

Estudio electroquímico de Rojo de Pirogalol (RP) en presencia de surfactantes de diferente carga

Electrochemical study of Pyrogallol Red (PR) in the presence of surfactant agents of different charge

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

RECIBIDO: JUNIO 1, 2012; ACEPTADO: SEPTIEMBRE 1, 2012

Edgar O. Nagles¹
enagle@uc.cl

John Hurtado¹
jshurtad@uc.cl

Roxana Ríos²
roxperu@gmail.com

Verónica Arancibia¹
clarancim@uc.cl

Pontificia Universidad Católica de Chile (1)
Universidad de Chile (2)

Resumen

La interacción de Rojo de Pirogalol (RP) con los surfactantes dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de cetilpiridinio (CPB) de carga negativa y positiva respectivamente fue estudiada por voltamperometría cíclica a pH 2,0 y 8,0 sobre electrodos serigrafados de carbono. Su interacción y localización en los surfactantes fue estudiada por los cambios sufridos en las corrientes de pico a diferentes concentraciones de surfactantes observándose efectos catalíticos de corriente.

Palabras Clave

Rojo de Pirogalol; surfactantes; voltamperometría cíclica.

Abstract

The interaction of pyrogallol red (RP) with of sodium dodecil sulfate(SDS) and cetilpyridine bromide (CPB) from positive and negative charge, respectively was studied by cyclic voltammeter at pH 2,0 and 8,0 on serigrafade electrode of carbon. Its interaction and localization in the surfactants was studied by changes suffer in peak currents to different concentrations of surfactants showing catalytic effects on the current.

Keywords

Pyrogallol red; surfactants; cyclic voltammetry

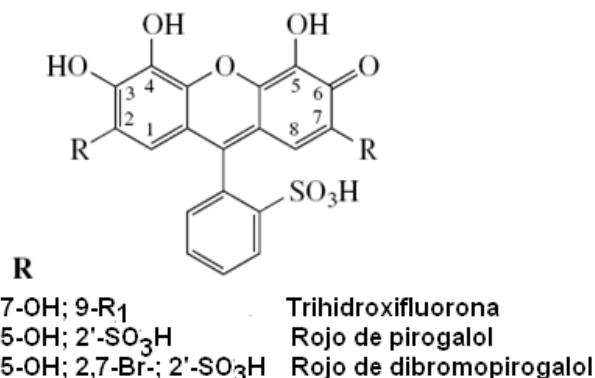
Los autores agradecen a FONDECYT por la beca 3120030 de postdoctorado.

I. INTRODUCCIÓN

Rojo de Pirogalol (RP), cuya estructura se muestra en la Figura 1, pertenece al grupo de compuestos 3,4,5-Trihidroxifluoronas que contienen 3 grupos OH donores de diferentes valores de pK_a : pK_1 6.2, pK_2 8.9 y pK_3 11.9 los cuales están formando 2 grupos funcionales: 3,4-dihidroxil y 5-hidroxil-6-oxi. Estos grupos están separados pero pueden formar 2 tipos de complejos con diferentes iones metálicos (Ivanov & Mamedov, 2006). El RP ha sido usado en química electroanalítica como ligando para determinar iones metálicos como aluminio (Arancibia & Muñoz, 2007) y cadmio-plomo simultáneamente por técnicas electroanalíticas de redisolución con pulso diferencial (ASVDP) (Nagles, Arancibia, Rojas, & Segura, 2012).

Por otro parte, el derivado sulfónico del RP cambia la carga del complejo formado.

Figura 1. Estructura de trihidroxifluoronas (Ivanov & Mamedov, 2006)



Los surfactantes han sido utilizados en procesos de corrosión, electrochapado, celdas eléctricas, electrocatálisis y fotoelectroquímica (Vittal, Gomathi, & Kang-Jim, 2006). La concentración micelar crítica (CMC) es una característica de cada surfactante y corresponde a la concentración donde cambia abruptamente las propiedades físicas de conductividad y tensión superficial debido a un ordenamiento de las moléculas, esta varía entre 10^{-4} a 10^{-2} mol L⁻¹ (Vittal et al., 2006).

