

ISOPROTURON Y SU DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA. ASPECTOS ELECTROANALÍTICOS Y ELECTROSINTÉTICOS

V. Tkach^{1,2*}, Y. G. Ivanushko¹, S. M. Lukanova¹, M. V. Kushnir¹, S. C. de Oliveira², R. Ojani³, O. I. Aksimientyeva⁴ y P. I. Yagodynets¹

¹Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubyns'ky, 2, Ucrania.

²Universidad Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil.

³Universidad de Mazandarán, 3^{er} km. Ruta de Fuerzas Aéreas, 47416-95447, Babolsar, República Islámica de Irán.

⁴Universidad Nacional de Lviv, 79005, Calle de Cirilo y Metódio, 8, Ucrania.

*E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

Resumen

El sistema de la oxidación electroquímica de isoproturon, seguida por las polimerizaciones química y electroquímica de su producto principal, fue analizado de punto de vista mecanístico matemático. El modelo matemático correspondiente fue investigado mediante la teoría de estabilidad lineal y del análisis de bifurcaciones. Fue verificada la eficiencia del proceso tanto para fin electroanalítico, como para el electrosintético. En términos generales, el comportamiento del sistema es semejante al característico para los otros, envolviendo la síntesis (acompañada o no por la “paradoja de politiofeno”) y el uso electroanalítico de polímeros conductores. La probabilidad del comportamiento oscilatorio, bien como del monotónico, también ha sido verificada.

Palabras clave: seguridad de alimentos, prevención de intoxicación, isoproturon, detección electroquímica, electrosíntesis de monómeros, polímeros conductores, estado estacionario estable.

1. Introducción

Isoproturon es un herbicida agrícola utilizado para combatir y controlar las malas hierbas de la cosecha, inhibiendo sus procesos fotosintéticos [1-2]. Siendo absorbida por raíces y hojas de plantas, isoproturona es oxidada en el organismo de las plantas, y sus productos de oxidación promueven el bloqueo de la fotosíntesis [3]. Es capaz de sufrir hidrólisis, fotólisis y biodegradación. Sin embargo, es una sustancia muy tóxica no solo para plantas, sino para humanos [4-5], mamíferos y peces [6-7], y su mecanismo de toxicidad incluye la reacción de productos de su oxidación con los complejos porfirínicos (clorofilo, hemoglobina, hemocianina, citocromas del hígado, etc). La Comisión Europea ha autorizado su uso en la Unión Europea, habiendo, entretanto, permitido, a los países integrantes a establecer sus propias normas de uso [8]. En Francia, la concentración máxima permitida de la pesticide en el agua es igual a 61 µg/l [9], ya en el Reino Unido, su uso es prohibido [10]. En España, su uso es autorizado en cebada [11]. En Brasil, la sustancia es usada en plantaciones del café y del plátano [12]. Así siendo, el desarrollo de un método, capaz de detectar su concentración rápida, precisa, sensible y exactamente es realmente una tarea actual [13-14], y el empleo de métodos electroquímicos puede darle un buen servicio [15-17].

El uso de métodos electroquímicos para la cuantificación de pesticidas ha sido ampliamente utilizado [18-19], siendo empleados los electrodos químicamente modificados. Su empleo tenía algunas ventajas, como rapidez, sensibilidad, precisión, afinidad e idoneidad para uso en diversos medios (*in vitro* e *in vivo*). Entretanto, su desarrollo puede presentar problemas como:

-Indecisión acerca del mecanismo del desempeño del analito y(o) modificador en el sistema electroanalítico;

-Aparición de inestabilidades electroquímicas, como oscilaciones en corriente y(o) potencial, o comportamiento monotónico, características para tal tipo de sistemas;

-La posibilidad de la concurrencia de dos mecanismos paralelos del proceso electroquímico o de la presencia de dos reacciones electroquímicas o químicas sucesivas.

Todos estos problemas pueden ser considerados resueltos solamente con el desarrollo y análisis de un modelo matemático, capaz de describir de manera adecuada el sistema electroanalítico. Así mismo, el objetivo de este trabajo es un análisis mecanístico teórico de la posibilidad de la detección de isoproturon sobre un polímero conductor, acompañada por las polimerizaciones electroquímica y química del producto de su oxidación. Para el alcance del mencionado objetivo, nosotros resolvemos tareas específicas como:

-La propuesta de un mecanismo de la secuencia de reacciones electroanalíticas, que llevan a la aparición de la señal analítica;

-El desarrollo del modelo de ecuaciones de balance, correspondiente al sistema electroanalítico;

-Análisis e interpretación de los resultados de la investigación del modelo;

-Investigación del papel de la hibridez del mecanismo de la polimerización del producto de la electrooxidación

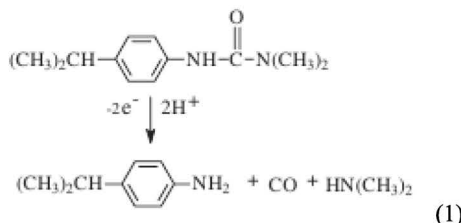
al comportamiento del sistema de detección electroquímica de isoproturon;

-La búsqueda por la posibilidad de inestabilidades electroquímicas y de los factores que las causan;

La comparación del comportamiento de este sistema con el de los semejantes [20-28].

