

ELECTRO-OXIDACION DE ACIDO ASCORBICO SOBRE SUPERFICIES DE GRAFITO TRATADAS ELECTROQUIMICAMENTE

Araujo, Virginia M.^a; Mishima, Horacio T.; Paz Zanini, Verónica I.^a

^aInstituto de Bionanotecnología (INBIONATEC), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125, Villa El Zanjón. (CP 4206) - Santiago del Estero, Argentina.

vir.dr@hotmail.com.ar

Introducción y Objetivos

El ácido ascórbico (AA) es uno de los micronutrientes más importantes presente en hortalizas y frutas. Interviene en el mantenimiento de huesos, dientes y vasos sanguíneos, protege de la oxidación a las vitaminas A y E, como así también a algunos compuestos del complejo B (tiamina, riboflavina, ácido fólico y ácido pantoténico) [1]. Es soluble en agua y sensible a la oxidación química y enzimática, así mismo, su contenido es utilizado como indicador en el monitoreo de la calidad de algunos alimentos. Por esta razón, es muy importante su determinación por técnicas sensibles y rápidas, a fin de evaluar su estabilidad en diferentes alimentos [2]. En este sentido, los sensores electroquímicos se destacan como dispositivos óptimos debido a su rapidez, sensibilidad, bajo requerimiento instrumental y de procesamiento de muestra, y la posibilidad de medir in situ [3].

El presente trabajo propone el estudio y aplicación de un pre-tratamiento electroquímico a electrodos de pasta de carbono, y su aplicación en la detección de ácido ascórbico. Este pre-tratamiento involucra una oxidación a elevados potenciales en una solución alcalina (solución saturada de Na_2CO_3). El desarrollo del trabajo está orientado a la optimización de las condiciones experimentales de preparación y operacionabilidad de los electrodos (pH, fuerza iónica), y a la determinación de los parámetros analíticos del mismo (sensibilidad, rango de linealidad, límite de detección, estabilidad, reproducibilidad).

Metodología

Las pasta de carbono se preparó mezclando polvo de grafito y aceite vegetal en una proporción 70:30 mediante molienda en un mortero de ágata durante 30 minutos. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, y se utilizó un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl/ Cl^- (3 M) como referencia.

La actividad electrocatalítica de los electrodos se evaluó mediante voltametría cíclica (VC) y voltametría diferencial de pulso (VDP), antes y después del tratamiento electroquímico. En primer lugar se estudió el efecto de tanto del tiempo (100, 300 y 450 s) como del potencial aplicado durante el pre-tratamiento (1, 1,2 y 1,4 V) sobre la respuesta obtenida hacia la electro-oxidación del AA. Una vez optimizadas estas variables, se evaluaron mediante VC los parámetros relacionados al mecanismo de la reacción y, a través de VDP, las características analíticas: sensibilidad, rango de linealidad, límites de detección y cuantificación, reproducibilidad y estabilidad.

Resultados

En todos los casos (independientemente de las condiciones de pre-tratamiento aplicadas potencial-tiempo), los electrodos pre-tratados dieron lugar a una disminución en

el potencial de electro-oxidación del AA. Las condiciones experimentales óptimas se obtuvieron para el pre-tratamiento que involucró una oxidación a 1400 V durante 100s. En este caso se observa una disminución de aproximadamente 200 mV en el potencial de electro-oxidación del AA, figura 1. El uso de los parámetros obtenidos mediante VC nos permitió comprobar que el número de protones y electrones transferidos durante la oxidación electroquímica del AA es 2, lo cual está de acuerdo al mecanismo propuesto para esta reacción. Empleando la técnica de VDP se calcularon los parámetros analíticos del sensor, tabla 1.