La interacción de surfactantes con Trihidroxifluoronas no han sido reportadas, pero existe un amplio estudio de estos con derivados flavonoides principalmente entre quercetin con surfactantes no iónicos [Triton X-100] (Liu & Guo, 2006a) y surfactantes catiónicos y aniónicos (Liu &

Guo, 2006b), morín con surfactantes catiónicos (Liu & Guo, 2005), morín sulfónico y quercetin sulfónico con surfactantes aniónicos y catiónicos (Nagles, Ríos, & Otiniano, 2011). Las investigaciones han demostrado una actividad de interacción principalmente con los oxígenos nucleofílicos de los anillos aromáticos presentes en su estructura. Este efecto ha sido estudiado por espectrofotometría y voltamperometría cíclica.

En este trabajo se estudio la interacción y localización de Rojo de Pirogalol con los surfactantes dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de cetilpiridinio (CPB) mediante voltamperometría cíclica a diferentes pH y utilizando electrodos serigrafiados de carbono.

II. MATERIALES Y REACTIVOS

A. Reactivos

RP, CPB y SDS fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Todas las soluciones se prepararon con agua Milli-Q (18.2 MΩ). Las soluciones buffer Britton-Robinson (BR) fueron preparadas por mezcla de iguales volúmenes de 0.4 mol L⁻¹ de ácido fosfórico, ácido acético y ácido bórico y ajustando el pH requerido con NaOH 0.2 mol L⁻¹ y diluyendo 10 veces con agua. En la preparación de los tampones se utilizó un pH-metro Orion 430 con electrodo de membrana de vidrio.

B. Estudio voltamperométrico

Los voltamperogramas cíclicos se realizaron con un analizador voltamétrico BAS CV50W. Un electrodo serigrafiado de carbono DRP-154 (Dropsens) que contiene un electrodo de carbono como electrodo de referencia y un electrodo de plata como electrodo auxiliar. El buffer BR 0.04 mol L⁻¹ fue usado también como electrolito soporte.

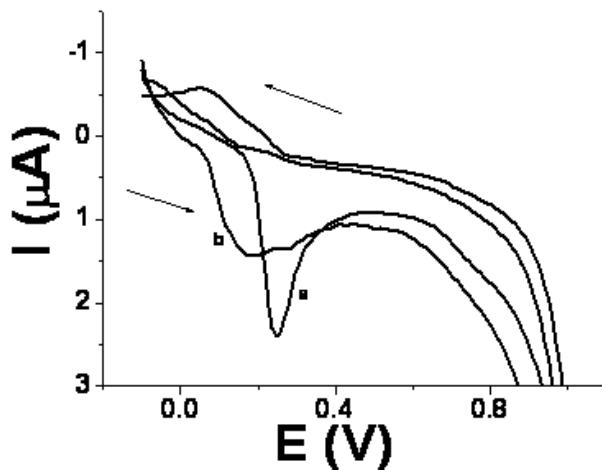
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Estudio voltamperométrico del RP a pH 2,0 y 8,0.

Se preparó disoluciones de RP 0,04 mmol L⁻¹ ajustando el pH a 2,0 y 8,0 con tampones Britton Robinson (BR) 0,04 mol L⁻¹. Los voltamperogramas cíclicos de RP a pH 2,0 y 8,0 en ausencia de surfactantes se muestran en la Fig. 2. El RP presenta un proceso electroquímico cuasi-reversible a pH 2,0 fig. 2a. con una señal de oxidación a 0.24 V y otra de reducción mucho menor a 0.066 V. Por otro lado, a pH 8,0 fig. 2b. muestra un proceso irreversible con una señal de oxidación mucho menor a

0.181 V facilitando la oxidación pero con disminución de la corriente de oxidación. Esta disminución se puede explicar observando los valores de pK. A pH 2,0, el RP posee todos los protones de los carbonos 3, 4 y 5 a pH 8,0 se han dissociado los protones de los carbonos 3 y 4 [Ivanov et al., 2006] la ausencia de los protones y el descenso de la corriente de oxidación a pH 8,0 puede indicar que son estos protones los que se oxidan y generan la corriente d

Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de rojo de pirogalol (RP, 0,04 mmol L⁻¹). Tampón BR 0,04 mol L⁻¹ a) pH 2,0; b) pH 8,0. sobre Electrodo serigrafiado de carbono DRP-154 (Dropsens), velocidad de barrido; 20 mV s⁻¹



