

***"INTERACCIÓN ENTRE LAS ESPECIES
QUÍMICAS DE DOPAMINA Y DODECILSULFATO
DE SODIO"***

TESIS QUE PRESENTA

Q.F.B. ALMA ESTHER SÁNCHEZ RIVERA

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRA EN QUÍMICA

ASESORES:

DRA. MA. TERESA RAMÍREZ SILVA

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

A Dios

Gracias Señor por ponerme en este mundo

lleno de cosas bellas e interesantes.

Pero sobre todo gracias por darme este

espíritu curioso que no se cansa de conocer y aprender;

porque la ciencia me acerca a ti.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
ABREVIATURAS	iii
INTRODUCCIÓN GENERAL	vii
OBJETIVOS	xi
1. Características Generales de los Surfactantes	
1.1. ¿Qué son los Surfactantes?	3
1.2. Propiedades de los Surfactantes	5
1.3. Aplicaciones de los Surfactantes.	10
1.4. Métodos de Determinación.	13
1.5. Surfactantes Aniónicos.	15
1.5.1. Surfactantes derivados de Alcoholes Sulfatados.	17
1.5.2. Características del SDS.	17
1.6. Referencias.	19
2. Características de la Dopamina.	
2.1. Origen de la Dopamina.	27
2.2. Importancia de la Dopamina.	28
2.3. Características químicas de la Dopamina.	28
2.4. Determinación de Dopamina.	29
2.5. Referencias.	31

3. Interacción entre surfactantes y compuestos de importancia farmacéutica.	37
3.1. Introducción.	40
3.2. Toxicidad de los surfactantes.	41
3.3. Referencias.	
4. Desarrollo Experimental.	
4.1. Introducción.	45
4.2. Equipo y Material.	45
4.3. Reactivos.	46
4.4. Preparación del EPC como electrodo de trabajo.	46
4.5. Caracterización Electroquímica de SDS.	47
4.5.1. Soluciones.	47
4.5.2. Condiciones de Trabajo.	48
4.6. Caracterización de Dopamina.	50
4.6.1. Soluciones.	50
4.6.2. Condiciones de trabajo.	51
4.7. Efecto del SDS sobre el comportamiento químico de la Dopamina.	53
4.7.1. Soluciones.	53
4.7.2. Condiciones de trabajo.	53
4.8. Referencias.	
5. Caracterización de SDS.	
5.1. Introducción.	59

5.1.1. Determinación de tensión interfacial para soluciones de SDS en un sistema Hg _(l) /NaCl _(ac) mediante curvas electrocapilares.	61
5.1.2. Determinación de densidad de carga.	62
5.1.3. Determinación del potencial del plano externo de Helmholtz.	63
5.1.4. Determinación de capacitancia mediante Polarografía CA.	64
5.2. Efecto de la concentración de NaCl en el proceso de Adsorción de SDS.	65
5.3. Influencia del pH sobre el proceso de adsorción del SDS.	73
5.4. Determinación de especies de SDS.	75
5.4.1. Determinación de CMC.	75
5.4.2. Influencia del pH en la determinación de la CMC.	86
5.4.3. Determinación de agregados premicelares.	87
5.5. Caracterización electroquímica del SDS mediante Voltamperometría Cíclica.	89
5.6. Conclusiones.	92
5.7. Referencias.	93
6. Caracterización del comportamiento químico de la Dopamina.	
6.1. Introducción.	99
6.2. Estudio Espectrofotométrico.	100
6.3. Estudio Cinético.	106

6.4. Estudio Electroquímico.	114
6.5. Conclusiones.	124
6.6. Referencias.	125
7. Interacción entre SDS y Dopamina.	
7.1. Introducción.	131
7.2. Caracterización de la interacción entre Dopamina y SDS mediante Espectrofotometría UV - Visible.	131
7.3. Estudio Cinético.	134
7.4. Caracterización de la interacción entre Dopamina y SDS mediante Voltamperometría Cíclica.	137
7.5. Conclusiones.	146
7.6. Referencias.	177
CONCLUSIONES GENERALES	153
Anexos	157
A. Electrocapilaridad.	
B. Determinación de Constantes de acidez para Dopamina.	161
C. Espectrofotometría UV-Visible.	171
D. Método Computacional SQUAD	179
E. Polarografía de Corriente Alterna	183
F. Voltamperometría cíclica	189

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a CONACyT el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Maestría en Química con número de becario 114130, así como al proyecto CONACyT número 35323-E.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por haberme recibido en sus instalaciones y permitirme así avanzar en mi formación académica.

Agradezco a los miembros del jurado Dra. Laura Galicia Luis, Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, Dra. María Teresa Ramírez Silva y Dr. Alberto Rojas Hernández por el tiempo dedicado a la evaluación de este trabajo así como sus aportaciones para mejorarlo

Agradezco al área de Electroquímica el haberme aceptado como uno de sus integrantes.

Agradezco a mis asesores Dra. Tere Ramírez y Dr. Alberto Rojas, por su guía para llevar a cabo este proyecto, por todo su apoyo moral y afecto.

Agradezco el honor de ser la primera en graduarme de la nueva área de Química Analítica, espero traerles suerte.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

SDS	Dodecil sulfato de sodio.
CMC	Concentración Micelar Crítica.
CHM	Concentración Hemimicelar.
CA	Corriente Alterna.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
VC	Voltamperometría Cíclica.
SQUAD	Stability Quotients from Absorbance Data.
ADN	Ácido desoxiribonucleico.
IR	Infrarrojo.
ISE	Ion Selective Electrode.
PVC	Cloruro de polivinilo.
SNS	Sistema Nervioso Simpático.
SNC	Sistema Nervioso Central.
HPLC	High performance liquid chromatography.
AA	Ácido Ascórbico.
CBZ	Carbamazepina.
BAS	Bioanalytical System.
CGME	Controlled Growth Mercury Electrode.
EGM	Electrodo de Gota de Mercurio.
ECGM	Electrodo de Crecimiento de Gota de Mercurio.
EPC	Electrodo de Pasta de Carbono.
pH	$-\log [H_3O^+]$
ΔG	Cambio de Energía de Gibbs.
ΔH	Cambio de Entalpía.
ΔS	Cambio de Entropía.
γ	Tensión Interfacial.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

q	Densidad de Carga.
ϕ_H	Potencial del plano externo de Helmholtz.
E (mV)	Potencial expresado en milivolts.
I (A)	Corriente Capacitiva expresada en amperes
$E_{q=0}$	Potencial de corriente nula.
A	Absorbancia.
λ	Longitud de onda.
nm	Nanometros.
hr	Horas.
min	Minutos

A Jesús Sánchez Blancas.

Desde mis inmemorables ayeres
le vi titán que me cobijó
en cada uno de los soleados atardeceres
pero más aún en los de intempestivo pluvial
Robusto, vigoroso, recio,
presto a resguardarme de huracanes y tornados
llegué a encontrar al frondoso roble siempre ahí.
Tal vez tosco, tal vez serio,
pero es para mí el más sabio del robledo.
Soy pámpano de su tallo, sépalo de su esplendorosa flor
y es aquel del cual muy orgulloso provengo.

CHAVA A. H.

A María Luisa Rivera Molina.

Una mujer la plenitud tiene
cuando su alma vibra incansable,
por un chiquillo que a traspiés viene
y al paso de la vida
intenta cambiarse en admirable.

Agradezco pues a la mujer
que inició el primero de mis días,
y en trazos cándidos me obsequió
un hoy cambiándolo por su ayer.
Particípole a Dios que le dedico mi vida.

CHAVA A. H.

INTRODUCCIÓN GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL.

La industria farmacéutica ha empleado surfactantes para mejorar las propiedades de los fármacos tales como su solubilidad y estabilidad. Esto se logra gracias a las propiedades de los surfactantes de formar agregados coloidales como micelas, liposomas y vesículas, en los cuales el fármaco puede ser encapsulado, favoreciendo su transporte en el organismo.

De estas aplicaciones surge el interés del estudio de la interacción de surfactantes con compuestos de importancia farmacéutica, eligiendo para este trabajo a uno de los principales neurotransmisores del Sistema Nervioso Central: la dopamina.

La Dopamina tiene gran importancia biológica ya que, por una parte, es el principal precursor de la noradrenalina y de la adrenalina; y por otra, su deficiencia en el sistema nervioso central provoca enfermedades como el síndrome de Parkinson y diferentes tipos de esquizofrenias.

Hasta el momento el tratamiento de estas enfermedades se ha llevado a cabo mediante el empleo de precursores de dopamina, que se metabolizan antes de llegar al órgano blanco, elevándose sus niveles en el organismo y dificultando su paso por la barrera hematoencefálica.

La caracterización de Dopamina, hasta el momento, ha implicado estudios de su comportamiento electroquímico para poder ser determinada *in vivo*.

Sin embargo, poco se ha investigado sobre los equilibrios químicos que presenta a diferentes valores de pH, así como su comportamiento electroquímico en solución.

Debido a que el principal objetivo de este trabajo es conocer el comportamiento que presenta la dopamina al interactuar con surfactantes, es importante conocer las propiedades y características de cada uno de ellos.

En este trabajo se presenta un estudio en el cual se caracteriza el comportamiento del dodecilsulfato de sodio (surfactante aniónico), la caracterización del comportamiento químico y electroquímico de la dopamina y la interacción entre ambos. Estos estudios se realizaron mediante espectrofotometría y técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS

Como se mencionó anteriormente el objetivo general de este trabajo es:

Conocer como afecta la presencia del dodecilsulfato de sodio al comportamiento químico y electroquímico de la dopamina.

Para alcanzar dicho objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares.

- i. Caracterizar el comportamiento del surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) en un sistema de cloruro de sodio por medio de estudios electrocapilares.
- ii. Determinar la concentración micelar crítica (CMC) del SDS mediante curvas electrocapilares.
- iii. Conocer la influencia del pH sobre la CMC del SDS.
- iv. Caracterizar las señales típicas de adsorción del dodecilsulfato de sodio sobre un electrodo de mercurio en un sistema de cloruro de sodio, por medio de polarografía CA.
- v. Caracterizar el comportamiento químico de la dopamina por medio de espectrofotometría UV-Vis.
- vi. Obtener las constantes de acidez de las especies de la dopamina, empleando el programa computacional SQUAD, mediante el ajuste los espectros de absorción determinados para éstas.
- vii. Determinar la estabilidad de las especies de la dopamina realizando un estudio cinético.
- viii. Caracterizar el comportamiento electroquímico de la dopamina, a diferentes valores de pH, mediante voltamperometría.
- ix. Proponer modelos químicos para interpretar el comportamiento electroquímico de las especies de la dopamina.

A Jesús Raymundo y Omar Adrian

Por ser mi tranquilidad y mi alegría,
por su apoyo en los momentos difíciles,
pero sobre todo porque los quiero mucho.

A Claudia

El ejemplo del amor y la paciencia.
Eres admirable.

A Jessy, Ray y Anny

Mis pequeños pingos.
Que con su sonrisa alegran mi vida.

CAPÍTULO 1

Características Generales de los Surfactantes.

1. Características Generales de los Surfactantes.

1.1. ¿Qué son los Surfactantes?

Las moléculas orgánicas se clasifican generalmente en dos grupos bien definidos: moléculas hidrofílicas, las cuales se disuelven perfectamente en agua y moléculas lipofílicas o hidrofóbicas que son prácticamente insolubles en agua.

Existe sin embargo, una amplia familia intermedia de moléculas con ambas propiedades, denominadas moléculas anfifílicas o anfipáticas.

La estructura de estas moléculas consta de un cuerpo hidrocarbonado o silano y, por consiguiente, hidrofóbico unido a uno o varios grupos polares, que pueden disociarse en iones o no, confiriéndole las propiedades hidrofílicas. Muchas sustancias de origen biológico, como proteínas, fosfolípidos y sales biliares, y sustancias artificiales como detergentes sintéticos tienen este tipo de estructura.

La estructura común de los surfactantes, comprende una cadena hidrocarbonada lineal, generalmente saturada, aunque algunas pueden estar halogenadas, insaturadas u oxigenadas, con un grupo iónico o altamente polar en un extremo. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico el surfactante puede clasificarse como [2]:

1. *Aniónico*: La molécula lleva una carga negativa, por ejemplo, $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (alquilbencen sulfonato).
2. *Catiónico*: El grupo hidrofílico presenta una carga positiva, por ejemplo, $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ (sal de una amina de cadena larga), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (clorhidrato de amonio cuaternario).
3. *Zwitteriónico*: Cargas positivas y negativas pueden estar presentes en la parte activa, por ejemplo, $\text{RNH}_2^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (aminoácidos de cadena larga), $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (sulfobetaina). Dependiendo de la composición y condiciones del medio (pH) los surfactantes zwitteriónicos pueden tener propiedades aniónicas o catiónicas [11].

4. *Noiónico*: La molécula no presenta carga iónica, por ejemplo, $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monoglicérido de cadena larga).

Por otra parte, la naturaleza del grupo hidrofóbico del surfactante, puede afectar tanto su actividad tensoactiva como sus procesos de adsorción. A continuación se mencionan como afectan ciertas estructuras.

A. Longitud del grupo hidrofóbico. Un incremento en la longitud del grupo hidrofóbico puede causar [2]:

- Disminución de la solubilidad del surfactante en agua e incrementa su solubilidad en solventes orgánicos.
- Causa un fuerte empaquetamiento de las moléculas de surfactante en la interface.
- Aumenta la tendencia del surfactante a adsorberse en la interface o a formar micelas.
- Aumenta el punto de fusión del surfactante y de la película adsorbida.
- Aumenta la sensibilidad del surfactante.

B. Ramificaciones e insaturaciones. La introducción de ramificaciones o insaturaciones dentro del grupo hidrofóbico causa [2]:

- Aumento en la solubilidad del surfactante en agua o en solventes orgánicos.
- Disminución del punto de fusión del surfactante y de la película adsorbida.
- Empaquetamiento difuso de las moléculas de surfactante en la interface e inhibición de la formación de cristales-líquidos en la solución.
- Puede causar oxidación y formación de color en compuestos insaturados.
- Disminución de la biodegradabilidad en compuesto de cadena ramificada.

C. Núcleos aromáticos. La presencia de un grupo aromático en el grupo hidrofóbico puede causar [2]:

- Aumento en la adsorción del surfactante sobre superficies polares.
- Disminución en su biodegradabilidad.
- Empaquetamiento difuso de las moléculas de surfactante en la interface. Núcleos cicloalifáticos, como los derivados de los ácidos rosínicos, tienen un empaquetamiento aún más difuso.

D. *Cadenas de polioxipropileno*. La presencia de éstas en el grupo hidrofóbico [2]:

- Incrementan la adsorción del surfactante sobre superficies polares a través del grupo hidrofóbico.
- Incrementan la solubilidad del surfactante en solventes orgánicos.

E. *Grupos alquilperfluorados y polisiloxanos*. La presencia de cualquiera de estos grupos en el grupo hidrofóbico del surfactante permite:

- La reducción de la tensión superficial de agua a valores más bajos que los obtenidos con un grupo hidrofóbico de base hidrocarbonada [2].

1.2. Propiedades de los Surfactantes

La palabra surfactante surge de la castellanización de la palabra compuesta **surfactants** en inglés de **surface active agents**, lo cual implica una actividad superficial de estas sustancias.

Se ha definido a un surfactante como una sustancia que abate la tensión superficial y que, además, forma agregados coloidales, ya sean cristales líquidos o micelas en presencia de cantidades variables de agua [1]; de aquí que se conozcan también como agentes tensoactivos.

Cuando un surfactante se encuentra a bajas concentraciones en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse sobre la superficie o interface del sistema. El

CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS SURFACTANTES

término interface indica una intersección (frontera) entre cualquiera de dos fases inmiscibles; el término superficie denota una interface donde una fase es gas.

¿Pero cómo es que los surfactantes pueden presentar estas propiedades? La respuesta la da su estructura dual.

En una solución acuosa, las moléculas que se encuentran en la superficie tienen una energía potencial más grande que aquéllas que se encuentran en el interior. Esas moléculas interactúan más fuertemente con las que se encuentran en el interior de la solución que con las moléculas de gas arriba de ellas. Por lo tanto, se requiere de un trabajo para traer las moléculas desde el interior de la solución a la superficie.

Cuando un surfactante se disuelve, el trabajo requerido para traer una molécula de surfactante a la superficie es menor, que el necesario para traer una molécula de solvente. Por lo tanto el surfactante se concentra en la superficie disminuyendo la tensión interfacial de la solución.

Por otra parte, gracias al grupo hidrofílico de los surfactantes, éstos no son completamente repelidos del solvente para formar una fase separada. [2]

Hay un número de mecanismos reportados por los cuales los surfactantes se adsorben en una interface sólido-líquido. Estos mecanismos consideran, en general, iones simples involucrados en el proceso de adsorción. [3,4]

A continuación se enumeran algunos de ellos.

5. *Intercambio iónico*: Involucra el remplazo de iones adsorbidos sobre la interface por iones de surfactante cargados similarmente (Figura 1.1). [5,6,7]
6. *Formación de pares iónicos*: En este mecanismo la adsorción de los iones de surfactante se lleva a cabo sobre sitios cargados opuestamente, no ocupados por contraiones (Figura 1.2). [6,7]
7. *Interacciones ácido base*: Se lleva a cabo por la formación de puentes de hidrógeno entre el sustrato y adsorbato [6,7,8,] o por la interacción ácido de Lewis con una base de Lewis (Figura 1.3 A y B).

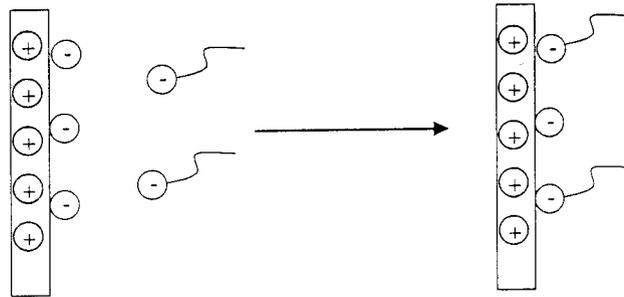


FIGURA 1.1. Mecanismo de adsorción vía intercambio iónico.

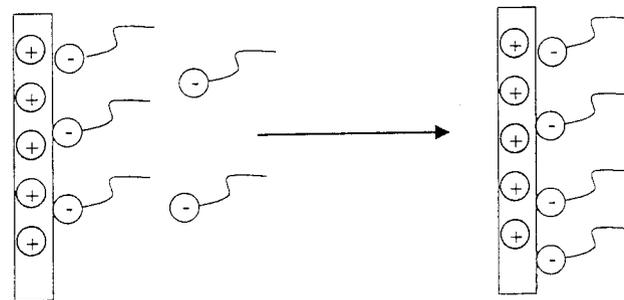


FIGURA 1.2. Mecanismo de adsorción vía formación de pares iónicos.

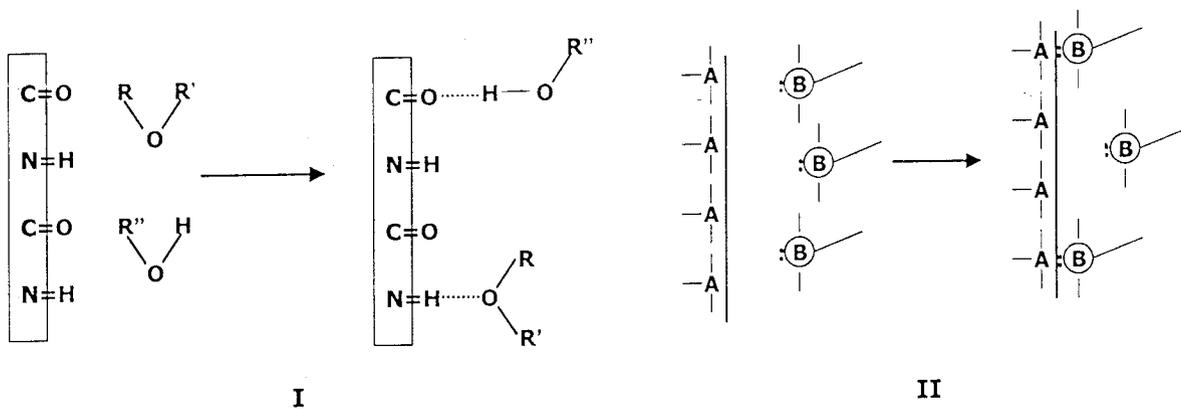


FIGURA 1.3. I) Adsorción vía puentes de hidrógeno. II) Adsorción vía interacción ácido-base.

8. *Adsorción por polarización de electrones π* : Ocurre cuando el adsorbente contiene un núcleo aromático rico en electrones y el adsorbente tiene sitios fuertemente positivos [8].
9. *Adsorción por fuerzas de dispersión*: Ocurre vía fuerzas de dispersión de Van del Waals, actuando entre moléculas de adsorbente y adsorbato. La adsorción por este mecanismo generalmente aumenta con el incremento del peso molecular del adsorbato. Este mecanismo es importante no sólo como mecanismo independiente, sino como un mecanismo suplementario (Figura 1.4). [3,7].

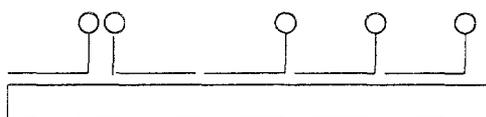


FIGURA 1.4. Adsorción vía fuerzas de dispersión sobre superficies no polares.

10. *Uniones hidrofóbicas*: Se lleva a cabo cuando la combinación de la atracción mutua entre grupos hidrofóbicos de un surfactante y su tendencia para escapar de un medio ambiente acuoso llega a ser suficientemente grande para permitirle adsorberse sobre el adsorbente sólido por agregación de sus cadenas. La adsorción de moléculas de surfactante en fase líquida sobre moléculas de surfactante ya adsorbidas también puede ocurrir por este mecanismo (Figura 1.5). [5,9,10]

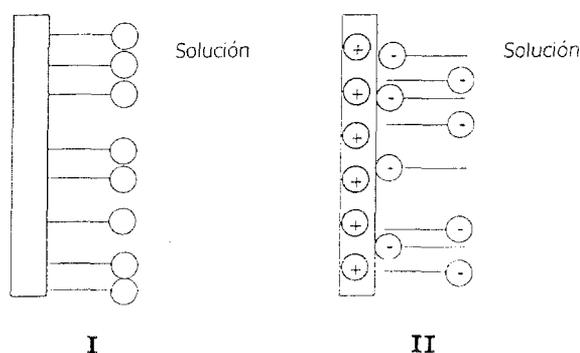


FIGURA 1.5. Mecanismo de adsorción vía uniones hidrofóbicas. I) Superficies no cargadas. II) Superficies cargadas.

Es importante mencionar otra propiedad de los surfactantes que es fundamental. Esta propiedad es la formación de micelas. La micelización es un fenómeno importante, no sólo porque un número de fenómenos interfaciales, como detergencia y solubilidad, dependen de la existencia de micelas en solución, sino porque éste afecta otros fenómenos interfaciales como la disminución en la tensión interfacial y superficial.

El proceso de agregación depende, tanto de la especie de surfactante, como de las condiciones del sistema en el cual está disuelto. Se ha observado que un cambio abrupto en las propiedades fisicoquímicas de las soluciones acuosas de surfactantes, en ciertas concentraciones, se debe a la formación de agregados coloidales. El intervalo de concentración en el cual ocurren dichos cambios se conoce como **Concentración Micelar Crítica** (CMC) [12], y los agregados moleculares que se forman arriba la CMC se conocen como micelas.

La diferencia entre micelas y otros agregados coloidales es que las micelas se encuentran en equilibrio dinámico con las unidades monoméricas en solución.

La forma de la micela producida en medio acuoso es importante para la determinación de diferentes propiedades del surfactante en solución, tales como su viscosidad, su capacidad de disolución, y su punto de vaporización. Los principales tipos de micelas son [2]:

1. Micela con estructura esférica (número de agregación < 100 unidades monoméricas)
2. Estructura cilíndrica alargada, son micelas en forma de varilla con terminación hemiesférica. Se han estimado para estas estructuras longitudes de 14 a 82 nm.
3. Micelas laminares. La superficie disponible por el grupo polar, para estas estructuras es del orden de 0.40 nm^2 .
4. Vesículas, estructuras más o menos esféricas, que consisten de micelas laminares arregladas en una o más esferas concéntricas.

Pero ¿cómo se forman estas estructuras? Puede haber diferentes mecanismos [13]:

La expulsión del grupo hidrofóbico del surfactante del medio polar es una fuerza importante para la micelización. Las moléculas de surfactante se agregan con el grupo hidrocarbonado dirigido hacia el centro de una esfera y su cabeza polar hacia el agua. Para los surfactantes esta forma de organización compite con la adsorción en monocapas.

En micelas iónicas, el grupo hidrocarbonado está rodeado por una doble capa de iones de la solución electrolítica concentrada. Ésta consiste del grupo iónico del surfactante y contraiones del electrolito, en una región llamada capa de Stern o capa compacta. El agua está también presente en esta región como moléculas libres y agua de hidratación.

Más allá de la capa de Stern en la capa difusa o capa de Gouy, existen en solución contraiones remanentes. Estos iones experimentan dos clases de fuerzas: una atracción electrostática que los atrae hacia la micela y un impulso térmico, por el cual tienden a dispersarse. El equilibrio resultante de estas fuerzas opuestas es una atmósfera difusa de iones.

1.3. Aplicaciones de los Surfactantes.

El uso de los surfactantes es muy amplio ya que se emplean en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética, teñido, metalúrgica, lubricación, en la producción de plásticos y resinas, extracción del petróleo, pinturas asfálticas y en muchos otros casos [11].

La aplicación de los surfactantes en las diferentes industrias es muy variada, ya que pueden emplearse como emulsificantes o desemulsificantes, formadores de espuma o inhibidores de espuma, agentes dispersantes para partículas sólidas, agentes humedecedores o detergentes, entre otras.

Por ejemplo, en el caso de la industria alimenticia, pueden ser utilizados como dispersantes para promover la plastificación de los alimentos; en la elaboración de chocolate es posible reducir la viscosidad por la adición de un surfactante [11].

En la producción de insecticidas y herbicidas, los componentes activos de estos deben ser diluidos para su aplicación, los surfactantes en este caso son usados como aditivos para dispersar satisfactoriamente estos componentes, de tal modo que al aplicarse se efectúe su penetración en la planta, en este caso los surfactantes deben ser biodegradables y de baja fitotoxicidad [11].

La principal aplicación de los surfactantes en la industria de plásticos, es la preparación del plástico en dispersión o polimerización en emulsión. En este caso, el surfactante cumple con tres tareas esenciales, en la primera estabiliza al monómero que iniciará la polimerización, en la segunda hace posible la polimerización por la formación de micelas y en la tercera estabiliza las partículas de látex polimerizado completamente [11].

En el campo de la investigación su empleo también es muy amplio. Desde los años sesentas, se han utilizado para la determinación de pesos moleculares de cadenas polipeptídicas en proteínas oligoméricas [14,15].

Actualmente se siguen realizando investigaciones sobre la interacción de surfactantes con proteínas, tales como los que se realizan con gelatina, con los cuales se pretende mejorar las propiedades de esta proteína y así incrementar su versatilidad comercial. Tiene ya una amplia aplicabilidad en industrias como la farmacéutica, alimenticia y fotográfica [16]. Por otra parte, este tipo de interacción se ha estudiado para la formación de organogeles en microemulsión los cuales se han aplicado como matrices de bioinmovilización para el desarrollo de biosensores [17].

Recientemente, ha cobrado una gran importancia las investigaciones sobre la interacción de polímeros y surfactantes. En el departamento de biofísica en

Búfalo, se han estudiado derivados de polietilenglicol conjugados con surfactantes como promotores o inhibidores de agregación de fosfolípidos [18]. La relevancia del estudio de este tipo de complejos radica en la elaboración de liposomas que incrementan la eficiencia en la liberación de fármacos y genes. En este sentido se ha estudiado la formación de complejos entre ADN (ácido desoxirribonucleico) y surfactantes catiónicos como el bromuro de dodeciltrimetilamonio [19].

Por otra parte, los surfactantes se han empleado para la determinación tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, en algunos casos asociados con otros compuestos, como ciclodextrinas; en este caso la mezcla de ciclodextrinas y surfactantes presentan un efecto sinérgico y proveen del medio ambiente favorable para determinar las propiedades fotoquímicas de compuesto aromáticos [20].

Por sí solos se han utilizado, por ejemplo, para la determinación de hemoglobina, en este caso se emplea un surfactante aniónico como promotor de la reacción redox de esta proteína [12]; para la determinación de cobre, formando complejos en solución con una mezcla de surfactantes aniónicos y catiónicos [22], y la valoración de óxidos de cobre con peróxido de bario en una suspensión de surfactante catiónico [23]. También se han desarrollado electrodos modificados con surfactantes catiónicos para la determinación de vanadio [24] o para la determinación de compuestos organogelados [25].

En el terreno de la biotecnología también se han desarrollado infinidad de investigaciones empleando estas moléculas [26,27], por ejemplo la estimulación del crecimiento de parásitos, tales como los nemátodos, que se han estudiado como bioindicadores de contaminación [28].

Hasta el momento, no se han mencionado las aplicaciones de los surfactantes en el ámbito farmacéutico, ya que es el tema de interés particular para el desarrollo de esta tesis; por lo tanto, se ha considerado tratarlo en un capítulo aparte.

1.4. Métodos de Determinación.

Así como las aplicaciones de los surfactantes son muy amplias, lo son también los métodos y técnicas para determinarlos.

La técnica más empleada en el análisis de surfactantes es la titulación en dos fases. En este método el surfactante es extraído en un solvente orgánico como un par iónico lipofílico formado con el titulante, la titulación es realizada en presencia de un colorante iónico el cual colorea la capa orgánica en presencia de un exceso de surfactante aniónico o catiónico [29].

Se han desarrollado diferentes métodos analíticos para la determinación de los surfactantes empleando diferentes técnicas, tales como la espectrofotometría, la espectrometría de masas, la cromatografía de capa fina y la de gases (después de una derivatización o descomposición térmica), la cromatografía de líquidos acoplada con detectores conductimétricos, con detección por espectrofotometría UV, o con espectroscopia IR y la electroforesis capilar [30].

Recientemente se reportó la identificación de surfactantes aniónicos por determinación de inyección de flujo basado en el efecto de solvatocromismo, detectando dicho efecto por espectrofotometría. Este método toma en cuenta el efecto que se produce en la absorbancia y en la longitud de onda de absorbancia máxima de algunos colorantes en solución al cambiar el medio ambiente de la solución en presencia de surfactantes [31].

Por otra parte, se han determinado sus estructuras, incluyendo longitud y ramificaciones de las cadenas hidrocarbonadas, en mezclas de surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, empleando espectrometría de masas acoplada a detección de iones [32].

También se han empleado métodos electroanalíticos para la determinación de surfactantes. Entre ellos se puede mencionar la detección potenciométrica empleando electrodos de ion selectivo (ISE), donde el electrodo puede ser sensible al analito o al titulante.

Ejemplo de estos análisis son los estudios realizados por Gerlache y Kauffmann [33], quienes desarrollaron un ISE empleando una membrana de cloruro de 1,3-didecil-2-metil-imidazol (TEGOtrant[®]A100), para la determinación de surfactantes aniónicos (dodecilsulfato de sodio). Así como los estudios realizados por Vytřas [34] que emplea una varilla de aluminio cubierta de PVC para la determinación potenciométrica de surfactantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y mezclas de los mismos.

Las mediciones amperométricas son otra vía para el análisis de surfactantes, en esta técnica se monitorea la corriente faradaica en el electrodo para un potencial seleccionado. Generalmente el surfactante no es electroactivo y es necesario usar una técnica amperométrica indirecta. Para esto se emplea un marcador que es oxidado y reducido amperométricamente en el electrodo de trabajo. Una disminución de corriente es registrada en presencia del surfactante, el cual inhibe la transferencia electrónica; así, la concentración de surfactante es relacionada con esta disminución de corriente.

