

INFORME: “Eliminación de glifosato por métodos electroquímicos”

Referencia: CONSELLERIAAGRICULTURA13-16I

Investigadora Principal: Emilia Morallón Núñez

El presente informe se realizó dentro del Máster en Ciencia de Materiales y constituyó el Trabajo Fin de Máster de Dña. Maribel Fernández Aguirre.

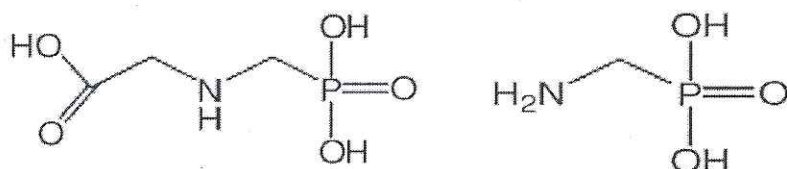
A continuación se expondrá el planteamiento del problema, los objetivos más importantes del proyecto, así como los resultados más importantes. Finalmente se describen las conclusiones del proyecto.

1. Estado del arte.

1.1. Contaminación del agua

El agua es una sustancia indispensable para el desarrollo de la vida. Además, el hecho que el agua sea el recurso más abundante de nuestro planeta, ha ocasionado el desaprovechamiento de los recursos hídricos disponibles y el desinterés por el impacto de los vertidos al medio ambiente, provocando un incremento en la contaminación del agua en los últimos años.

Una las causas de la contaminación del agua es el crecimiento de la agricultura, que ha llevado a un aumento en la demanda y utilización de agroquímicos. En particular, el glifosato (N-fosfometilglicina) (ver estructura en la figura 1.1) es el herbicida más usado del mundo [1]. Se trata de un herbicida muy eficaz y no selectivo (ataca cualquier especie vegetal), altamente soluble en agua (12 g L⁻¹ a 25 °C), que se utiliza en más de 30 cultivos para el control anual las malas hierbas, principalmente en las plantaciones de caña de azúcar y soja. Además, se espera un aumento en el uso de glifosato debido al aumento en el desarrollo de plantas transgénicas tolerantes a este compuesto [2].



Glifosato

AMPA

Fig. 1.1. Estructuras químicas del glifosato y el ácido aminometilfosfónico (AMPA) [5].

En los años noventa el glifosato fue clasificado como compuesto de baja toxicidad por la agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) [3]. Sin embargo, en el año 2015, la OMS declaró que existen pruebas convincentes de que el glifosato puede causar cáncer en animales y probablemente en humanos [4]. Sin embargo, el pasado mes de abril la Unión Europea ha renovado la autorización para su uso, al menos, 7 años más. Por tanto, el desarrollo de métodos eficientes para la eliminación de glifosato presenta un gran interés.

Por otro lado, el uso generalizado del glifosato lleva asociado otros problemas de contaminación, como el ocasionado por los surfactantes y derivados que acompañan al

herbicida. El ácido aminometilfosfónico (AMPA) (ver estructura en la figura 1.1) es el principal metabolito del glifosato y es producido por su degradación microbiana en las plantas en el agua y el suelo [5]. A pesar de que este metabolito tiene una baja toxicidad (DL 8300 mg/kg), es más persistente que el glifosato (la vida media del glifosato en el suelo es de unos tres días, mientras que para AMPA es entre 119 y 958 días) [6].

Debido a que inicialmente el glifosato fue clasificado como una sustancia de baja toxicidad, su eliminación ha sido poco estudiada. Sin embargo, el peligro potencial del glifosato ha despertado el interés científico en los últimos años, de forma que en la bibliografía se han propuesto varios métodos para su eliminación en aguas contaminadas.

1.2. Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con glifosato

En general, los métodos de eliminación de contaminantes para el tratamiento de aguas se pueden clasificar como:

a) Métodos no destructivos, en los que la sustancia contaminante no es transformada por oxidación y, en algunos casos, puede recuperarse para su reutilización, etc.

b) Métodos destructivos, en los que el contaminante es transformado (destruido) irreversiblemente por oxidación (biológica, química, fotoquímica o electroquímica).

1.2.1. Métodos no destructivos de tratamiento de aguas contaminadas con glifosato

Entre los diferentes métodos no destructivos que se han estudiado para el tratamiento de aguas contaminadas con glifosato destacan:

Adsorción

Mediante este proceso el glifosato se extrae de la fase acuosa y se concentra sobre la superficie de un adsorbente (generalmente sólido).

Se ha investigado la adsorción de glifosato en diversos materiales. Destacan (i) los carbones activados, entre ellos carbón activado derivado de papel reciclado cuya capacidad máxima de adsorción fue 48,4 mg /g a pH = 5 [7] y carbón activado derivado de hojas de palma de aceite (PFA), con una eficiencia de regeneración de carbón activado entre 94,0 a 96,1 %. [8]; y (ii) arcillas y óxidos, en este último adsorbente los resultados muestran que el glifosato y fosfato compiten por los sitios de adsorción, pero el grado de competencia depende del adsorbente. Las cantidades de glifosato y fosfato, que pueden ser adsorbida depende también del adsorbente: los óxidos adsorben más que los silicatos de arcilla [9].

A pesar que la adsorción es un método eficiente, no elimina el glifosato porque al final del proceso de adsorción se obtiene el adsorbente contaminado con glifosato que debe ser eliminado por otros métodos adicionales. Además, el incremento de los precios del carbón activado y los problemas que acompañan su inapropiada gestión han provocado que en muchas ocasiones no se utilice su tecnología y/o se busquen alternativas más baratas pero menos eficientes.

Nanofiltración

La nanofiltración es un proceso de filtración que emplea membranas para separar iones o moléculas neutras de bajo peso molecular, tales como el glifosato, del agua.

Se ha evaluado la nanofiltración en una planta piloto para el tratamiento de aguas sintéticas y naturales contaminadas con glifosato obteniéndose un porcentaje de eliminación de glifosato del 80% aproximadamente [10].

1.2.2. Métodos destructivos para el tratamiento de aguas contaminadas con glifosato

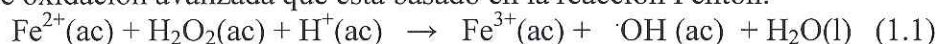
Entre los métodos destructivos para la eliminación del glifosato destacan:

Procesos de oxidación avanzada

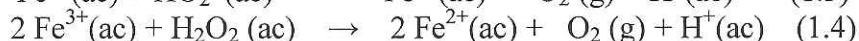
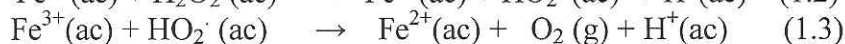
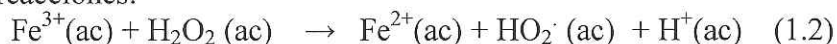
Los procesos de oxidación avanzada (en inglés AOPs) generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para oxidar los compuestos orgánicos, en nuestro caso el glifosato. Entre ellos, destacan el proceso Fenton, y algunos de sus derivados (foto-Fenton y electro-Fenton), la oxidación fotoquímica/catalítica y electroquímica.

Proceso Fenton

Proceso de oxidación avanzada que está basado en la reacción Fenton:



Durante la reacción Fenton se produce la descomposición del H_2O_2 catalizada por los iones metálicos Fe^{2+} produciendo el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$, que es un poderoso oxidante que elimina el glifosato presente en la disolución. Las condiciones óptimas para la reacción Fenton en las disoluciones son $\text{pH} = 2,8 - 3,0$. Este rango de pH evita que precipite el ion Fe^{2+} y permite que se regenere el ion Fe^{2+} a partir del Fe^{3+} según las siguientes reacciones:

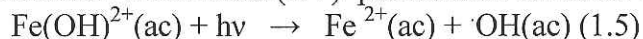


Por la acción oxidante del $\cdot\text{OH}$, el glifosato se deshidrogena e hidroxila y rompe la cadena carbonada originando ácidos orgánicos de cadena cada vez más corta hasta que el glifosato se transforma en CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (combustión completa del glifosato o mineralización) [11].

Yanmei y col. ha investigado la oxidación de las aguas residuales contaminadas con glifosato utilizando el proceso Fenton; luego se realizó la precipitación empleando sales de magnesio, obteniéndose como producto cloruro de calcio. Se reportó una velocidad de eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) de las aguas residuales del 75,8% [12].

Proceso foto-Fenton

Es un proceso de oxidación avanzada que se basa en la reacción de Fenton (1.1) y además emplea la radiación ultravioleta (UV) para reducir los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} .



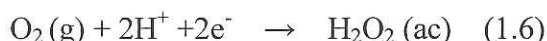
De Souza y col. han estudiado los parámetros que influyen en la eficiencia de la degradación de glifosato, tales como la adición de Fe^{2+} , la adición simultánea de Fe^{2+} y Fe^{3+} en una relación molar 1:1 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), la adición de oxalato y de H_2O_2 . La degradación del glifosato mediante foto-Fenton fue favorecida en presencia de la combinación de Fe^{2+} y Fe^{3+} en una relación equimolar, y cuando se añadió oxalato al medio. En condiciones optimizadas a escala de laboratorio ($0,27 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; $1,13 \text{ mmol L}^{-1}$ oxalato; $10,3 \text{ mmol L}^{-1}$ y H_2O_2 , $\text{pH} = 2,8 \pm 0,2$), la concentración de glifosato estaba por debajo del límite de cuantificación, la eliminación de TOC era 57% y se obtuvieron $0,385 \text{ mmol L}^{-1}$ de iones fosfato después de 60 minutos del proceso de foto-Fenton. Para este mismo período, la toxicidad disminuyó hasta el 54% debido a la reducción de la concentración de glifosato [13].