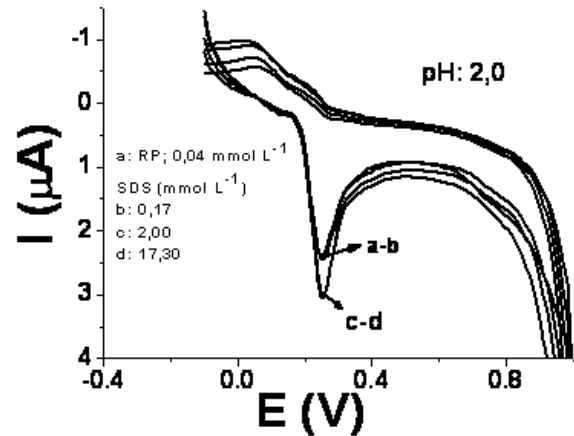
B. Estudio voltamperométrico del RP en presencia de SDS y CPB a pH 2,0.

Como se muestra en la Figura 3 el potencial de oxidación de RP no varía en presencia de pequeñas cantidades de SDS, sin embargo la corriente sube considerablemente para una concentración de SDS entre 2,00 y 17,30 mmol L⁻¹ fig. 3c-d. indicando que la concentración de RP aumento sobre la superficie del electrodo evidenciando interacción entre el SDS y el RP. A estos valores de concentración el SDS está sobre la CMC. Debido a que el ligando se encuentra en forma aniónica y el surfactante es aniónico también, es probable que la interacción ocurra a través de la zona hidrófoba del SDS ya que el centro electroactivo no está dissociado a este valor de pH encontrándose dentro de la micela.

Por otro lado, el SDS presenta una CMC mucho más alta comparada con el CPB, esto podría explicar porque la corriente no disminuye a altas concentraciones de SDS. La interacción hidrofílica es poco probable ya que el RP a pH 2,0 posee una carga negativa del grupo sulfónico que debe evitar la interacción con la carga negativa del SDS. Al

adicionar CPB no se observó cambios de potencial y de corriente del RP.

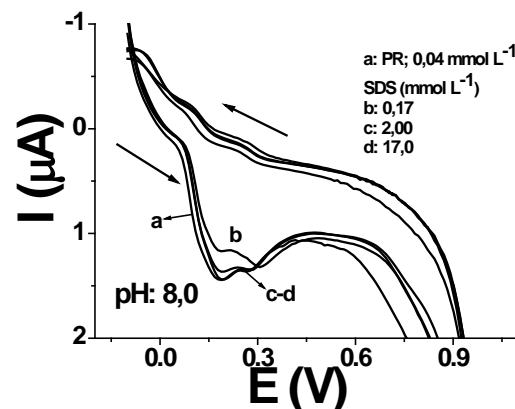
Figura 3. Voltamperogramas cíclicos del rojo de pirogalol (0,04 mmol L⁻¹) en presencia de SDS. pH 2,0. SDS: a:0,00; b:0,17; c:2,00 y d:17,30 mmol L⁻¹. Sobre Electrodo serigrafiado de carbono DRP-154 (Dropsens), velocidad de barrido; 20 mV s⁻¹



C. Estudio voltamperométrico del RP en presencia de SDS y CPB a pH 8,0.

Como se muestra en la fig. 4, al adicionar SDS bajo la concentración micelar se observa un descenso de la corriente de oxidación del RP, fig. 4 a-b, esta señal retorna a su valor inicial al aumentar la concentración de SDS por encima de la CMC. Fig. 4 c-d. Por otro lado, a este valor de pH el RP presenta al menos tres cargas negativas que aumentan la repulsión por carga con el SDS y disminuyendo la interacción hidrofóbica con la cadena apolar del SDS. Al adicionar CPB no se observó cambios en la corriente de pico del ligando.

Figura 4. Voltamperogramas cíclicos del rojo de pirogalol (0,04 mmol L⁻¹) en presencia de SDS. pH 8,0. SDS: a:0,00; b:0,17; c:2,00 y d:17,30 mmol L⁻¹. Sobre Electrodo serigrafiado de carbono DRP-154 (Dropsens), velocidad de barrido; 20 mV s⁻¹



IV. CONCLUSIONES

Las propiedades electroquímicas de RP son características propias del pH de la disolución y del valor de la constante de disociación pK_a . La interacción del RP con el SDS es representativa a pH 2,0 dicha interacción es producto de la afinidad hidrofóbica entre la zona apolar del SDS y el RP observándose aumento de la corriente de oxidación debido al aumento de la concentración de RP sobre la superficie del electrodo en presencia de SDS. La presencia de CPB no genera cambios en la actividad electroquímica del RP. La interacción a pH 8,0 entre el SDS y el RP disminuye posiblemente al exceso de carga negativa que presenta el RP a este valor de pH.