Biosensores amperométricos se han desarrollado para la detección de SDS, empleando células T de *Pseudomonas rathonis* que producen un plásmido que degrada el SDS, este tipo de biosensores presentaron una alta sensibilidad y selectividad, obteniendo límites de detección en un intervalo de 0.25-0.75 mg l⁻¹ [35].

La cuantificación de surfactante puede ser realizada también por medidas electrocapilares. En la presencia de un surfactante la tensión interfacial de un electrodo de gota de mercurio cambia; la tensión interfacial se puede estimar al medir el tiempo de vida de la gota de mercurio. El cambio en el tiempo de vida de la gota en un potencial correspondiente al máximo de adsorción da información sobre la cantidad de surfactante presente en solución [29].

Otra de las técnicas electroquímicas más empleadas para la determinación de surfactantes es la tensametría. Esta técnica se basa en el estudio de las curvas

de capacitancia diferencial en función del potencial aplicado y de los parámetros que pueden modificar la capacitancia de la doble capa eléctrica, tales como naturaleza y concentración de las especies adsorbidas [36], parámetros cinéticos [37,38], como transporte de masa y velocidad de adsorción, entre otros. Muchos estudios sobre los procesos de adsorción que presentan los surfactantes se han realizado empleando esta técnica.

De igual forma, se han aplicado técnicas analíticas, para la determinación de la CMC, como es el caso de los estudios realizados por electroforesis capilar. En este caso se determina la solubilidad micelar que se basa en la medición de la concentración de un compuesto pobremente soluble en agua en presencia de diferentes concentraciones de surfactante. Debajo de la CMC la solubilidad de la muestra permanecerá igual que sin surfactante; en cambio, arriba de la CMC se observa un incremento considerable en la solubilidad del analito con el incremento en la concentración de micelas [39]. Técnicas electroquímicas se han utilizado también para determinar la CMC, como es el estudio realizado por Texter [40] quien empleó voltamperometría cíclica para la detección de la formación de micelas para surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Sin embargo, generalmente se determina esta concentración mediante la medición de la tensión interfacial registrada en curvas electrocapilares [41,42].

1.5. Surfactantes Aniónicos.

Los surfactantes que más se emplean en las diferentes aplicaciones ya mencionadas en el apartado 1.3 son los surfactantes aniónicos.

Como ya se mencionó anteriormente los surfactantes aniónicos presentan en la parte polar de su estructura un grupo de carga negativa. Entre los surfactantes más comunes de este grupo se encuentran:

1. *Ácidos carboxílicos y sus sales (Jabones)* [2]. Presentan alta solubilidad en agua teniendo buena actividad superficial cuando presenta menos de 10 átomos de

- carbón en su cadena hidrofóbica, arriba de esta cantidad son insolubles en agua, pero pueden emplearse en medios no acuosos, tales como grasas y aceites lubricantes. Son preparados por neutralización de ácidos grasos libres o saponificación de triglicéridos.
2. *Alquilbencensulfonatos* [2]. Estos surfactantes son completamente ionizables, solubles en agua y biodegradables en condiciones aeróbicas. Se producen comercialmente mediante dos métodos. El primero emplea ácido fluorhídrico y alquenos lineales, el segundo utiliza tricloruro de aluminio y cloroalquenos lineales.
 3. *Ésteres de ácido fosfórico y polifosfórico* [1]. Son principalmente fenoles y alcoholes de cadena larga fosfatados y polioxietilenados. Los derivados de ácido fosfórico se usan en polimerización, limpieza en seco de telas y dispersión de pesticidas. Tienen buena solubilidad en agua y solventes orgánicos.
 4. *Surfactantes aniónicos perfluorados* [2]. Son altamente ionizables, presentan mayor actividad superficial tanto en sistemas acuosos como en solventes orgánicos. Se usan como emulsificantes de látex acuosos de monómeros fluorados y para la suspensión de neblinas de ácido crómico. Forma superficies hidrofóbicas y oleofóbicas en telas, papel y piel. Son mucho más caros que otros tipos de surfactantes y son resistentes a la biodegradación.
 5. *Esteres de ácido sulfúrico* [1]. Se producen por esterificación de un alcohol o por adición de ácido sulfúrico a un doble enlace. Las sales de sodio de estos sulfatos de n-alquilo son hidrosolubles, neutras, con propiedades detergentes similares a la de los jabones y excelentes propiedades espumantes.

Las propiedades de este último grupo de surfactantes se describirán en un apartado individual, ya que el surfactante empleado en el presente trabajo pertenece a este grupo de surfactantes aniónicos.

1.5.1. Surfactantes Derivados de Alcoholes Sulfatados.

Desde 1944 [43] se han estudiado las propiedades de los surfactantes derivados de alcoholes sulfatados, tales como, tensión superficial, solubilidad, propiedades espumantes, propiedades de humedad y detergencia.

En estos estudio se analizaron alcoholes primarios y secundarios sulfatados, tales como, undecano-2-sulfato, tridecano-2-sulfato, pentadecano-2-sulfato, heptadecano-2-sulfato, nonadecano-2-sulfato, decilsulfato, dodecilsulfato, tetradecilsulfato y hexadecilsulfato (todos como sales de sodio), encontrándose que la tensión superficial de las soluciones acuosas de los diferentes alcoholes sulfatados, disminuye conforme la longitud de la cadena hidrocarbonada aumenta.

Los alcoholes que presentan el grupo sulfato más lejos de la cadena hidrocarbonada presentaron mejores propiedades como humectantes y estabilizantes de espuma. Para cualquier otra posición dada al grupo polar, es el peso molecular el que determina a las propiedades de humedad y estabilidad de la espuma.

En otro trabajo se reporta la variación en la adsorción con respecto a la longitud de la cadena alifática de este tipo de surfactantes sobre un electrodo de mercurio [44], mostrando que existe una correlación entre la carga del electrodo en la cual se lleva a cabo el proceso de desorción y la carga superficial de las micelas y se analiza también, la competencia entre fuerzas hidrofóbicas y electrostáticas para llevarse a cabo el proceso de adsorción o de micelización.

1.5.2. Características del SDS.

Dentro del grupo de los surfactantes aniónicos derivados de alcoholes sulfatados se encuentra el dodecilsulfato de sodio (SDS), conocido de manera comercial como laurilsulfato de sodio.

Se produce por esterificación de un alcohol o por adición de ácido sulfúrico a un doble enlace [45].

CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS SURFACTANTES



Son cristales de color blanco, con ligero olor de grasas. Un gramo se disuelve en 10 mL de agua, dando una solución opalescente.

Es uno de los surfactantes más ampliamente estudiados. Muchos de los estudios realizados para comprender el comportamiento de los procesos de adsorción de los surfactantes emplean SDS como prototipo. Además de ser uno de los más utilizados en la elaboración de diferentes productos industriales.

Kékicheff y Grabielle-Madlmont [46] han realizado estudios con este surfactante para diseñar un diagrama de fases en sistema acuoso, empleando calorimetría diferencial, que involucra una serie de estructuras formadas a concentraciones por arriba de la CMC y a temperaturas elevadas. Las estructuras más comunes son a) la fase laminar, donde bicapas de moléculas de surfactante son separadas por capas de agua; b) fases hexagonal y hexagonal inversa, donde cilindros de surfactante son arreglados en un látex hexagonal de dos dimensiones, y c) fases cúbicas, donde las unidades primarias son agregados coloidales en forma de varilla, los cuales están conectados cada uno y forman dos entretejidos.

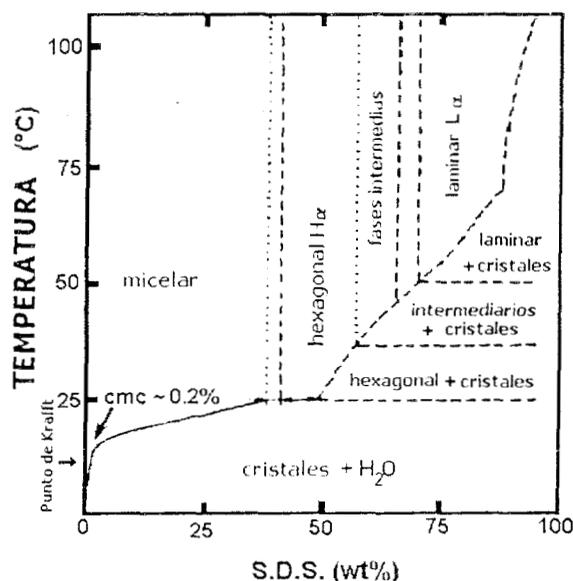


FIGURA 1.6. Diagrama de fase de SDS en un sistema acuoso [46].

1.6. Referencias.

1. Schulz B. Pablo, *Electroquímica de Sistemas con Surfactantes, Curso de Posgrado, Centro Universitario de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingeniería Química, Univeridad de Guadalajara 1988.*
2. Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena. Second Edition, John · Willey & Sons, 1989.*
3. Kölbel, H. and K Hörig, *Constitution and properties of surface-active substances. II. Sorption of anionic surface-active substances on textile fibers, Angew. Chem.* 71, 691, (1959).
4. Griffith, J. C. and A. E. Alexander, *Equilibrium adsorption isotherms for wool-detergent systems. I. Adsorption of sodium dedecyl sulfate by wool. II. Adsorption of sodium hexadecyl sulfate by wool. J. Colloid Interface Sci.* 25, 3, 311-321 (1967).
5. Wakamatsu, T. and D. W. Fuerstenau, *In Adsorption from Aqueous Solution, ed. By W. J. Weber, Jr. And E. Matijevic, American Chemical Society, Washington DC, 1968, pp 161-172.*
6. Rupprecht, H. and H. Liebl, *Influence of surfactants on the colloidal chemical behavior of highly dispersed silica in polar and nonpolar solvents, Kolloid Z.Z. Polym.* 250, 7, 719-723 (1972).
7. Law, J. P., Jr. and G. W. Kunze, *Reactions of surfactants with montmorillonite: adsorption mechanisms. Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 3, 321-327 (1966).
8. Snyder, L. R., *Interactions Responsible for the Selective Adsorption of Nonionic Organic Compounds on Alumina. Comparison with Adsorption on Silica. J. Phys. Chem.* 72. 489 (1968).
9. Dick, S. G., D. G. W. Fuerstenau, and T. W. Healy, *Adsorption of alkylbenzene sulfonate surfactants at the alumina-water interface, J. Colloid Interface Sci.* 37, 595 (1971).

10. Giles, C. H., A. P. D'Silva, and I. A. Easton, *General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation*, **J. Colloid Interface Sic.**, 47, 3, 766-778 (1974).
11. J. Fable, *Surfactants in Consumer Products Theory, Techology and Application*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1987.
12. Yoshikiyo Moroi, *Micelles Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 1992.
13. Hiemenz Paul C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Second Edition*, Marcel Dekker, Inc., 1986.
14. K. Weber and M. Osborn, *The Reliability of Molecular Weight Determinations by Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis*, **J. Biological Chemistry**, 244, 16, 4406 (1969).
15. A. L. Shapiro, E. Viñuela, and J. V. Maizel, Jr., *Molecular Weight Estimation of Polypeptide Chais by Electrophoresis in SDS-Polyacrylamide Gels*, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 28, 5, 815 (1967).
16. Whitesides, T. H.; Miller, D. D., **Langmuir**, 10, 2899 (1994).
17. G. D. Rees and B. H. Robinson, *Microemulsions and Microemulsion-Based Organogels*, [www.uea.ac.uk/~c204/bhr/mbqs,htm](http://www.uea.ac.uk/~c204/bhr/mbqs.htm), 1999.
18. Y. Guo and S. W. Hui, *Poly(ethylene glycol)-conjugated surfactants promote or inhibit aggregation of phospholipids*, **Biochimica et Biophysica Acta**, 1323, 185 (1997).
19. A. V. Gorelov, E. D. Kudryashov, J. Jacquier, D. M. McLoughlin, and K. A. Dawson, *Complex formation between DNA and cationic surfactant*, **Physica A**, 249, 216 (1998).
20. X-Z. Du, Y-B. Jiang, L-R. Lin, X-Z. Huang and G-Z. Chen, *Phosphorescence-probed study on the association of surfactants with β -cyclodextrin*, **Chemical Physics Letters**, 268, 31 (1997).

21. G-X. Li, H-Q. Fang, X-M. Liao, H-R. Shi and H-Y. Chen, Promoting Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on the Redox Reaction of Hemoglobin, **J. Electrochem. Soc.**, 143, 2, L24 (1996).
22. Y. Y. Lim, K. H. Lim, Interaction of Aqueous Solutions of a Surface Active Copper (II) Complex with Several Common Surfactants, **J. Colloid and Interface Sci.** 196, 116 (1997).
23. T. C. Frankin, R. A. Nnodimele and T. Bui, An Amperometric Study of the Reactions of Copper (I) and Copper (II) Oxides with Barium Peroxide in Surfactant Suspensions, **Electroanalysis**, 7, 2, 154 (1995).
24. M. Stadlober, K. Kalcher and G. Raber, Anodic Stripping Voltammetric Determination of Vanadium (V) Using a Carbon Paste Electrode Modified in situ with Cetyltrimethylammonium Bromide, **Electroanalysis**, 9, 3, 225 (1997).
25. A. Alatorre, S. Gutierrez y F. Bedioui, Estudio de Biomateriales a base de Surfactante-Enzima y su aplicación a la electroreducción catalítica de compuestos organohalogenados, **XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, MOL044 (2000).
26. J. Wu, Q. Ruan and H. Y. P. Lam, Effects of surface-active medium additives on insect cell surface hydrophobicity relating to cell protection against bubble damage, **Enzyme Microb. Technol**, 21, 341 (1997).
27. A. Schmid, A. Kollmer and B. Witholt, Effects of biosurfactant and emulsification on two-liquid phase Pseudomonas oleovorans cultures and cell-free emulsions containing n-decane, **Enzyme Microb. Technol**, 22, 487 (1998).
28. M. H. Mutwakil, T. J. Steele, K. C. Lowe and D. I. De Pomerai, Surfactant stimulation of growth in the nematode Caenorhabditis elegans, **Enzyme Microb. Technol**, 20, 462 (1997).
29. M. Gerlache, J. M. Kauffmann, G. Quarin, J. C. Vire, G. A. Bryant and J. M. Talbot, Electrochemical analysis of surfactants: An overview, **Talanta**, 43, 507 (1996).

30. T. Kawai, H. Kamio and K. Kon-No, Infrared External Reflection Spectroscopy of Sodium Dodecyl Sulfate Monolayers at the Air-Solution Interface: Removal of Bulk-Phase Water Concentration Effects, **Langmuir**, 14, 18, 4964 (1998).
31. J. Liu, Flow injection determination of anionic surfactants based on the solvatochromism of p-diphenylaminoazobenzene sulfonate, **Analytica Chimica Acta**, 343, 33 (1997).
32. R. Weber, K. Levsen, G. J. Louter, A. J. Henk and J. Haverkamp, Direct Mixture Analysis of Surfactants by Combined Field Desorption/Collisionally Activated Dissociation Mass Spectrometry with Simultaneous Ion Detection, **Anal. Chem**, 54, 1458 (1982).
33. M. Gerlache, Z. Sentürk, J. C. Viré and J. M. Kauffmann, Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode, **Analytica Chimica Acta**, 349, 59 (1997).
34. K. Vytrás, Coated Wire Electrodes in the Analysis of Surfactants of Various Types: An Overview, **Electroanalysis**, 3, 343 (1991)
35. A. N. Reshetilov, I. N. Semenchuk, P. V. Iliasov and L. A. Taranova, The amperometric biosensor for detection of sodium dodecyl sulfate, **Analytica Chimica Acta**, 347, 19 (1997).
36. S. Sander and G. Henze, AC-Voltammetric Determination of the Total Concentration of Nonionic and Anionic Surfactants in Aqueous Systems, **Electroanalysis**, 9, 3, 243 (1997).
37. A. S. Baranski and A. Moyana, Use of High-Frequency AC Voltammetry To Study Kinetics of Physical Adsorption at Mercury Ultramicroelectrodes, **Langmuir**, 12, 3295 (1996).
38. T. Wandlowski, M. Hromadova and R. De Levie, On the Kinetics of Adsorption of Dodecyl Sulfate at the Mercury-Water Interface, **Langmuir**, 13, 2766 (1997).

39. J. C. Jacquier and P. L. Desbène, Determination of critical micelle concentration by capillary electrophoresis. Theoretical approach and validation, **J. Chromatography A**, 718, 167 (1995).
40. J. Texer, F. R. Horch, S. Qutubuddin and E. Dayalan, Voltammetric Detection of Micelle Formation, **J. Colloid and Interface Sci.**, 135, 1, 263 (1990).
41. P. H. Elworthy and K. J. Mysels, The Surface Tension of Sodium Dodecylsulfate Solutions and the Phase Separation Model of Micelle Formation, **J. Colloid and Interface Sci.** 21, 331 (1966).
42. N. Batina, Z. Kozarac and B. Čosović, The Adsorption of sodium Dodecyl Sulfate at the Mercury Electrode and its Effect on the Electrochemical Processes of Cadmium (II) in Sodium Chloride Solution, **J. Electroanal. Chem.**, 188, 153 (1985).
43. E. E. Dreger, G. I. Keim, G. D. Miles, L. Shedlovsky and J. Ross, Sodium Alcohol Sulfates. Properties Involving Surface Activity, **Industrial and Engineering Chemistry**, 36, 7, 610 (1944).
44. G. Naficy, P. Vanel, D. Schuhmann, R. Bennes and E. Tronel-Peyroz, Adsorption on Electrodes and Micellization of Some Alkyl Sulfates, **J. Phys. Chem.** 85, 1037 (1981).
45. R. T. Morrison, R. N. Boyd, Química Orgánica, 2da. Edición. Fondo Educativo Interamericano. 1986
46. P. Kékicheff, C. Grabielle-Madumont and M. Ollivon, Phase Diagram of Sodium Dodecyl Sulfate-Water System. 1. A Calorimetric Study, **J. Colloid and Interface Sci.** 131, 1, 112 (1989).

A Tere Ramírez y Alberto Rojas

Por ser mis guías, no sólo profesionalmente,
por sus consejos y apoyo,
por enseñarme que el respeto y la calidad humana
valen mas que cualquier cosa.
Por ser un ejemplo de amistad.

A Luis Robles

Gracia Prof. por su cariño.
Pero sobre todo por enseñarme
que el talento está en el empeño
que se le pone a lo que se hace
y por muy sencillo se sea
debe estar bien hecho, **PROFESIONALMENTE**

CAPÍTULO 2

Características Generales de la Dopamina

2. Características de la Dopamina.

2.1. Origen de la Dopamina.

Dentro de las diferentes glándulas del sistema endocrino que producen las diversas hormonas del cuerpo humano, se encuentra la médula suprarrenal. Se dice que ésta es una extensión del sistema nervioso simpático (SNS), ya que existen terminales nerviosas que enervan a las células cromafínicas (llamadas así debido a que contienen gránulos que generan un color pardo rojizo cuando son expuestas a dicromato de potasio) productoras de hormonas catecolamínicas: dopamina, noradrenalina y adrenalina. Este tipo de células también pueden encontrarse en el corazón, el hígado, el riñón, las gónadas, las neuronas adrenérgicas del sistema simpático posganglionar y el sistema nervioso central (SNC) [1].

Las catecolaminas se sintetizan a partir de la tirosina como se muestra en la figura 2.1 [1].

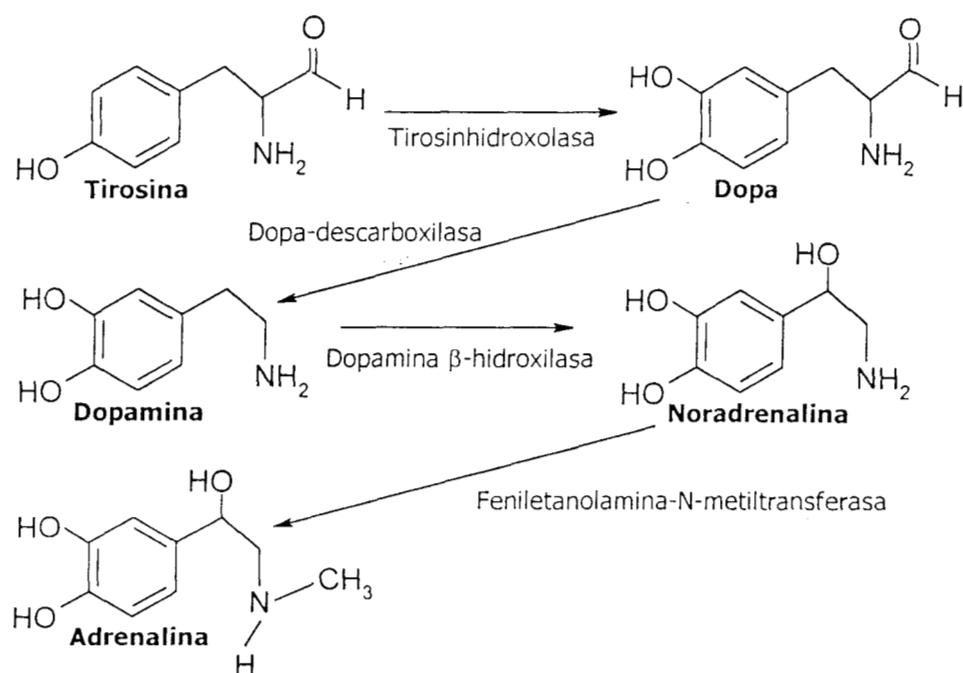


FIGURA 2.1. Biosíntesis de catecolaminas.

2.2. Importancia de la Dopamina.

El sistema nervioso simpático tiene una intervención fundamental en la regulación homeostática de una gran variedad de funciones centrales y periféricas; entre ellas, frecuencia cardíaca, fuerza de contracción cardíaca, tono vasomotor, presión sanguínea, metabolismo de carbohidratos y ácidos grasos, actividad psicomotora, afecto y apetito, por mencionar algunas. Debido a esta regulación los neurotransmisores que limitan o alteran su actividad son útiles en el tratamiento de varios desórdenes clínicos, tales como la hipertensión, el shock, la insuficiencia y las arritmias cardíacas, el asma, las alergias y la anafilaxia [2].

Particularmente, enfermedades como el síndrome de Parkinson y algunos tipos de esquizofrenias son provocados por bajos niveles de dopamina a nivel del SNC [3,4].

Para el tratamiento de estas enfermedades se han empleado precursores de la dopamina, como la levodopa; sin embargo, se presentan algunos inconvenientes con este tipo de fármacos ya que la levodopa es descarboxilada antes de que llegue al órgano blanco en el SNC, elevando los niveles periféricos de dopamina, por lo tanto la cantidad de dopamina que llega al SNC es mínima, además de que no puede atravesar la barrera hematoencefálica. En estos tratamientos se deben administrar grandes dosis para permitir su acumulación en el encéfalo [2,5].

2.3. Características químicas de la Dopamina.

Se puede encontrar a la dopamina como sales de bromuro o cloruro. Es altamente sensible al oxígeno y a la luz ya que presenta contaminación con productos de oxidación rápidamente. Es soluble en agua y en metanol. Puede ser recristalizada en una mezcla de metanol-éter [6].

2.4. Determinación de Dopamina.

Por su importancia biológica se han realizado una serie de estudios para su detección empleando diferentes técnicas analíticas; tales como los realizados por Shen y Pezzella [7-9], que emplean cromatografía HPLC. Otras técnicas utilizadas son la electroforesis capilar [10] y la espectrofotometría de masas [11,12]. No obstante, son las técnicas electroquímicas las que han generado la mayor información sobre esta catecolamina.

A finales de los años sesenta y principios de los setenta Ralph Adams realizó estudios sobre la electroquímica en solución de las catecolaminas. Fue él quien introdujo la determinación de catecolaminas mediante voltamperometría *in vivo* [13]. Sin embargo, otras especies electroactivas como algunos neurotransmisores (noradrenalina y 5-hidroxitriptamina), y compuestos oxidables (ácido ascórbico, glutatión, ácido úrico), interfieren en la determinación de la dopamina. En relación a lo anterior, se han realizado investigaciones empleando microelectrodos de fibra de carbono, donde interferencias electrocatalíticas y nucleofílicas del ácido ascórbico (AA) y glutatión son determinadas *in vitro* [14,15].

Considerando estos problemas se han desarrollado varios métodos, incluyendo uniones covalentes, adsorción espontánea, tratamientos de plasma, películas de vinilpiridina y tratamientos electroquímicos, aplicados a electrodos de grafito y platino para aumentar la selectividad de la determinación [16].

En 1981 Gonon y col.[17] observaron que era posible separar las señales del AA de las de dopamina usando electrodos de fibra de carbono tratados electroquímicamente. Falat [16] empleó microelectrodos elaborados con una mezcla de grafito y resinas epóxicas (graphpoxy) para la diferenciación voltamperométrica también de AA y dopamina. Adams y col. [18] reportaron un pretratamiento electroquímico a fibras de carbono para aumentar la sensibilidad y tiempo de respuesta en la detección *in vivo* de dopamina.

Por otra parte, una serie de electrodos modificados han sido desarrollados con el mismo propósito de aumentar la selectividad en la mediciones de la dopamina. Ejemplo de estos electrodos son los desarrollados por Gelbert y Curran [19] quienes utilizan un electrodo de pasta de carbono modificado con ácido esteárico. Malem y Mandler [20] emplean monocapas cargadas de ácidos ω -mercapto carboxílicos ($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$) sobre electrodos de oro para la determinación de dopamina en presencia de altas concentraciones de AA.

Recientemente se han usado películas poliméricas para la determinación de catecolaminas, entre ellas las más comúnmente empleadas son las de Nafion; sin embargo, es difícil controlar el espesor de estas películas y el electrodo pierde sensibilidad durante la modificación. Considerando lo anterior, Liju [21] empleó electrodos de carbón vítreo cubiertos con una película de una arcilla de sodio llamada montmorillonita $-\text{Na}_{0.67}[(\text{Si})_8(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]-$. Ésta presenta ventajas, como alta estabilidad mecánica y química, capacidad de intercambio catiónico y alta conductancia. Con este tipo de electrodos se encontró un límite de detección para la dopamina de 1.67×10^{-8} M.

Por otra parte, Wightman [22] ha utilizado películas de polipirrol, encontrado que son más sensibles a la dopamina que electrodos modificados con nafion. Zen [23] empleó electrodos modificados combinando nafion, que permite selectividad en la medición, y óxido de rutenio, para contrarrestar la pérdida de sensibilidad por el nafion; encontrando que esta modificación es reproducible. La mezcla resultante es estable y los electrodos tienen respuesta rápida, pero sobre todo son capaces de cuantificar dopamina en presencia de un exceso de AA. En este mismo sentido, Ciszewski y Milczarek [24] desarrollaron un electrodo de platino modificado con polieugenol, con el cual observaron que la sensibilidad en las mediciones de la dopamina se ve afectada por el intervalo de potencial aplicado para la polimerización. Un hecho importante en su estudio fue el observar que las señales de dopamina y AA se presentaron en una posición similar a la registrada

con electrodos de carbón pretratados, con lo cual consideran a la película del polímero como un óxido de grafito sintético.

Uno de los estudios más recientes para la determinación de dopamina, emplea electrodos de diamante, los cuales fueron dopados con óxido de boro (B_2O_3), obteniendo una película de 40nm después de 10 h de depósito y sometidos a un tratamiento anódico en solución alcalina, también en presencia de altas concentraciones de AA [25]

2.5. Referencias.

1. Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A. y Rodwell V. W., *Bioquímica de Harper*, 11va. Edición, El Manual Moderno, S. A. De C. V., México, 1988.
2. Alfred Goodman, *Las bases Farmacológicas de la Terapéutica*. 6ta Edición, Editorial. Médica Panamericana, 1981.
3. Wightman M., May L. J. and Michael A. C., *Detection of Dopamine Dynamics*, **Anal. Chem.**, 60, 13, 769A-779A (1988).
4. Mann Rupinder, *The Role of Dopamine Receptors in Schizophrenia*, **Biochemistry II**, 1996.
5. *Diccionario de Especialidades Farmacéuticas*, Edición 42, PLM, México, 1996.
6. Budauri S., *The Merck Index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 11 Ed. Merck and Co. INC., 1989.
7. Shen X-M., Fa Z. and Dryhurst G., *Oxidation of Dopamine in the Presence of Cysteine: Characterization of new Toxic Products*, **Chem. Res. Toxicol.**, 10, 147-155 (1997).
8. Shen X. and Dryhurst G., *Iron- and Manganese-Catalyzed Autooxidation of Dopamine in the Presence of L-Cysteine: Possible Insights into Iron- and Manganese-Mediated Dopaminergic Neurotoxicity*, **Chem. Res. Toxicol.**, 11, 824-837 (1998).

9. Pezzella A., D'Ischia M., Napolitano A., Misuraca G. and Prota G., Iron-Mediated Generation of the Neurotoxin 6-Hydroxydopamine Quinone by Reaction of Fatty Acid Hydroperoxides with Dopamine: A Possible Contributory Mechanism for Neuronal Degeneration in Parkinson's Disease, **J. Med. Chem.**, 40, 2211-2216 (1997).
10. Wallenborg S. R., Nyholm L. and Lunte C. E., End-Column Amperometric Detection in Capillary Electrophoresis: Influence of Separation-Related Parameters on the Observed Half-Wave Potential for Dopamine and Catechol, **Anal. Chem.**, 71, 544-549 (1999)
11. Regino M. C. S. and Brajter-Toth A., Real Time Characterization of Catalysis by On-Line Electrochemistry/Mass Spectrometry. Investigation of Quinone Electrocatalysis of Amine Oxidation, **Electroanalysis**, 11, 5, 374-379 (1999).
12. Vorsa V., Willey K. F. and Winograd N., Photoionization of Gas-Phase Versus Ion-Beam-Desorbed Dopamine with Femtosecond Laser Pulses, **Anal. Chem.**, 71, 574-581 (1999).
13. Adams R., Probing Brain Chemistry with Electroanalytical, **Anal. Chem.**, 48, 1128A-1138A (1976).
14. Stamford J. A., Effect of Electrocatalytic and Nucleophilic Reactions on Fast Voltammetric Measurements of Dopamine at Carbon Fiber Microelectrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1033-1036 (1986).
15. Stamford J. A. and Justice J. B., Probing Brain Chemistry. Voltammetry Comes of Age, **Analytical Chemistry News & Features**, June 1, 359A-363A (1996).
16. Falat L. and Cheng H.-Y., Voltammetric Differentiation of Ascorbic Acid and Dopamine at an Electrochemically Treated Graphite/Epoxy Electrode, **Anal. Chem.**, 54, 2108-2111 (1982).
17. Gonon F. G., Fombarlet C. M., Buda M. J. and Pujol J. F., Electrochemical Treatment of Pyrolytic Carbon Fiber Electrodes, **Anal. Chem.**, 53, 1386-1389 (1981).

18. Feng J., Brazell M., Renner K., Kasser R. and Adams R., Electrochemical Pretreatment of Carbon Fiber for in Vivo Electrochemistry: Effects on Sensitivity and Response Time, **Anal. Chem.**, 59, 1863-1867 (1987).
19. Gelbert M. B. and Curran D. J., Alternating Current Voltammetry of Dopamine and Ascorbic Acid at Carbon Paste and Stearic Acid Modified Carbon Paste Electrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1028-1032 (1986).
20. Malem F. and Mandler D., Self-Assembled Monolayers in Electroanalytical Chemistry: Application of ω -Mercapto Carboxylic Acid Monolayers for the Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of A High Concentration of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 65, 37-41 (1993).
21. Liju Y., Yang C. F., Tuzhi P., Hangsheng Y., Cong G. and Guoqing L., Electrochemical Behavior and In Vivo Determination of the Neurotransmitter Dopamine Using Sodium Montmorillonite Modified Electrodes, **Electroanalysis**, 11, 6, 438-442 (1999)
22. Pihel K., Walker D and Wightman R. M., Overoxidized Polypyrrole-Coated Carbon Fiber Microelectrodes for Dopamine Measurements with Fast-Scan Cyclic Voltammetry, **Anal. Chem.**, 68, 2084-2089 (1996).
23. Zen J. and Chen I.-L., Voltammetric Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid at a Chemically Modified Electrode, **Electroanalysis**, 9, 7, 537-540 (1997).
24. Ciszewski A. and Milczarek G., Polyeugenol-Modified Platinum Electrode for Selective Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 71, 1055-1061 (1999).
25. Fujishima A., Rao T. N., Popa E., Sarada B. V., Yagi I. and Tryk D. A., Electroanalysis of dopamine and NADH at conductive diamond electrodes, **J. Electroanalytical Chemistry**, 473, 179-185 (1999).