Por otro lado, Gu y col. han investigado la degradación de aguas residuales aplicando el proceso foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y radiación ultravioleta). Dicha radiación mejoró

notablemente la velocidad de degradación. Se ha reportado que bajo radiación solar, con una relación del reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) de (1:10) y $\text{pH}=3$, la degradación es óptima, con una velocidad de degradación de la DQO del 82% [14].

Proceso electro-Fenton

Este proceso utiliza un cátodo de difusión de oxígeno o de aire en el que se electrogenera de manera continua el H_2O_2 necesario para que tenga lugar la reacción de Fenton. (1.6)



Simultáneamente, en el mismo cátodo se produce la reducción del Fe^{3+} generando Fe^{2+} según la reacción (1.7), [11].



Balci y col. han estudiado la degradación de glifosato en disoluciones acuosas modificando el proceso electro-Fenton con el empleo de Mn^{2+} y otros iones metálicos como catalizadores para resolver problemas ocasionados por complejos estables de iones metálicos con el grupo fosfonato del herbicida. Tras utilizar este método, el glifosato fue completamente destruido [15].

Oxidación electroquímica o anódica

Este método se basa en la oxidación que experimenta el glifosato durante un proceso de electrolisis. La oxidación electroquímica se puede clasificar en directa, cuando el glifosato es oxidado directamente en el ánodo, o indirecta, cuando el glifosato es oxidado por un reactivo (O_2 , Cl_2 , H_2O_2 , etc.) electro-generado in situ durante la electrolisis.

La oxidación electroquímica presenta numerosas ventajas frente a los métodos anteriormente mencionados. Entre ellas cabe destacar:

- Es capaz de tratar residuos de alta toxicidad
- La eficiencia teórica es del 100%.
- El principal reactivo es el electrón (la electricidad), que no contiene átomos que puedan generar residuos.
- Emplea equipos sencillos y de fácil operación.
- El proceso en general es de bajo coste.
- El proceso de oxidación es controlado permanentemente por el operador.
- Se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica por lo que se reduce la volatilización y descarga de residuos no tratados.
- Los procesos son más selectivos, ya que con el uso del potencióstato se puede controlar y mantener fijo el potencial del electrodo para destruir completamente el contaminante o transformarlo en una especie menos contaminante [16].

La oxidación electroquímica de todos los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) (a partir de la oxidación del H_2O), pero en la práctica, la reacción de oxidación es muy lenta, más como consecuencia de limitaciones cinéticas que por consideraciones termodinámicas. En todos estos procesos es fundamental contar con materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos orgánicos, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica y si es posible, un bajo coste de producción. [16].

Aunque la oxidación electroquímica es un método ampliamente estudiado para la eliminación de numerosos contaminantes orgánicos e inorgánicos [17], la utilización de dicho método para el tratamiento de aguas contaminadas con glifosato ha sido muy poco estudiada.

Con lo que respecta a electrodos metálicos, en la bibliografía encontramos un único trabajo. Sierra y col. han investigado el comportamiento electroquímico del glifosato sobre níquel y cobre. Se ha reportado un mecanismo de acomplejamiento entre iones cobre y el glifosato, que 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. En el caso del níquel observaron 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 concluyentes respecto al mecanismo que rige la interacción glifosato-níquel [18].

Electrodos de óxidos metálicos

Debido a su elevada estabilidad a elevados potenciales y en condiciones de generación de gases, los ánodos dimensionalmente estables (DSA) son electrodos ampliamente utilizados en procesos electrolíticos, como la producción cloro-sosa [19,20], la descomposición del agua y/o reacción de generación de oxígeno (OER) [19,20] o la oxidación electroquímica de contaminantes [21-24]. Están constituidos por una capa de óxidos metálicos soportados sobre un metal, normalmente una malla de titanio expandida [19-24].

Hasta el momento, Aquino Neto y de Andrade han publicado el único trabajo conocido de oxidación electroquímica de glifosato mediante óxidos metálicos [25]. Dichos autores investigaron la electro-oxidación de glifosato sobre varios óxidos mixtos derivados del RuO_2 o IrO_2 , tales como $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.7}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.3}$, $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{O}_2$, y $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$. Además del efecto de la composición del ánodo analizaron la influencia del pH, la concentración de glifosato, el electrolito soporte y la densidad de corriente. Los resultados obtenidos mostraron que la degradación de glifosato se favorece en condiciones ácidas. La influencia de la composición del ánodo en la eliminación del glifosato fue significativa en electrolito "inerte" (Na_2SO_4). No obstante, tras 4 h de electrolisis en estas condiciones se obtuvieron valores bajos de eficiencia en corriente, eliminación de glifosato y reducción del TOC para los distintos ánodos estudiados, como consecuencia de la competencia con la OER. En particular, para el mejor de los ánodos, $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$, estos resultados fueron < 5 %, 32 % y 24 %, respectivamente, a 50 mA cm^{-2} .

Los resultados mejoraron significativamente en presencia de cloruros (2600 ppm Cl^-), obteniendo eficiencias en corrientes de hasta el 80 %, y eliminaciones de hasta el 100 % según la densidad de corriente empleada. Sin embargo, la utilización de NaCl como electrolito soporte conlleva importantes desventajas, pues produce compuestos organoclorados persistentes de elevada toxicidad y requiere la adición de una elevada cantidad de NaCl a las aguas a tratar, con el coste y contaminación adicional que implica. Otra desventaja importante de los electrodos estudiados es que presentan una gran proporción de metales nobles, como el Ru o el Ir, los cuales son muy caros.

Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)

El ánodo de diamante dopado con boro (Boron-Doped Diamond, BDD) ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a su elevado potencial para la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER), presentando las mayores eficiencias en corriente (hasta el 100 %) en la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Además, muestran una extremada estabilidad tanto química como electroquímica. De esta forma, Rubí-Juárez y col. han publicado las prestaciones de este electrodo para la

eliminación de glifosato [26]. Se han evaluado tanto la electrólisis del reactivo puro como la de uno comercial (Roundup). Los resultados muestran que es posible alcanzar una completa mineralización de este herbicida y señalan el papel clave del electrolito de soporte en la eficiencia del proceso que se explica en términos de la de electrogeneración de especies oxidantes (oxidación anódica indirecta). Respecto a la influencia de la densidad de corriente, el proceso fue más eficiente a bajas densidades de corriente, pero en estas condiciones no es posible alcanzar la completa mineralización de contaminante. La electrólisis del glifosato industrial (Roundup) conduce a la competencia de reacciones entre la electrólisis de herbicida, el agente tensioactivo y el electrolito soporte. Por lo tanto, la eliminación de este tipo de herbicida comercial es menos eficiente que la del glifosato puro.

Sin embargo, a pesar de que el ánodo de diamante dopado con boro tiene un 100% de eficiencia, su alto coste de fabricación y como su elevada fragilidad son sus principales inconvenientes.

1.3. Diseño de nuevos electrodos para oxidación de glifosato

Basándonos en la escasa bibliografía, los electrodos estudiados hasta ahora presentan baja eficiencia y/o resultan caros y de aplicabilidad limitada. Por tanto, y teniendo en cuenta las ventajas del método electroquímico para el tratamiento de contaminantes, el diseño y desarrollo de nuevos electrodos de elevada eficiencia y bajo coste para la eliminación de glifosato presenta gran interés.

Los electrodos de óxidos metálicos (DSA) muestran gran versatilidad al poder modular su actividad electrocatalítica y/o estabilidad mediante mezcla o dopado con otros óxidos metálicos y/o metales. En particular, el SnO_2 dopado con Sb se encuentra entre los óxidos conductores más baratos y menos activos para la OER [21-24], reacción competitiva para la oxidación de contaminantes. Diversos estudios han mostrado, además, que su baja estabilidad electroquímica puede aumentarse enormemente mediante dopado con pequeñas cantidades (en torno al 3% met.) de especies metálicas como el Pt [27] y el Ru [28]. La utilización de estas pequeñas cantidades de metal noble evita el aumento considerable del coste de los electrodos, haciendo viable su potencial aplicación.

Por otro lado, se observó que la actividad electrocatalítica de los ánodos SnO_2 -Sb para la oxidación de fenol aumenta sensiblemente con la introducción de cantidades similares de Pt [29]. Esto se atribuye en gran medida a las excepcionales propiedades electrocatalíticas del Pt para oxidar compuestos orgánicos, entre otros. De esta forma, los ánodos SnO_2 -Sb dopados con Pt se consideran excelentes candidatos para la eliminación electroquímica del glifosato en las aguas contaminadas.

2. Objetivos.

A pesar de que el Pt es uno de los electrocatalizadores más conocidos y más potentes para la oxidación de compuestos orgánicos, no existe en la bibliografía ningún trabajo donde se estudie su respuesta electroquímica en presencia de glifosato.