2. El sistema y su modelo

El mecanismo de la oxidación electroquímica de isoproturon en medio moderadamente ácido incluye la transferencia de dos electrones y dos ataques protonicos, llevando a la formación de *p*-isopropylanilina



El producto de oxidación es, posteriormente, electropolimerizado, y la presencia de una capa polimérica conductora en la superficie favorece la formación del polímero [17]. La electropolimerización se realice según el mecanismo clásico de Díaz (pudiendo, en casos más raros, seguir el de Reynolds), y los enlaces entre las unidades monoméricas se construyen en las posiciones 2 y 6, porque el grupo amina es más activo en la donación de electrones y ocupa menos espacio. Ya la polimerización química se realiza mediante la oxidación directa de la molécula del producto por un anión oxidante presente en la solución. Este anión es reducido y entra en la cadena polimérica como dopante.

Se puede concluir que en este sistema, de hecho, un proceso electroanalítico de cuantificación de un pesticida se transforma en un proceso de electrosíntesis de una capa polimérica conductora en la base de un derivado de anilina, sintetizada electroquímicamente, y, puesto así, su comportamiento será parecido al característico para la oxidación electroquímica de gabapentina [21-22], sistemas clásicas de electropolimerización y electrosíntesis de monómeros [23-26] y a la paradoja de Politiofeno [27-28].

Como la electrooxidación es precedida por la adsorción del pesticida, los fenómenos superficiales también contribuirán fuertemente al comportamiento del sistema, y, por eso, para describir el comportamiento de este sistema se introducen tres variables:

c – la concentración de isoproturona en la capa pre-superficial;
 θ – el grado de recubrimiento de la superficie del ánodo por la isoproturona;
 μ – el grado de recubrimiento de la superficie por el monómero.

Para simplificar el modelo, 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 electrólito soporte esté en exceso (lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de migración y la participación del dopante). También es supuesto que el perfil de concentraciones de analito en la capa pre-superficial sea lineal y el espesor de la propia capa sea constante e igual a δ .

Se puede mostrar que las ecuaciones de balance, que describen el comportamiento de este sistema, forman el conjunto a seguir:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) + r_{-1} - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_{-1} - r_2) \\ \frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{M} (r_2 - r_{31} - r_{32}) \end{cases}$$

En que Δ es el coeficiente de difusión, c_0 la concentración de la pesticida en el interior de la solución r_1 y r_{-1} son las velocidades de adsorción y desorción, r_2 es la velocidad de electrooxidación, y r_{31} y r_{32} son velocidades de las polimerizaciones química y electroquímica de su producto. G y M son concentraciones máximas superficiales del pesticida y del monómero.

Las velocidades de reacciones correspondientes pueden ser calculadas como:

$$r_1 = k_1 (1 - \theta - \mu) c \exp(\alpha\theta) \quad (3)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 \theta \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) \quad (5)$$

$$r_{31} = k_{31} \mu^x \exp\left(\frac{nF\phi_0}{RT}\right) \quad (6)$$

$$r_{32} = k_{32} \mu^w \quad (7)$$

En que los parámetros k son constantes de respectivas reacciones, α es el parámetro de la interacción superficial de las partículas, n es el número de electrones transferidos durante la electropolimerización, F es el número de Faraday, ϕ_0 es el salto del potencial, referente al potencial de carga cero, R es la constante universal de gases, T , la temperatura absoluta del vaso y las variables x y w son los órdenes de las reacciones de polimerización, relativos al monómero.

De hecho, es un sistema con dos reacciones electroquímicas sucesivas, los detalles de cuyo comportamiento se describirán abajo.