CARACTERÍSTICAS DE LA DOPAMINA.

26. Ponchon J., Cespuglio R., Gonon F., Jouvét M. and Pujol J. F., Normal Pulse Polarography with Carbon Fiber Electrodes for in Vitro and in Vivo Determination of Catecholamines, **Anal. Chem.**, 51, 9, 1483-1486 (1979).

A Luis Ernesto

Nuestros Amigos son nuestros hermanos.

Pero elegidos...

Gracias por el cariño y apoyo que me has dado,
pero sobre todo por estar siempre.

Te quiero mucho.

A Mago y Gaby

Por caminar conmigo...
Por hacerme con su afecto,
mucho más fácil mi camino...

CAPÍTULO 3.

**Interacción entre surfactantes y
compuestos de importancia
farmacéutica.**

3. Interacción entre surfactantes y compuestos de importancia farmacéutica.

3.1. Introducción.

Una de las industrias en la que se emplean ampliamente los surfactantes es la industria farmacéutica. Las principales aplicaciones de los surfactantes en esta industria son como emulsificantes para cremas y ungüentos, se usan como agentes dispersantes en tabletas o como sinergizantes para ingredientes activos [1].

En las últimas décadas ha habido un interés en las emulsiones como un vehículo para liberación de fármacos en el organismo, ya que presenta algunas ventajas para aumentar la biodisponibilidad del fármaco.

Recientemente el desarrollo de formulaciones de liberación controlada de fármacos ha tomado mucho auge. En este sentido muchas de las investigaciones se han centrado en el empleo de microemulsiones. Las ventajas que éstas presentan son su fácil administración por vía oral, incremento en la absorción y disminución en la toxicidad. Se ha reportado que las microemulsiones son ideales para administrar por vía oral fármacos como esteroides, hormonas, diuréticos y antibióticos. Se han intentado desarrollar formulaciones en tipo microemulsión para algunos medicamentos como insulina y calcitonina, que tienen que ser inyectados para protegerlos del proceso digestivo y favorecer el paso a través del recubrimiento del tracto gastrointestinal para entrar a torrente sanguíneo.

En el trabajo de Ho y col. [2] se reporta el empleo de surfactantes no iónicos en la preparación de microemulsiones y su capacidad para proteger fármacos proteicos (insulina) de la degradación en medio ácido. Ellos desarrollaron una microemulsión de ésteres de ácidos grasos de poliglicerol, capaz de proteger a la insulina por aproximadamente 6 horas a 37 °C.

Algunas investigaciones han sido dirigidas con el fin de predecir el comportamiento de las microemulsiones y evaluarlas como sistemas de liberación de fármacos[3].

El uso de surfactantes en las diferentes formulaciones significa también cambios en la actividad biológica del agente activo en la formulación. Las moléculas de surfactante incorporadas en la formulación pueden tener múltiples efectos en diferentes formas, como se esquematiza en la figura 3.1.

Por ejemplo los surfactantes pueden influenciar la degradación y disolución de fármacos en forma sólida, controlar la velocidad de precipitación de fármacos administrados en solución, también pueden influir en el aumento de la permeabilidad de la membrana.

Interacciones complejas ocurren entre los surfactantes y las proteínas por lo tanto existe la posibilidad de una alteración, inducida por el surfactante, en el metabolismo del fármaco por actividad enzimática. Hay también la teoría de que el surfactante puede influenciar la unión del fármaco al sitio receptor.

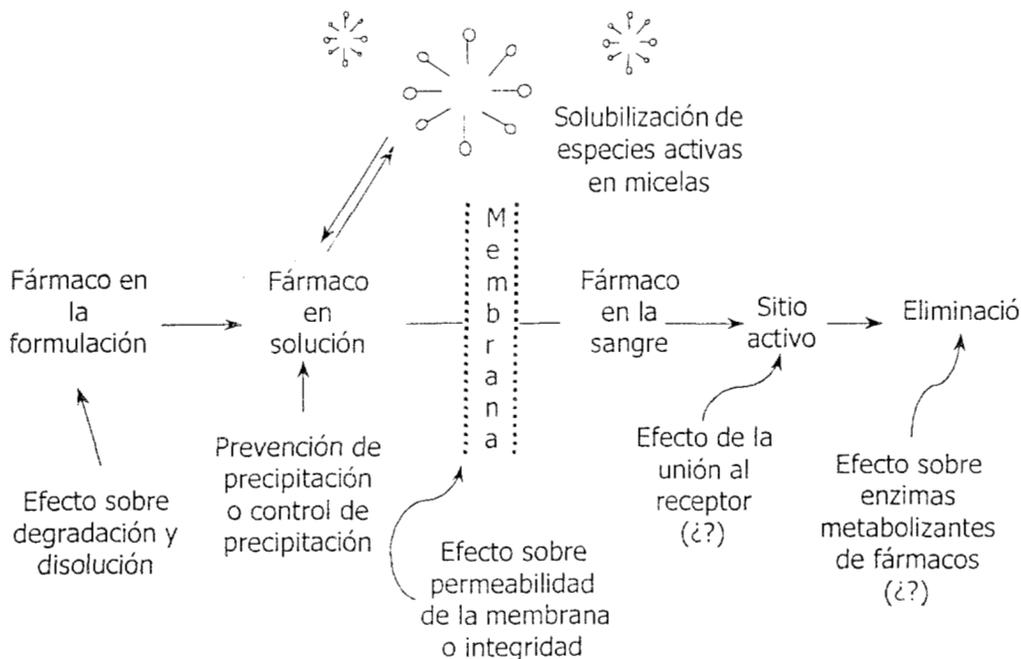


FIGURA 3.1. Posibles sitios de influencia del surfactante sobre la absorción y biodisponibilidad de fármacos [4].

Por otra parte, la solubilización en soluciones de surfactante por arriba de la CMC, ofrece una vía para la formulación de fármacos pobremente solubles en forma de solución.

Algunos de los estudios más recientes en este sentido han reportado el efecto que produce en la solubilidad de compuestos hidrofóbicos como la progesterona, la testosterona, el estradiol y el estriol, en soluciones micelares de surfactantes combinados con polielectrolitos; como una opción más de modificar las propiedades de compuestos de importancia farmacéutica [5].

Crison [6] ha realizado una serie de estudios para conocer el efecto que causa la pureza del surfactante en la disolución de la carbamazepina (CBZ). Emplearon SDS a 99% y 95% de pureza, encontrando que la velocidad de disolución de CBZ en una solución de SDS al 99% fue 10% más grande que en soluciones de SDS al 95% de pureza. La velocidad de disolución es directamente proporcional a la difusividad de la micela "cargada" con el fármaco; por lo tanto, cualquier cambio en la formación de la micela tendrá un efecto sobre ésta.

Otro estudio realizado por este grupo de investigación fue el desarrollo de un modelo de difusión convectiva para estimar la difusividad de las micelas "cargadas" de fármaco a partir de los datos de disolución obtenidos por disco rotatorio. Este modelo puede ser aplicado para el estudio de la disolución, en soluciones de surfactante, tales como emulsiones de compuestos poco solubles en agua, para entender mejor la disolución de fármacos *in vivo* [7].

Recientemente, se han empleado los surfactantes para la determinación cuantitativa de fármacos, basada en la determinación de la CMC de la formación de agregados surfactante-fármaco. El trabajo de Pérez-Bendito y col. [8] es un ejemplo de lo anterior. En donde cuantifican fármacos tricíclicos antidepresivos. El método analítico implica la titulación fotométrica de los fármacos en un medio acuoso usando SDS y tritonX-100 como titulantes.

Otro de los objetivos en las formulaciones farmacéuticas es la reducción de las velocidades de degradación de los principios activos al combinarlos con el surfactante adecuado y evitar reacciones de catálisis.

Se ha visto que el empleo de surfactantes aniónicos protege a la indometacina de la hidrólisis alcalina, mientras que para el cloramfenicol se observa un incremento en su estabilidad [9-11].

La esterilización de algunas preparaciones farmacéuticas se lleva a cabo mediante radiación, por lo tanto es importante conocer la estabilidad de la formulación en estas condiciones. Fletcher y Davies [12] investigaron la sensibilidad de la benzocaína a la radiación en medio acuoso, encontrado que surfactantes como la cetrimida y el polisorbato 80 protegen al fármaco del efecto de deterioro por el cobalto 60.

3.2. Toxicidad de los surfactantes.

Un punto importante que se debe evaluar para el empleo de surfactantes en la elaboración de formulaciones farmacéuticas es su nivel de toxicidad, ya que esto repercute directamente en el efecto biológico que pueda desencadenar.

Muchos estudios se han desarrollado para conocer el efecto que presentan los surfactantes sobre la membrana celular, las proteínas y las enzimas, así como su absorción en el organismo, su transformación metabólica y su eliminación.

Por sus amplias aplicaciones, la mayoría de los surfactantes han sido evaluados en este sentido, encontrado que, con algunas excepciones, no hay indicaciones de daños sistémico, crónico o irreversible y, por lo tanto, hasta donde se sabe no poseen un riesgo para la salud humana [1].

3.3. Referencias.

1. J. Fable, *Surfactants in Consumer Products Theory, Technology and Application*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1987.
2. H.-O. Ho, C.-C. Hsiao and M.-T. Sheu, *Preparation of Microemulsions Using Polyglycerol Fatty Acid Esters as Surfactant for the Delivery of Protein Drugs*, **J. Pharmaceutical Sciences**, 85, 2, 138-143 (1996).
3. C. J. Richardson, A. Mbanefo, R. Aboofazeli, M. J. Lawrence and D. J. Barlow, *Prediction of Phase Behavior in Microemulsion Systems Using Artificial Neural Networks*, **J. Colloid and Interface Science**, 187, 2, 296-303 (1997).
4. D. Attwood and A. T. Florence, *Surfactant Systems: their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall, Reprinted 1985.
5. L. Bromberg and M. Temchenko, *Solubilization of Hydrophobic Compounds by Micellar Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes*, **Langmuir**, 15, 8627-8632 (1999).
6. J. R. Crison, N. D. Weiner and G. L. Amidon, *Dissolution Media for In Vitro Testing of Water-Insoluble Drugs: Effect of Surfactant Purity and Electrolyte on In Vitro Dissolution of Carbamazepine in Aqueous Solutions of Sodium Lauryl Sulfate*, **J. Pharmaceutical Sciences**, 86, 3, 384-388 (1997).
7. J. R. Crison, N. D. Weiner and G. L. Amidon, *Drug Dissolution into Micellar Solutions: Development of a Convective Diffusion Model and Comparison to the Film Equilibrium Model with Application to Surfactant-Facilitated Dissolution of Carbamazepine*, **J. Pharmaceutical Sciences**, 85, 9, 1005-1011 (1996).
8. M. P. San Andres, D. Sicilia, S. Rubio and D. Pérez-Bendito, *Quantitation of Tricyclic Antidepressant Drugs Based on the Formation of Mixed Aggregates with Surfactants*, **J. Pharmaceutical Sciences**, 87, 7, 821-826 (1998).
9. J. E. Dawson, B. R. Hajratwala and H. Taylor, *Kinetics of indomethacin degradation. II. Presence of alkali plus surfactant*, **J. Pharmaceutical Sciences**, 66, 9, 1259-1263 (1977).

10. H. Krasowoka, The hydrolysis of indomethacin in aqueous solutions of polysorbates, **Int. J. Pharmaceutics**, 4, 2, 89-97 (1979).
11. M. A. Kassem, A. A. Kassem and A. E. M. El-Nimr, Effect of non-ionic surfactants on the stability and in vitro availability of chloramphenicol in solution, **Pharmazie**, 26, 6, 359-61 (1971).
12. G. Fletcher and D. J. G. Davies, Effect of surfactants on the radiation sensitivity of brnzocaine in aqueous solution. Effect of cosolvents on the sensitivity of benzocaine in aqueous solution to ionizing radiation, **J. Pharm. Pharmacol.** 26, Suppl. 82P and 83P (1974).

A todos mis amigos.

Arturito, Manolo, Fabián, Germán,
Quique, David, Victor, Martín, Paty,
Eve, Manuel, Carlitos, Ady, Ara,
Normita, Jorge, Pastora, Lupis,
Adrianusca, Chio, Thania, Ross,
Monica, Julieta, Isela, Bety,
Eugenio, Hiram, Galázt, Chava,
Morris, George, Rocio, Leo, Saida,
Lolis, Sergio y Payasi Ara.

Por los momentos que hemos vivido juntos,
que le han dado a mi vida tanta felicidad.
Pero sobre todo por su amistad, apoyo y confianza.

CAPÍTULO 4

Desarrollo Experimental.

4. Desarrollo Experimental.

4.1 Introducción.

Para llevar a cabo la caracterización de los agregados coloidales que forma el SDS se emplearon tres técnicas electroquímicas:

1. Curvas Electrocapilares.
2. Polarografía de Corriente Alterna.
3. Voltamperometría cíclica.

La caracterización de las especies de dopamina se realizó mediante dos técnicas instrumentales.

1. Espectrofotometría UV-Vis.
2. Voltamperometría cíclica.

Es importante señalar que el material de vidrio empleado fue tratado con una solución de persulfato de amonio en ácido sulfúrico para eliminar los componentes orgánicos que pudieran quedar adsorbidos en él [1].

4.2 Equipo y Material.

- Potenciostato BAS modelo 100B/W.
- Potenciómetro LPH 430T pH-METER Tacussel.
- Espectrofotómetro PERKIN-ELMER Lambda 20.
- Equipo Millipore M-Q.
- Celda Electroquímica BAS Controlled Growth Mercury Electrode (CGME)
- Celda termostatada.
- Electrodo de platino (BAS MW-1032)
- Barra de grafito (Johnson Matthey, 6.15 mm diámetro. x 152 mm largo, 99.9995%)
- Electrodo de Ag/AgCl saturado (BAS MF-2052).
- Electrodo de gota de mercurio (EGM) de 100 μ m.

- Electrodo de Crecimiento de Gota de Mercurio (ECGM) de 100 μ m.
- Electrodo de pasta de carbono (EPC).
- Electrodo de vidrio combinado (intervalo de pH 0-14) CORNING.
- Celdas de cuarzo de 1.0 cm de longitud de paso óptico.
- Balanza analítica OHAUS.
- Recirculador de temperatura constante COLE-PARMER.
- Micropipetas Eppendorf.

4.3 Reactivos.

- Dodecilsulfato de sodio (Merck 90%).
- Alcohol Etílico Absoluto Anhidro (J.T. Baker 99.7%).
- NaCl (Merck 99.5 %).
- NaOH (Merck 99.0%).
- HCl (Merck 1.19 g/mL, 37%).
- Clorhidrato de Dopamina (Merck 99.0%).
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck 98%).
- H_2SO_4 (Merck 1.84 g/mL 96%).
- Polvo de Grafito (Johnson Matthey 1 μ m, 99.9%).
- Nujol (Fluka, mineral oil for IR-spectroscopy).
- Buffers de pH= 7.00, 4.00 y 10.00 (Beckman)

Todas las soluciones se aforaron con agua desionizada de tipo I (18 M Ω), libre de materia orgánica obtenida con un equipo Millipore M-Q, y descarbonatada.

4.4 Preparación del EPC como electrodo de trabajo.

Se pesan 300 mg de polvo de grafito y se adiciona aproximadamente 500 μ L de nujol. Se mezcla perfectamente formando una pasta; ésta se introduce en un contenedor de plástico y se aplica presión mecánica, mediante un émbolo para compactarla, con la fuerza necesaria para evitar espacios de aire. Por último se

introduce un dispositivo de cobre, que hace el contacto eléctrico. El procedimiento de la preparación del EPC se esquematiza en la figura 4.1.

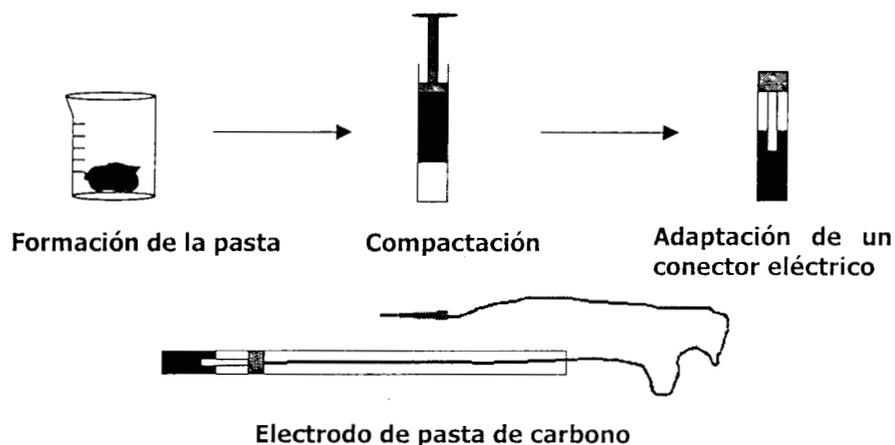


FIGURA 4.1. Preparación del EPC como electrodo de trabajo.

4.5 Caracterización Electroquímica de SDS.

4.5.1 Soluciones.

Se preparó un sistema acuoso de SDS a una concentración 1×10^{-4} M, variando la concentración de NaCl en un intervalo de 1.99×10^{-4} a 3.38×10^{-3} M, para observar el efecto del electrolito sobre la actividad interfacial del SDS.

Se prepararon dos tipos de soluciones de SDS a concentración 0.025 M, una a partir del reactivo analítico y otra a partir el reactivo recristalizado con etanol para observar el efecto de la pureza en la actividad interfacial [2,3,4,5].

La recristalización se llevo a cabo disolviendo una muestra de SDS en etanol caliente con carbón activado. Una vez disuelto se filtró hasta eliminar todo el carbón activado. Durante esta operación se hacen lavados con etanol caliente. El filtrado se enfría, obteniéndose los cristales de SDS, y se filtran nuevamente lavándose con etanol frío. Finalmente se dejan secar.

Como electrolito soporte se empleó NaCl 0.5 M y 0.1 M; todas las soluciones fueron aforadas con agua desionizada de tipo I, libre de materia orgánica.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se prepararon soluciones de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH (2.5, 4.6, 5.8, 9.2, 11.7), los cuales fueron ajustados con soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

4.5.2 Condiciones de Trabajo.

Descripción de la Celda.

La celda electroquímica utilizada para la determinación de las curvas electrocapilares y de capacitancia mediante polarografía CA, está acoplada al potenciostato y a una computadora. Mediante el *software* del equipo se controló el goteo del electrodo; para las curvas electrocapilares se empleó como electrodo de trabajo un EGM y para registrar las curvas de capacitancia se utilizó un ECGM. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado y como electrodo auxiliar un electrodo de platino. Esta celda está diseñada para emplear un sistema de tres electrodos y acondicionada a un sistema de burbujeo de N₂, que permite mantener una atmósfera inerte durante todo el ensayo. El diseño de esta celda se muestra en la figura 4.2.

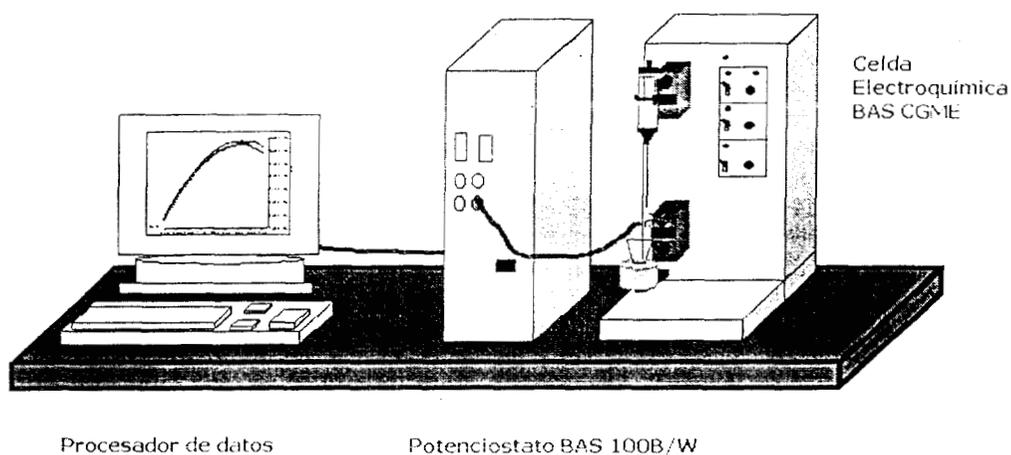


FIGURA 4.2. Diseño del equipo empleado para la caracterización de los procesos de adsorción del SDS mediante Curvas Electrocapilares y Polarografía CA.

Para la caracterización de SDS mediante voltamperometría cíclica se empleó una celda termostataada, acoplada a un baño de agua circulante a 25°C (figura 4.3), la cual también está diseñada para un sistema de tres electrodos con sistema de burbujeo de N₂. En este caso se utilizó como electrodo de trabajo un EPC.

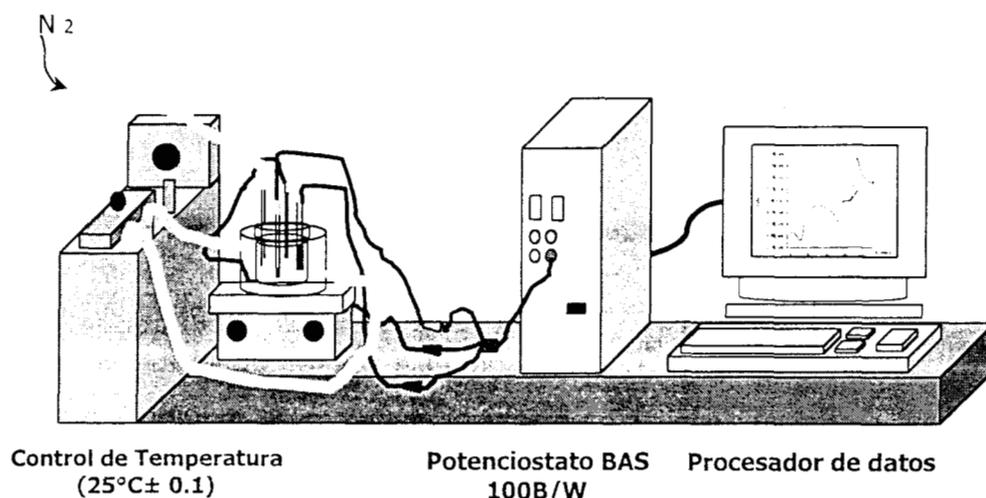


FIGURA 4.3. Diseño del equipo empleado para la caracterización del comportamiento electroquímico SDS mediante Voltamperometría Cíclica.

Curvas Electrocapilares.

Las medidas del tiempo de vida de la gota, la variación del potencial aplicado y la construcción de las curvas electrocapilares fueron controladas por un microprocesador acoplado al potenciostato BAS 100B/W. La detección del tiempo de goteo se lleva a cabo mediante la detección de una respuesta de corriente capacitiva. Para esto se sobrepone una onda de corriente capacitiva sobre el potencial aplicado. La magnitud de la corriente capacitiva depende del tamaño de la gota, así la caída de la gota es mostrada como una disminución en la corriente capacitiva. Una vez detectada la gota, el sistema permanece en el mismo potencial se realiza el cálculo y aplica el siguiente potencial. El tiempo de resolución del equipo es de 3 ms. Las curvas electrocapilares se obtuvieron en un intervalo de potencial de -100 a -1700 mV, con un potencial de paso de 50 mV. Los

potenciales de electrodo reportados son referidos siempre al electrodo de Ag/AgCl saturado.

Polarografía de Corriente Alterna.

Las curvas obtenidas por polarografía CA se obtuvieron en un intervalo de potencial de -100 a -1700 mV, a una velocidad de 10 mVs⁻¹, con una amplitud de 50 mV. En un estudio de frecuencias se encontró que el valor óptimo, en el cual se registra la adsorción de SDS sobre la superficie de un electrodo de mercurio, es de 230 Hz [2]; por lo tanto se utilizó este valor en todas las determinaciones por polarografía CA.

Se realizaron ensayos para determinar el tiempo de goteo en el cual se pudieran tener las condiciones necesarias para observar una mejor respuesta en los picos de capacitancia, encontrando un valor óptimo de 1100 ms. Se controló el tamaño de la gota del capilar mediante el *software* del equipo, para obtener un área aproximada de gota de 6.41×10^{-3} cm².

Voltamperometría Cíclica.

Los voltamperogramas obtenidos para SDS en EPC vs Ag/AgCl, se corrieron a 100 mVs⁻¹ en un intervalo de -1300 a 1350 mV en sentido positivo y negativo, iniciando al potencial de corriente nula para diferentes valores de pH.

4.6. Caracterización de la dopamina.

4.6.1. Soluciones.

Se prepararon soluciones de clorhidrato de dopamina de 0.01 M, a partir del reactivo analítico, las cuales fueron aforadas con agua libre de oxígeno y bióxido de carbono. Estas soluciones se protegieron de la luz.

Cabe mencionar que debido a las propiedades de la dopamina no es posible almacenar las soluciones durante un periodo de tiempo largo; por lo tanto, fue necesario preparar solución nueva para cada estudio.

Para el estudio cinético se prepararon seis sistemas en solución acuosa ajustando el pH con HCl y NaOH a valores de 1.5, 6.0, 9.1, 10.15, 11.19, y 13.25. A cada uno de ellos se le adicionaron 100 μL de dopamina 1×10^{-2} M, obteniendo una concentración de dopamina en el sistema de 1×10^{-4} M.

Se prepararon soluciones de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH para la caracterización electroquímica de dopamina.

4.6.2 Condiciones de trabajo.

Descripción de la celda.

Para determinar los espectros de absorción de la dopamina se emplearon dos sistemas diferentes. El primero fue un sistema cerrado que consta de una celda termostataada acoplada a un potenciómetro y un baño de agua circulante a 25°C , como se presenta en la figura 4.4. El diseño de la celda permitía mantener una atmósfera inerte durante todo el ensayo, mediante burbujeo de N_2 , y realizar la medición constante del pH, mediante un electrodo combinado, al ajustarlo con soluciones de HCl y NaCl, de valores desde 0.9 hasta 13.0.

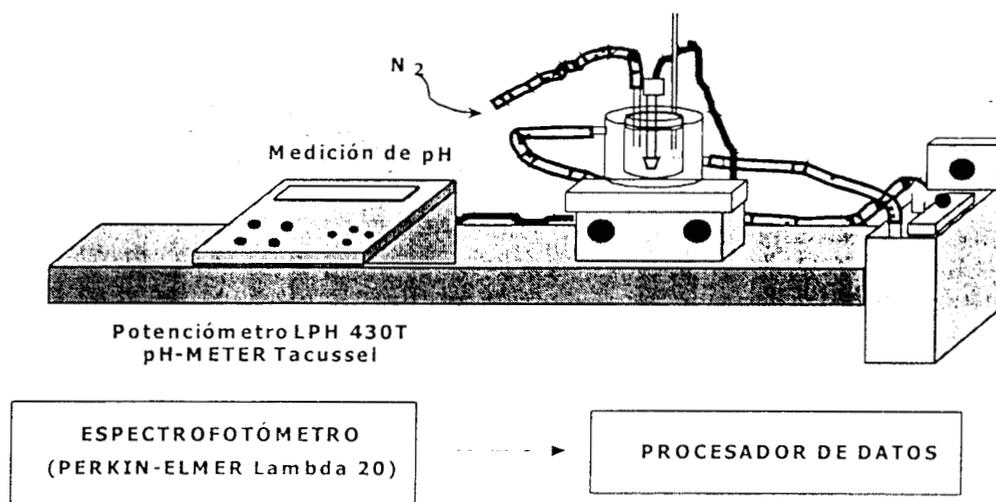


FIGURA 4.4. Diseño del equipo empleado para la caracterización de Dopamina mediante Espectrofotometría.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para este sistema se determinaron los espectros de absorción, una vez que el valor de pH permanecía estable después de cada adición de HCl o NaOH.

Para el segundo sistema se prepararon 24 sistemas individuales en un intervalo de valores de pH 0.7 a 13.3. En este caso la obtención de los espectros de absorción se llevó a cabo inmediatamente después de adicionar 100 μL de dopamina a una concentración 1×10^{-2} M en cada una de los sistemas.

El diseño de la celda empleada para la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica fue el mismo que se describió en el apartado 4.5.2 (figura 4.3).

Espectrofotometría UV-Vis.

Los espectros de absorción obtenidos mediante un espectrofotómetro con celdas de cuarzo de 1.0 cm de longitud de paso óptico, para cada uno de los valores de pH medidos en un intervalo de 0.9 a 13, se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda de 190 nm a 900 nm, a intervalos de 1nm con una velocidad de 960 nmmin^{-1} , controlando la temperatura a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con un sistema tipo Peltier integrado al equipo espectrofotométrico.

Se realizaron estudios cinéticos, para determinar la estabilidad de las especies químicas de dopamina. Los espectros de absorción se obtuvieron en el mismo intervalo de longitud de onda mencionado, tomando las lecturas cada 2, 5 y 10 minutos por dos horas, para los valores de pH en los que se encuentran las especies de dopamina.

Voltamperometría cíclica.

Los voltamperogramas registrados para la dopamina en EPC vs Ag/AgCl, se obtuvieron a 100 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de -1000 mV a 1000 mV en sentido positivo y negativo, iniciando de potencial de corriente nula, en sistemas de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH.

4.7 Efecto del SDS sobre el comportamiento químico de la Dopamina.

4.7.1 Soluciones.

Se emplearon diferentes soluciones de SDS a concentraciones de 0.3 M, 0.025 M, 0.02 M, las cuales se sonicaron por 30 minutos.

Se preparó una solución de dopamina a concentración 1×10^{-2} M, la cual fue aforada con agua desionizada de tipo I libre de materia orgánica, deoxigenada y descarbonatada. Esta solución se protegió de la luz.

Para el estudio electroquímico, se emplearon soluciones de NaCl 0.1 M, las cuales se prepararon a partir de HCl ajustando el pH con una solución de NaOH 0.5 M en un intervalo de 1.5 a 13.0.

4.7.2 Condiciones de trabajo.

Descripción de la celda.

Para determinar los espectros de absorción de la dopamina con SDS se emplearon dos sistemas diferentes. El primero fue un sistema cerrado empleando el diseño de la celda como se describió en el apartado 4.6.2.

Éste se preparó a una concentración de 2×10^{-2} M, concentración por arriba de la CMC para SDS en solución acuosa (8.2×10^{-3} M) [6,7]. A este sistema se le adicionó 500 μ L de dopamina de concentración 1×10^{-2} M, obteniendo una concentración final en el sistema de 1.235×10^{-4} M.

El segundo sistema consistió de sistemas individuales preparados a una concentración de SDS de 4×10^{-3} M, a diferentes valores de pH. Adicionando la cantidad suficiente de dopamina para obtener una concentración en el sistema de 1×10^{-4} M.

Para el análisis de dopamina mediante voltamperometría se empleó el diseño del equipo, tal como se describió en el apartado 4.5.2.

Espectrofotometría UV-Vis.

Los espectros de absorción para los cuatro sistemas empleados se obtuvieron a las mismas condiciones descritas en el apartado 4.6.2.

Se realizaron estudios cinéticos a seis sistemas independientes en solución acuosa a valores de pH de 1.3, 6.8, 7.5, 9.1, 10.1, 13.4 con el fin de observar los cambios en la estabilidad de la dopamina a concentración premicelar de SDS. Los espectros de absorción se obtuvieron tomando las lecturas cada 2, 5 y 10 minutos por dos horas.

Voltamperometría cíclica.