Teniendo en cuenta el gran potencial de los ánodos SnO_2 -Sb dopados con Pt para la eliminación electroquímica del glifosato, el objetivo principal de este trabajo es el estudio fundamental del comportamiento electroquímico del glifosato sobre el electrodo de platino policristalino. Debido a que las eficiencias de eliminación observadas empleando otros electrodos aumentan a bajos pHs, el estudio realizado se lleva a cabo en medio ácido. El comportamiento electroquímico del sistema Pt-glifosato, incluyendo

procesos de adsorción y oxidación fundamentalmente, se estudia mediante las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopía infrarroja in-situ.

3. Técnicas experimentales y metodología.

3.1. Técnicas de caracterización

3.1.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica potenciodinámica que consiste en variar, a velocidad de barrido constante, el potencial de un electrodo (llamado electrodo de trabajo) entre dos valores límites de potencial (límite superior e inferior), registrando simultáneamente la corriente que circula por dicho electrodo y un electrodo auxiliar [30]. La voltametría cíclica permite la caracterización superficial del electrodo y de las especies, tanto en superficie como en disolución, que presentan actividad redox, caracterizándose por su sencillez instrumental y operacional.

El dispositivo empleado en la realización de esta investigación está formado por:

A) Una celda electroquímica de vidrio Pyrex, que consta de 3 partes (ver figura 2.1):

- Capilar de Luggin: es un tubo capilar que permite el contacto eléctrico entre el electrodo de referencia y la disolución/electrolito.
- Pasador de gases: permite tanto la desoxigenación de la disolución, mediante el burbujeo de un gas inerte (N_2 o Ar), como la generación de una atmosfera inerte.
- Cuerpo de la celda: recipiente de vidrio que contiene la disolución de trabajo y que presenta 4 orificios o bocas para ubicar el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, capilar de Luggin y el pasador de gases.

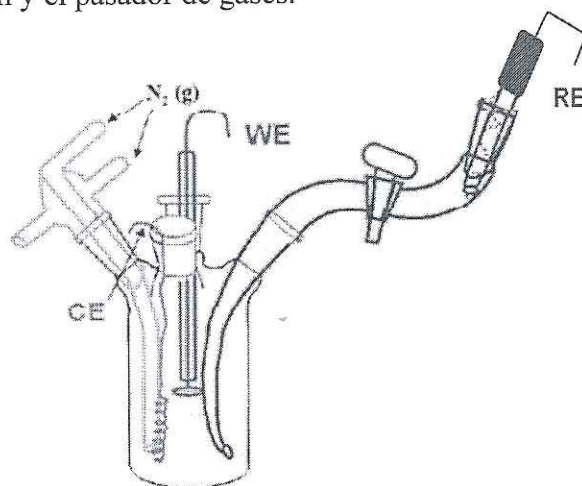


Fig. 2.1. Esquema de celda electroquímica y sus componentes.

B) El potencióstato

El equipo utilizado fue un Bio-Logic SAS (modelo SP-300). El potencióstato permite el controlar el potencial del electrodo de trabajo (WE) (platino) frente a un electrodo de referencia ($Ag/AgCl/Cl^-$) (RE) por el que no pasa corriente, y el uso de un electrodo auxiliar (CE, contraelectrodo de platino) por el que pasa corriente. El potencióstato utilizado emplea el programa EC-Lab para controlar los parámetros (potencial de electrodo (WE), velocidad de barrido, límites de potencial, principalmente) y registrar la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

3.1.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) in-situ

La espectroscopía IR utiliza la energía de radiación infrarroja para excitar y, por consiguiente, obtener información de los niveles energéticos vibracionales y rotacionales de una molécula. Cada especie molecular tiene un espectro de absorción característico, con excepción de las moléculas quirales en estado cristalino. Por consiguiente, existe una correspondencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro de la molécula que se pretende identificar [31].

En particular, la espectroscopía IR in situ es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces para obtener información vibracional de las sustancias adsorbidas sobre el electrodo y de las especies presentes y/o formadas en la disolución cerca de la superficie del electrodo. La aplicación del método electroquímico in situ a la caracterización superficial permite controlar las condiciones de la interfase electrodo/disolución durante el estudio. Esto es muy ventajoso frente a otros métodos de caracterización que requieren la transferencia material del electrodo y, por tanto, no aseguran la conservación de la integridad de las especies presentes en la interfase ni de la estructura superficial del electrodo de trabajo

Entre distintas modalidades, en la realización de este trabajo se ha empleado la espectroscopía FT-IR de absorción-reflexión (FT-IRRAS), porque es la que mejor se adapta a las características de los sistemas electroquímicos estudiados. Mediante la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal (interferograma) que llega al detector, se analiza la información vibracional del haz de luz infrarroja reflejado por la superficie del electrodo. El procesado de la señal da como resultado final un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (%A) o transmitida (%T) en función de la energía de vibración (expresada en términos de frecuencia o número de onda). Esta energía de vibración es característica de cada enlace químico, con lo que se facilita la identificación de las especies que tengan modos de vibración activos en el rango del infrarrojo [31].

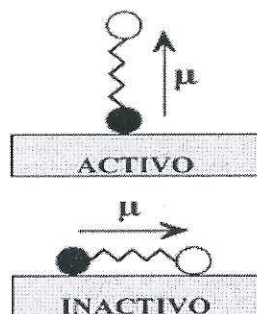


Fig. 2.2. En la espectroscopía FT-IRRAS sólo son activos los modos de vibración en los que la variación del momento dipolar tenga una componente perpendicular al plano de la superficie.

Es preciso tener en cuenta que, según la regla de selección superficial, durante la reflexión, la componente p de la luz IR (componente que es normal a la superficie) sólo permite la excitación de aquellas vibraciones para las que cambia también la componente del momento dipolar perpendicular a la superficie. Esto se traduce en que determinados modos de vibración, aunque deberían aparecer en el espectro IR final, no aparecen porque el dipolo activo es paralelo a la superficie del electrodo (ver Figura 2.2). Existen varios tipos fundamentales de vibración para las moléculas, según presenten una estructura lineal o angular. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibraciones de tensión (cambian las longitudes de enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera

del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos).

En cuanto al dispositivo experimental empleado en los experimentos espectroscópicos in situ, consta de:

- Un equipo similar al descrito anteriormente para las experiencias voltamétricas con la incorporación de pequeñas modificaciones. La más importante es que la célula electroquímica carece, físicamente, de fondo. La estanqueidad se consigue cerrando la célula con una ventana prismática de CaF_2 contra la que se presiona el electrodo permitiendo la formación de una capa fina de electrolito con un espesor de unas pocas micras [32]. El esquema de la célula espectroscópica puede verse en la figura 2.3.

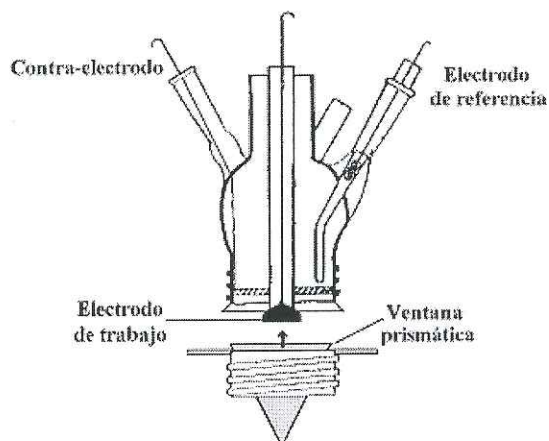


Fig. 2.3. Célula electroquímica utilizada en los experimentos de espectroscopía FTIR. La ventana prismática de CaF_2 contra la que se presiona el electrodo de trabajo hace la función de tapadera inferior.

- Un espectrofotómetro Nicolet 5700 equipado con un detector de telururo de cadmio y mercurio (MCT) enfriado por nitrógeno líquido. El sistema óptico se purga de forma continua mediante un equipo Peak que suministra aire comprimido sin dióxido de carbono ni vapor de agua para evitar interferencias con la señal proveniente de la muestra [30].
- Un potenciostato Standard Potenciost Wenkin ST 72
- Un generador de señal EG&G PARC mod. 175.
- Un registrador XY Kipp & Zonen BD 90.

3.2. Métodos experimentales

3.2.1. Reactivos químicos

El agua empleada para la preparación de todas las disoluciones se obtuvo de un sistema Millipore MilliQplus con una resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ medida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como electrolito soporte se empleó una disolución de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ preparada a partir del ácido comercial al $95 \text{ } \%$ en peso (VWR Chemicals). Tanto para la caracterización voltamétrica como de IR las disoluciones de trabajo se desoxigenaron previamente burbujeando, durante unos 20 minutos, con gas nitrógeno suministrado por Air liquide. El glifosato utilizado en este trabajo, del $99,5 \text{ } \%$ en peso, fue suministrado por Aldrich.