3. Resultados y discusión

Para analizar el comportamiento del sistema con la electrooxidación de isoproturona, acompañada por polimerizaciones electroquímica y química de su

producto, investigamos el conjunto de ecuaciones diferenciales de balance (2) mediante la teoría de estabilidad lineal. Los elementos estacionarios de la matriz funcional de Jacobi pueden ser descritos 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:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - k_1 (1 - \theta - \mu) \exp(\alpha\theta) \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_1 c \exp(\alpha\theta) - \alpha k_1 c (1 - \theta - \mu) \exp(\alpha\theta) + k_{-1} \exp(-\alpha\theta) - \alpha k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta)) \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} (k_1 c \exp(\alpha\theta)) \quad (11)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} (k_1 (1 - \theta - \mu) \exp(\alpha\theta)) \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} \left(-k_1 c \exp(\alpha\theta) + \alpha k_1 c (1 - \theta - \mu) \exp(\alpha\theta) - k_{-1} \exp(-\alpha\theta) + \alpha k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) - k_2 \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) + j k_2 \theta \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{1}{G} \left(-k_1 c \exp(\alpha\theta) - h k_2 \theta \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (14)$$

$$a_{31} = 0 \quad (15)$$

$$a_{32} = \frac{1}{M} \left(k_2 \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - j k_2 \theta \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - j k_3 \mu^x \exp\left(\frac{nF\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{1}{M} \left(h k_2 \theta \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - x k_3 \mu^{x-1} \exp\left(\frac{nF\phi_0}{RT}\right) + h k_3 \mu^x \exp\left(\frac{nF\phi_0}{RT}\right) - w k_3 \mu^{w-1} \right) \quad (17)$$

Es posible observar que *el comportamiento oscilatorio* para este sistema es posible, porque hay elementos positivos en los miembros de la diagonal principal de la matriz (9), (13) y (17). Estes elementos se corresponden a la positiva conexión de retorno, que define los cambios autopromovidos en el sistema.

Como en sistemas semejantes [20-28], las oscilaciones pueden ser causados por factores superficiales (atracción de partículas adsorbidas, si $\alpha > 0$) y electroquímicos de cambios de capacitancias de doble capa eléctrica (DCE),

tanto durante la electrooxidación, como durante la electropolimerización ($j > 0$, $h > 0$). La polimerización química, en este caso, no da influencias al comportamiento oscilatorio. Las oscilaciones deben ser frecuentes y de pequeña amplitud.

Para investigar la estabilidad del estado estacionario, aplicamos al conjunto (2) el criterio de estabilidad de Routh-Hurwitz. Para evitar el empleo de expresiones grandes, introducimos nuevas variables, y el determinante de la matriz se describe como:

$$\frac{2}{\delta GM} \begin{vmatrix} -\kappa - X & \Lambda & P \\ X & -\Lambda - \Omega & -P - \Delta \\ 0 & \Omega - \xi & \Delta - \xi - \lambda \end{vmatrix} \quad (18)$$

Abriendo los paréntesis, se obtiene la condición de estabilidad de estado estacionario como:

$$(-\kappa - X)(-\Lambda + \Lambda\xi + \Lambda\lambda + \Omega\xi + \Omega\lambda - \Omega\Delta - \xi P - \xi\Delta) + X(P\Omega - P\xi - \Omega\Delta + \Lambda\xi + \Lambda\lambda) < 0 \quad (19)$$

Así, como en la parte izquierda de la inecuación hay más elementos, capaces de ser positivos, que en los casos semejantes [20-28]. Sin embargo, el estado estacionario garantidamente estable, en el caso de repulsión de partículas adsorbidas y de ausencia de influencias fuertes de la DCE, no deja de serlo.

La estabilidad del estado estacionario es eficiente no solo para fines electroanalíticos (dependencia lineal entre la concentración y parámetro electroquímico), sino para los electrosintéticos (la polimerización es cinéticamente estable). Dependiendo de las condiciones de la síntesis, la reacción puede ser controlada por difusión o por adsorción

Superficie activa del ánodo	Concentración del analito	Proceso controlador	Eficiencia electroanalítica	Eficiencia electrosintética
Estrecha	Baja	Difusión	Sí	Condicionada a la morfología del polímero resultante
	Alta	Adsorción	Sí	Sí
Larga	Baja	Difusión	Sí	Condicionada a la morfología del polímero resultante
	Alta	Difusión o adsorción	Sí	Sí

El límite de detección se da cuando las influencias que establecen el estado estacionario son iguales a las desestabilizadoras. En este caso, se realiza *la inestabilidad monotónica*, cuya condición de aparición se puede describir como:

$$(-\kappa - X)(-\Lambda + \Lambda\xi + \Lambda\lambda + \Omega\xi + \Omega\lambda - \Omega\Delta - \xi P - \xi\Delta) + X(P\Omega - P\xi - \Omega\Delta + \Lambda\xi + \Lambda\lambda) = 0 \quad (19)$$

En este caso, para el sistema coexisten varios estados estacionarios, todos inestables, y estos se destruyen

fácilmente, cuando se alteran las condiciones de la síntesis.