Los voltamperogramas que muestran la interacción entre la dopamina y SDS se obtuvieron a las mismas condiciones que se describen en la página 52.

4.8. Referencias.

1. H. M. Stahr, W. Hyde and L. Sigler *Oxidizing Acid Baths-without Chromate Hazards*, ***Anal. Chem.***, 54, 14, 1456A (1982).
2. N. Batina, Z. Kozarac and B. Čosović, *The Adsorption of sodium Dodecyl Sulfate at the Mercury Electrode and its Effect on the Electrochemical Processes of Cadmium (II) in Sodium Chloride Solution*, ***J. Electroanal. Chem.***, 188, 153 (1985).
3. N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos and P. Nikitas, *Three-dimensional phase-sensitive ac voltammetry for the study of adsorption processes. An application to the adsorption of sodium dodecyl sulphate at the mercury-electrolytic solution interface*, ***J. Electroanal. Chem.***, 324, 375-385 (1992).
4. S. Sotiropoulos, P. Nikitas and N. Papadopoulos, *Adsorption of sodium dodecylsulphate on mercury as an example of micellization within a multilayer interphase*, ***J. Electroanal. Chem.***, 356, 201-223 (1993).

5. *Yoshikiyo Moroi, Micelles Theoretical and Applied Aspects, Plenum Press, New York, 1992.*
6. *Hiemenz Paul C., Principles of Colloid and Surface Chemistry, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., 1986.*
7. *Milton J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena. Second Edition, John Willey & Sons, 1989.*

A Marco Antonio

Por tu amistad, sinceridad y apoyo.
Por las risas, el cariño y todo lo compartido.
¡Gracias Acuario!

CAPÍTULO 5

Caracterización de SDS.

5. Caracterización de SDS.

5.1 Introducción.

Una de las principales características de los surfactantes es su tendencia a adsorberse en una forma ordenada, sobre superficies. El estudio de este fenómeno de adsorción se ha realizado para determinar la concentración de surfactante en la interface, puesto que ésta es una medida del grado de recubrimiento de la interface por el surfactante.

También sería posible, mediante el estudio de la adsorción, conocer la orientación del surfactante en la interface, puesto que esto determina cómo la interface será afectada por la adsorción y así determinar si llega a ser más hidrofílica o más hidrofóbica.

Los cambios de energía en el sistema (ΔG , ΔH , ΔS) resultados de la adsorción, son otros parámetros que pueden ser determinados por el estudio de la adsorción del surfactante, ya que estas cantidades proveen de información sobre el tipo y mecanismo de cualquier interacción entre el surfactante y la interface, así como sobre la eficiencia y efectividad de su actividad como tensoactivo [1].

Sin embargo la adsorción depende de las características del adsorbente, particularmente su polaridad, la constitución del adsorbato y el solvente. También está fuertemente influenciada por parámetros fisicoquímicos, tales como:

1. La naturaleza de los grupos estructurales sobre la superficie del sólido.
2. La estructura molecular del surfactante (adsorbato), por ejemplo si es iónico o no iónico, si el grupo hidrofóbico es largo o corto, si es aromático o alifático.
3. El medio ambiente de la fase acuosa, como el pH, concentración del electrolito y la temperatura [1,2].

Al estudiar el efecto de estos parámetros sobre la adsorción del surfactante es posible determinar el mecanismo del proceso de adsorción, así como la formación de diferentes estructuras coloidales que pueden formar los surfactantes.

Se sabe que por debajo de la CMC la adsorción se hace mediante monómeros; sin embargo, dependiendo de las condiciones, la adsorción puede darse por diferentes mecanismos como el intercambio iónico, las interacciones ácido-base, la adsorción por la polarización de electrones π y la adsorción por dispersión de fuerzas o uniones hidrofóbicas [1]. Por encima de la CMC pueden formarse monocapas, bicapas y multicapas, dependiendo de la concentración de surfactante.

Los fenómenos de adsorción de los surfactantes pueden estudiarse mediante técnicas electroquímicas puesto que muchos surfactantes se adsorben en la interface electrodo-solución.

La técnica de electrocapilaridad es un de ellas. Entre las ventajas que presenta están su velocidad y amplia aplicabilidad para el análisis de sustancias tensoactivas, además de que esta técnica permite obtener importante información acerca de la fisicoquímica de adsorción, incluyendo la cinética, la orientación y la agregación de adsorbatos en la interface del electrodo [3].

Otra técnica con la cual se pueden estudiar procesos de adsorción es la polarografía de corriente alterna (CA).

Mediante esta técnica es posible medir la corriente capacitiva que se forma en la doble capa eléctrica. La determinación de este parámetro permite obtener mayor información acerca de procesos tales como la difusión, la adsorción, la reorientación y el cambio estructural de moléculas adsorbidas en la interface [4].

Por estas ventajas se emplean estas técnicas en este trabajo para llevar a cabo la caracterización de las especies de SDS, así como para el estudio de los procesos de adsorción que pudieran presentar.

5.1.1. Determinación de tensión interfacial para soluciones de SDS en un sistema $\text{Hg}_{(l)}/\text{NaCl}_{(ac)}$ mediante curvas electrocapilares.

La relación entre la tensión interfacial y el potencial del electrodo puede obtenerse a partir de determinaciones electrocapilares. El método electrocapilar consiste en medir la tensión interfacial de un electrodo metálico-líquido (mercurio) en función del potencial y de la concentración de la disolución [5].

La representación gráfica de los valores de la tensión interfacial en función del potencial del electrodo se denomina curva electrocapilar, cuya forma es parabólica y depende de la naturaleza y composición de la solución [5].

Las medidas de tensión interfacial se llevan a cabo mediante un electrómetro capilar, en el que se mide el exceso de presión necesario para expulsar el mercurio de un tubo capilar, o por determinación del peso de las gotas de mercurio que caen de un tubo capilar [3,5].

Considerando este último método, se puede relacionar peso de la gota (W_{gota}) con el tiempo de vida de gota, de un EGM, y construir las curvas electrocapilares, tomando en cuenta que

$$W_{\text{gota}} = mgt_{\text{máx}}, \quad (1)$$

donde m es el flujo de mercurio, g la aceleración gravitacional y $t_{\text{máx}}$ el tiempo de vida de la gota. Si la tensión interfacial actúa sobre la hemiesfera que forma la gota de Hg en el capilar, el cual tiene un radio (r_c), entonces se puede deducir que

$$\gamma = t_{\text{máx}} (mg/2\pi r_c), \quad (2)$$

ésta es la ecuación de proporcionalidad entre tensión interfacial y tiempo de vida de gota.

Las mediciones realizadas por el potenciostato BAS 100B/W, proporcionan datos de $t_{\text{máx}}$ con respecto al potencial del electrodo; por lo tanto; se utilizó la

expresión (2) para determinar la tensión interfacial, considerando los valores referidos en la tabla 5.1 para los parámetros mencionados.

Tabla 5.1

Valores utilizados para determinar los valores de tensión interfacial (γ) a partir de la ecuación (2).

Parámetros	Valores
m (Kgs^{-1})	4.36×10^{-6}
g (ms^{-2})	9.81
π	3.141593
r_c (m)	$1.50 \times 10^{-4} / 1.00 \times 10^{-4}$

5.1.2. Determinación de densidad de carga.

Considerando que los fenómenos electrocapilares surgen de la influencia que la carga generada en la interface ejerce sobre la tensión interfacial y de que la misma carga depende del potencial aplicado, se puede calcular la densidad de carga generada en cada punto de la curva electrocapilar.

Esto normalmente se logra mediante la ecuación de Lippmann, que relaciona un término de energía interfacial y otro término de carga electrostática, a partir del incremento total en la energía de Gibbs

$$dG = \gamma dA + EdQ. \quad (3)$$

Donde G es la energía de Gibbs, γ es la tensión superficial, A es el área, E es el potencial y Q es la carga.

Matemáticamente la diferencial total de esta expresión es:

$$dG = \gamma dA + Ad\gamma + EdQ + QdE, \quad (4)$$

por lo que se deduce que

$$Ad\gamma + QdE = 0. \quad (5)$$

Entonces se puede concluir que:

$$-d\gamma/dE = Q/A = q, \quad (6)$$

esta última expresión es la que se conoce como ecuación de Lippmann [6].

Por lo tanto, derivando los valores obtenidos de tensión interfacial mediante las curvas electrocapilares de los estudios anteriores, es posible conocer cómo afecta la concentración del SDS a la densidad de carga presente en la interface electrodo-solución.

5.1.3 Determinación del potencial del plano externo de Helmholtz.

Un parámetro fisicoquímico que se puede determinar a partir de la densidad de carga es el potencial del plano externo de Helmholtz que se presenta en la doble capa eléctrica.

Con el cálculo de este potencial es posible confirmar la existencia de las diferentes estructuras coloidales que forma el SDS y que se adsorben en la interface del electrodo, ya que las condiciones que se encuentran en ésta no son necesariamente las que se encuentran en el seno de la solución [7].

El cálculo de este potencial puede hacerse a partir de la ecuación de Stern [6]

$$q = (8RT\varepsilon C)^{1/2} \sinh(zF\phi_H/2RT), \quad (7)$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio, C la concentración del analito, F la constante de Faraday, z la carga iónica del analito y ϕ_H el potencial del plano externo de Helmholtz, despejando éste de la ecuación anterior se obtiene:

$$\phi_H = 2RT/zF \ln \left\{ \frac{q}{(8RT\varepsilon C)^{1/2}} + \left[\frac{q}{(8RT\varepsilon C)^{1/2}} + 1 \right] \right\}, \quad (8)$$

así por medio de la ecuación (8) se puede calcular ϕ_H a partir de la densidad de carga a cualquier potencial.

5.1.4. Determinación de capacitancia mediante Polarografía CA.

Se ha encontrado que los valores de capacitancia están en función del potencial y que dependen de la naturaleza y concentración de los solutos [6].

La adsorción de un surfactante causa dos clases diferentes de señales. La primera es una depresión de la corriente capacitiva en el intervalo de potencial, generalmente cercano al potencial de carga cero [3,7], donde la molécula es adsorbida en la superficie del electrodo. Esta depresión se incrementa con el aumento de la concentración de surfactante, hasta que se presenta una saturación de surfactante en de la superficie del electrodo.

El segundo fenómeno es la existencia de picos en ambos lados del potencial de máxima adsorción. Estos picos tienen su origen en los cambios de capacitancia causados por la adsorción del surfactante [8].

La altura de estos picos está en función de la concentración del adsorbato, pero sólo es una función lineal en un intervalo limitado de concentraciones. Los valores de potencial no dependen tanto de la concentración de surfactante; sin embargo, se pueden utilizar para la identificación de estructuras adsorbidas, ya que los picos de capacidad pueden corresponder a la adsorción-desorción de monómeros de surfactante, pequeños agregados, micelas o a la reorientación de moléculas adsorbidas [3].

Los valores de capacitancia pueden ser estimados a partir de valores de corriente capacitiva por medio de la relación:

$$I=CAv, \tag{9}$$

donde I es la corriente capacitiva, C la capacitancia, A el área del electrodo y v la velocidad de barrido de potencial [7].

5.2. Efecto de la concentración de NaCl en el proceso de Adsorción de SDS.

Se realizó un ensayo para observar el efecto de la concentración de NaCl sobre la actividad interfacial del SDS, así como el efecto en su proceso de adsorción. Para este estudio se empleó el sistema descrito en el apartado 4.5.1 de la página 47.

En la figura 5.1 se observa el aumento de la tensión interfacial al incrementar la concentración de NaCl, así como un desplazamiento en el potencial de corriente nula $E_{q=0}$ (Anexo A). Para el sistema de SDS sin NaCl éste se registra a -550mV , en cambio, a partir de concentraciones de NaCl arriba de $1.9 \times 10^{-3}\text{M}$ se presenta entre -500mV y -450mV . También se observa un punto de isotopotencial en aproximadamente -800mV , este tipo de comportamiento no se ha encontrado en la literatura.

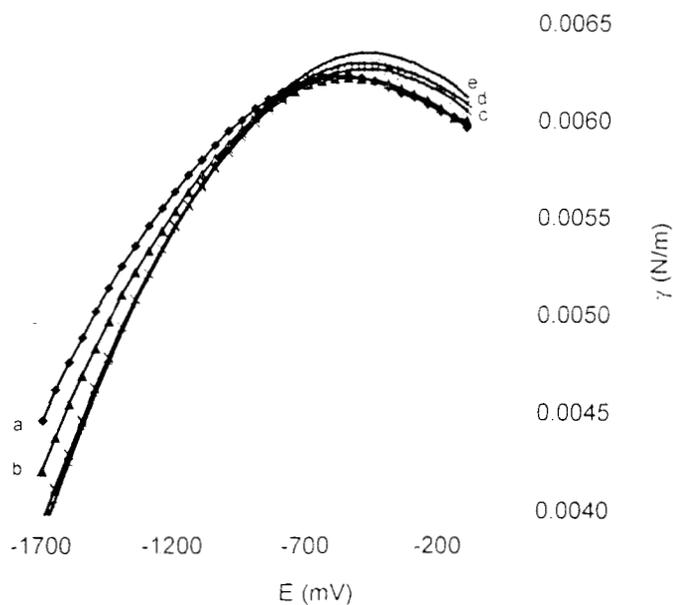


FIGURA 5.1 Curvas electrocapilares para diferentes concentraciones de NaCl en un sistema acuoso de SDS a concentración $1 \times 10^{-4}\text{M}$. a) SDS $1 \times 10^{-4}\text{M}$ sin NaCl, b) NaCl $4.97 \times 10^{-4}\text{M}$, c) NaCl $2.439 \times 10^{-3}\text{M}$, d) NaCl $2.91 \times 10^{-3}\text{M}$ y e) NaCl $3.38 \times 10^{-3}\text{M}$.

CARACTERIZACIÓN DE SDS.

El aumento de la concentración de NaCl en el sistema repercute directamente en la adsorción del surfactante, como se muestra en la figura 5.2, en la que se observa claramente cómo la presencia de NaCl favorece el proceso de adsorción del surfactante al electrodo, y cómo ésta aumenta al incrementarse la concentración de sal en el sistema.

Este efecto es debido a una disminución en la magnitud del campo eléctrico generado por la interface cargada; por lo tanto, se presenta un decremento en la atracción entre especies cargadas opuestamente y el decremento de la repulsión entre especies cargadas similarmente a fuerzas iónicas altas [1,9].

En esta familia de polarogramas se observa un mínimo de corriente capacitiva a partir de una concentración de NaCl de 1.18×10^{-3} M en aproximadamente -3.75×10^{-6} A. Esta corriente capacitiva aumenta a -4.6×10^{-6} A en un intervalo de potencial de -600 mV a -550 mV, la cual parece constante a partir de una concentración de NaCl de 2.439×10^{-3} M.

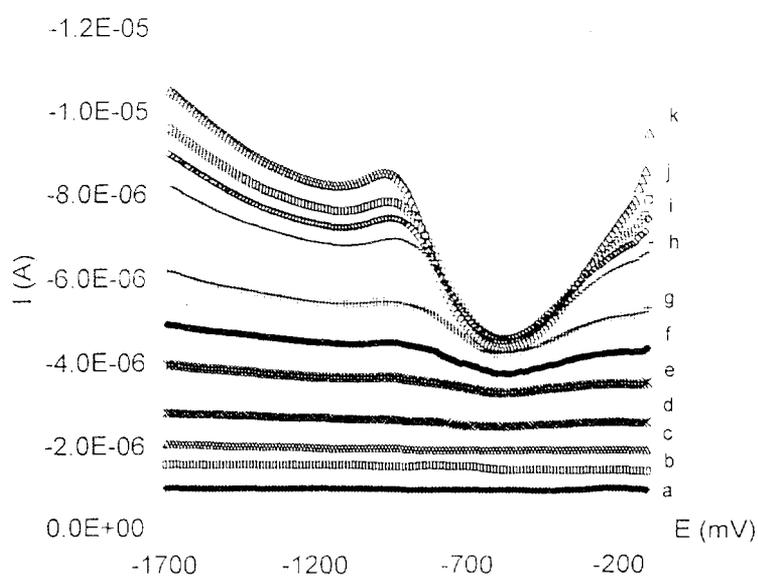


FIGURA 5.2 Curvas de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado, al aumentar en la concentración de NaCl en un sistema acuoso de SDS 1×10^{-4} M. a) Agua desionizada, b) SDS 1×10^{-4} M sin NaCl, c) NaCl 1.99×10^{-4} M, d) NaCl 4.97×10^{-4} M, e) NaCl 9.90×10^{-4} M, f) NaCl 1.18×10^{-3} M, g) NaCl 1.47×10^{-3} M, h) NaCl 1.96×10^{-3} M, i) NaCl 2.439×10^{-3} M, j) NaCl 2.91×10^{-3} M y k) NaCl 3.38×10^{-3} M.

Por otra parte, se observa un pico cuyo potencial depende de la concentración de NaCl en el sistema, ya que aparece en -860 mV a una concentración de NaCl de 1.18×10^{-3} M. Este pico aumenta 10 mV a partir de una concentración de NaCl de 1.96×10^{-3} M, en la tabla 5.2 se presentan los valores de potencial que presenta esta pico.

Tabla 5.2

Valores de potencial y de corriente capacitiva del pico de capacitancia para SDS a diferentes concentraciones de NaCl.

Concentración de NaCl (M)	Potencial de pico (mV)	Corriente capacitiva de pico (A)
1.18×10^{-3}	-860	-3.7×10^{-6}
1.47×10^{-3}	-900	-4.2×10^{-6}
1.96×10^{-3}	-960	-4.4×10^{-6}
2.44×10^{-3}	-970	-4.6×10^{-6}
2.91×10^{-3}	-980	-4.6×10^{-6}
3.38×10^{-3}	-990	-4.6×10^{-6}

Se realizó otro ensayo para dos sistemas de NaCl, el primero a concentración 0.5 M y el segundo a 0.1 M variando la concentración de SDS en cada uno de ellos.

Las curvas electrocapilares registradas para diferentes concentraciones de SDS en ambos sistemas se presentan en la figura 5.3. En esta familia de curvas se observa un abatimiento en la tensión interfacial, en la región del $E_{q=0}$ al aumentar la concentración de SDS. Como se observa en la misma figura la relación funcional cambia de una parábola a una meseta.

En la tabla 5.3 se muestran las concentraciones en las que se presenta este efecto para cada uno de los sistemas.

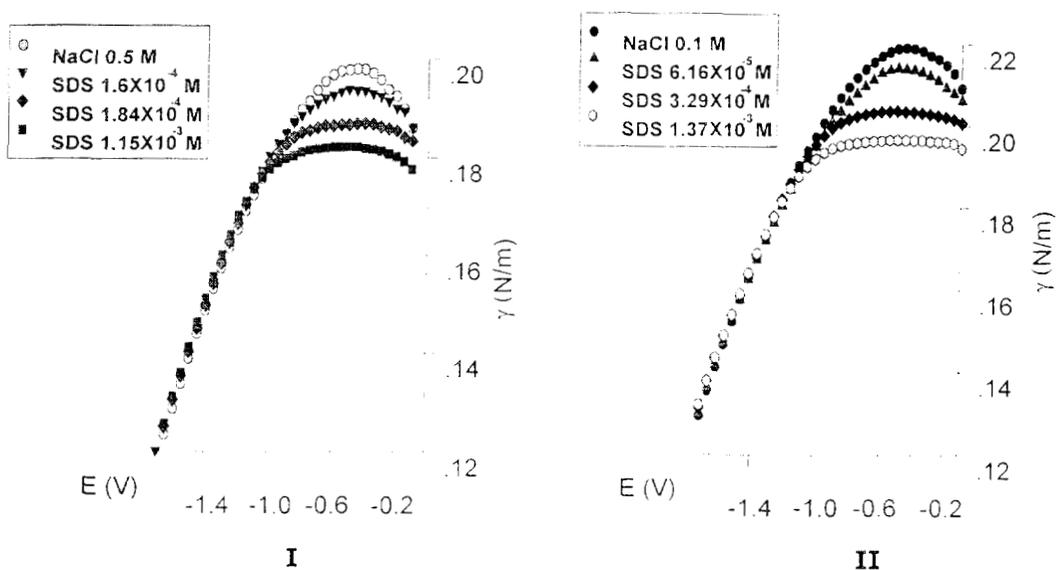


FIGURA 5.3. Curvas electrocapilares para diferentes concentraciones de SDS. I) SDS disuelto en NaCl 0.5 M pH=6, II) SDS disuelto en NaCl 0.1 M pH=6.

Considerando estos valores se puede inferir que a mayor concentración de NaCl el abatimiento en la tensión interfacial se presenta a concentraciones menores de SDS.

Por arriba de estas concentraciones el abatimiento aumenta ampliándose el intervalo de potencial de -350 mV a -650 mV.

TABLA 5.3

Concentraciones de SDS en las cuales se registra un abatimiento en la tensión interfacial para sistemas de NaCl a concentraciones de 0.5 M y 0.1 M.

Sistema	Concentración de SDS
NaCl 0.5 M	1.8×10^{-4} M
NaCl 0.1 M	3.29×10^{-4} M

En los ensayos realizados para este estudio se observó, para el sistema de NaCl 0.5 M, que las medidas de tensión interfacial varían entre 0.197 N/m y 0.182 N/m, considerando los valores en el $E_{q=0}$ (-500 mV) en un intervalo de

concentraciones de 1.35×10^{-4} M– 1.15×10^{-3} M de SDS. En cambio para el sistema de NaCl 0.1 M, se registran valores de tensión interfacial entre 0.218 Nm^{-1} y 0.196 Nm^{-1} a concentraciones entre 2.49×10^{-6} M– 8.79×10^{-3} M de SDS.

En este caso se observa que a mayor concentración de NaCl en el sistema se registran menores valores de tensión interfacial, contrario a la relación observada en la figura 5.1.

Se ha reportado que el emplear un electrolito, tal como NaCl, en soluciones de surfactantes iónicos trae como resultado un incremento en la actividad interfacial [1,9]. Por lo tanto, es lógica la disminución en la tensión interfacial registrada para el sistema de NaCl 0.5 M.

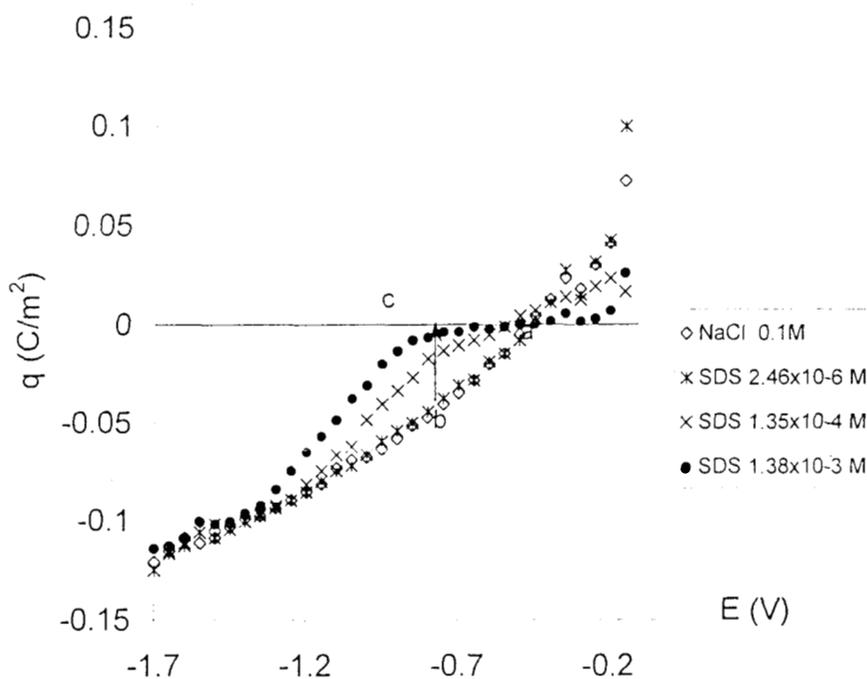


FIGURA 5.4. Gráfico de densidad de carga con respecto al potencial aplicado. Aumento en la concentración de SDS en un sistema de NaCl 0.1 M pH=6. a) $\text{SDS } 2.46 \times 10^{-6}$ M, b) $\text{SDS } 1.35 \times 10^{-4}$ M y c) $\text{SDS } 1.38 \times 10^{-3}$ M.

Como se mencionó en el apartado 5.1.2, mediante un análisis de la densidad de carga generada en la interface electrodo-solución, es posible explicar la forma de las curvas electrocapilares.

En la figura 5.4 se muestra la variación de la densidad de carga con respecto al potencial aplicado. Es interesante señalar que tanto para el electrolito como para concentraciones diluidas de SDS, existe un sólo valor de potencial donde la carga es cero. A este potencial se presenta el valor máximo de tensión interfacial en todas las curvas electrocapilares, este máximo se le conoce como máximo electrocapilar. El potencial registrado tanto para el electrolito como para las soluciones de SDS diluidas es de -450 mV.

En ausencia de adsorción el máximo electrocapilar corresponde a un potencial único [6], en el cual la interface mercurio-agua está inalterada. Esto se comprueba en los gráficos de la figura 5.4, puesto que, como ya se mencionó, el $E_{q=0}$ para concentraciones diluidas de SDS es único. En cambio, al aumentar la concentración de SDS, se observa un intervalo de potencial en el que la densidad de carga es cero, este intervalo va de -350 mV a -650 mV; este mismo intervalo de potencial se observa como una meseta en las curvas electrocapilares.

Si se conoce que al aumentar la concentración de surfactante, se favorece la formación de agregados coloidales, se puede proponer que son este tipo de estructuras las que se adsorben en la superficie del electrodo.

Tomando en cuenta la formación de estos agregados, se propone que mediante el análisis de gráficos de densidad de carga, se podrían identificar las condiciones en las cuales éstos se presentan, así como, los procesos de adsorción de algunas de estas estructuras, relacionando por ejemplo, el comportamiento de la curva (a) de la figura 5.4 con la existencia de unidades monoméricas; el comportamiento del surfactante antes de la CMC con la curva (b) y después de la CMC con un comportamiento como el que se muestra en la curva (c).

Otro parámetro fisicoquímico con el cual se podría identificar el proceso de adsorción de los agregados coloidales es la determinación del potencial de Helmholtz.

En la figura 5.5 se presenta el comportamiento de este potencial al aumentar la concentración de SDS en el sistema.

Analizando las tendencias de estos gráficos, es posible identificar el comportamiento de adsorción que presentan las diferentes estructuras del SDS, ya que, como se observa a concentraciones diluidas de SDS (en las cuales predomina la presencia de unidades monoméricas de surfactante), el potencial en la capa compacta cambia bruscamente al llegar al potencial de carga cero, este comportamiento es comparable al observado en los gráficos de densidad de carga.

Cuando se tiene en el sistema una concentración diluida de SDS, no ocurre proceso de adsorción, por lo tanto, se tiene un solo potencial de carga nula. En este punto las cargas en la doble capa están compensadas de tal modo que el potencial interno es cero. Al aplicar un potencial ligeramente mayor al $E_{q=0}$ el potencial de Helmholtz cambia drásticamente debido al cambio en la densidad de carga en la interface electrodo-solución. Por este cambio, las especies monoméricas se desorben rápidamente de la superficie del electrodo.

Cuando se analiza el comportamiento del potencial de Helmholtz a concentraciones de SDS de 6.16×10^{-5} M y 1.35×10^{-4} M, se observa que el cambio de éste no es tan brusco como en el primer caso.

Comparando el comportamiento a estas concentraciones con el gráfico de densidad de carga, se observa que existe un intervalo de potencial donde la carga es cero, esto indica adsorción del surfactante. Este comportamiento se registra en presencia de agregados coloidales.

Por lo tanto, se esperaría que el cambio del potencial de Helmholtz con respecto al potencial aplicado fuera similar al observado a concentraciones arriba de 1.38×10^{-3} M ya que se necesitaría mayor energía para que se desorbieran de la

CARACTERIZACIÓN DE SDS.

superficie del electrodo; sin embargo, esto no es así. Este comportamiento podría explicarse, proponiendo la formación de agregados coloidales que aunque se adsorben en la superficie del electrodo, esta adsorción no es tan fuerte, ya que un leve cambio en el potencial aplicado es suficiente para que se desorban.

Por último se analiza el comportamiento del potencial del Helmholtz en las concentraciones mayores de trabajo. En este caso, la modificación de este potencial con respecto al potencial aplicado se presenta gradualmente.

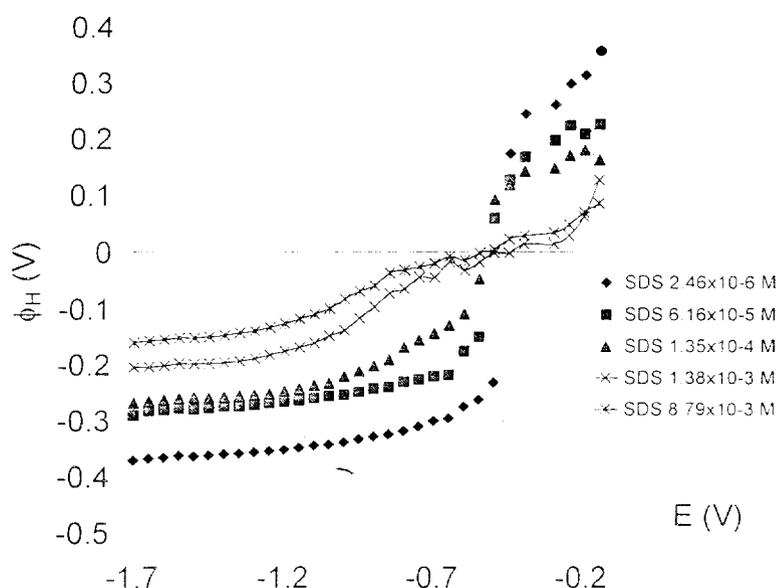


FIGURA 5.5. Gráfico del potencial de Helmholtz con respecto al potencial aplicado, para un sistema de NaCl 0.1M pH=6, a diferentes concentraciones de SDS.

Esta modificación se podría explicar por una fuerte adsorción de las estructuras formadas, que podrían ser micelas, en la superficie del electrodo. Esto hace que sean necesarios potenciales muy negativos para que éstas se desorban. Este comportamiento se observa también en el gráfico de densidad de carga, ya que una superficie con densidad de carga negativa se presenta a potenciales mayores de -700 mV.

En un primer análisis, se ha mostrado cómo se favorece el proceso de adsorción por la presencia de NaCl y que un aumento en la concentración de surfactante produce un abatimiento en la tensión interfacial, debido probablemente a la formación de agregados coloidales. Por otra parte, el estudio de parámetros fisicoquímicos provee información sobre las condiciones en las que las diferentes estructuras coloidales del SDS pueden adsorberse en una interfase electrodo-solución.

5.3. Influencia del pH sobre el proceso de adsorción del SDS.

En este estudio se utilizó como electrolito soporte NaCl 0.1M, y se realizaron las mediciones de tensión interfacial a valores de pH ácido y básico.

El comportamiento registrado para diferentes concentraciones de SDS fue similar al observado en el sistema de NaCl 0.1 M sin ajuste de pH.

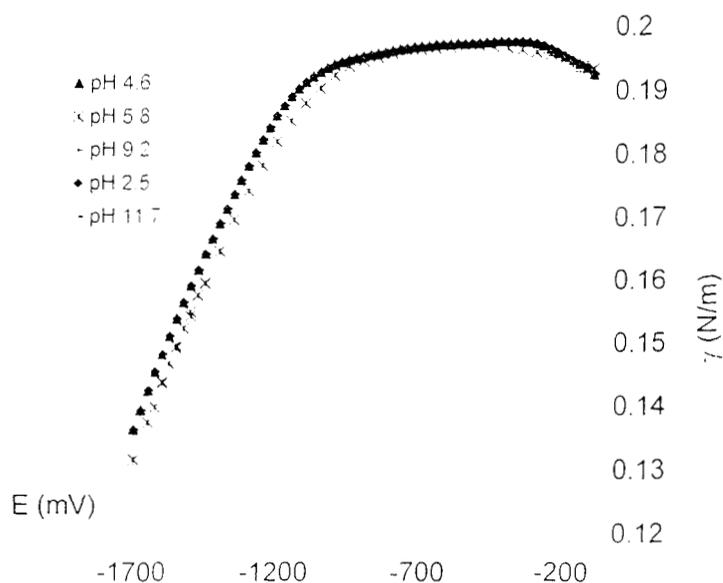


FIGURA 5.6. Curvas electrocapilares para SDS 1.3×10^{-3} M a diferentes valores de pH, en un sistema de NaCl 0.1 M.