3.2.2. Limpieza de las celdas electroquímicas

Tanto para la caracterización voltamétrica como de IR, la limpieza de las celdas electroquímicas utilizadas se realizó como se indica a continuación:

- la celda electroquímica se sumergió en una disolución ácida de KMnO_4 0.1 M durante 24 h.
- a continuación, la celda se enjuagó con una disolución ácida de H_2O_2 al 15 % en volumen y, seguidamente, con agua ultrapura.
- finalmente, la celda conteniendo agua ultrapura fue llevada hasta ebullición durante 1 hora aproximadamente, repitiendo esta operación 3 veces.

3.2.3. Limpieza de los electrodos

La limpieza de los electrodos de Pt (tanto de trabajo como contra-electrodos) se realizó mediante tratamiento térmico a la llama en atmósfera de oxígeno a una temperatura de 1300 °C aproximadamente. Para proteger la superficie del electrodo de la contaminación atmosférica se enfrió con una gota de agua ultrapura y posteriormente se sumergió en la disolución electrolítica [33,34].

3.2.4. Voltametría cíclica

Pruebas de adsorción

Los ensayos de adsorción a circuito abierto (o irreversible) están diseñados para permitir el aislamiento y caracterización de las especies químicas que se forman y/o adsorben sobre el electrodo a circuito abierto [35-37].

El procedimiento es el siguiente:

- El electrodo de platino tratado a la llama (limpio) se sumerge, sin control de potencial, en una disolución que contiene el glifosato en una determinada concentración. El electrodo se mantiene sumergido durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio y se extrae de la disolución.
- El electrodo se lava con agua ultrapura tras la adsorción a circuito abierto y se sumerge a potencial controlado, en la disolución de trabajo de la célula electroquímica que sólo contiene electrolito soporte. Inmediatamente se da inicio al programa de polarización.

Todos los pasos se realizaron a temperatura ambiente.

Pruebas en disolución

Tras realizar el pretratamiento térmico del electrodo de platino, se traslada a la célula electroquímica donde se sumerge, a potencial controlado, en la disolución de trabajo que contiene el glifosato y el electrolito soporte. Inmediatamente se da comienzo al programa de polarización elegido en cada experiencia.

En las pruebas de disolución se emplearon disoluciones de glifosato de diferentes concentraciones, tales como 200, 500 y 1000 ppm, así como varias velocidades de barrido (entre 10 y 200 mV/s) y H_2SO_4 0,5 M como electrolito soporte. Además, todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

Tanto para las pruebas de adsorción como en disolución se empleó un electrodo de platino policristalino como electrodo de trabajo (WE); hilo de platino como contraelectrodo (CE); y un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (3M), como electrodo de referencia (RE).

3.3.4. Espectroscopia Infrarroja (IR)

En primer lugar, se realizaron algunos ciclos en un rango de potencial seleccionado para obtener la respuesta voltamétrica en la célula espectro-electroquímica. Esto permite, por comparación con las experiencias de voltametría cíclica, comprobar la idoneidad de las condiciones de trabajo en dicha celda.

Seguidamente, el WE fue sometido a un potencial constante (potencial referencia), y se adquirieron los interferogramas de cuyo procesado se obtiene el espectro de referencia (R_0). A continuación, se salta a otro potencial (potencial muestra) donde se recoge la serie de interferogramas correspondiente al espectro muestra (R). Este proceso se puede repetir las veces necesarias para obtener una relación señal/ruido óptima.

En las experiencias de espectroscopía IR realizadas, los espectros definitivos se representan siempre como la diferencia normalizada de los espectros muestra (R) y referencia (R_0): $(R-R_0)/R_0$ obtenidos con una resolución de 8 cm^{-1} . En general, en los espectros finales presentados de esta forma, las bandas de absorción negativas (hacia abajo) corresponden a especies que aparecen al potencial muestra, mientras que las positivas (hacia arriba) corresponden a especies que desaparecen al potencial muestra. La figura 2.4 muestra un análisis más detallado de la forma de los espectros finales, en función de las diferentes combinaciones de señales [31].

En este trabajo el estudio de espectroscopia FT-IR se realizó empleando una disolución de glifosato 0,05 M y como electrolito soporte H_2SO_4 0.1 M. También se utilizaron agua ultrapura y agua deuterada como disolventes. Como electrodo de trabajo (WE) se empleó un disco de platino policristalino; como contraelectrodo (CE) un hilo de platino; y como electrodo de referencia (RE), un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) que consiste en un hilo de paladio en el que se ha absorbido hidrógeno e introducido en el electrolito de trabajo. Sin embargo, con el fin de comparar con el estudio voltamétrico, los potenciales se han transformado y referido al electrodo de referencia de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (3M), empleado la relación $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{RHE}} - 0.251\text{ V}$.

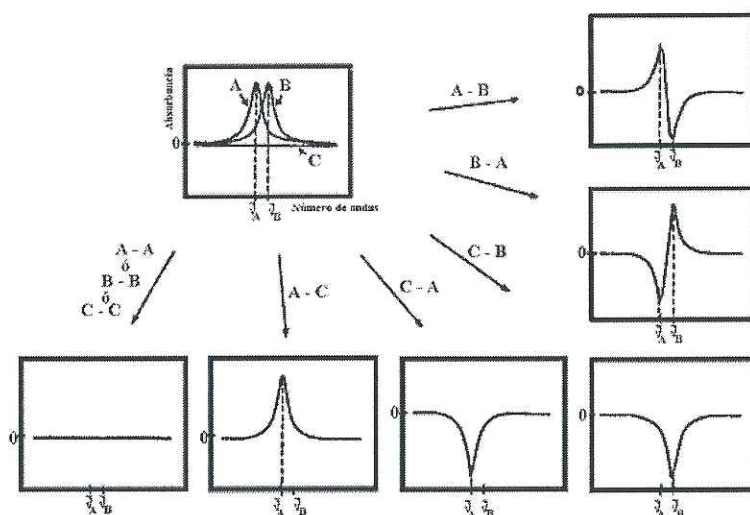


Fig. 2.4. Forma de los espectros resultantes, al combinar, al combinar por diferencia 3 tipos de señales absolutas (A, B y C).

4. Resultados experimentales y discusión.

4.1. Comportamiento voltamétrico del electrodo de Pt policristalino en medio ácido sulfúrico.

En la figura 3.1 se presenta el voltagrama estabilizado típico correspondiente a un electrodo de Pt policristalino sumergido en una disolución de H_2SO_4 0,5 M. El voltagrama muestra los procesos característicos del electrodo de Pt [38].

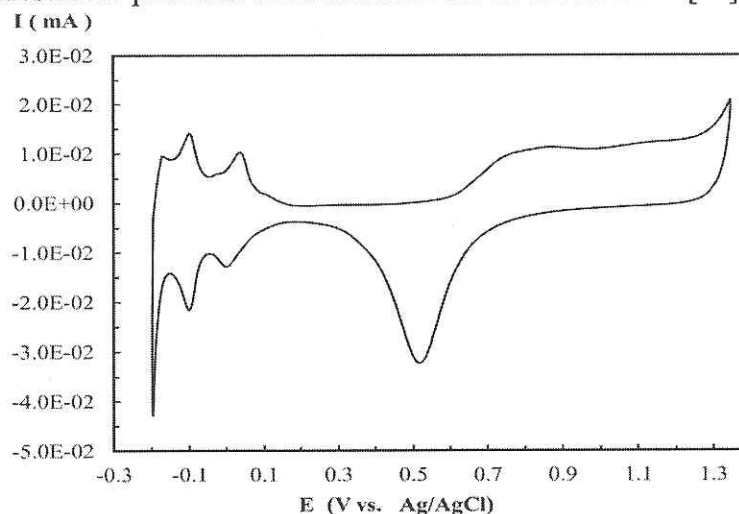


Fig. 3.1. Voltagrama ciclico estabilizado de un electrodo de Pt policristalino sumergido en H_2SO_4 0.5 M; $v = 50$ mV/s.

En la zona a potenciales menos positivos se observan varios procesos reversibles que se atribuyen a los procesos de adsorción (barrido negativo) y desorción (barrido positivo) de átomos de hidrógeno y aniones bisulfato sobre la superficie del Pt. Por otro lado, la elevada corriente de reducción y el consiguiente hombro de oxidación alrededor de $-0,20$ V se deben a la reacción de formación de H_2 , sobre dicha superficie.

A partir de $0,60$ V, el voltagrama hacia potenciales más positivos presenta una serie de picos solapados seguidos de una meseta que se extiende hasta $1,30$ V, potencial a partir del cual se produce un aumento considerable de la corriente. Los procesos que tienen lugar entre $0,60$ y $1,30$ V se atribuyen a la oxidación de la superficie del Pt, con adsorción de oxígeno, para formar PtO_x . A continuación, el aumento de la corriente a mayores potenciales corresponde con la reacción irreversible de oxidación del agua con desprendimiento de oxígeno (OER). Finalmente, en el barrido hacia potenciales menos positivos se observa un pico de reducción de gran anchura e intensidad, centrado en torno a $0,51$ V, relacionado con la reducción de los óxidos de platino (PtO_x) a Pt.

3.2. Comportamiento voltamétrico del electrodo de Pt policristalino en presencia de glifosato en medio ácido.

Adsorción de glifosato sobre el electrodo de Pt policristalino

Para estudiar la interacción del glifosato con el electrodo de Pt se llevó a cabo un experimento de adsorción de glifosato a circuito abierto. En un experimento típico, un electrodo de Pt tratado a la llama se introduce en una disolución acuosa de glifosato de 200 ppm durante un tiempo de 2 min. Posteriormente, este electrodo es transferido a una celda electroquímica que contiene la disolución de H_2SO_4 0,5 M en ausencia de glifosato.