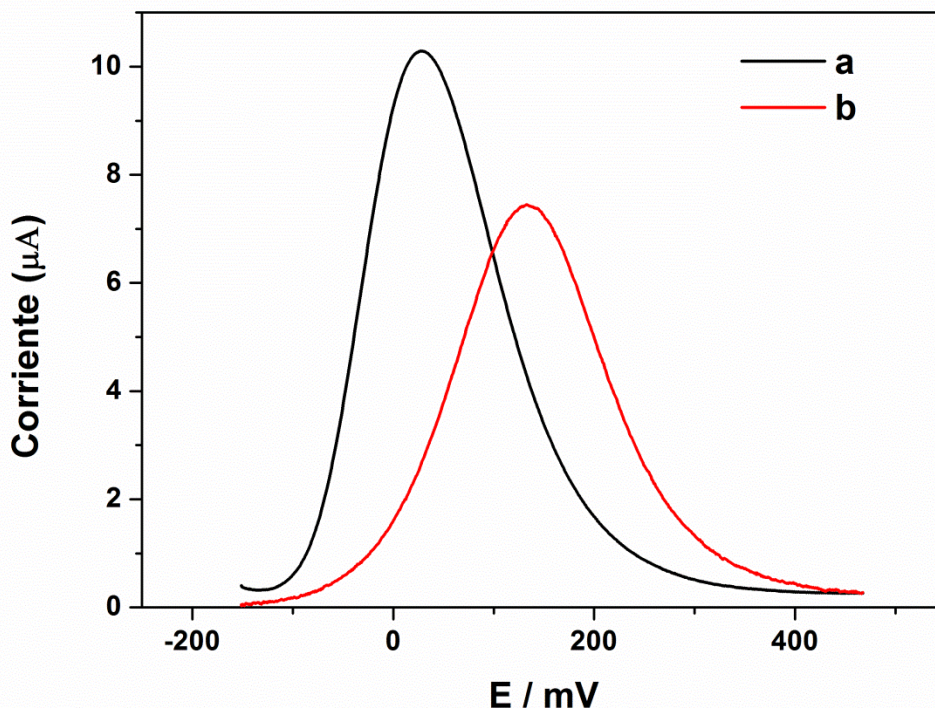


Figura 1. Voltagramas obtenidos mediante VDP, en una solución de AA 1 mM. Electrolito soporte: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.1M pH7. Electrodo (a) sin y (b) con pre-tratamiento electroquímico.

Tabla 1: Parámetros analíticos del sensor desarrollado

Sensibilidad $\mu\text{A}/\text{mM}$	Rango de linealidad	Límite de detección	Límite de cuantificación	Reproducibilidad
8.5 ± 0.2	Hasta 10 mM	8 μM	24 μM	95 %

Conclusiones

La utilización de electrodos de pasta de carbono representa una opción simple y económica en el diseño de sensores electroquímicos. Sin embargo, muchas veces se requiere la modificación de las mismas en busca de optimizar los parámetros de medida (cinéticos y/o analíticos) [4]. En este sentido, el pre-tratamiento electroquímico estudiado resulta un procedimiento sencillo, rápido, reproducible y eficaz que da lugar a superficies

que exhiben propiedades óptimas hacia la detección de AA. Más aún, el potencial de oxidación observado para el AA, resulta sumamente promisorio hacia la utilización de este sensor en muestras reales, debido que evitaría la posible interferencia de otras sustancias presentes en la muestra.

Referencias

- [1]. S. Englard and S. Seifter, *The biochemical functions of ascorbic acid*, Annual Review of nutrition, 6 (1986) 365-406.
- [2]. Y. Tong Szeto, B. Tomlinson, I. F.F. Benzic, *Total antioxidant and ascorbic acid content of fresh fruits and vegetables: implications for dietary planning and food preservation*, British journal of nutrition, 87(2002) 55-59.
- [3]. E. Bakker, M. Telting-Diaz, *Electrochemical Sensors*, Analytical Chemistry, 74(2002) 2781-2800.
- [4]. Q. Chi, W. Göpel, T. Ruskas, L. Gorton, P. Heiduschka, *Effects of pretreatments and modifiers on electrochemical properties of carbon paste electrodes*, Electroanalysis, 5(1997)357-365.