En la figura 5.6 se presenta una familia de curvas electrocapilares para SDS 1.37×10^{-3} M a diferentes valores de pH; esta concentración de SDS se encuentra en el intervalo en el cual se presenta la meseta por efecto del proceso de adsorción de especies coloidales.

En esta figura se observa cómo se sobreponen las curvas electrocapilares para los diferentes valores de pH, por lo tanto se puede decir que el pH no afecta el comportamiento típico del SDS.

Sin embargo, se ha reportado que el cambio de pH causa un marcado efecto en la adsorción de surfactantes iónicos. Se dice que a valores de pH bajos la superficie del electrodo llega a ser más positiva o menos negativa, favoreciendo la adsorción de surfactantes aniónicos, como es el caso del SDS, y disminuye la adsorción de surfactantes catiónicos [1].

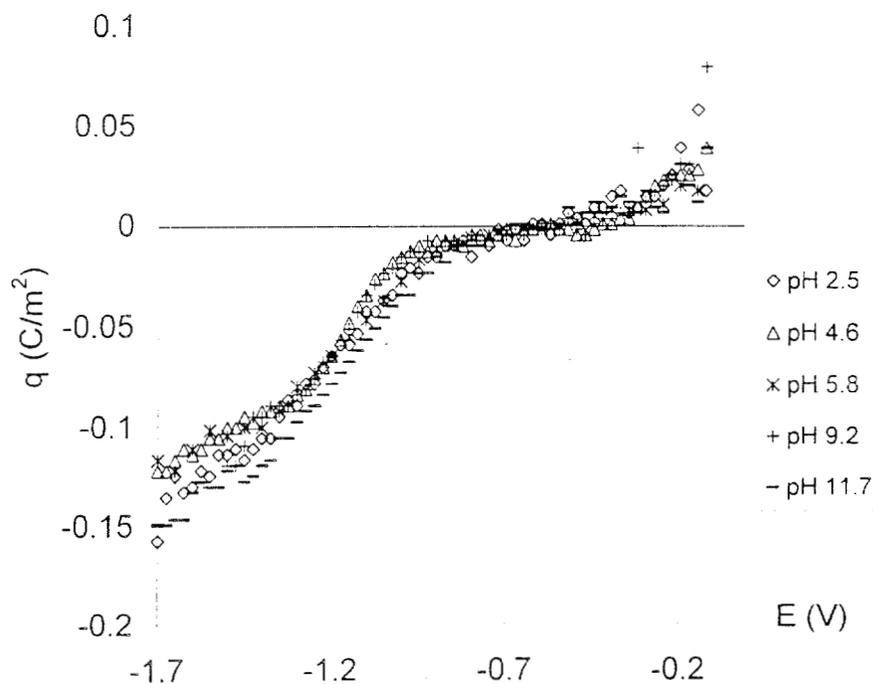


FIGURA 5.7. Gráfico de densidad de carga con respecto al potencial aplicado para una concentración de SDS de 1.3×10^{-3} M en un sistema de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH.

A pesar de lo anterior, en los gráficos de la figura 5.7 prácticamente no se registra ninguna modificación en el proceso de adsorción del SDS al cambiar el pH. Por el contrario, se observa que la densidad de carga presente en la superficie del electrodo es semejante en todos los valores de pH del presente estudio.

5.4 Determinación de especies de SDS.

Una de las principales propiedades de los surfactantes es su capacidad de formar agregados coloidales; los procesos de agregación dependen de las especies del surfactante y de las condiciones del sistema en el cual se disuelve. Existe un intervalo de concentraciones en el cual las propiedades fisicoquímicas cambian de manera drástica, la concentración a la cual ocurren estos cambios ha sido llamada *concentración micelar crítica (CMC)*. Este cambio ha sido utilizado para definir a la CMC como "la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva $\ln \gamma$ que representa una propiedad coligativa ideal en función de la concentración total del surfactante" [3].

Los agregados moleculares que se forman arriba de la CMC son conocidos como micelas. La diferencia entre coloides micelares y otro tipo de coloides, es que los primeros se encuentran en equilibrio dinámico con monómeros en la solución [10]

Actualmente se sabe que el paso de monómeros a micelas no es directo, al aumentar la concentración de surfactante se forman otras especies tales como dímeros, trímeros y hemimicelas, éstas también se encuentran en equilibrio con las micelas [3].

5.4.1 Determinación de CMC.

Generalmente la CMC se determina por la intersección de dos curvas extrapoladas, una de las cuales representa una determinada propiedad física (en el caso de este trabajo valores de tensión interfacial registrados mediante curvas

electrocapilares) en un intervalo de concentraciones inferiores a la CMC y la otra a concentraciones superiores a la CMC de un surfactante.

En la figura 5.8 se presentan dos gráficos de tensión interfacial con respecto a la concentración de SDS en un sistema de NaCl 0.1 M. En la curva (a) se observa un mínimo en los valores de tensión superficial. Este comportamiento indica la existencia de impurezas en el reactivo [4,10,11].

Algunos tipos de impurezas que influyen fuertemente en las propiedades de los surfactantes consisten en reactivos residuales con grupos polares como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{X}$ o $-\text{C}=\text{CH}_2$. Estos componentes pueden reducir significativamente la tensión superficial, además de que pueden disolverse dentro de las micelas [10].

Para el caso específico del SDS se encontró que el reactivo analítico puede contener restos de dodecanol o tetradecanol [10,11], ambos compuestos con propiedades hidrofóbicas.

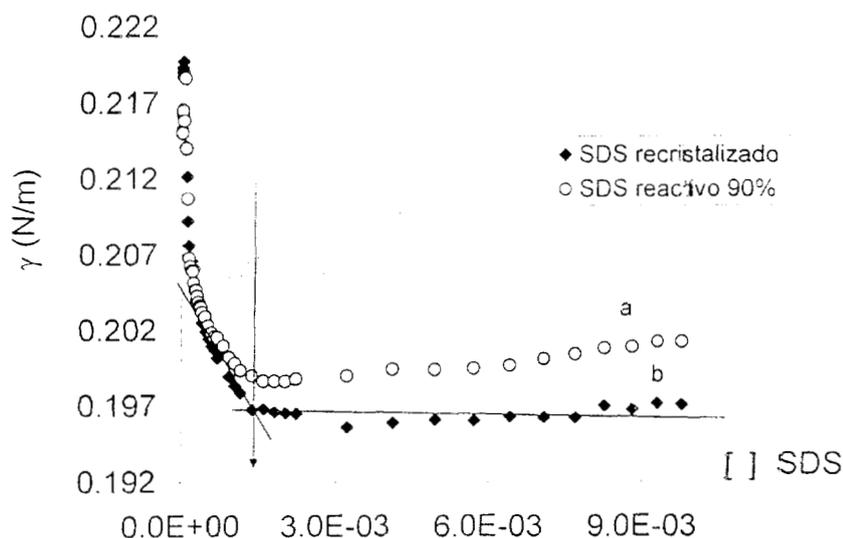


FIGURA 5.8. Gráficos de tensión interfacial con respecto a la concentración de SDS en un sistema de NaCl 0.1M pH=6. a) Reactivo analítico de SDS (Pureza 90%), b) Reactivo SDS doblemente recristalizado con etanol.

En la misma figura 5.8 se presenta un gráfico de tensión interfacial con respecto a la concentración de SDS recristalizado con etanol. En esta curva, etiquetada como (b), no se registra el mínimo en los valores de tensión interfacial, indicando con ello la pureza del reactivo. Esto permite observar claramente el cambio brusco en la pendiente de la curva, con lo cual se puede determinar gráficamente la CMC.

Es importante trabajar con el reactivo de SDS recristalizado, ya que de lo contrario la determinación de la CMC no sería correcta puesto que generalmente el mínimo en los valores de tensión superficial corresponde a la CMC en el reactivo sin recristalizar.

En la tabla 5.4 se presenta una comparación entre los valores reportados de CMC para el SDS y el determinado en este estudio.

TABLA 5.4

Valores de CMC determinados para SDS en un sistema de NaCl 0.1 M a temperatura de 25°C.

AUTORES	CMC
Huisman [1]	1.5×10^{-3} M
Kratohvil [18]	1.4×10^{-3} M
Texter [19]	1.39×10^{-3} - 1.7×10^{-3} M
Este Trabajo	1.38×10^{-3} M

Conjuntamente a la determinación de tensión interfacial, se determinaron curvas de capacitancia por polarografía CA para el sistema de SDS al 90% de pureza y para el reactivo recristalizado.

En polarografía CA la adsorción de surfactantes causa dos clases diferentes de señales. Primero se presenta un intervalo de potencial en cual la molécula es

adsorbida en la superficie del electrodo, registrándose una disminución en la corriente capacitiva, esta disminución llega a ser más grande con el incremento de la concentración de surfactante. El segundo fenómeno es la presencia de picos en ambos lados del potencial de máxima adsorción, los cuales definen los límites positivos y negativos de la adsorción. Estos picos tienen su origen en los cambios de capacitancia causada por la adsorción de los surfactantes [8].

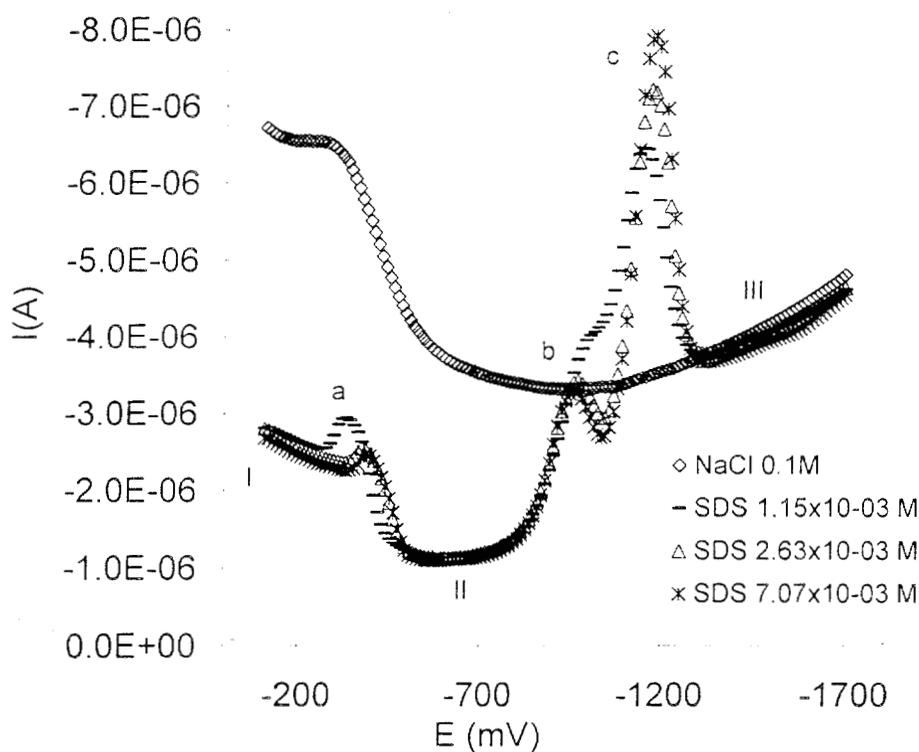


FIGURA 5.9. Gráfico de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado. Aumento de la concentración de SDS, reactivo analítico 90%, en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 6.0. Intervalo de concentraciones de $1.15 \times 10^{-4} \text{M}$ a $7.07 \times 10^{-3} \text{M}$.

En la figura 5.9 se muestra el comportamiento para un sistema preparado con SDS al 90% de pureza, en las curvas polarográficas se observa la presencia del mínimo en la corriente capacitiva y tres picos de desorción identificados en el

gráfico como a, b, y c. Cuando se analiza el comportamiento para un sistema preparado con el reactivo recristalizado (figura 5.10), solamente se presentan dos picos de desorción (a y c). El pico b se registra como un pequeño hombro para éste sistema. Por lo tanto, se podría decir que el pico b corresponde a alguna impureza presente en el reactivo, que se elimina parcialmente al recristalizar el reactivo.

Cabe hacer la observación que los picos de desorción registrados en ambos casos se mantienen en los mismos potenciales a concentraciones por arriba de la CMC determinada para el SDS en el sistema de trabajo.

En la tabla 5.5 se muestran los potenciales en los que se registran estos picos para cada uno de los sistemas.

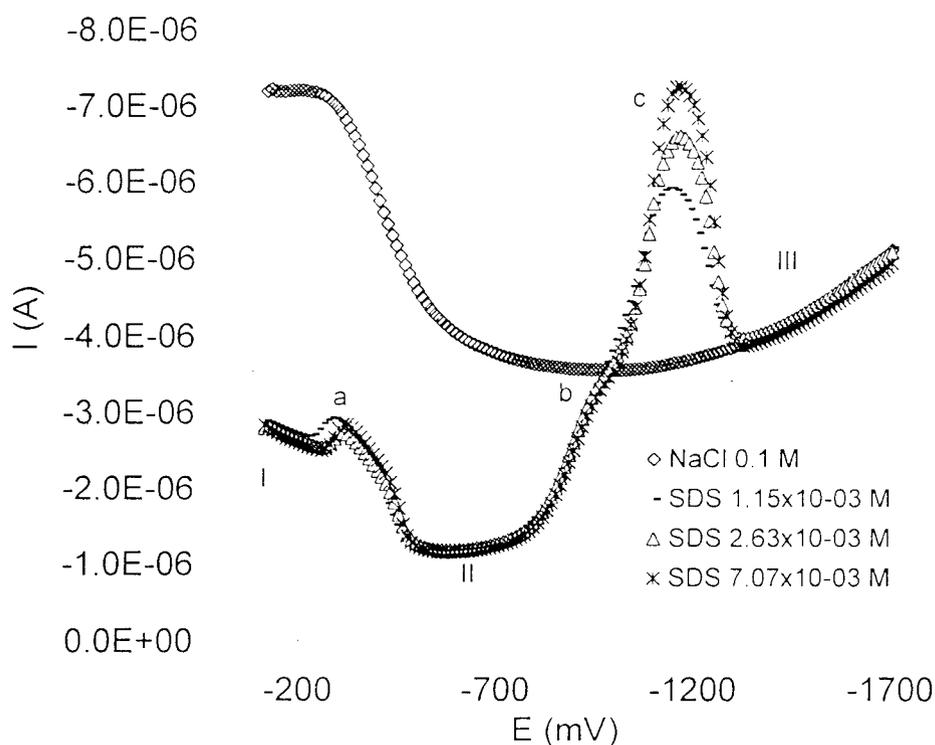


FIGURA 5.10. Gráfico de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado. Aumento de la concentración de SDS, reactivo recristalizado, en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 6.0. Intervalo de concentraciones de $1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $7.07 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Con estas evidencias, se puede decir que la técnica de recristalización empleada es adecuada para eliminar gran parte las impurezas presentes en el reactivo analítico, y de este modo confiar en el valor de CMC determinado para el SDS en el sistema electrolítico de trabajo.

TABLA 5.5

Potenciales en los que se registran los picos *a*, *b*, *c* determinados para SDS por polarografía CA en un sistema de NaCl 0.1 M pH=6.0.

SISTEMA	POTENCIAL DEL PICO <i>a</i>	POTENCIAL DEL PICO <i>b</i>	POTENCIAL DEL PICO <i>c</i>
SDS 90%	-397 mV	-969 mV	-1178 mV
SDS recristalizado	-331 mV	-936 mV	-1167 mV

Por otra parte, es interesante señalar el comportamiento que presenta el SDS en polarografía CA, ya que de éste se han desprendido una serie de interpretaciones.

Eda [13] fue el primero en reportar las propiedades de los alquil sulfatos adsorbidos en una interfase del tipo mercurio-solución. Él asume que el SDS puede adsorberse en la interfase en varias orientaciones: con el grupo sulfato orientado hacia el metal a intervalos de potencial mayores a -400 mV, y con las cadenas orientadas hacia el metal en el intervalo de -490 mV a -770 mV (intervalo etiquetado en los gráficos 5.9 y 5.10 como II) formando una capa compacta.

Damaskin [14] menciona la posibilidad de que en este intervalo, se forme en la interfase una película micelar y sugiere que en potenciales cercanos al $E_{q=0}$ hay una reorientación del SDS combinada con la formación de micelas en la superficie.

Nikitas [15,16,17] y colaboradores reportan la formación de una monocapa condensada, observada como una depresión en las medidas de capacitancia que es

constante en un intervalo de potencial. Consideran que antes y después de este intervalo existe una reorientación del SDS de tal modo que se favorece la formación de agregados coloidales llamados hemimicelas.

En la figura 5.11 se presentan las curvas polarográficas obtenidas para concentraciones diluidas de SDS.

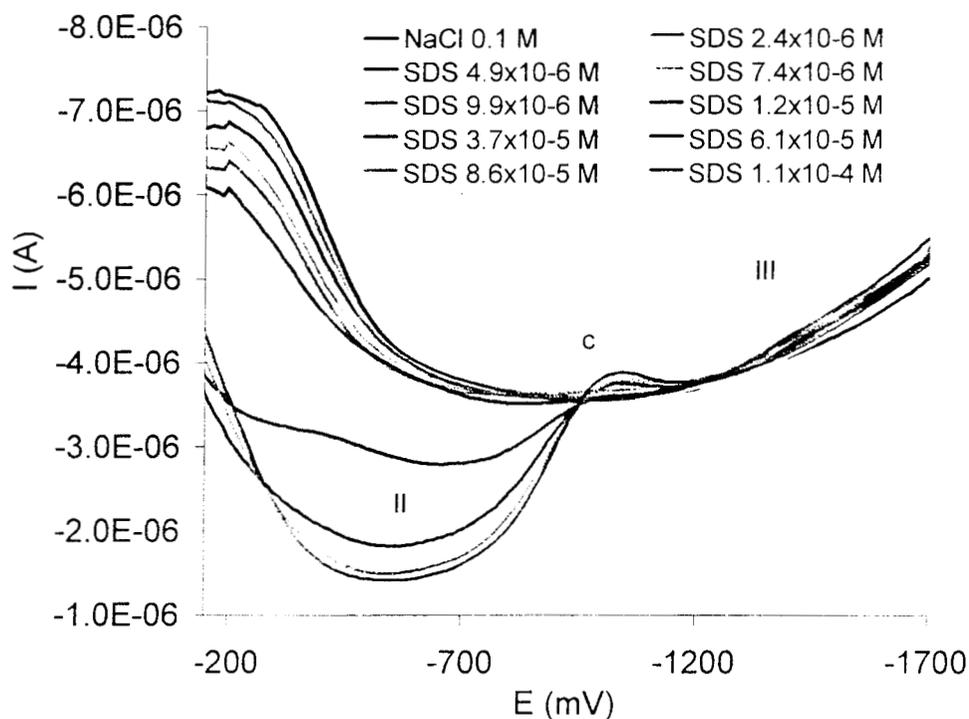


FIGURA 5.11. Gráfico de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado. Aumento de la concentración de SDS para el reactivo recristalizado, en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 6.0. Intervalo de concentraciones de 2.49×10^{-6} M a 1.10×10^{-4} M.

En esta figura se muestra que el surfactante sigue el comportamiento del electrolito soporte, lo que concuerda con el comportamiento observado en las curvas electrocapilares, en los cálculos de densidad de carga y de potencial de Helmholtz; indicando así la existencia de unidades monoméricas.

Sin embargo, a una concentración de 3.7×10^{-5} se advierte un cambio brusco en las medidas de corriente capacitiva.

CARACTERIZACIÓN DE SDS.

A partir de esta concentración se pueden delimitar dos regiones donde el comportamiento del surfactante varía según el potencial aplicado.

La disminución en la corriente que se presenta en la región II, se atribuye a la formación de agregados premicelares, los cuales se adsorben en la superficie del electrodo, en un intervalo de potencial de -550 mV a -570 mV.

La región III, que se registra a potenciales más negativos, indica al coincidir con el electrolito soporte la ausencia de adsorción del SDS.

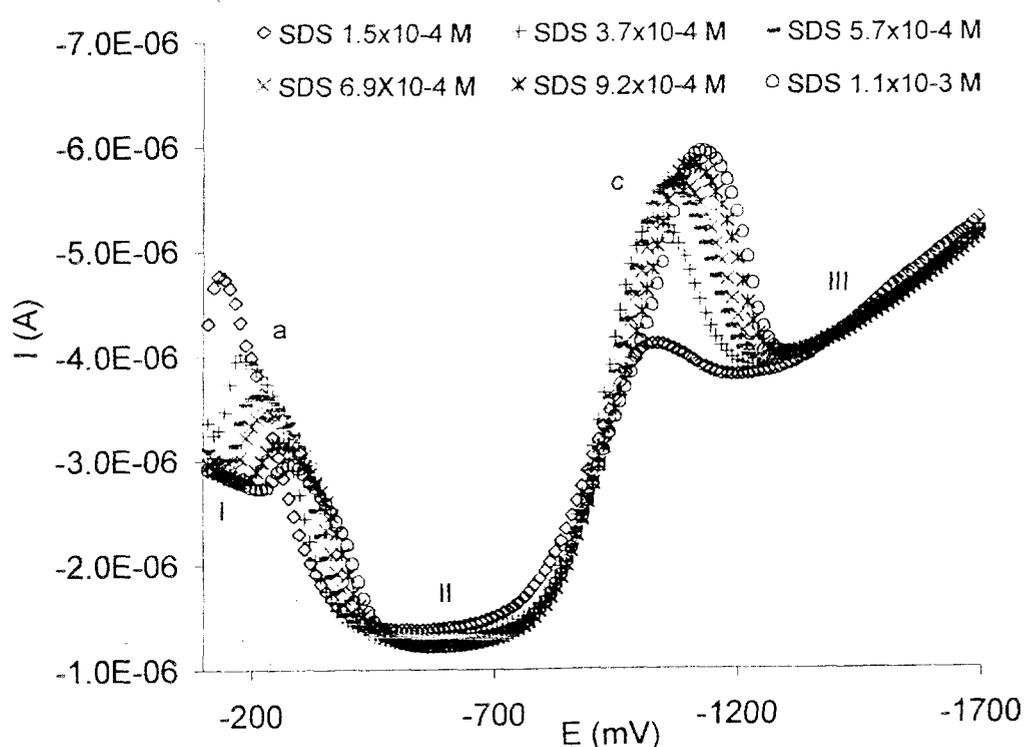


FIGURA 5.12. Gráfico de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado. Aumento de la concentración de SDS para el reactivo recristalizado, en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 6.0. Intervalo de concentraciones de 1.59×10^{-4} M a 1.15×10^{-3} M.

En la figura 5.12 se observa que a partir de una concentración de SDS en el sistema de 1.5×10^{-4} M se definen los picos (a) y (c). Éstos tienen un comportamiento inverso, ya que al aumentar la concentración de SDS el pico (a)

disminuye mientras que el pico (c) aumenta. En ambos casos se observa un desplazamiento de potencial. Por otra parte el intervalo de potencial que delimita la zona II se amplía de -500 mV a -600 mV.

Después de la CMC determinada se observa que, conforme aumenta la concentración de surfactante, tanto la intensidad en la corriente capacitiva como el potencial del pico (a) permanece constante. En cambio, la corriente del pico (c) se registra en el mismo potencial, y ésta aumenta con respecto a la concentración de SDS (figura 5.13).

De acuerdo a los estudios realizados por Nikitas [15,16,17] existen en solución y en la interface del electrodo una serie de equilibrios por los que pasa el SDS (tabla 5.6) que justifican su comportamiento determinado por polarografía CA.

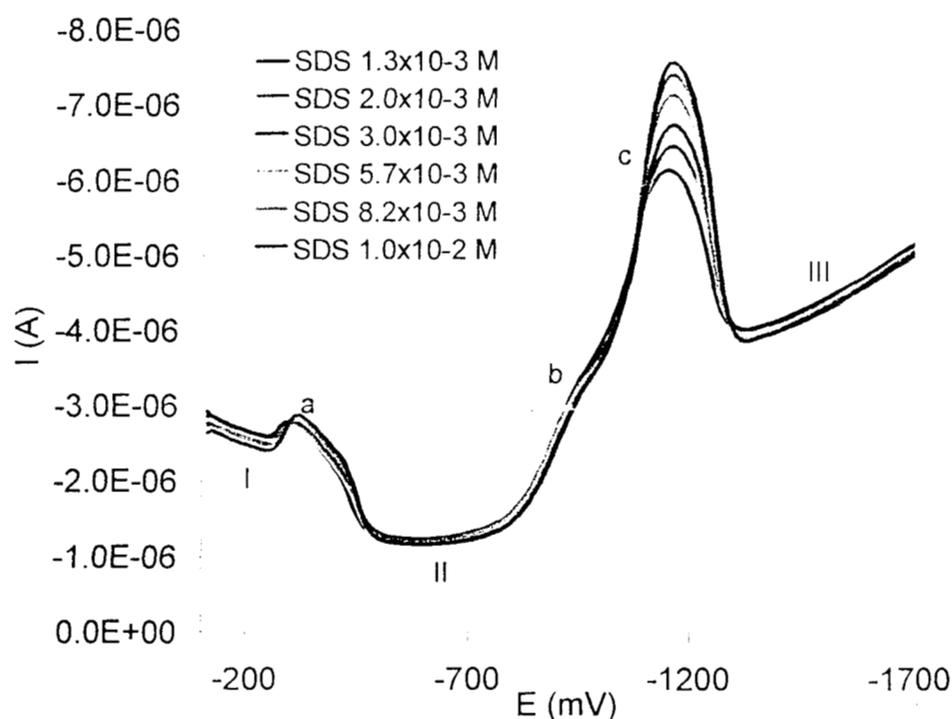


FIGURA 5.13. Gráfico de corriente capacitiva con respecto al potencial aplicado. Aumento de la concentración de SDS, reactivo recristalizado, en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 6.0. Intervalo de concentraciones de 1.38×10^{-3} M a 1.10×10^{-2} M.

Considerando la interpretación hecha por Nikitas [15,16,17], en las regiones I y III el SDS puede estar adsorbido en forma de monómeros, aún a concentraciones por arriba de la CMC. La formación de hemimicelas sobre la superficie del electrodo, está caracterizado por la aparición de picos en ambos lados del máximo de adsorción. La altura en los picos de capacitancia depende del número de unidades monoméricas que forman los agregados.

Así, la meseta que forma la región I antes del pico (*a*), se interpreta como una reorientación de las unidades monoméricas para formar hemimicelas en la superficie del electrodo.

TABLA 5.6

Equilibrios correspondientes a las especies adsorbidas de SDS sobre un electrodo de mercurio a concentraciones por arriba de la CMC. m (unidades monoméricas) M (micelas), HM (hemimicelas), C (monocapa) [16].

Superficie del Electrodo	Interface	Solución	Potencial (mV)
HM	m	$m \leftrightarrow M$	-100/-260
$C \leftrightarrow HM$	M	$m \leftrightarrow M$	-309
C	M	$m \leftrightarrow M$	-500/-600
HM	m	$m \leftrightarrow M$	-600/-1100
$HM \leftrightarrow m$	m	$m \leftrightarrow M$	-1167
m	m	$m \leftrightarrow M$	-1167/-1700

Las micelas interfaciales o hemimicelas superficiales existen sólo entre los dos extremos de los picos de capacitancia.

La región II en las curvas polarográficas corresponde a las hemimicelas adsorbidas que se transforman en una monocapa condensada. La formación de esta capa está verificada por el cambio abrupto de la corriente capacitiva. En esta zona se ha considerado que los aniones de SDS tienen su grupo iónico dirigido hacia la solución. Por consiguiente el pico (c) pertenece a la desorción de estas especies.

Considerando lo anterior, el equilibrio entre monómeros libres y agregados sobre la superficie del electrodo indica que cuando un electrolito contiene micelas y llegan a estar en contacto con el electrodo, no son adsorbidas como entidades individuales, sino que son descompuestas a moléculas monomérica las cuales se rearreglan en la superficie del electrodo como nuevos agregados (hemimicelas).

Por otra parte, en un estudio realizado sobre la organización del SDS en una interface grafito solución, mediante microscopía de fuerza atómica, se observó que el surfactante se puede ordenar en forma de hemicilindros y formar una monocapa de moléculas de surfactante descansando sobre la superficie con las cadenas alifáticas unidas y con los grupos polares alineados [20]. Esto comprobaría los equilibrios propuestos en la tabla 5.6.

Tomando en cuenta el comportamiento registrado en la figura 5.13 para concentraciones por arriba de la CMC, se observa que es posible la construcción de una curva de calibración considerando los valores máximos de corriente capacitiva registrados para el pico de desorción (c) y el logaritmo de la concentración de SDS en el sistema (figura 5.14).

Considerando que el valor del coeficiente de correlación, indica que los datos tienden a una distribución en línea recta. La obtención de esta distribución es favorable, ya que se puede implementar la polarografía CA como una técnica analítica para la determinación de SDS y no sólo como una técnica de caracterización de los procesos de adsorción.

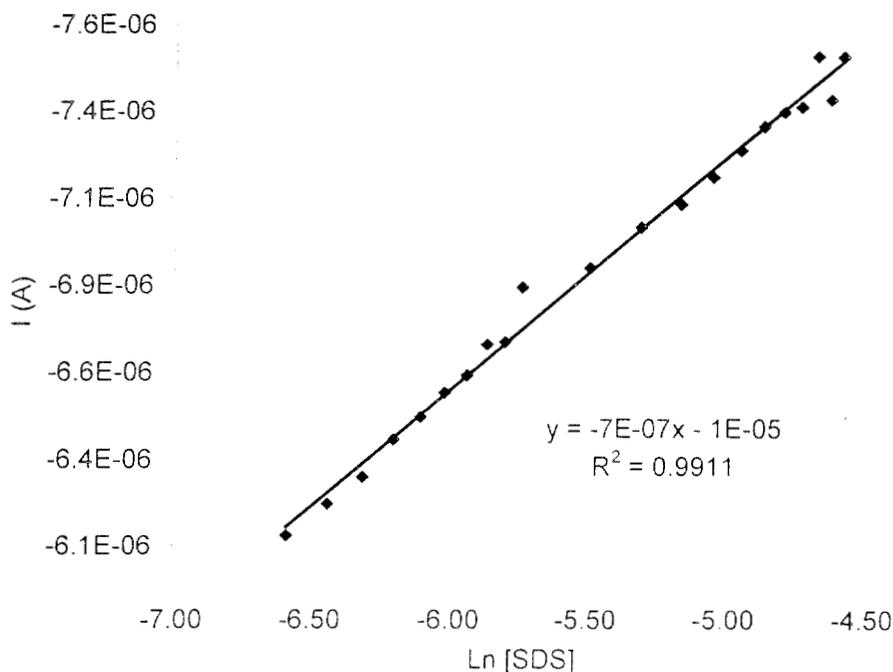


FIGURA 5.14. Curva de calibración del logaritmo de la concentración de SDS con respecto a la corriente capacitiva del pico (*c*) de desorción. Intervalo de concentraciones de 1.38×10^{-3} M a 1.0×10^{-2} M

5.4.2 Influencia del pH en la determinación de la CMC.

Una vez conocida la CMC y tomando en cuenta el requerimiento de utilizar el SDS recristalizado; se realizó un estudio a diferentes valores de pH para conocer la influencia de éste en la formación de los agregados coloidales que forma el SDS.

Tomando en cuenta el estudio realizado anteriormente a diferentes valores de pH, en el cual se observó que éste no afecta las señales típicas del SDS registradas mediante curvas electrocapilares se espera del mismo modo que éste no afecte la concentración a la cual se forman los agregados micelares del SDS.