Durante el ciclado entre $-0,2$ V y $0,2$ V (Fig. 3.2a), los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones sobre el electrodo sumergido previamente en glifosato presentan una intensidad muy similar, aunque algo menor, a la de los observados sobre el Pt limpio (ver línea discontinua). Este resultado, junto con los análisis de FTIR (ver más

adelante) indica que no se produce una adsorción irreversible de esta especie sobre la superficie del Pt a circuito abierto.

Tras obtener un voltagrama estabilizado, se modificó el límite anódico superior hasta 1,4 V (Fig. 3.2.b). Como se puede observar, el barrido hacia potenciales más positivos conlleva la recuperación total de la intensidad de los procesos de adsorción - desorción de hidrógeno, indicando, por tanto, el desbloqueo completo de la superficie del Pt.

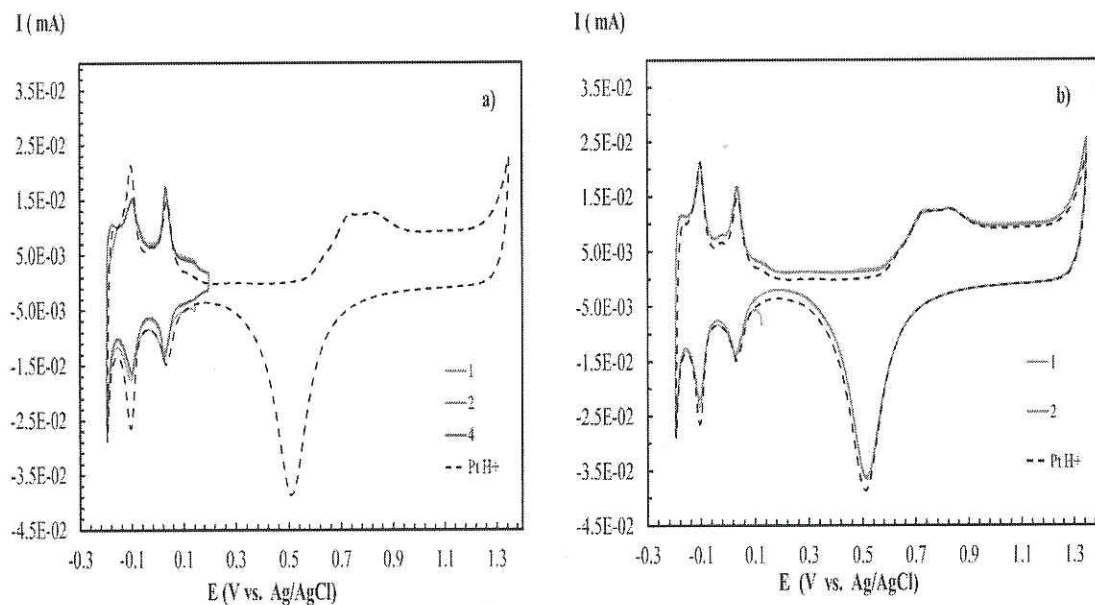


Fig. 3.2. Voltagramas cíclicos de un electrodo de Pt policristalino en H_2SO_4 0,5 M en un intervalo de potencial (a) de -0,2V a 0,2 V y (b) de -0,2 V a 1,4 V, después de realizar la adsorción de glifosato en una disolución de 200ppm.

Glifosato en disolución

En la figura 3.3 se presenta el comportamiento voltamétrico del electrodo de Pt policristalino en una disolución de glifosato de 200 ppm y H_2SO_4 0,5 M. Al ciclar a bajos potenciales, entre -0,2V a 0,2V se observa una disminución progresiva de los picos asociados a la adsorción-desorción de hidrógeno y aniones. Esto se atribuye a un bloqueo gradual de los sitios activos de la superficie del Pt. El voltagrama se estabilizó tras 10 ciclos en dicho intervalo de potencial.

A continuación, al ampliar el potencial límite superior hasta 1,4 V (ciclo 11) se observa un aumento de la corriente de oxidación, a partir de 0,4 V, y la aparición de dos picos de oxidación centrados en torno a 0,9 y 1,17 V. Dichos procesos parecen ser estables con el ciclado y se atribuyen a la oxidación del glifosato. No obstante, dicho ciclado hasta 1,4 V conlleva el desbloqueo progresivo de los procesos de adsorción-desorción del platino (ver ciclo 20).

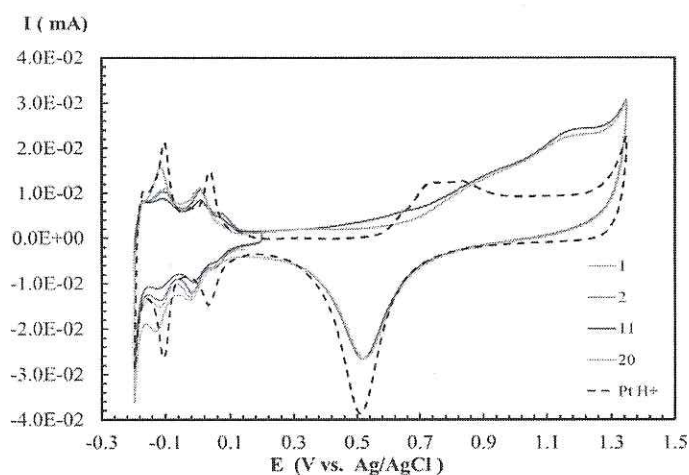


Fig. 3.3. Voltamogramas cíclicos de un electrodo de Pt policristalino en una disolución de glifosato 200 ppm y H_2SO_4 0,5 M. Tras los 10 primeros ciclos entre $-0,2$ V a $0,2$ V la ventana de potencial se abrió a $1,4$ V; $v = 50$ mV/s.

En la Figura 3.4 se presentan los voltamogramas cíclicos del Pt policristalino en presencia de glifosato correspondientes al barrido directo hacia potenciales positivos tras la introducción del electrodo a potencial controlado a $0,2$ V. En este caso el primer ciclo muestra corrientes de oxidación más significativas que el electrodo previamente ciclado entre $-0,2$ y $0,2$ V (Fig. 3.3) con la aparición un pico de oxidación definido a $1,17$ V. Por otro lado, la intensidad de corriente del pico de oxidación decrece significativamente en el segundo ciclo y se estabiliza rápidamente con el ciclado. Al mismo tiempo, durante el primer ciclo se produce una disminución significativa de la intensidad de corriente de los procesos de adsorción-desorción sobre la superficie del platino entre $-0,2$ y $0,2$ V, que se recupera gradualmente con el ciclado. Estos resultados confirman claramente que a bajos potenciales se produce una adsorción del glifosato sobre la superficie del Pt produciendo un bloqueo de la superficie y que a elevados potenciales el Pt oxida el glifosato adsorbido y/o en disolución.

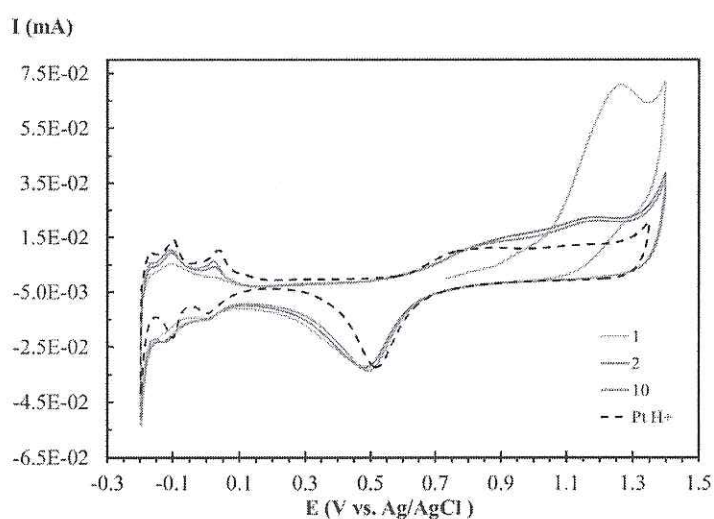


Fig. 3.4. Voltamogramas cíclicos del electrodo de Pt policristalino en una disolución de Glifosato 200 ppm y H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y en un rango de potencial de $-0,2$ V a $1,4$ V.

Efecto de la velocidad de barrido

En la figura 3.5 se observan los voltagramas ciclicos del electrodo de Pt policristalino en en presencia de glifosato a diferentes velocidades de barrido.

