciones de paraquat no solo *in vitro*, mas también *in vivo*, en algunos líquidos biológicos, como jugos de frutas;

- el proceso electroanalítico puede aumentar su eficiencia, siendo acoplado con la medición del pH de la solución;
- el comportamiento oscilatorio en este sistema es menos probable que en los casos semejantes de uso de CoO(OH), las oscilaciones son de misma naturaleza que en ellos. Sin embargo, comparando este caso con el de uso de compuesto de níquel, se puede decir que las oscilaciones tienen tendencia a ser menos amplias y más frecuentes, por cuenta de la mayor estabilidad del estado trivalente de cobalto que de níquel.

REFERENCIAS

1. T. Martins, Semina Ciên. Biol. Saúde, 34(2013), 175
2. CENTRO de informações sobre o Paraquat. Dados e fatos sobre o Paraquat. Disponível em: <http://paraquat.com/portugues/banco-de-conhecimentos/dados-e-fatos-sobre-paraquat>, acceso al 1 de Agosto de 2016
3. <http://www3.syngenta.com/country/cl/cl/soluciones/proteccioncultivos/Documents/Etiquetas/GramoxoneSuper.pdf>, acceso al 1 de Agosto de 2016
4. http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/ph_ps/pro/eva/existing/list1_diquat_en.pdf, acceso al 1 de Agosto de 2016
5. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diquat> acceso al 1 de agosto de 2016
6. <https://pubs.usgs.gov/of/1998/0573/report.pdf>, acceso al 1 de agosto de 2016
7. <http://ltc-ead.nutes.ufrj.br/toxicologia/mXII.para.htm>, acceso al 1 de agosto de 2016
8. G. M. Jones, J. A. Vale, J. Toxicol. Clin. Tox., 38(2000), 123
9. http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp_ch12.pdf, acceso al 1 de agosto de 2016
10. <http://curia.europa.eu/jcms/upload/docs/application/pdf/2009-02/cp070045en.pdf>, acceso al 1 de agosto de 2016
11. <http://www.fwi.co.uk/news/diquat-ban-could-strike-huge-blow-to-potato-industry.htm>, acceso al 1 de agosto de 2016
12. <http://www.waikatoregion.govt.nz/PageFiles/5207/tr06-03.pdf>, acceso al 1 de agosto de 2016
13. J. Q. Zhang, B. W. Gao, J. Wang *et. al.*, PlosOne, 11(2016), doi:10.1371/journal.pone.0147075
14. R. Gupta, Veterinary Toxicology, Basic and Clinical Principles. 2nd Edition, ISBN: 9780123859273, 1456 p.
15. M. Abou-Dania, Mammalian Toxicology, J. Wiley and Sons Lyr. 2015, P. 160
16. M.A. Aramendía, V. Borau, L. Fernando *et. al.*, Food Chem., 97(2006), 181
17. C. Camilo-Carrión, C. Bartolomé, M. Simonet, M. Valcarcel, Anal. Chim. Acta, 692(2011), 103
18. M. A. El Mhammedi, M. Bakasse, R. Najih, A. Chtaini, Appl. Clay Sci., 43(2009), 130
19. M. A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, J. Hazart Mat., 145(2007), 1

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

20. M. A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *Mater Chem. Phys.*, 109(2008), 519
21. M. El Harmoudi, M. Achak, S. Lahrinch *et. al.*, *Arab. J. Chem.*, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535212002638> (2012)
22. C.C. Vishwanath, B. Kumara Swamy, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 6(2014), 573
23. H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, I. Sheikhoae, *Casp. J. Chem.*, 1(2012), 32
24. L.H. de Oliveira, A.C. Dias Souza, L. Pizzuti, *et. al.*, *Orbital. Elec. J. Chem.*, 6(2014), 255
25. T. Khajvand, R. Ojani, J.-B. Raoof, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 6(2014), 501
26. S.Z. Mohammadi, H. Beitollahi, E.B. Asadi, *Environm., Monit. Assess.*, 187(2015), 121
27. J. Scremin, E.R. Sartori, *Orbital Elec. J. Chem.*, 8(2016), 174
28. R. Faramarzi, A.R. Taheri, M. Roushani, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 7(2015), 666
29. A.D. Jagadale, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, *Mat. Res. Bull.*, 47(2012), 672
30. Cen, Y. Yang, R.Q. Yu *et. al.*, *Nanoscale*, 15(2016), 8202
31. C. J. Raj, B. Ch. Kim, W. J. Cho *et. al.*, 747(2015), 130
32. A. Stadnik, E.M. Caldas, A. Galli, F.J. Anaissi, *Orbital. Elec. J. Chem.*, 7(2015), 122
33. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro *et. al.*, *Orbital Elec. J. Chem.*, 7(2015), 318
34. V. Tkach, S.C. de Oliveira, S.C.B. de Oliveira *et. al.*, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 432
35. V. Tkach, S.C. de Oliveira, F.J. Anaissi *et. al.*, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 1
36. V. Tkach, S.C. de Oliveira, F.J. Anaissi *et. al.*, *Mor J. Chem.*, 3(2016), 112
- 37.
38. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen., *Russ. J. Electrochem.*, 40(2004), 319
39. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, *Ind. J. Chem.*, 47(2008), 1798.
40. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, *Synth. Met.* 2004, 140, 207.
41. A.S. Liu, M.A.S. Oliveira. *J. Braz. Chem Soc.*, 2007, 18, 143.
42. Sazou D., *Synth. Met.* 2002, 130, 45.