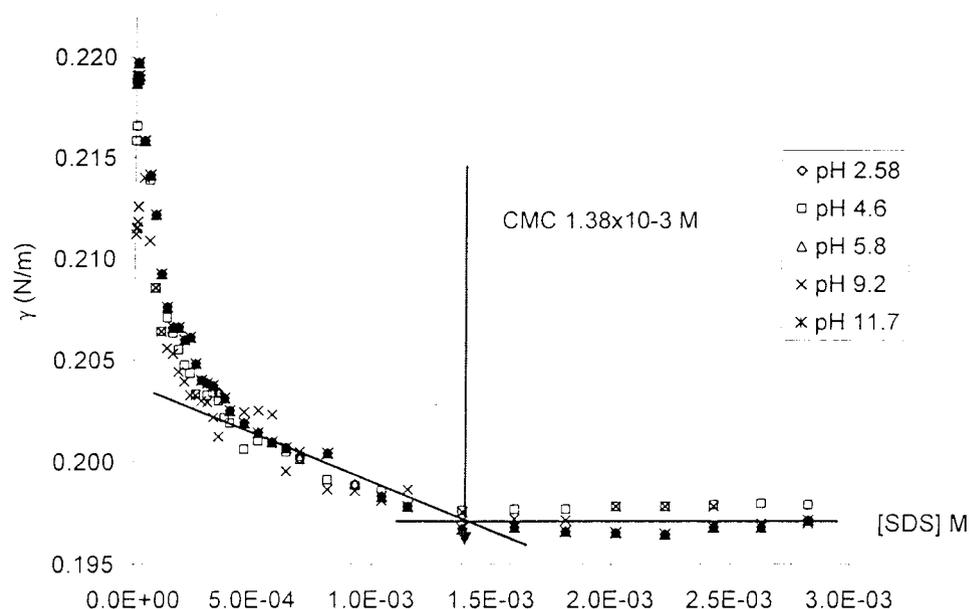


FIGURA 5.15. Gráficos de tensión superficial con respecto a la concentración de SDS en un sistema de NaCl 0.1M, a diferentes valores de pH, para la determinación gráfica de la CMC.

Esto se comprueba en los gráficos que se presentan en la figura 5.15, donde se muestra que los valores de tensión superficial a diferentes concentraciones de SDS se sobreponen en los valores de pH de trabajo. Además de que se determinó gráficamente la misma CMC en cada uno de ellos.

5.4.3 Determinación de agregados premicelares.

A concentraciones menores de la CMC no sólo se encuentra presentes moléculas monoméricas del surfactante, sino que para algunos, hay evidencia de la existencia de pequeñas asociaciones premicelares que ocurren debido a uniones hidrofóbicas. Estos agregados pueden ser dímeros o agrupaciones más numerosas. Tales agregados premicelares pueden representar precursores de verdaderas micelas y pueden formar un papel fundamental en la cinética de micelización [3].

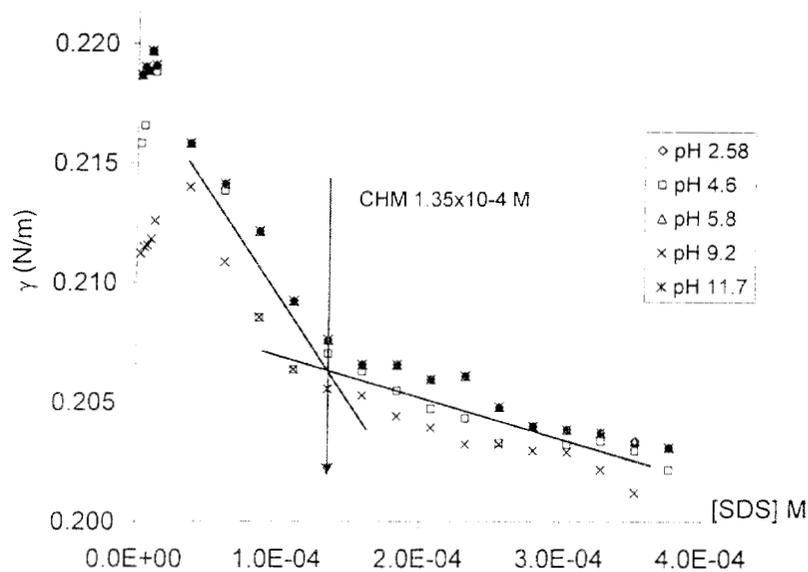


FIGURA 5.16. Gráficos de tensión superficial con respecto a la concentración de SDS en un sistema de NaCl 0.1M a diferentes valores de pH, para la determinación gráfica de la CHM.

Se ha demostrado que el SDS puede formar estructuras diméricas al entrelazarse las cadenas hidrocarbonadas con el máximo contacto posible hidrocarburo-hidrocarburo, ya que la unión hidrofóbica es la fuerza que dirige la dimerización. No obstante la evidencia proporcionada no fue lo suficientemente sólida [3, 18].

Aún así no se puede descartar la posibilidad de que el SDS pueda formar agregados premicelares, y esto se podría comprobar siguiendo la hipótesis de que las propiedades físicas pueden cambiar también al aparecer una nueva estructura coloidal diferente a las micelas.

En la figura 5.16 se observa una modificación en las pendientes para un gráfico de tensión superficial con respecto a la concentración de SDS por debajo de la CMC, por lo tanto se puede decir que corresponde a la presencia de estructuras premicelares.

En este gráfico también se puede advertir que el pH no afecta la formación de estos agregados premicelares, ya que para cada valor de pH se determinó la misma concentración. El valor gráfico obtenido para ésta es de 1.35×10^{-4} M.

Por lo tanto, se puede decir que la concentración determinada anteriormente corresponde a la concentración a la cual se forman hemimicelas en el sistema de trabajo, a esta concentración se le puede llamar concentración hemimicelar (CHM).

5.5. Caracterización electroquímica del SDS mediante Voltamperometría Cíclica.

Considerando las concentraciones determinadas en las que el surfactante se encuentra en forma hemimicelar y micelar, se realizó la caracterización del comportamiento electroquímico de las especies de SDS sobre un EPC en un sistema de NaCl 0.1 M pH=1.46

En los voltamperogramas de la figura 5.17, se muestra el comportamiento del SDS por debajo de la CMC. En estos se observa que tanto a concentración de 1.37×10^{-5} M, en la cual el SDS se encuentra en forma monomérica, como a 5.63×10^{-4} M, en la que se encuentran especies hemimicelares, el surfactante no registra señales significativas ya que sigue el comportamiento del electrolito soporte.

En los voltamperogramas de la figura 5.18 se presenta el comportamiento del SDS a una concentración de 7.32×10^{-3} M (arriba de la CMC), en un sistema de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH. En estos se observa un pico de reducción en aproximadamente 430 mV, el cual se registra en todos los casos no importando la dirección de barrido.

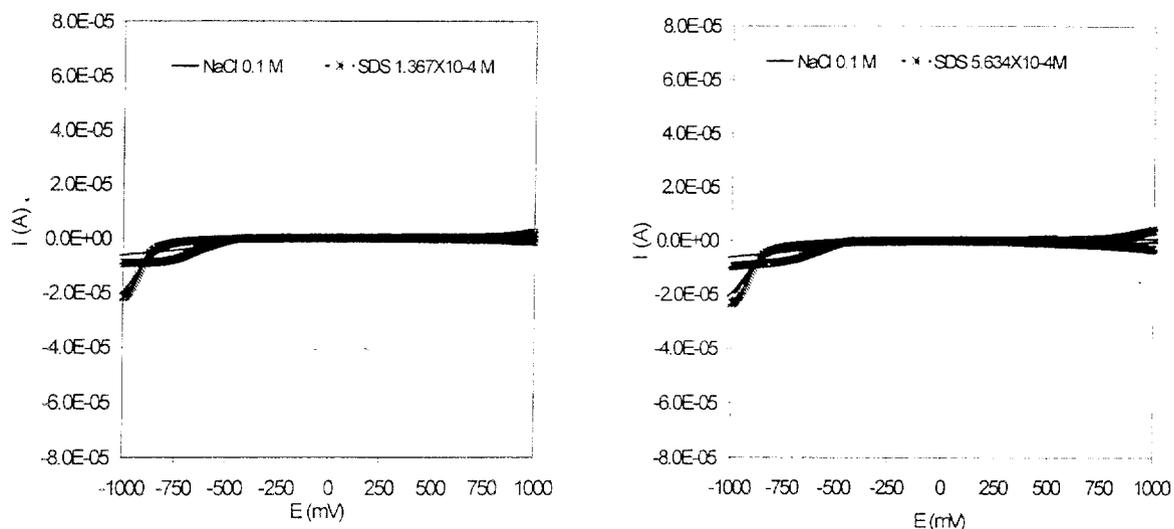


FIGURA 5.17. Curvas voltamperométricas a diferentes concentraciones de SDS sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 1.46. Dirección inicial de barrido en sentido anódico, a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

Para explicar este comportamiento se propone que el surfactante al adsorberse en el electrodo, modifica la superficie y se observa la reducción de óxidos de carbono, generados por la oxidación del grafito del electrodo. Otra explicación podría ser, que corresponde a un aumento en la corriente capacitiva debida a la adsorción del surfactante; sin embargo esto no ha sido documentado.

Por otra parte, con este estudio se comprueba nuevamente que el pH no afecta la formación de las micelas de SDS en un sistema de NaCl 0.1 M.

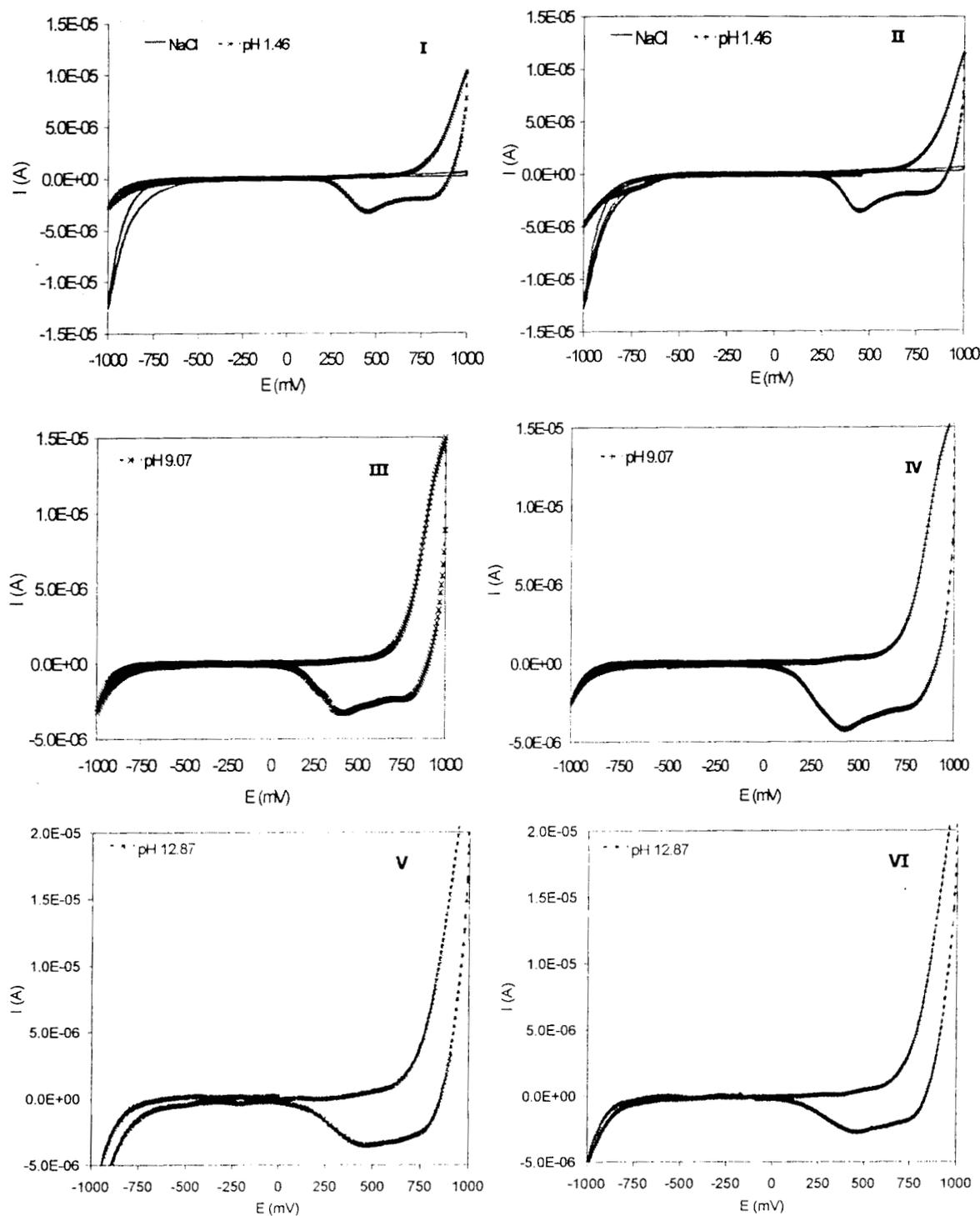


FIGURA 5.18. Curvas voltamperométricas para SDS a concentración de 7.32×10^{-3} M sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH. I, III y VI) barrido en sentido anódico, II, IV y VI) barrido en sentido catodico; a partir de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

5.6. Conclusiones.

De acuerdo a los estudios realizados en este trabajo para la caracterización de SDS, se puede concluir lo siguiente.

La concentración a la cual se forman los agregados premicelares y micelares de SDS depende de la concentración de NaCl en el sistema. Esta concentración de NaCl también afecta el proceso de adsorción del surfactante sobre el EGM, ya que a mayor concentración de NaCl se requiere menor concentración de SDS para que se lleve a cabo este proceso.

La determinación de parámetros fisicoquímicos como la densidad de carga y potencial de Helmholtz permiten conocer las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de adsorción del surfactante.

El pH no es un parámetro que afecte el proceso de adsorción del surfactante, así como tampoco afecta la concentración de formación de agregados premicelares y micelares.

Es importante considerar la pureza del reactivo para la determinación de la CMC. El valor determinado para la CMC (1.38×10^{-3} M) fue muy cercano a los valores reportados por la literatura, después de recrystalizar el reactivo analítico de SDS.

Se observaron, mediante polarografía de CA los procesos de adsorción y desorción de los diferentes agregados coloidales del SDS. Considerando los equilibrios propuestos por Nikitas se propone que las micelas no son adsorbidas como entidades individuales sobre el electrodo, sino que sufren un rearrreglo en la superficie formando hemimicelas.

Fue posible la construcción de una curva de calibración, mediante polarografía de CA, considerando los valores del pico de desorción del SDS para concentraciones por arriba de la CMC.

Considerando la hipótesis de que las propiedades del sistema pueden cambiar al aparecer una nueva estructura coloidal. Se observó un cambio de

pendiente en las curvas de tensión interfacial con respecto a la concentración de surfactante, antes de la CMC, a una concentración de 1.35×10^{-4} M. Esta concentración se atribuyó a la presencia de hemimicelas en solución y se denominó concentración hemimicelar (CHM).

5.7. Referencias.

1. Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena. Second Edition*, John Willey & Sons, 1989.
2. J. Fable, *Surfactants in Consumer Products Theory, Techology and Application*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1987.
3. Schulz B. Pablo, *Electroquímica de Sistemas con Surfactantes*, Curso de Posgrado, Centro Universitario de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingeniería Química, Univeridad de Gadalajara 1988.
4. N. Batina, Z. Kozarac and B. Čosović, *The Adsorption of sodium Dodecyl Sulfate at the Mercury Electrode and its Effect on the Electrochemical Processes of Cadmium (II) in Sodium Chloride Solution*, **J. Electroanal. Chem.**, 188, 153 (1985).
5. Costa J. M., *Fundamentos de Electrodoica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Editorial Alhambra, España, 1981.
6. K. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, Inc., 1994.
7. A. Pletcher, *A first course in electrode processes*, The electrochemical Consultancy, 1991.
8. S. Sander and G. Henze, *AC-Voltammetric Determination of the total Concentration of Noionic and Anionic Surfactants in Aqueous Systems*, **Electroanalysis**, 9, 3, 243 (1997).
9. D. Attwood and A. T. Florence, *Surfactant Systems: their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall, Reprinted 1985.

10. Yoshikiyo Moroi, *Micelles Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 1992.
11. P. H. Elworthy and K. J. Mysels, *The Surface Tension of Sodium Dodecylsulfate Solutions and the Phase Separation Model of Micelle Formation*, **J. Colloid and Interface Sci.** 21, 331 (1966).
12. T. Wandlowski, M. Hromadova and R. De Levie, *On the Kinetics of Adsorption of Dodecyl Sulfate at the Mercury-Water Interface*, **Langmuir**, 13, 2766-2772 (1997).
13. K. Eda, *Structure of adsorbed layer on the interface of a mercury-surfactant solution. I. Structure of adsorbed layers of sodium octyl sulfate. III. Structure of adsorbed layers of sodium decyl, dodecyl, and tetradecyl sulfate*, **J. Chem. Soc.**, 80, 343-346, 349-352 (1959).
14. B. B. Damaskin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich and R. V. Ivanova, *The adsorption of the anions of sulfo fatty acids on a mercury electrode and the effect of these anions on the kinetics of electrode processes*, **Zh. Fiz. Khim.**, 34, 894-906 (1960).
15. N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos and P. Nikitas, *Three-dimensional phase-sensitive ac voltammetry for the study of adsorption processes. An application to the adsorption of sodium dodecyl sulphate at the mercury-electrolytic solution interface*, **J. Electroanal. Chem.**, 324, 375-385 (1992).
16. S. Sotiropoulos, P. Nikitas and N. Papadopoulos, *Adsorption of sodium dodecylsulphate on mercury as an example of micellization within a multilayer interphase*, **J. Electroanal. Chem.**, 356, 201-223 (1993).
17. S. Antoniou and P. Nikitas, *Mixed Aggregation processes at the Electrified Hg-Electrolyte Solution Interface the Case of Sodium Dodecylsulphate-Tween 80^R Sodium Dodecylsulphate-Cetyltrimethylammonium Bromide and Tween 80^R-Cetyltrimethylammonium Bromide Co-Adsorption*, **Electrochimica Acta**, 41, 16, 2613-2621, (1996).

18. Jones M. N., and Chapman D., *Micelles, monolayers and Biomenbranes*. Wiley-Liss, New York, 1995.
19. J. Texter, F. R. Horch, S. Qutubuddin and E. Dayalan, *Voltammetric Detection of Micelle Formation*, **J. Colloid and Interface Sci.**, 135, 1, 263 (1990).
20. Wanless E. J. and Ducker W. A., *Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite-Solution Interface*, **J. Phys. Chem.**, 100, 3207-3214 (1996).

A todos los integrantes del área de Electroquímica
de la UAM-I.

Laurita, Leo, Ulises, Irma, Teresita, Roman, Margarita,
Isaura, Dora, Raquel, Eliseo, Isabel, Anita, Aurora, Victor
y por supuesto a Nachito.

CAPÍTULO 6

Caracterización del comportamiento químico de la Dopamina.

6. Caracterización del comportamiento químico de la Dopamina.

6.1 Introducción.

La mayoría de las investigaciones realizadas para el estudio de dopamina han sido dirigidas a su determinación en presencia de metabolitos que interfieren con sus señales electroquímicas, cuando es detectada *in vivo*.

Se han realizado algunas investigaciones sobre su comportamiento en solución y se han reportado valores de constantes de equilibrio [1,2,3,4] para esta catecolamina considerando que en su estructura química existen protones ácidos (figura 6.1).

En este capítulo se presenta la caracterización del comportamiento químico de la dopamina mediante espectrofotometría UV-Vis. Durante la experimentación se observó que la dopamina es inestable en ciertos valores de pH. Un estudio cinético se realizó para analizar este comportamiento.

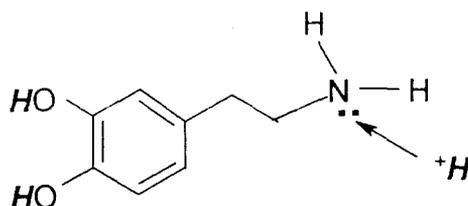


FIGURA 6.1. Protones con actividad ácido-base en la estructura de dopamina.

Por otra parte se presenta un estudio mediante voltamperometría cíclica, para caracterizar el comportamiento electroquímico de las especies de dopamina a diferentes valores de pH, que incluye un estudio a diferentes velocidades de barrido, estudio de inversión de potencial anódico y catódico.

6.2 Estudio Espectrofotométrico.

En la figura 6.2 se presentan los espectros de absorción obtenidos para dopamina en solución acuosa a diferentes valores de pH, para un sistema cerrado como se describió en el apartado 4.6.2 en las páginas 51 y 52. En estos espectros se puede distinguir una banda bien definida a 279 nm, la cual presenta un desplazamiento hacia la región visible del espectro electromagnético, así como un aumento en la absorbancia al aumentar el pH del sistema.

Esta banda se mantiene sin cambios en todo el intervalo de valores de pH ácido. El cambio en ésta se presenta a partir de pH=7.8, donde se observa la formación de un hombro en la base de la señal, que crece hasta unirse a la banda, desplazando la señal a 294 nm. El registro de esta señal se mantiene en esta longitud de onda hasta un valor de pH de 10.8, después del cual se desplaza nuevamente hacia la región del ultravioleta observándose en 284 nm.

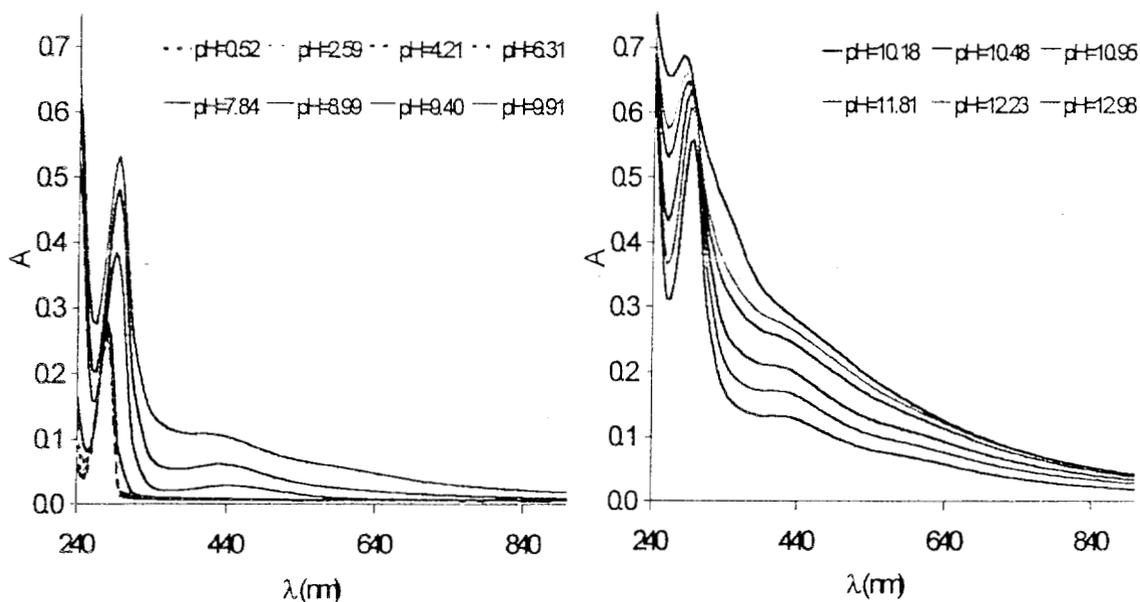


FIGURA 6.2. Espectros de absorción para dopamina a diferentes valores de pH, en un sistema cerrado. Concentración de dopamina en el sistema, 1.234×10^{-4} M.

Al mismo tiempo que se observa la formación del hombro en la banda a 279 nm se registra la aparición de una banda en 470 nm aproximadamente la cual se desplaza a 424 nm al crecer el pH a valores básicos.

Sin embargo, durante la experimentación se observó inestabilidad en las soluciones de dopamina, ya que al término de la valoración con NaOH se observó la presencia de un precipitado de coloración grisácea. Esto se observa en los espectros de absorción a partir de pH=9.9 hasta pH=12.98, ya que se pierde la línea base de los espectros. El comportamiento anterior se puede interpretar como una dispersión de luz provocada por la formación de partículas suspendidas en el sistema.

De acuerdo a la literatura, se ha reportado una banda en la región del ultravioleta cercano, en 276 nm para el grupo o-catecol en medio acuoso a pH=3.0, esto concuerda con los resultados obtenidos para dopamina. Se reporta también una banda para el anión o-catecolato en 292 nm [5].

Considerando lo anterior la formación del hombro observado en los espectros, en aproximadamente 297 nm, puede asignarse a la formación de este anión, y por la presencia de éste se observa el desplazamiento de la banda a 294 nm.

Podría pensarse que la banda registrada en 470 nm correspondería a la pérdida de un segundo protón, correspondiente al grupo NH^{3+} , sin embargo no es así. Se ha observado para el catecol, la presencia de una banda en 390 nm que se ha asociado a la absorción de o-benzoquinona [5,6]. Por otra parte, la literatura reporta para p-benzoquinona una banda en aproximadamente 435 nm [5].

Con la información anterior se puede fundamentar que la banda observada para dopamina en 470 nm se debe a la formación de un grupo o-benzoquinona, que se forma por la oxidación de la dopamina en medio básico.

De los resultados obtenidos se eligieron 24 espectros correspondientes a 24 sistemas en un intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 13.0$, que fueron alimentados al programa

computacional SQUAD (ver anexo C). Cada espectro contenía 48 longitudes de onda en un intervalo de 240 nm a 600 nm, haciendo un total de 1152 datos.

Al programa se le alimenta un modelo químico, el cual está basado en el conocimiento de que la dopamina posee tres protones y por lo tanto sólo puede presentar tres equilibrios ácido-base. Los valores de las constantes para estos tres equilibrios se alimentaron considerando los valores reportados en la literatura (Anexo B).

La evidencia precedente conduce a pensar que, aunque las constantes de equilibrio calculadas por SQUAD se aproximan a las reportadas en la literatura, el modelo de disociación es abstracto, ya que no considera la formación de productos de oxidación.

Sin embargo, alimentado a SQUAD los espectros de absorción antes que se presente la señal en 470 nm (intervalo de pH de 0.524 a 8.987) y proponiendo solamente un equilibrio ácido-base para la especie ácida de dopamina; el programa refina una constante de acidez de 8.74 con una desviación estandar de 4.745×10^{-3} y una suma de cuadrados de 1.55×10^{-2} .

Este valor se aproxima al obtenido por Sedeh y col. [2], que reportan un valor de 8.93 ± 0.005 para la especie ácida de dopamina (H_3D^+).

En otro ensayo realizado, se emplearon 24 sistemas individuales, preparados como se mencionó en el apartado 4.6.2 de la página 52. Los resultados obtenidos de presentan en la figura 6.3.

En estos se observa nuevamente que la dopamina permanece estable a valores de pH ácidos, y la formación del hombro antes mencionado a partir de pH=7.8. La banda de o-benzoquinona se aprecia en 437 nm a partir de pH=9.7. En esta familia de espectros de observa también que a valores de pH de 12.8 se registra un hombro en aproximadamente 345 nm.

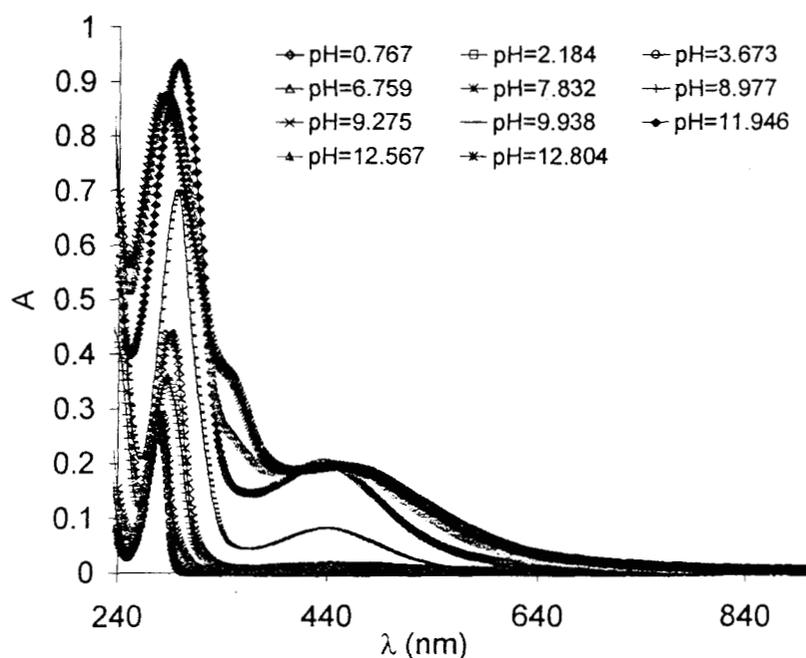


FIGURA 6.3. Espectros de absorción para dopamina a diferentes valores de pH. Sistemas individuales. Comportamiento inicial, concentración de dopamina en cada sistema, 1.0×10^{-4} M.

Ya que para cada uno de estos sistemas se ajustó el pH de manera individual y se corrió el espectro de absorción inmediatamente después de adicionar dopamina, se puede pensar que este hombro se forma por la pérdida de los dos protones del grupo catecol de la dopamina, puesto que la lectura no tardó el tiempo suficiente para que se estabilizara en o-benzoquinona lo que permitió observar la pérdida de estos protones.

Por otra parte, cabe mencionar que se presentó un precipitado gris, en el intervalo de $5.71 \leq \text{pH} \leq 9.1$.

En la figura 6.4 se presenta una comparación de los espectros obtenidos para dopamina al inicio y una vez llegando al equilibrio. Esto ocurrió en aproximadamente dos semanas.

Como se puede observar en la comparación para sistemas en el intervalo de ácido a neutro, la dopamina permanece estable en los sistemas ácidos, mientras

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE LA DOPAMINA

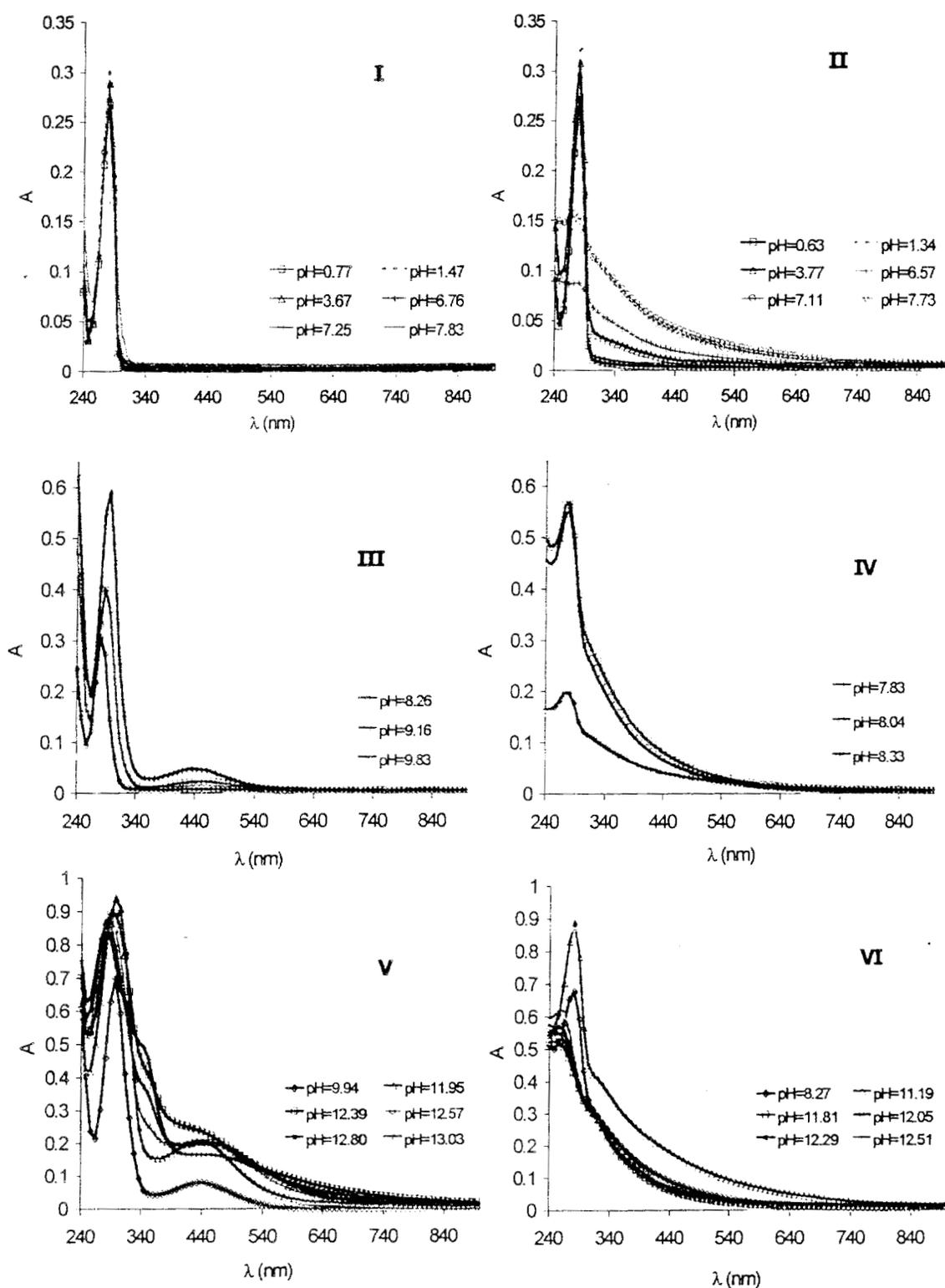


FIGURA 6.4. Comparación entre espectros de absorción para sistemas individuales de dopamina. Los gráficos I, III y V muestran el comportamiento al inicio de la adición de dopamina al sistema, mientras que II, IV y VI muestran el comportamiento al equilibrio.

que en los sistemas prácticamente neutros se presenta una disminución en la absorbancia. Un hecho interesante es la desaparición de la banda en 437 nm y del hombro en 345 nm.