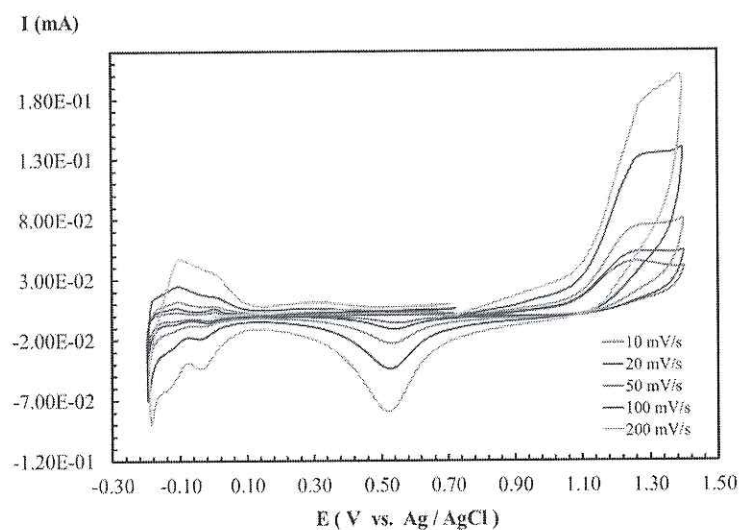


Fig. 3.5. Voltagramas ciclicos (ciclo 1) del electrodo de Pt policristalino en una disolucion de Glifosato de 500 ppm y H_2SO_4 0,5 M, a diferentes velocidades de barrido.

Como se puede observar, al aumentar la velocidad de barrido aumenta la corriente del pico de oxidación del glifosato. En la tabla 3.1 se muestran los valores de la intensidad en el máximo del pico de oxidación de diferentes disoluciones de glifosato (200, 500 y 1000 ppm), para las distintas velocidades de barrido estudiadas. Por otro lado, en la figura 3.6 se representa la intensidad de la corriente en el máximo del pico de oxidacion en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para las diferentes concentraciones estudiadas.

Tabla 3.1: Intensidad máxima del pico de oxidación (i_p) para distintas velocidades de barrido (v) en disoluciones con diferente concentración de glifosato.

v (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	i_p (mA)		
		Glifosato 200 ppm	Glifosato 500 ppm	Glifosato 1000 ppm
10	3,1623	0,0280	0,0445	0,0489
20	4,4721	0,0360	0,0527	0,0722
50	7,0710	0,0708	0,0737	0,1590
100	10,0000	0,0943	0,1330	0,1530
200	14,1421	0,1500	0,1760	0,2090

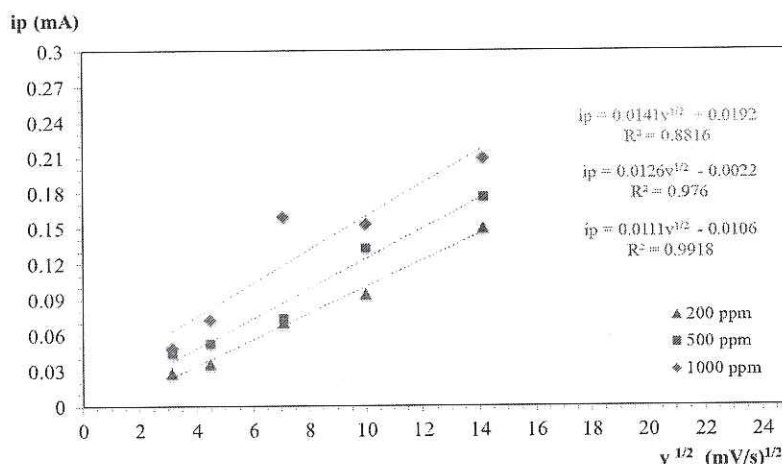


Figura 3.6. Intensidad de corriente en el máximo del pico de oxidación frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a distintas concentraciones de glifosato.

Como se puede observar, en los 3 casos se obtiene una línea recta, cuya pendiente aumenta con la concentración. Dicha relación de proporcionalidad es la que predice la ecuación de Randles–Sevcik según [39]:

$$i_p = 0.4463 n F C A \sqrt{\frac{n F v D}{R T}} \quad (1)$$

donde:

i_p : intensidad de la corriente de pico (A)

n : número de electrones transferidos

F : Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

A : Área superficial del electrodo de trabajo (cm^2)

D : Coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

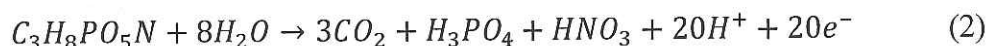
C : Concentración de la especie electroactiva (mol cm^{-3})

v : Velocidad de barrido (V s^{-1})

R : Constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatura absoluta (K)

Por consiguiente, y como cabía esperar la linealidad observada indica que la oxidación del glifosato es un proceso controlado por difusión. A partir de la pendiente de las rectas, y según la ecuación (1), puede estimarse el coeficiente de difusión del glifosato. Considerando que el número de electrones es 20, de acuerdo con la semireacción de oxidación completa del glifosato:



y que el electrodo esférico de Pt policristalino tiene un diámetro de 4 mm, los coeficientes de difusión calculados son $6,07 \times 10^{-7}$; $1,25 \times 10^{-7}$; y $4,13 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ para las disoluciones de 200, 500 y 1000 ppm, respectivamente. Así, el coeficiente de difusión de glifosato es del orden de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Efecto de la concentración

En la figura 3.8 se observan los voltagramas cíclicos del electrodo de Pt policristalino en disoluciones con diferentes concentraciones de glifosato.

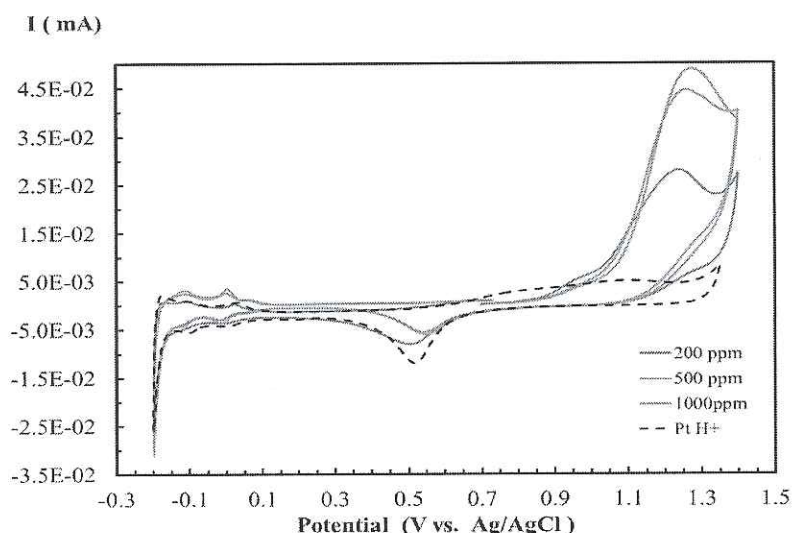


Fig. 3.7. Voltagramas cíclicos (ciclo 1) del electrodo de Pt policristalino en disoluciones con distinta concentración de glifosato; $v = 10 \text{ mV/s}$.

La figura 3.7 muestra claramente que, para una velocidad de barrido dada, la corriente de oxidación aumenta con la concentración. Además, al aumentar la concentración el máximo del pico de oxidación se desplaza gradualmente hacia potenciales más positivos.

4.3. Espectroscopia FT-IR in-situ

El electrodo de Pt se introdujo en la célula espectro-electroquímica a un potencial de $-0,15 \text{ V}$. A continuación, se llevaron a cabo dos experimentos de forma consecutiva. Primero se realizó la toma de espectros variando el potencial desde $-0,15$ a $0,20$ alternadamente hasta 4 veces para estudiar la adsorción de glifosato tanto en medio acuoso como en agua deuterada (este experimento equivaldría al ciclado voltamétrico entre $-0,2$ y $0,2 \text{ V}$ de la figura 3.3). La figura 3.8 recoge los espectros promedio de ambos medios en la forma $\Delta R/R$, tras ser referidos al espectro adquirido a $-0,15 \text{ V}$:

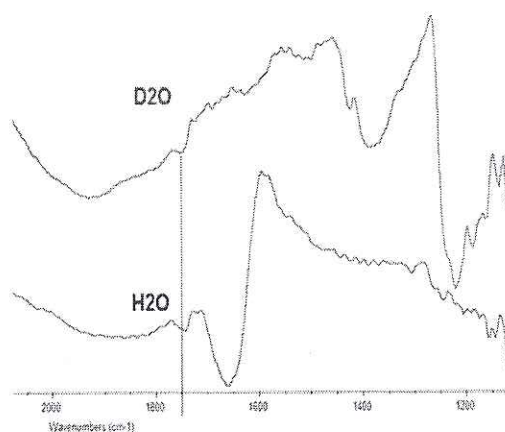


Fig. 3.8. Espectros FT-IR obtenidos para un electrodo de Pt policristalino a $0,45 \text{ V}$ en una disolución de glifosato $0,05 \text{ M}$ y H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ en agua ultrapura o deuterada. Potencial de referencia = $-0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^- \text{ sat}$. Cada espectro es el resultado de 4 espectros promediados de 100 interferogramas cada uno.

En la figura 3.8 se puede observar una pequeña banda negativa a 1750 cm^{-1} que, según la bibliografía, corresponde a la tensión de vibración del grupo C=O del grupo carboxílico [40]. Así, la presencia de dicha banda parece indicar que a estos potenciales podría existir adsorción, aunque débil, del glifosato sobre la superficie del Pt. Dado que lo que se observa claramente es la vibración del enlace C=O, la adsorción podría ser monodentada a través del grupo -C-OH del carboxílico (ver posible representación en la figura 3.10.a). Dicha adsorción débil del glifosato está de acuerdo con la ligera disminución de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones observada por voltametría (figura 3.3).