La autocatálisis no es posible en el proceso de la electrooxidación de isoproturona, pero lo es para las electropolimerizaciones química y electroquímica. En este caso, se introduce una nueva función en las expresiones para las velocidades r_{31} y r_{32} , y el comportamiento autocatalítico tendrá su representación en el Jacobiano con más dos elementos positivos, que definen el comportamiento oscilatorio, por él causado.

4. Conclusiones

Del análisis de la electrooxidación de isoproturona, seguida por las polimerizaciones química y electroquímica de su producto, es posible concluir que:

-Pese que el mecanismo de la polimerización sea híbrido, el estado estacionario estable sigue siendo fácil de mantener y eficiente tanto para fines electroanalíticos, como para los electrosintéticos. La eficiencia sintética, entretanto, es condicionada a la morfología del polímero resultante;

-Dependiendo de las propiedades de la superficie, la reacción puede ser controlada por la difusión o por adsorción. La estabilidad de estado estacionario, a pesar de ser correspondiente a una región menos vasta que en sistemas semejantes, es fácil de mantener;

-Las inestabilidades oscilatoria y monotónica son posibles, pudiendo ser causadas por inestabilidades de atracción de partículas adsorbidas y por influencias de procesos electroquímicos a las capacitancias de la doble capa eléctrica. Estas inestabilidades son más probables que en casos clásicos de uso electroanalítico de polímeros conductores y de uso electrosíntesis, porque el proceso incluye dos etapas electroquímicas seguidas.

5. Referencias

1. S. Singh, *Weed Techn.*, 21(2007), 339
2. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/isoproturon>, accessed at 8th of August 2016
3. T. El Sebaï, M. Devers-Lamrani, B. Lagacherie *et al.*, *Biol. Fert. Soils.*, 47(2011), 427
4. http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC38045, accessed at 8th of August 2016
5. A. Rani, A. Rani, R. Kumar Verma, A. Kumar Pankaj, *Int. J. Curr. Res. Rev.*, 8(2016), 23
6. O. P. Shukla Omkar, A.K. Kulshretha, *Pesticides, Man and Biosphere*, A. P. H. Publishing, Delhi, 1998
7. S. Paris-Palacios, Y. Mosleh, M. Almohamad *et al.*, *Aquat. Toxicol.*, 98(2010), 8
8. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2015.4206/pdf>, accessed at 8th of August 2016
9. www.ineris.fr/substances/fr/substance/_getDocument/2589, accessed at 8th of August 2016
10. <http://www.uk.org/pestnew/Issue/pn75/pn75%20p23c.html>, accessed at 8th of August 2016
11. http://www.who.int/water_sanitation_health/dw/chemicals/isoproturon.pdf, accessed at 8th of August 2016
12. http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/CRC/Portaria%20n%202044%20de%20Resultados%20PNCRC%20Vegetal%202013-2014.pdf, accessed at 8th of August 2016

13. http://dw.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/dw0655_a.pdf - accessed at 8th of August 2016
14. T. Kovalczuk, J. Poustka, J. Hajslova, *Czech. J. Food. Sci.*, 26(2008), 146
15. P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, S. Chuanwattanukul, *J. Electroanal. Chem.* 719 (2014), 54.
16. P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, *Talanta*, 68 (2006), 686
17. P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 85 (2005), 409
18. R. Faramarzi, A.R. Taheri, M. Roushani, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 7(2015), 666
19. M. El Harmoudi, M. Achak, S. Lahrinch *et al.*, *Arab. J. Chem.*, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535212002638> (2012)
20. E. M. Maximiano, C. A. Lima Cardoso, G. J. de Arruda, *Orbital Elec. J. Chem.*, 8(2016), 232
21. G. Karim-Nezhad, S. Pashazadeh, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 7(2015), 439
22. V. Tkach, S. C. de Oliveira, G. Maia *et al.*, *Mor. J. Chem.*, 4(2016), 112
23. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, *Ind. J. Chem.*, 47A(2008), 1798-1803
24. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Ciën. Tecn. Mat.*, 24(2012), 54
25. Tkach, B. Kumara Swamy, R. Ojani *et al.*, *Orbital Elec. J. Chem.*, 7(2015), 1
26. R. Singh, *Int. J. Electrochem.*, 502707(2012)
27. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Avan. Quím.*, 8(2013), 9
28. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen., *Russ. J. Electrochem.*, 40(2004), 280