En la figura 6.5 se presenta la familia de espectros para dopamina al equilibrio. De una manera cualitativa se puede apreciar semejanza entre estos espectros y los presentados en la figura 6.2. los cuales fueron medidos después de cierto tiempo (horas) en el que se considero que el sistema se encontraba en equilibrio.

Cabe mencionar que para todos los sistemas el valor de pH ajustado disminuyó en todos los casos, al llegar al equilibrio.

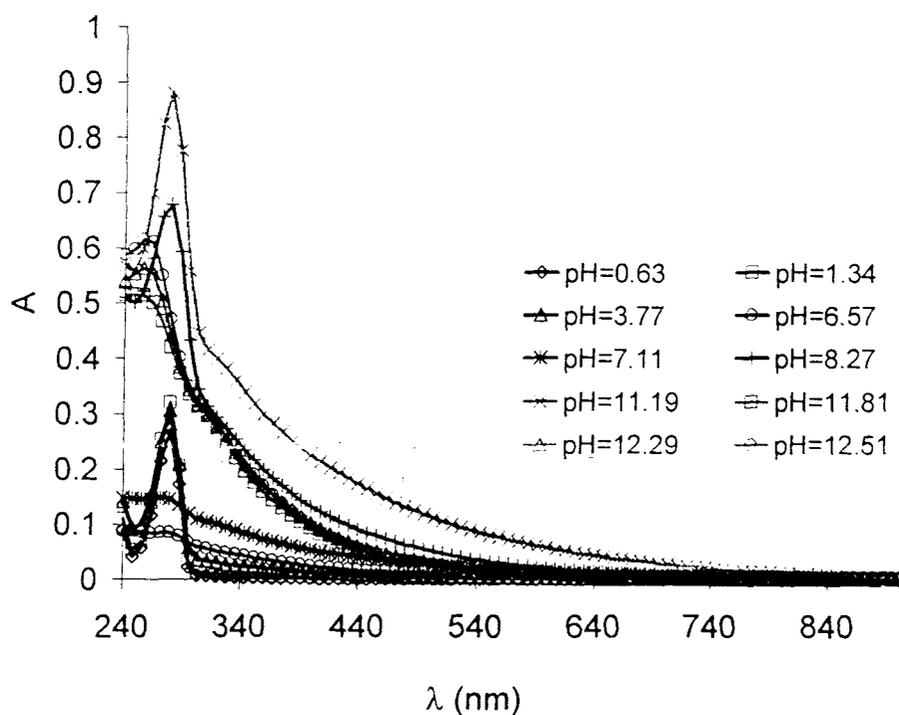


FIGURA. 6.5. Espectros de absorción para dopamina a diferentes valores de pH. Sistemas individuales. Comportamiento al equilibrio, concentración de dopamina en el sistema, 1.0×10^{-4} M.

Debido a estas evidencias se realizó un estudio cinético para observar la estabilidad de las especies de dopamina con respecto al tiempo.

6.3. Estudio Cinético.

Se siguieron cinéticamente seis sistemas en solución acuosa preparados como se describe en el apartado 4.6.1.

El comportamiento de la dopamina en medio ácido (pH=1.5) no presentó cambio alguno con respecto al tiempo. En cambio para el sistema a pH=6.0 se observó una disminución en la absorbancia de la banda registrada a 279 nm después de 48 hr de su preparación, por otra parte se observó también la aparición de la señal en 470 nm aproximadamente. En la figura 6.6 se muestran los espectros obtenidos para este sistema.

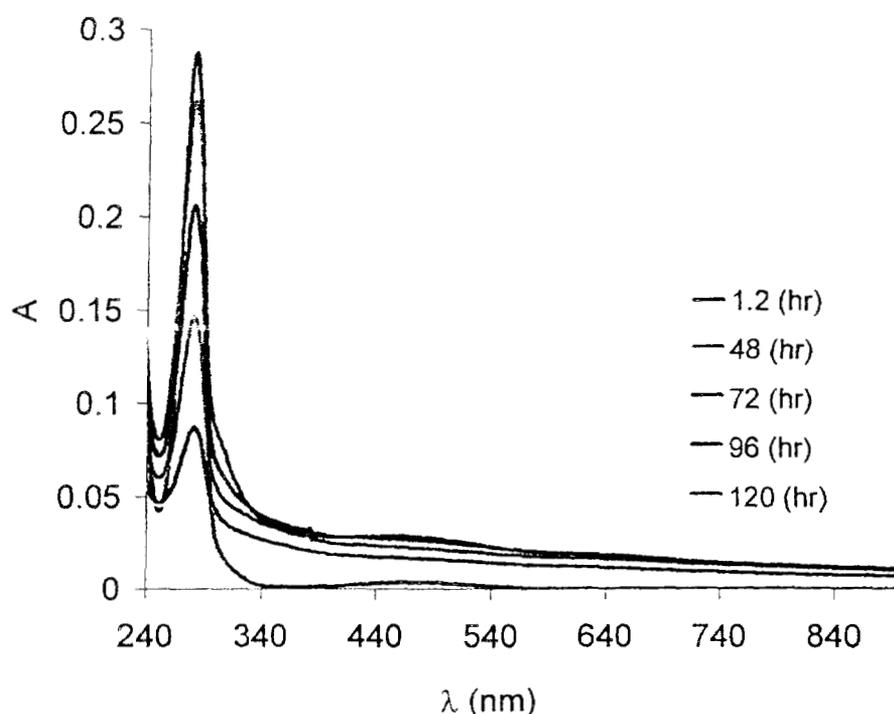


FIGURA 6.6. Espectros de absorción para dopamina 1×10^{-4} M en solución acuosa a pH=6.0. Comportamiento con respecto al tiempo.

En el gráfico de la figura 6.7 se presenta la tendencia en los valores de absorbancia con respecto al tiempo para el sistema a $\text{pH}=6.6$. Aunque algunos puntos tienden a una línea recta los datos no se pueden ajustar a los modelos cinéticos clásicos.

En la figura 6.8 se presenta el comportamiento que mostró la dopamina en un sistema a $\text{pH}=9.1$. En este caso se observa un incremento en la absorbancia de la banda en 279 nm en un corto intervalo de tiempo (2 min), así como la aparición de la señal en 470 nm en aproximadamente 4 minutos, que incrementa también su valor de absorbancia con respecto al tiempo (figura 6.8 I).

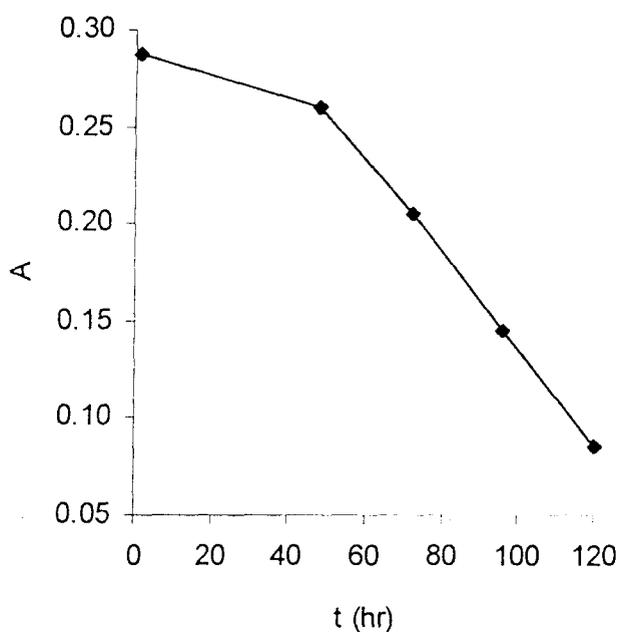


FIGURA 6.7. Gráfico de absorbancia Vs tiempo. Disminución de la banda en 279 nm en solución acuosa a $\text{pH}=6.6$.

Sin embargo, después de 24 hr se observa un decremento en las medidas de absorbancia de de la banda en 270 nm (figura 6.8 II) y la aparición de la banda en 340 nm.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE LA DOPAMINA

Es interesante observar que en este sistema la dopamina presenta las tres bandas observadas durante su valoración a medio básico en un sistema cerrado.

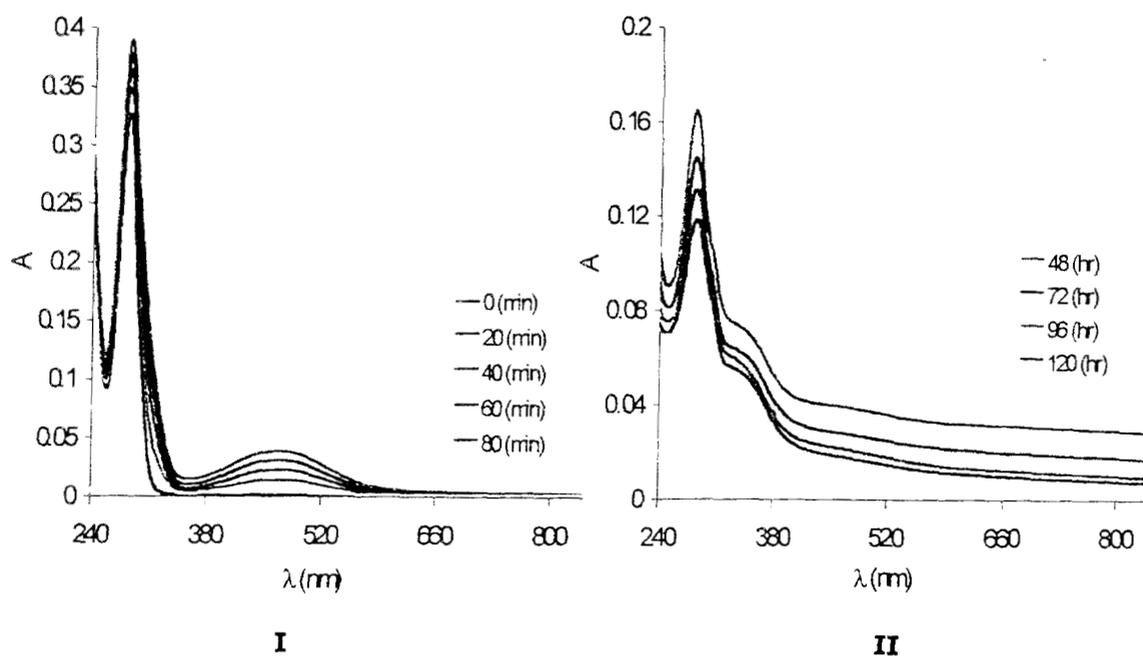


FIGURA 6.8. Espectros de absorción para dopamina 1×10^{-4} M en solución acuosa a pH=9.1. I) comportamiento en minutos, II) comportamiento en horas.

En los gráficos de la figura 6.9, se observa la tendencia de los valores de absorbancia con respecto al tiempo para este sistema. Los gráficos I y II describen el comportamiento de la banda en 279 nm, mientras que los gráficos III y IV describen el comportamiento de la banda en 470 nm. Una tercer gráfica se presenta para este sistema en la figura 6.10 que describe el comportamiento de la banda que aparece en 335 nm.

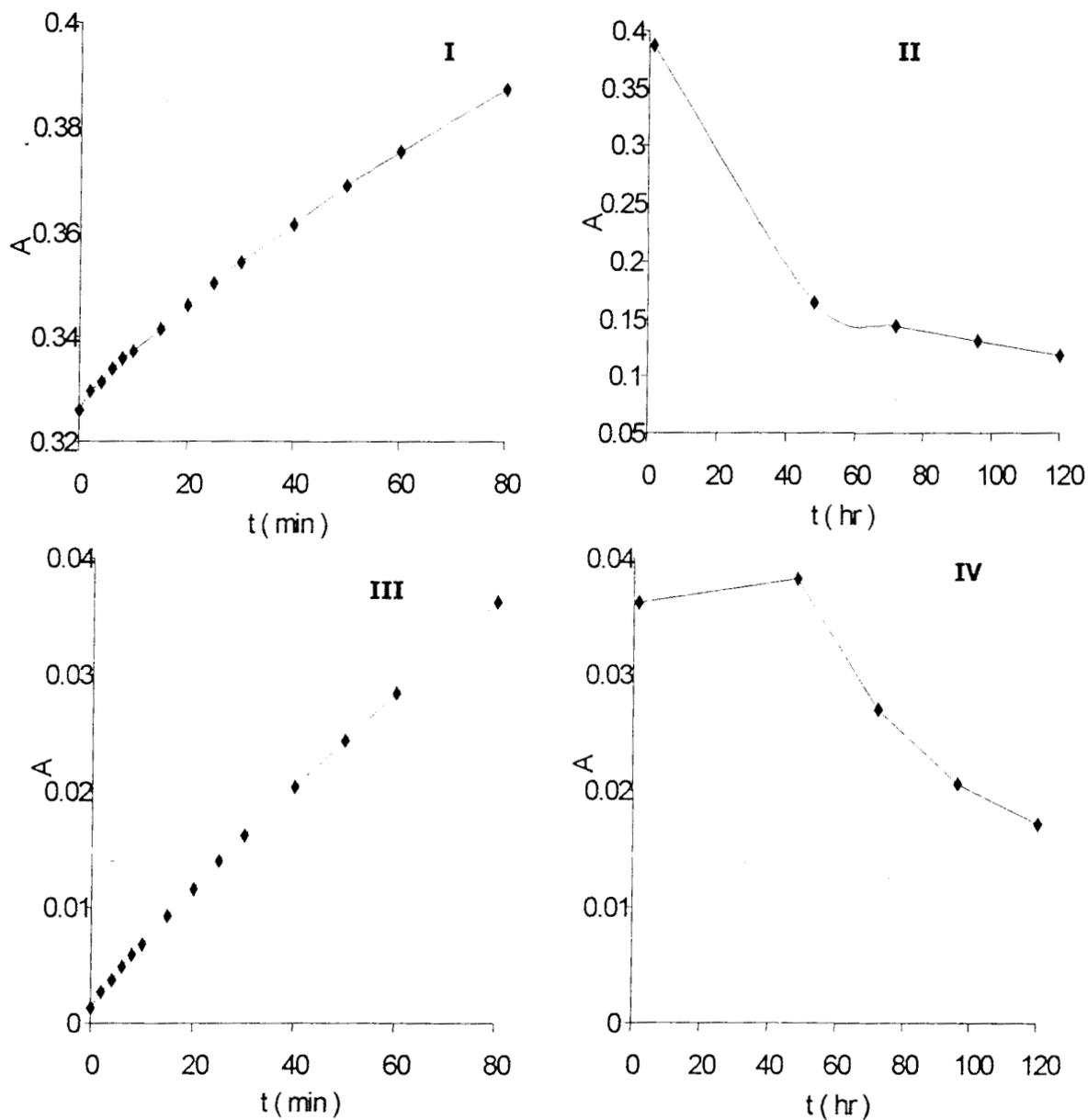


FIGURA 6.9. Gráfico de absorbancia Vs tiempo. I) Incremento de la banda en 279 nm. II) Disminución de dicha banda. III) Incremento de la banda en 470 nm. IV) Disminución de dicha banda. Comportamiento de dopamina en solución acuosa a pH=9.1.

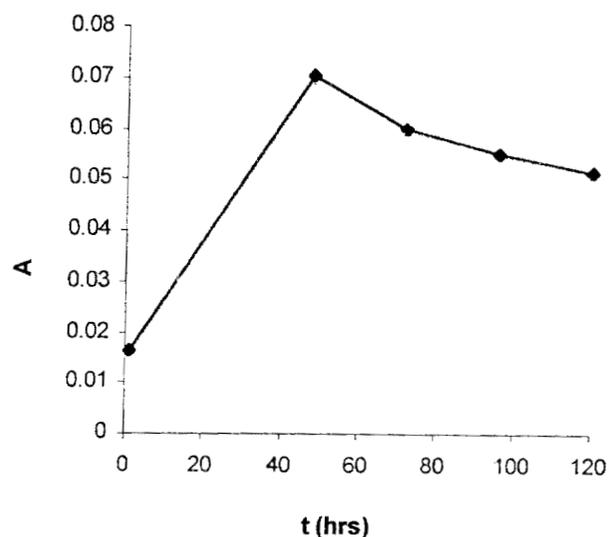


FIGURA 6.10. Gráfico de absorbancia Vs tiempo. Disminución de la banda en 335 nm. Comportamiento de dopamina en solución acuosa a pH=9.1.

El comportamiento de dopamina en los sistemas de pH=10.15 y 11.2 fue muy semejante. Esto se puede apreciar en las figuras 6.11 y 6.12, en las cuales se observa tanto un aumento en la absorbancia como un desplazamiento de la banda en 279 nm, ahora recorrida a 294 nm.

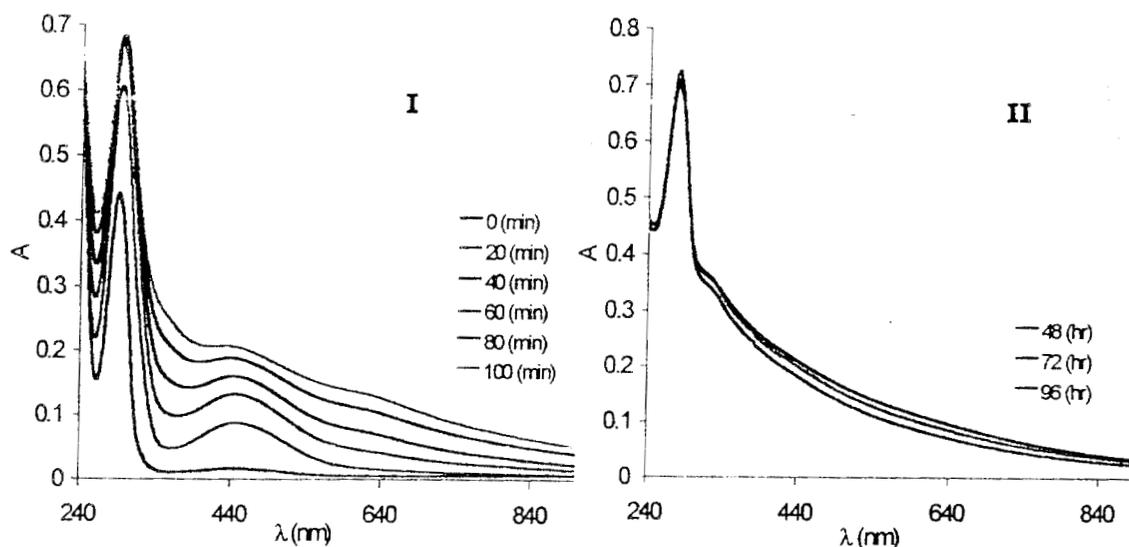


FIGURA 6.11. Espectros de absorción para dopamina 1×10^{-4} M en solución acuosa a pH=10.15. I) Comportamiento en minutos. II) Comportamiento en horas.

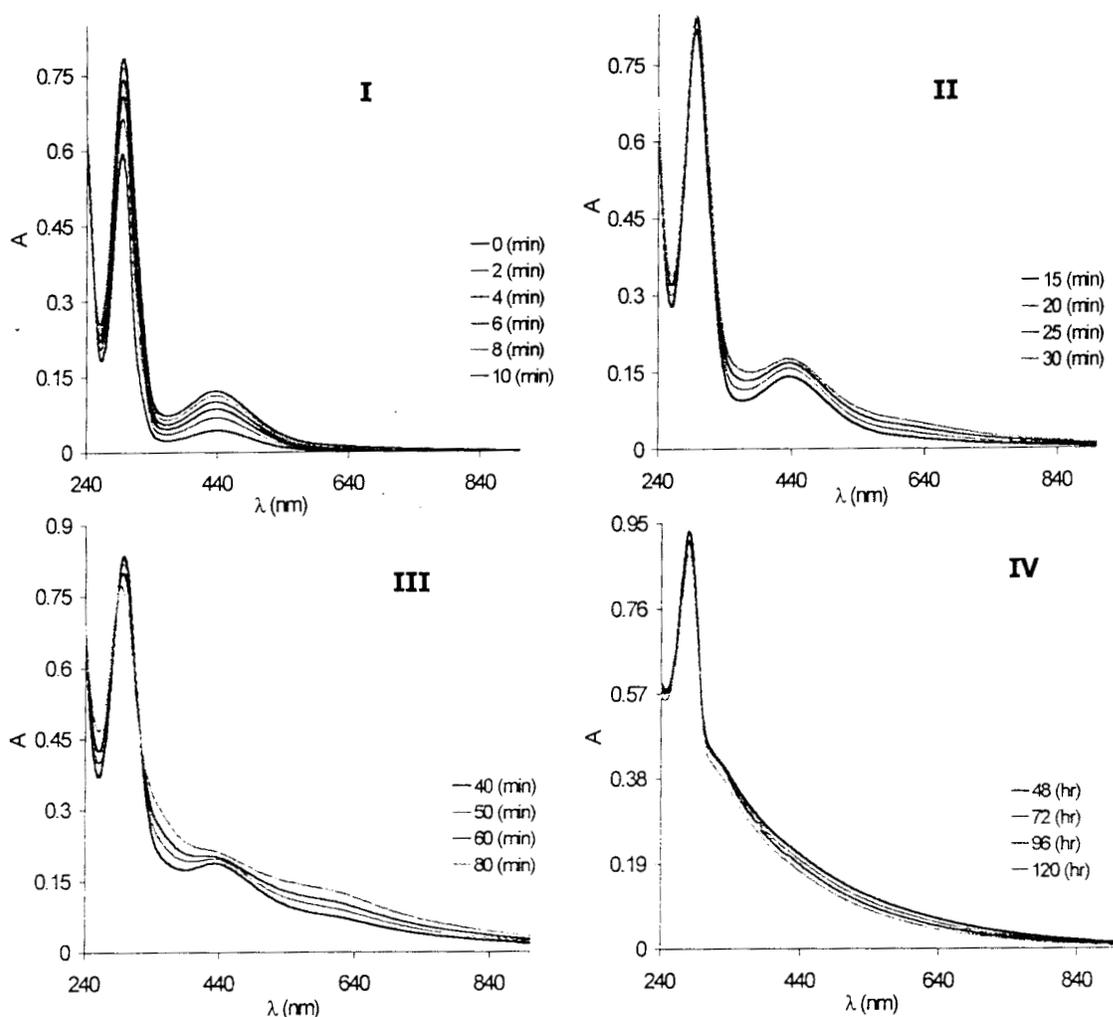


FIGURA 6.12. Espectros de absorción para dopamina 1×10^{-4} M en solución acuosa a $\text{pH}=11.2$. I,II y III) Presentan el comportamiento en minutos. IV) Presenta al comportamiento en horas.

En ambos casos se observa también la desaparición de la banda en 440 nm sucedido de la aparición de un hombro en 320 nm aproximadamente y el regreso de la banda principal a 279 nm.

En los gráficos de la figura 6.13, y 6.14 se muestra la tendencia de los valores de absorbancia con respecto al tiempo para los dos sistemas. En estos se aprecia que presentan un comportamiento similar.

Y se puede observar nuevamente que la cinética que siguen estos sistemas es muy compleja y necesita un tratamiento especial para poder ser explicada.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE LA DOPAMINA

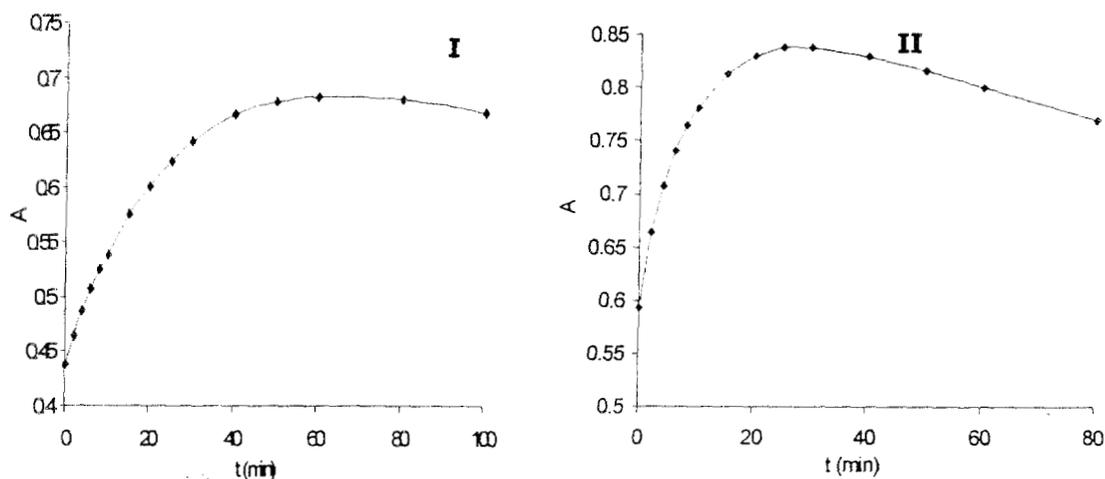
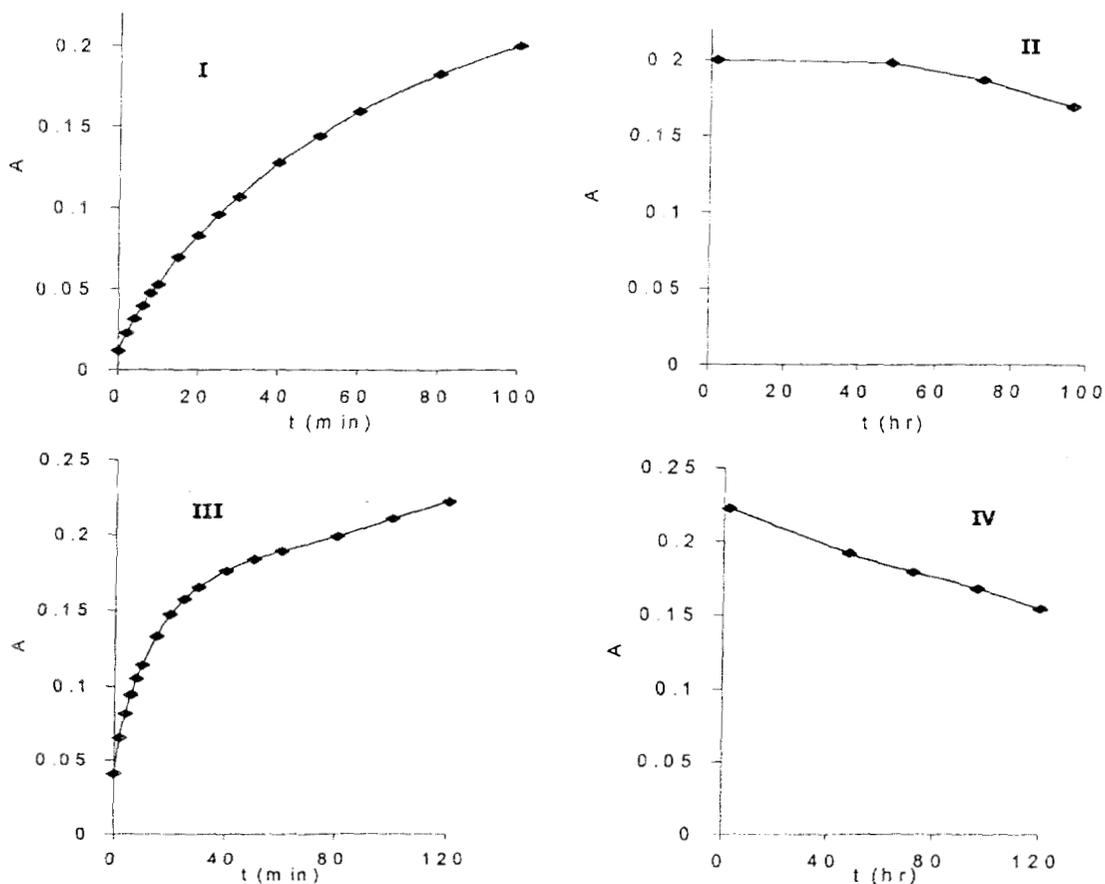


FIGURA 6.13. Gráfico de absorbanza Vs tiempo. Cambios en la banda de 294 nm. I) Comportamiento de dopamina en solución acuosa a pH=10.15. II) Comportamiento de dopamina en solución acuosa a pH=11.2.



El comportamiento que presenta la dopamina a valores de pH muy básicos (aproximadamente 13.12) se muestra en los espectros de la figura 6.15. En estos se observa una banda bien definida en aproximadamente 315 nm, que se puede relacionar con el hombro observado anteriormente en 335 nm para sistemas en este intervalo de pH. De hecho, como se aprecia en los espectros de la figura 6.13 conforme pasa el tiempo, esta banda tiende a disminuir, formando un hombro después de 24 hrs (figura 6.13 IV).

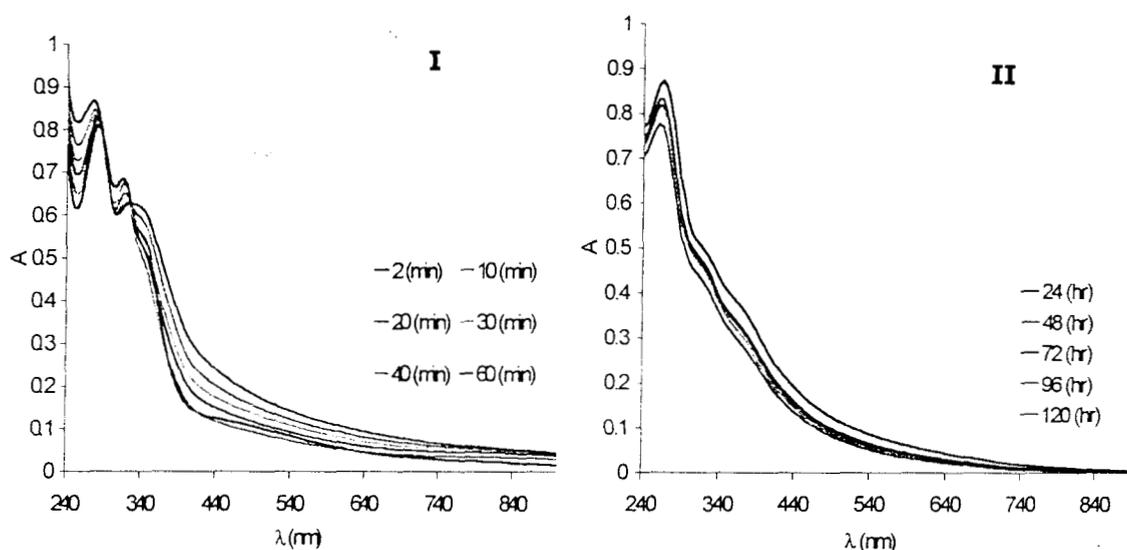


FIGURA 6.15. Espectros de absorción para dopamina 1×10^{-4} M en solución acuosa a pH=13.12. I) Presenta el comportamiento en minutos. II) Presenta al comportamiento en horas.