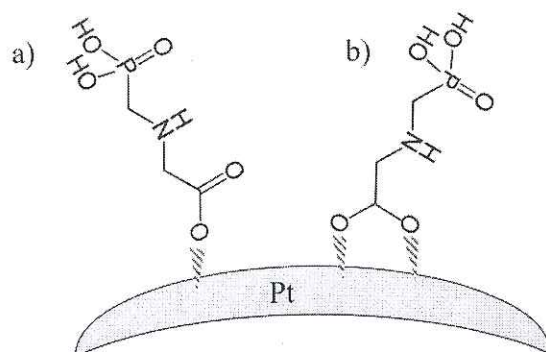


Fig. 3.9. Representación de la posible adsorción monodentada (a) y/o bidentada (b) del glifosato sobre la superficie del electrodo de Pt policristalino, de acuerdo a los resultados de FTIR.

A continuación, y partiendo del potencial de $0,20\text{ V}$, se llevó a cabo un único barrido de potencial en sentido positivo mediante saltos potencioestáticos de $\Delta V = 0,1\text{ V}$, desde $0,20$ hasta $1,25\text{ V}$ y tomando 100 interferogramas a cada potencial.

En la figura 3.11 se presentan algunos de los espectros obtenidos en la región de número de onda comprendida entre 1100 y 2200 cm^{-1} . De nuevo, los espectros se presentan en la forma $\Delta R/R$ tras ser referidos al espectro adquirido previamente a $-0,15\text{ V}$. Como se puede observar, en el espectro de $0,25\text{ V}$ se observa tan solo la banda negativa a 1735 cm^{-1} característica del grupo C=O del carboxílico. Al aumentar el potencial hasta $0,45\text{ V}$ se observan dos nuevas bandas negativas en torno a 1415 y 1285 cm^{-1} que, junto con la de 1735 cm^{-1} , constituyen las bandas principales de los espectros en el intervalo de potenciales más positivos ($0,45$ - $1,25\text{ V}$). Además, se observa una banda menos intensa a 1358 cm^{-1} .

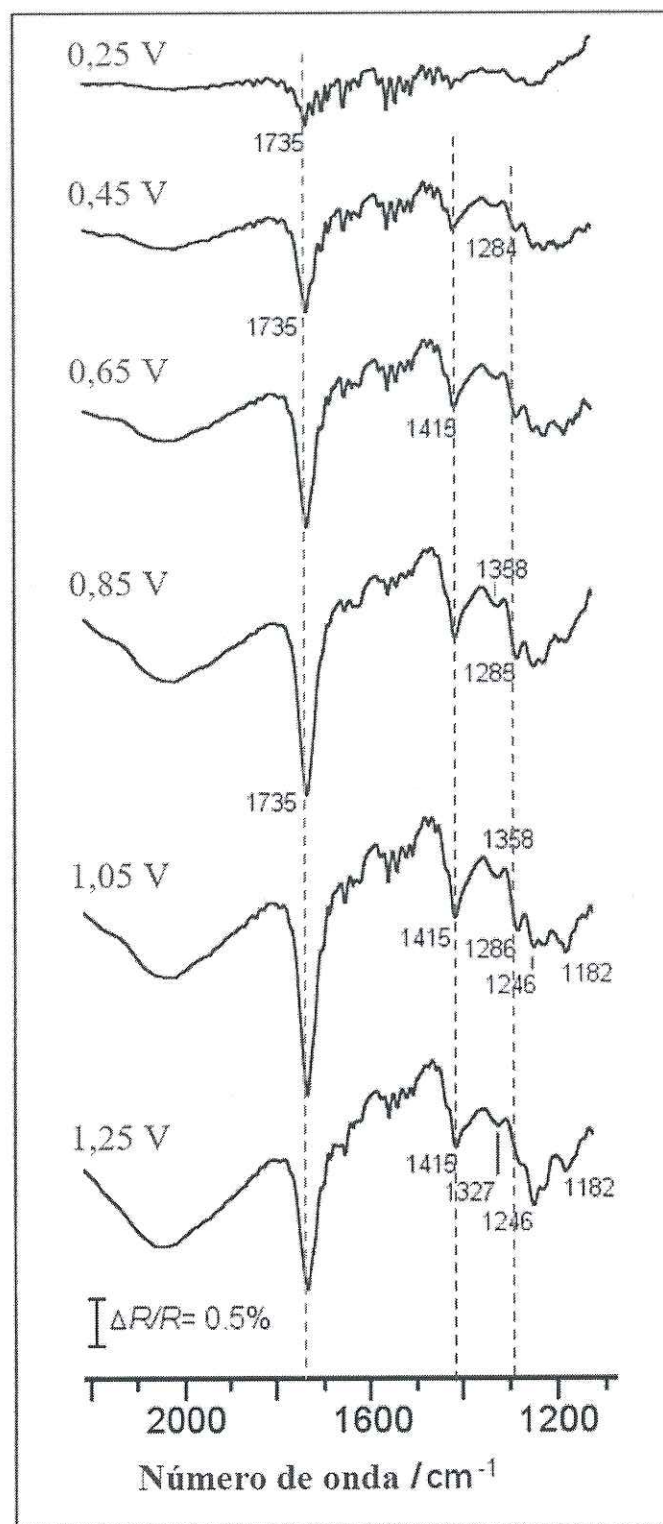


Fig. 3.10. Espectros FT-IR obtenidos para un electrodo de Pt en una disolución de glifosato 0,05 M y H₂SO₄ 0,1 M en agua deuterada. Potencial de referencia = 0,1 V. Cada espectro es el resultado de 100 interferogramas.

La banda a 1415 cm⁻¹ ha sido asignada a la vibración de tensión asimétrica del grupo O-C-O del grupo carboxilato (-CO₂⁻) adsorbido de forma bidentada [41,42] y la banda a 1358 cm⁻¹ a la deformación C-H correspondiente al grupo metilo, mientras que la de 1285 cm⁻¹ corresponde a la vibración de tensión P=O del grupo fosfonato [42].

Además de estas tres bandas principales, al aumentar el potencial por encima de 0,5 V se distinguen también otras bandas de menor intensidad relativa (figura 3.11). Las bandas negativas entre $1250-1180\text{ cm}^{-1}$ se asocian a los enlaces -C-OH y/o -P-OH [6]. La aparición de la banda de tensión simétrica del grupo carboxilato (-CO_2^-) sugieren que el glifosato se adsorbe también de forma bidentada a la superficie del electrodo de platino (ver posible representación en la figura 3.10.b). Para estudiar el efecto del potencial del electrodo en los espectros, la intensidad de las bandas fue integrada y normalizada por la intensidad máxima de cada espectro. Dicha intensidad relativa (normalizada) se representa en función del potencial del electrodo en la figura 3.11 (véase como ejemplo la tendencia de las tres bandas principales).

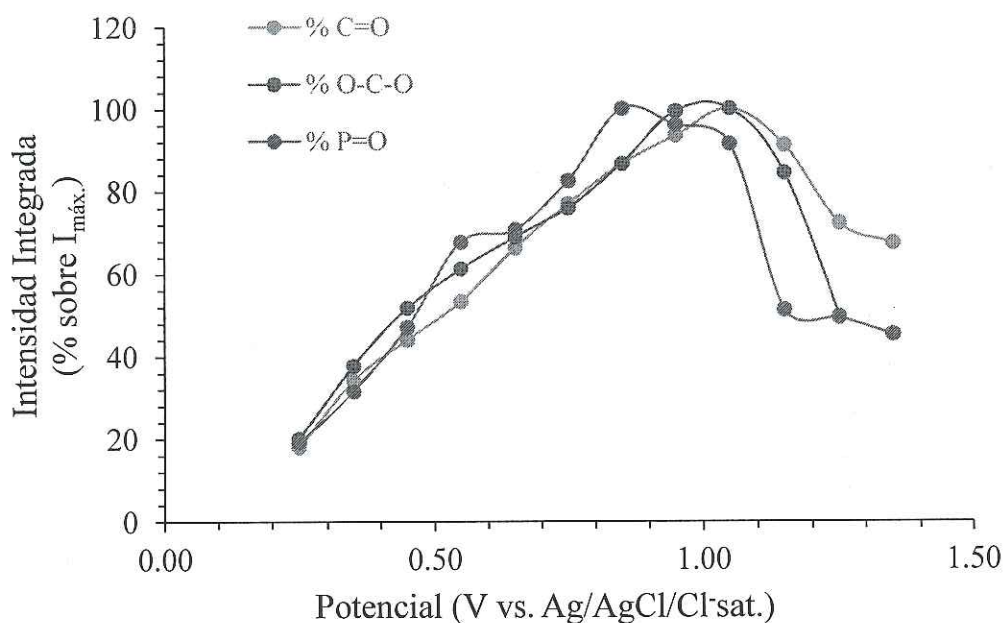


Fig. 3.11. Intensidad integrada relativa ($I/I_{\text{máx.}}$ (%)) de las bandas principales en función del potencial del electrodo calculada a partir de los espectros de la figura 3.10.