En la determinación de RP por técnicas electroanalíticas la presencia de SDS entre 0,10 y 0,17 mmol L⁻¹ aumenta la concentración del analito sobre la superficie del electrodo permitiendo determinar concentraciones bajas que combinado con técnicas de pulso se pudo alcanzar límites de detección del orden ($\mu\text{g L}^{-1}$)

V. REFERENCIAS

- Arancibia, V., Muñoz, C. (2007). Determination of aluminium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red and a quaternary ammonium salt. *Talanta*, 73(3), 546-552.
- Ivanov, V.M., Mamedov, A.M. (2006). 3,4,5-Trihydroxyfluorones as analytical reagents. *Journal of Analytical Chemistry*, 61(11), 1040-1062.
- Liu, E., Guo, R. (2006a). Interaction of flavonoid, quercetin with organized molecular assemblies of nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1), 192-199.
- Liu, E., Guo, R. (2006b). Interaction between flavonoid, quercetin and surfactant aggregates with different charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 625-632.
- Liu, E., Guo, R. (2005). The interaction between morin and CTAB aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2), 564-573
- Nagles, E., Ríos, R., Otiniano, N. (2011) Interacción de ácido morín-5- sulfónico (msa) y el ácido quercetín-5-sulfónico (qsa) con agentes surfactantes de diferente carga. *Revista de la Sociedad de Química del Perú*, 77(3), 191-198.
- Nagles, E., Arancibia V., Rojas, C., Segura R. (2012). Nafion – Mercury coated film electrode for the adsorptive stripping voltammetric determination of lead and cadmium in the presence of pyrogallol red. *Talanta*, [accepted in press].
- Vittal, R., Gomathi, H., Kang-Jim K. (2006) Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(1), 55-68.

VI. CURRÍCULOS

Edgar O. Nagles Vidal. Químico de la Universidad Santiago de Cali, con Ph.D en Química (área química analítica y electroquímica) de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Realizó estadías de investigación en la Universidad Complutense de Madrid (España). Actualmente está desarrollando un postdoctorado en la Pontificia

Universidad Católica de Chile (Proyecto FONDECYT 3120030 -Programa de Posdoctorado 2012-2015). Trabajó con el *Laboratorio de Análisis Instrumental* de la Pontificia Universidad Católica de Chile y el *Laboratorio de análisis Físico-Químico* de la Universidad Iberoamericana (Chile).

Roxana Ríos. Estudiante de Doctorado en Química (área Electroquímica) en la Universidad de Chile. Licenciada en Química de la Universidad Nacional Federico Villarreal (Perú). Ha trabajado en el Laboratorio de Química Analítica de dicha universidad y en SGS del Perú. Participó en el Proyecto Carbon nanotubes based electrochemical biosensors. Fundamentals, analytical and pharmacological applications, financiado por Fondecyt.

John Jady Hurtado Belalcazar. Tecnólogo Químico y Químico de la Universidad Santiago de Cali [USC]. Magíster en Química (área Química Inorgánica) y Doctor en Química (área Química Inorgánica) de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Realizó una pasantía en Organisch-Chemisches Institut, Westfälische, Wilhelms-Universität (Muenster, Alemania). Se ha desempeñado como docente en las áreas de Química Inorgánica, Físicoquímica y Química General en la USC, la Universidad del Valle (Cali, Colombia), la Universidad Andrés Bello y la Universidad Católica de Chile. Ha participado en diversos proyectos de investigación en Colombia y Chile.

Verónica Arancibia Moya. Licenciada en Ciencias con mención en Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (Chile) y Doctora en Ciencias Exactas con mención en Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Ha realizado estadías de investigación en la Universidad de Sao Paulo (San Carlos, Brasil); el Instituto de Investigaciones Físico Químicas y Aplicadas [INIFTA] (La Plata, Argentina); el Center for the Study of Metals in the Environment Department of Civil and Environmental Engineering de la Universidad de Delaware (Newark), la Universidad de California (Davis) y la Universidad de Barcelona (España). Ha participado en diversos proyectos de investigación financiados por el Fondecyt (Chile).