Como se puede observar en la figura 3.11, la intensidad relativa de las distintas bandas aumenta al aumentar el potencial del electrodo de Pt hasta alcanzar un máximo en torno a 1 V. Además, el aumento de intensidad relativa es similar (se produce en la misma extensión) para las tres bandas (de muy distinta naturaleza). Estos resultados se pueden atribuir a un aumento con el potencial de la concentración superficial de las moléculas de glifosato adsorbidas (indistintamente, sin ninguna preferencia por la forma de adsorción bidentada, etc.) sobre la superficie del electrodo.

Por encima de este potencial, sin embargo, la intensidad de las bandas disminuye, también de forma muy similar, y al mismo tiempo aumenta claramente la intensidad de una banda negativa en torno a 2340 cm^{-1} (figura no mostrada). Esta banda evidencia la aparición de CO_2 en disolución en las cercanías del electrodo, señalando la oxidación del compuesto orgánico.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización FTIR in-situ parecen estar estrechamente relacionados con los de voltametría cíclica. Así, el aumento de la intensidad relativa de las bandas de IR hasta 0,95 V podría asociarse con el primer pico de oxidación, con máximo en torno a 0,90V, observado en las figuras 3.3 y 3.7. No obstante, tal y como se deduce a partir del FTIR, en lugar de una reacción de oxidación propiamente dicha, este proceso correspondería a la acumulación/adsorción gradual de

glifosato sobre la superficie del electrodo. Por otro lado, por encima de 1,05 V la disminución de la intensidad de las bandas de IR junto con la formación de CO₂ se relacionan con el segundo pico de oxidación de los voltogramas centrado a 1,20 V aprox. (ver figuras 3.3 y 3.7). Por tanto, este segundo pico de oxidación voltamétrico se atribuye inequívocamente a la oxidación de glifosato.

5. Conclusiones

En este trabajo se describe por primera vez un estudio del comportamiento electroquímico del glifosato sobre el electrodo de Pt policristalino en medio ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- La ausencia de una adsorción irreversible del glifosato sobre la superficie del Pt a circuito abierto en las condiciones de concentración utilizadas (Fig. 3.2) y observada por CV y FTIR.
- El bloqueo parcial de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones sobre el electrodo de platino durante el ciclado a bajos potenciales en presencia de glifosato en la disolución (Fig. 3.3); y la banda débil del enlace C=O del ácido carboxílico observada por FTIR in-situ, en condiciones parecidas a las de dicho ciclado (Fig. 3.9); parecen indicar que el glifosato se adsorbe débilmente sobre la superficie del Pt.
- Al aumentar el potencial del electrodo se produce la adsorción progresiva de glifosato sobre la superficie del electrodo, como demuestran el pre-pico de oxidación voltamétrico (Fig. 3.3 - 3.5) y el aumento gradual de la intensidad de las bandas de IR asociadas al carboxilato. En base a las bandas observadas, la adsorción podría darse de forma bidentada a través del grupo carboxilato de la molécula de glifosato.
- A partir de 1,0 V, el comienzo del segundo pico de oxidación observado por voltametría (Fig. 3.3 - 3.5); la observación de un máximo en la intensidad de las bandas de FTIR; junto con la generación de CO₂ detectada por FTIR; indican claramente la electro-oxidación del glifosato. Puesto que se observa CO₂ como producto de reacción, el Pt es capaz de mineralizar completamente el glifosato, aunque no se puede descartar la descarboxilación de la molécula. Los potenciales relativamente bajos a los que comienza la oxidación del glifosato, señalan al Pt como un electrocatalizador muy interesante para la eliminación electroquímica de este herbicida. En este sentido, y para evaluar la eficiencia energética del electrodo de Pt para dicho proceso, se propone como estudio futuro la realización de experimentos de electrolisis empleando un electrodo de Ti/Pt.

Teniendo en cuenta que no existe en la bibliografía ningún trabajo donde se estudie el comportamiento voltamétrico (electroquímica fundamental) del glifosato sobre ningún electrodo, y que el electrodo de Pt es uno de los electrocatalizadores con mayor interés actualmente, los resultados presentados en este trabajo constituyen un valioso aporte, de gran actualidad (por la reciente preocupación por el glifosato), al conocimiento científico en las áreas de la electroquímica, tratamiento de aguas y medio ambiente.

6. Referencias

1. O.P. de Amarante, T.C.R. dos Santos, N.M. Brito, M.L. Ribeiro, *Quim. Nova* 25 (2002) 589.
2. M.D.K. Owen, I.A. Zelaya, *Pest Manag. Sci.* 61 (2005) 301.

3. H. Mensink, P. Janssen, W.T.G. o E.H.C.f. Glyphoste , I.P.o.C. Safety, U.N.E., Programme, I. L., Organisation, W.H. Organization, Amitrole, World Health Organization,1994.
4. K.Z. Guyton, D.Loomis, Y.Grosse, F. El Ghissassi, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, C.Scoccianti, H. Mattock , K. Straif . Lancet Oncol. 2015 May;16(5):490-1
5. Ibañez, M.; Pozo, O.J.; Sancho, J.V.; Lopez, F.J.; Hernandez, F. J. Chromatogr. A. 2005, 1081, 145–155.
6. Souza, T.A.; Matta, M.H.R.; Montagner, E.; Abreu .Quim. Nova 2006, 29, 1372–1376.
7. M. Mohsen Nourouzi, T.G. Chuah, Thomas S.Y. Choong. Desalination and Water Treatment 24 (2010) 321–326
8. J.M. Salman , F.M. Abid, A.A. Muhammed. Asian Journal of Chemistry; Vol. 24, No. 12 (2012), 5646-5648.
9. A.L. Gimsing, O.K. Borggaard. Clay Minerals(2002) 37, 509–515.
10. H. Saitúa, F. Giannini, A.P. Padilla, J. Hazard. Mater. 227–228 (2012) 204–210.
11. A. Blanco Llorca. Tesis de Master Oficial. Universidad de Barcelona. 2012.
12. H. Yanmei, L. Qihui, Z. Xibo, Y. Zaihua, H. Qingli. Environmental Protection of Chemical Industry. 2007-02
13. D. R. de Souza, A. G. Trovó, N. R. Antoniosi Filho, M. A. A. Silvac, A. E. H. Machado. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, No. 9, 1451-1460, 2013.
14. Y. Gu, Q-F. He, X. Zhao. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences) 2009-01.
15. B. Balci, M. A. Oturan, N. Oturan, I. Sires. J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 4888 – 4894.
16. R. Berenguer. Tesis Doctoral Universidad de Alicante, 2010.
17. Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.). Electrochemistry for the Environment, 2010, Springer
18. E.V. Sierra, M. A. Méndez, V.M. Sarria, M. T. Cortés. Quim. Nova, 31 (2008) 220-226.
19. S. Trasatti. Electrochim. Acta 45 (2000) 2377–2385.
20. S. Trasatti (Ed.). Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A (1980) and Part B (1981). Elsevier, Amsterdam.
21. Ch. Comninellis, G. P. Verseci. J. Appl. Electrochem. 1991;21:335-345.
22. Comninellis Ch. Electrochim. Acta 1994;39(11/12):1857-1862.
23. Li XY, Cui YH, Feng YJ, Xie ZM, Gu JD. Water Research 2005;39(10):1972-1981.
24. Comninellis Ch, Pulgarin C. J. Appl. Electrochem. 1993;23:108-112.
25. S. Aquino Neto, A. R. De Andrade. J Appl Electrochem (2009) 39:1863–1870.
26. H. Rubi-Juarez, S. Cotillas, C. Saez, P. Canizares, C. Barrera-Diaz, M.A. Rodrigo. Applied Catalysis B: Environmental, (2016) 188:305–312.
27. Montilla F, Morallón E, De Battisti A, Vázquez JL. J. Phys. Chem. B 2004;108:5036-5043.
28. Raúl Berenguer, Juan Manuel Sieben, César Quijada, and Emilia Morallón. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 22778–22789.
29. Montilla F, Morallón E, Vázquez JL. J. Electrochem. Soc. 2005;152(10):B421-B427.
30. A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. Second edition. John Wiley & Sons, Inc. USA .2001
31. F. Montilla. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 2002.
32. T. Iwasita, F. C. Nart, W. Vielstich, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 94 (1990) 1030.
33. J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 211.

34. J. Clavilier, R. Faure, G Guinet, R Durand, J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 205.
35. J. Clavilier, S. G. Sun, J. Electroanal. Chem. 199 (1980) 471.
36. S. G. Sun, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 236 (1987) 95.
37. F. Cases, M. López-Atalaya, J. L. Vázquez, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 278 (1990) 433.
38. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. Park. Electrochim. Acta 49 (2004) 1451–1459
39. A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. Second edition. John Wiley & Sons, Inc. USA .2001
40. G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd ed. John Wiley & Sons. 2004. ISBN: 0-471-85298-8.
41. J. S. McConnell, L. R. Hossner. J. Agric. Food Chem. 37 (1989) 555-560.
42. T. M. Miano, A. Piccolo, G. Celano, N. Senesi. Science of The Total Environment, 123/124 (1992) 83-92.

Alicante, 28 de Noviembre de 2016

Fdo. Emilia Morallón Núñez