Como se puede apreciar en este estudio, la cinética que presenta la dopamina se vuelve cada vez más compleja al aumentar el valor de pH a medios básicos. Esto es comprensible, ya que como se mencionó en el apartado 6.2, en los equilibrios de dopamina no solo intervienen equilibrios de disociación de protones sino que, por la pérdida de estos se presenta un proceso de oxidación del grupo catecol.

Se considera que es necesario realizar ensayos más profundos para conocer los mecanismos por el que se llevan a cabo tales procesos. Así como un modelo que

explique la cinética para las especies químicas formadas, en los diferentes medios empleados en este estudio.

Una vez conociendo el comportamiento de dopamina en solución se realizó la caracterización de su comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica.

6.4 Estudio Electroquímico.

Ya que una de las principales características de la dopamina es su actividad electroquímica, se realizó un estudio para analizar su comportamiento en un sistema de NaCl 0.1 M a diferentes valores de pH, tal como se describe en el apartado 4.6.2 de la página 52.

El comportamiento electroquímico para la dopamina a pH=1.15 se observa en la figura 6.16. En ésta se presentan los voltamperogramas obtenidos en sentido anódico y catódico, iniciando de potencial de corriente nula. Los voltamperogramas registran dos picos bien definidos de oxidación (o_1) y de reducción (r_1); los valores de potencial en los que se registran se muestran en la tabla 6.1. La diferencia de potencial calculada para este sistema indica un sistema lento [19]. También se observa en este sistema, una reducción (r_2) a potenciales muy negativos (aproximadamente -700 mV). Cuando el barrido de potencial se realiza en sentido anódico, esta reducción se presenta al regreso del ciclo; mientras que al dirigir el barrido en sentido catódico ésta se presenta al inicio del barrido.

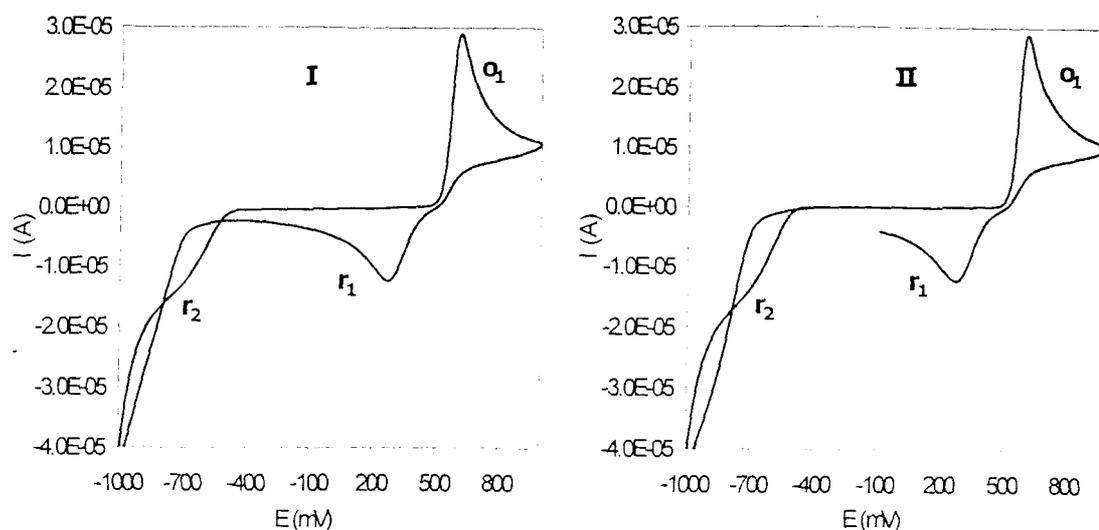


FIGURA 6.16. Voltamperogramas cíclicos para dopamina en un sistema de NaCl 0.1M a pH=1.15; I) barrido en dirección anódica, II) barrido en dirección catódica, ambos partiendo de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s. Concentración de dopamina en el sistema 2.5×10^{-4} M. Los potenciales están referidos al electrodo Ag/AgCl_(s)

TABLA 6.1

Valores de potencial y valores de corriente para los picos o₁ y r₁, registrados para dopamina en un sistema de NaCl 0.1 M pH=1.15

	Barrido anódico		Barrido catódico	
	o ₁	r ₁	o ₁	r ₁
E (mV)	611	268	606	269
ΔE (mV)	343		337	
I (A)	2.90×10^{-5}	-1.24×10^{-5}	2.89×10^{-5}	-1.24×10^{-5}

Este comportamiento ha sido estudiado ampliamente [7-11] y todos los investigadores concuerdan que este proceso corresponde a la oxidación del grupo catecol a *o*-benzoquinona, considerando el mecanismo de la figura 6.17.

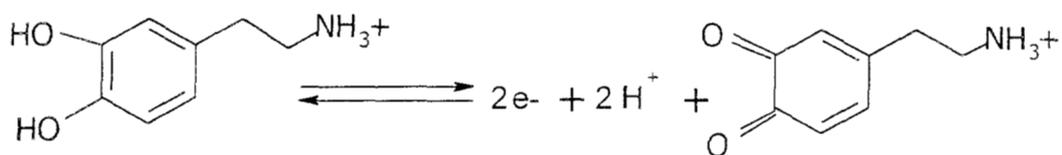


FIGURA 6.17. Equilibrio redox para dopamina, [7-11]. Se considera la especie de dopamina presente en el pH de trabajo.

Se analizó el comportamiento de dopamina a valores de pH de 3.35 y 6.95. En el primero la dopamina presentó el mismo comportamiento observado para pH=1.15.

Sin embargo, en el segundo caso el comportamiento de la dopamina es muy diferente. Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica, se registra un hombro (r_3) sobre el pico r_1 y la señal de r_2 se define como una onda en aproximadamente -680 mV (figura 6.18 I).

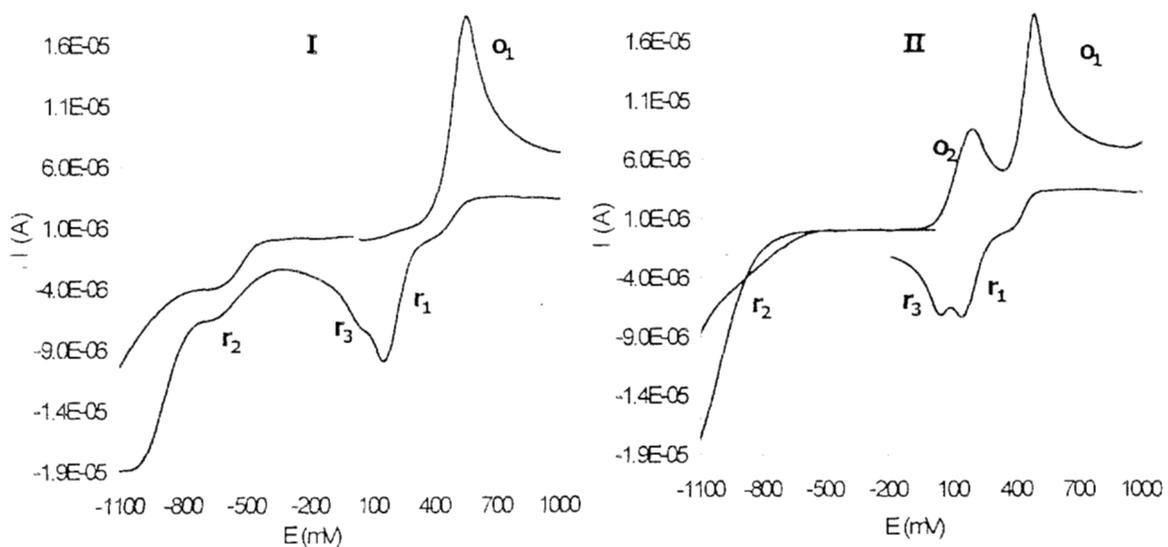


FIGURA 6.18. Voltamperogramas cíclicos para dopamina en un sistema de NaCl 0.1M a pH=6.95; I) barrido en dirección anódica, II) barrido en dirección catódica, ambos partiendo de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s. Concentración de dopamina en el sistema 2.5×10^{-4} M. Los potenciales están referidos al electrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$

En el voltamperograma cíclico dirigido en sentido catódico (figura 6.18 II), se registra nuevamente la señal de r_2 al inicio del barrido; al regreso de éste aparece un segundo pico de oxidación (o_2) en 183 mV, este pico registra una corriente de pico de 8.56×10^{-6} A. Además la señal de r_3 se observa como un pico bien definido, separado de la señal de r_1 .

Considerando los valores de las constantes de acidez reportados por Sedeh [2], se esperaba que la dopamina presentara el mismo comportamiento electroquímico en estos sistemas, ya que a los valores de pH de estudio sólo se tiene una especie de dopamina (figura 6.19).

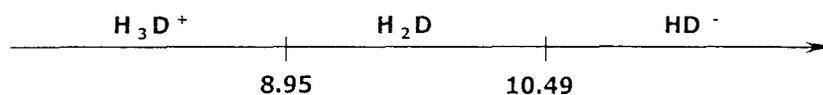


FIGURA 6.19. Escala de zonas de predominio para dopamina considerando los valores reportados por Sedeh [2].

El comportamiento de dopamina en un sistema a $\text{pH} = 9.05$ se muestra en la figura 6.20. En el voltamperograma dirigido en sentido anódico se registra la señal del pico o_2 al inicio del barrido en 158 mV, el cual incrementa su corriente aproximadamente al doble, al realizar el barrido de potencial en dirección catódica.

En la tabla 6.2 se presentan los valores de la corriente de pico y los potenciales a los que se registra esta señal en los diferentes sistemas de estudio.

Por otra parte, cuando se corre el voltamperograma en dirección anódica la señal de r_2 se registra en este sistema, como un pico bien definido en un potencial de -603 mV con una intensidad de 2.38×10^{-5} A.

Los voltamperogramas de la figura 6.21 describen el comportamiento de la dopamina en un sistema a $\text{pH} = 10.1$. En estos se observa que el pico o_2 registra aproximadamente el mismo valor de corriente de pico independientemente de la dirección de barrido (tabla 6.2). En los sistemas anteriores, sí se observa una dependencia de la corriente del pico o_2 con la dirección de barrido, ya que la

intensidad que éste presenta es mayor cuando el barrido de potencial se realiza en sentido catódico.

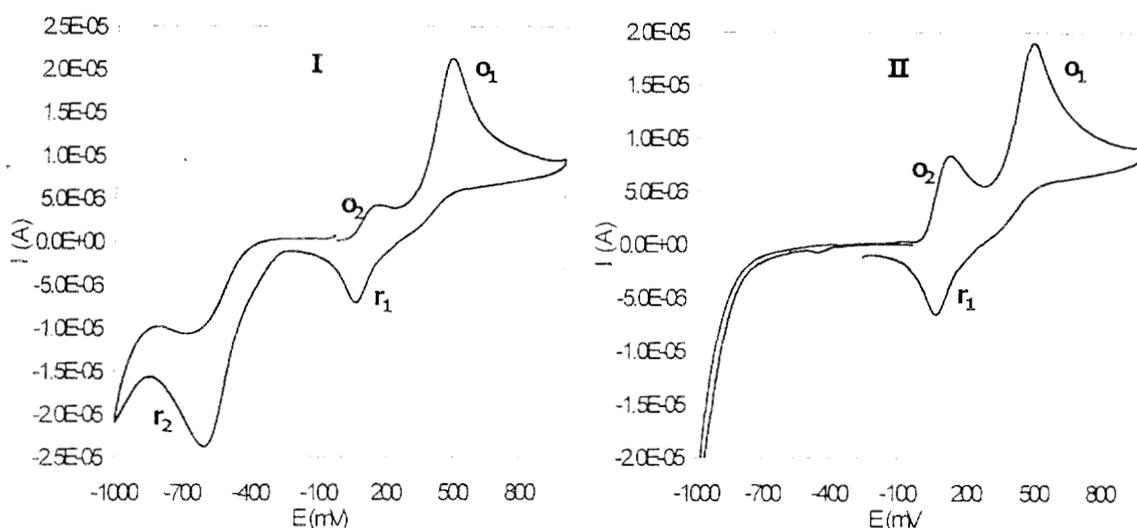


FIGURA 6.20. Voltamperogramas cíclicos para dopamina en un sistema de NaCl 0.1M a pH=9.05; I) barrido en dirección anódica, II) barrido en dirección catódica, ambos partiendo de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s. Concentración de dopamina en el sistema 2.5×10^{-4} M. Los potenciales están referidos al electrodo $Ag/AgCl_{(s)}$

En los sistemas anteriores (pH=6.95 y pH=9.05), al presentarse el pico o_2 , el potencial del pico o_1 se registra en aproximadamente 480 ± 10 mV. En cambio para este sistema, se observa un desplazamiento anódico en el potencial de este pico, ya que se registra en un valor de 813 mV con una corriente de 3.30×10^{-5} A.

La señal del pico r_2 también presenta un desplazamiento de potencial anódico ya que se registra a un potencial de -583 mV y aumenta su valor de intensidad a -2.35×10^{-5} A.

TABLA 6.2

Valores de potencial y de corriente, registrados para el pico o_2 de dopamina en un sistema de NaCl 0.1 M diferentes valores de pH

Dirección de barrido	pH=6.95		pH=9.05		pH=10.1	
	E (mV)	I (A)	E (mV)	I (A)	E (mV)	I (A)
anódico	---	---	158	4.13×10^{-6}	70	2.8×10^{-5}
catódico	183	8.52×10^{-6}	117	8.36×10^{-6}	60	2.74×10^{-5}

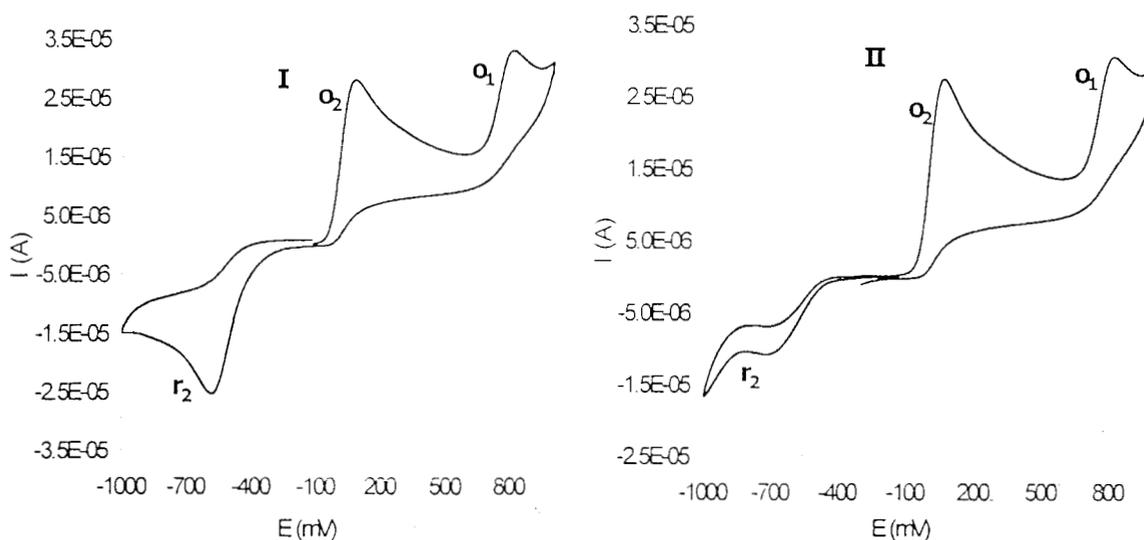


FIGURA 6.21. Voltamperogramas cíclicos para dopamina en un sistema de NaCl 0.1M a pH=10.1; I) barrido en dirección anódica, II) barrido en dirección catódica, ambos partiendo de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s. Concentración de dopamina en el sistema 2.5×10^{-4} M. Los potenciales están referidos al electrodo $Ag/AgCl_{(s)}$

Cuando se realiza el barrido de potencial en sentido catódico, la señal de r_2 se observa como una onda a un potencial de -687 mV. A este valor de pH no se registran las señales de los picos r_1 y r_3 .

Al realizarse el ensayo a un valor de $\text{pH}=12.87$ (figura 6.22), se observa que las señales de oxidación desaparecen y sólo se registra el pico de reducción r_2 a potenciales muy catódicos ($-907 \pm 14 \text{ mV}$). Este comportamiento es lógico, ya que como se ha mencionado anteriormente, en medio básico la dopamina tiende a oxidarse rápidamente. Por lo tanto, al tener oxidada la dopamina en solución se presenta solamente su proceso de reducción.

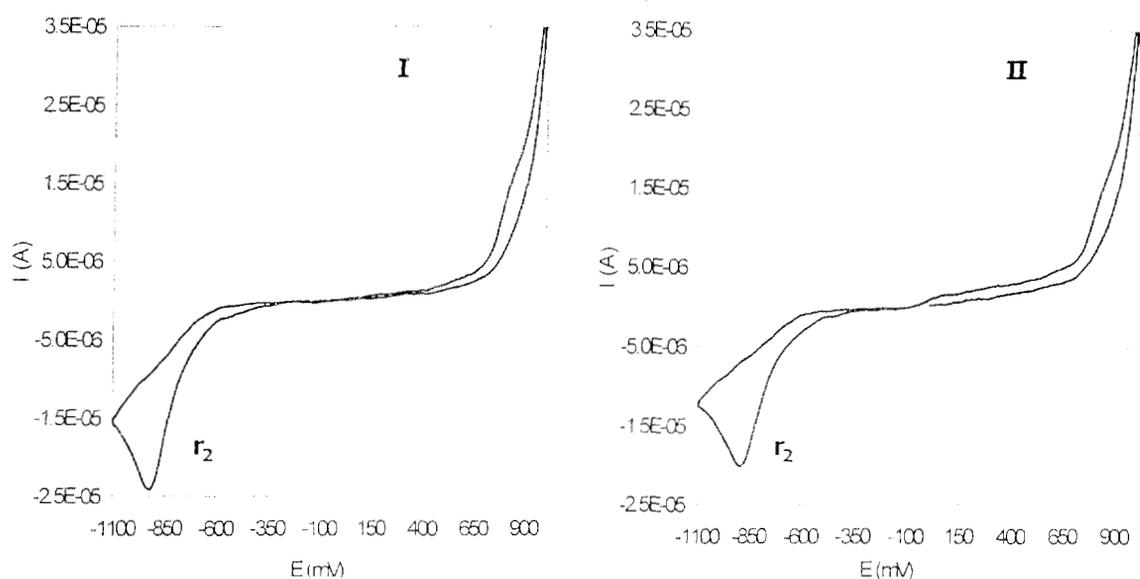


FIGURA 6.22. Voltamperogramas cíclicos para dopamina en un sistema de $\text{NaCl } 0.1\text{M}$ a $\text{pH}=12.87$; I) barrido en dirección anódica, II) barrido en dirección catódica, ambos partiendo de potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s . Concentración de dopamina en el sistema $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$. Los potenciales están referidos al electrodo $\text{Ag/AgCl}_{(s)}$

Estudios sobre el proceso electroquímico que presentan las quinonas, específicamente su reducción a hidroquinona, han reportado que éste se lleva a cabo a través de un intermediario de tipo ion-radical (*semiquinona*) formado por la adición de un electrón a la molécula de quinona. A este radical se le adiciona un segundo electrón, formando así un dianión que puede captar protones del medio y formar la hidroquinona. La transferencia de cada electrón se observa como una

onda polarográfica, por lo tanto en el paso de quinona a hidroquinona se observan dos ondas polarográficas [21].

La reducción de la quinona es reversible, por lo que se puede plantear el mecanismo anterior para la oxidación de dopamina a *o*-benzoquinona, considerando la especie de dopamina formada entre $8.95 \leq \text{pH} \leq 10.49$. En la figura 6.23 se muestra el mecanismo de oxidación tomando en cuenta las estructuras de resonancia que presenta la semiquinona.

Adams y col. [13] observaron este comportamiento al analizar adrenalina y noradrenalina. En ese trabajo se propone un mecanismo de tipo electroquímico-químico. Sugieren que la adrenalina puede llevar a cabo una reacción de ciclización después de oxidarse, mediante una reacción de adición intramolecular 1,4 [17,18], formando una especie llamada *leucoadrenocromo*, el cual puede oxidarse a *adrenocromo*.

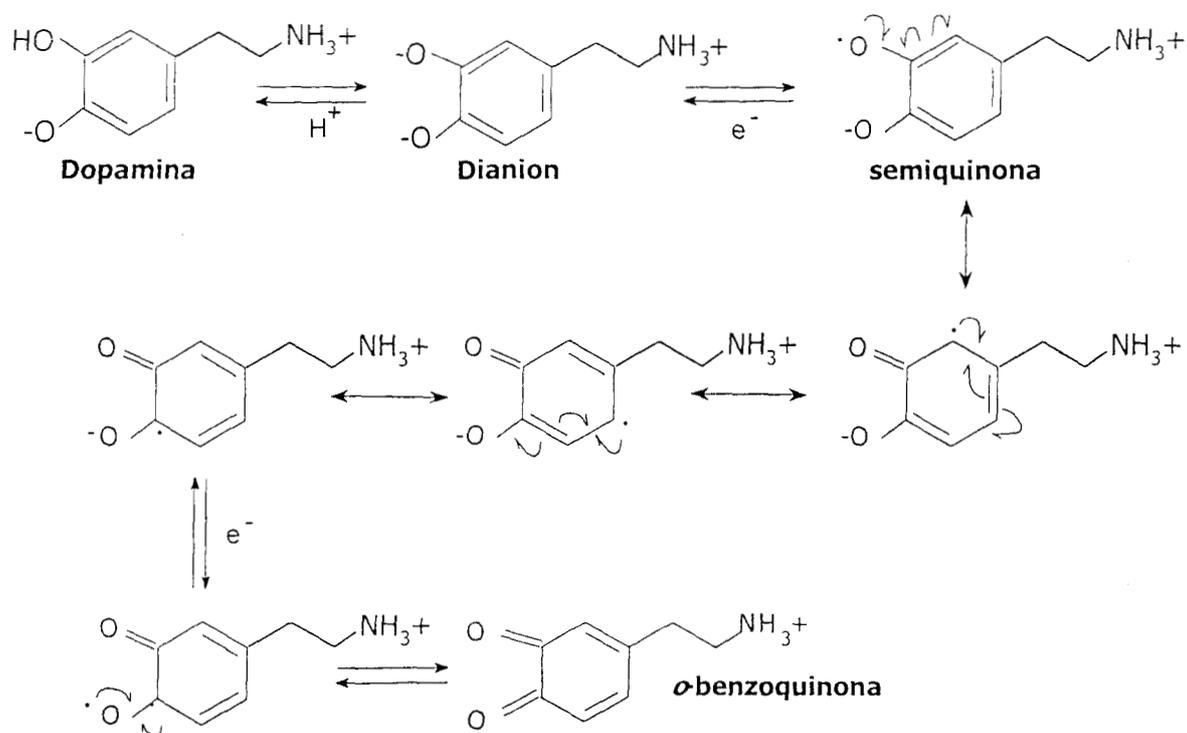


Figura 6.23. Mecanismo de oxidación para dopamina en medio básico ($\text{pH}=9.06$) considerando la formación de una semiquinona.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE LA DOPAMINA

Las señales que observaron para estas especies a partir de la oxidación de adrenalina fueron corroboradas empleando una muestra de *adrenocromo* (5,6-dihidroxi-Nmetilindol), observando que esta especie presentaba la señal de oxidación de adrenalina.

Ya que la adrenalina, noradrenalina y dopamina forman parte de la familia de las catecolaminas, este mecanismo puede explicar también la presencia de los picos o_2 y r_2 observados en los sistemas de pH=6.65 y pH=9.05.

En la figura 6.24 se describe el mecanismo propuesto para dopamina considerando la reacción de ciclización.

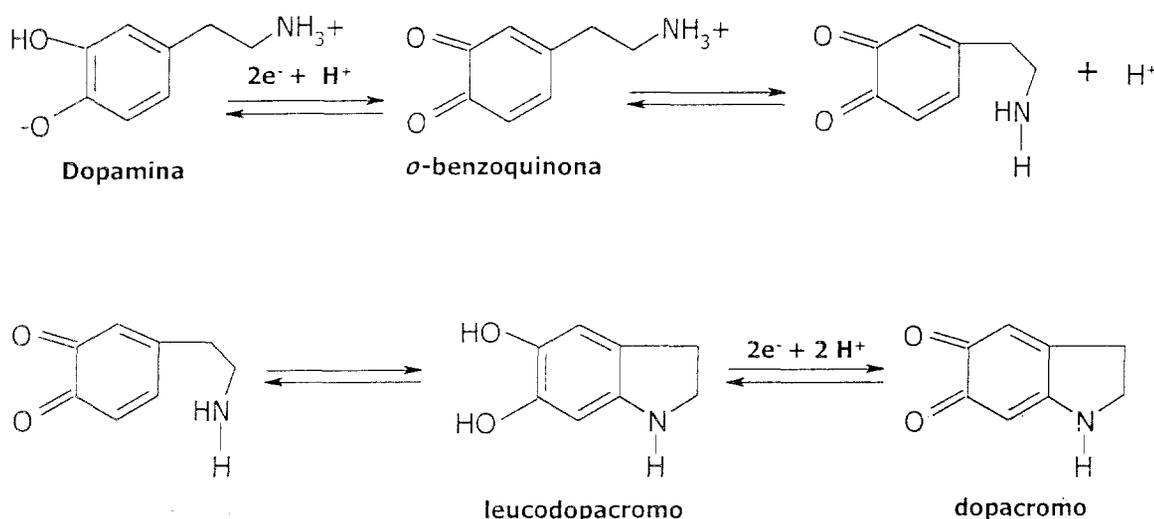


Figura 6.24. Mecanismo propuesto para dopamina en medio básico (pH=9.06) considerando una reacción de ciclización .

En un estudio realizado por Liu y col. [19], se reporta la desaparición del pico de reducción de dopamina a valores de pH básicos. Este comportamiento lo explican considerando la formación de un polímero que puede darse durante la reacción de ciclización (figura 6.25), que actúa pasivando la superficie del electrodo inhibiendo la transferencia de electrones [12]. Sin embargo, los voltamperogramas reportados en ese estudio fueron registrados en un intervalo de potencial de -500 mV a 700 mV. La mayoría de los estudios realizados para

dopamina, incluyendo los reportados por Adams [13,14,15,16], describen su comportamiento en aproximadamente el mismo intervalo de potencial y generalmente a valores de pH ácidos o neutros.

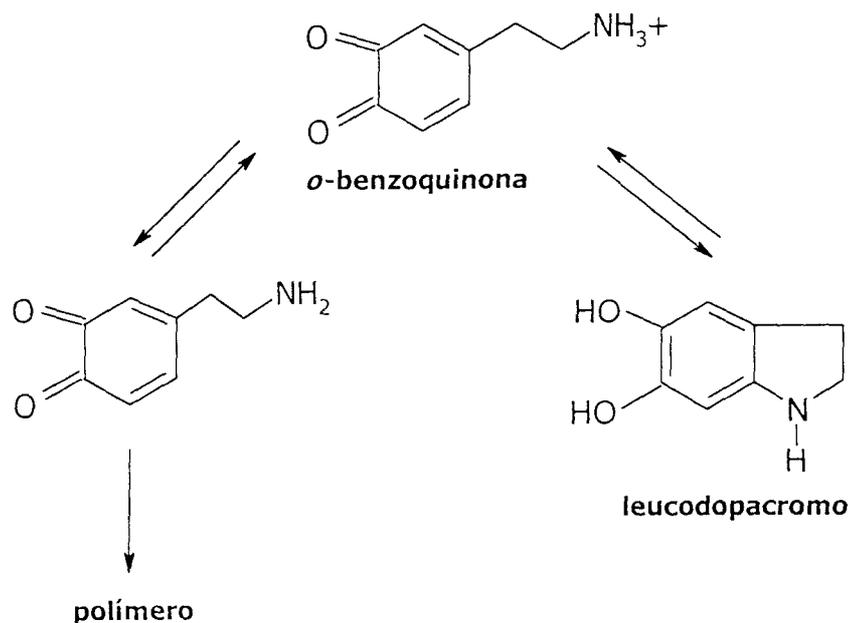


FIGURA 6.25. Formación de un polímero a partir de la oxidación de dopamina a o-benzoquinoma [12,19].

Por lo tanto, los mecanismos anteriormente descritos sólo explican el comportamiento de la dopamina en la región anódica de los voltamperogramas, por lo que el pico r_2 no puede explicarse por estos mecanismos.

Es evidente que diferentes intermediarios pueden formarse en el proceso óxido-reducción de la dopamina, y ninguno de los mecanismos anteriormente descritos pueden descartarse, sino por el contrario, el acoplamiento de ambos mecanismos podría explicar mejor el comportamiento electroquímico de la dopamina.

Para la identificación de estos intermediarios y su relación con las señales registradas para dopamina a en las diferentes condiciones de trabajo, es necesario realizar un estudio electroquímico más amplio y detallado.

6.5. Conclusiones.

En este estudio se observó que la dopamina es una molécula muy reactiva y que su comportamiento tanto químico como electroquímico es muy complejo.

A pesar de las precauciones tomadas durante los ensayos realizados con esta catecolamina, tales como, desoxigenar, descarbonatar y proteger de la luz las soluciones de dopamina y mantener los sistemas de trabajo libres de oxígeno; la dopamina presentó productos de oxidación en medio básico. Estos productos interfirieron en la determinación de las constantes de estabilidad de dopamina.

No obstante, se obtuvieron constantes de estabilidad; determinadas por el programa computacional SQUAD, muy cercanos a los valores reportados por la literatura ($pK_{a1}=8.61$, $pK_{a2}=9.95$, $pK_{a3}=12.04$). Al alimentar al programa sólo los datos de absorbancia de los espectros obtenidos antes de observar productos de oxidación y proponiendo sólo el equilibrio para la especie ácida, se obtiene un valor más cercano al reportado por Sedeh y colaboradores ($pK_{a1}=8.74$), quienes al parecer reportan los datos más confiables.

Por otra parte se observó la formación de un precipitado en un intervalo de pH de 5.71 a 9.1.

La cinética que presenta la dopamina es muy compleja, ya que en algunos valores de pH, especialmente a $pH=9.1$ parece evolucionar a las diferentes especies químicas con respecto al tiempo.

Por otra parte, su comportamiento electroquímico también es muy complejo. Una serie de intermediarios, tales como *semiquinona*, *leucodopacromo* y *dopacromo*, se forman durante el proceso óxido-reducción de la dopamina. La formación de estos intermediarios depende directamente del pH de trabajo.

A valores de pH muy básicos (12.87) la dopamina no presenta señales de oxidación, este comportamiento es lógico, ya que a medios muy básicos esta molécula se oxida completamente.

Un estudio electroquímico sistemático es necesario para la identificación de cada uno de los intermediarios formados durante el proceso redox de la dopamina.

6.6. Referencias.

1. Gerard, C., Chehhal, H., and Hugel, R. P., Complexes of Iron (III) with Ligands of Biological Interest: Dopamine and 8-Hidroxyquinoline-5-Sulphonic Acid, ***Polyhedron***, 13, 4, 591-597 (1994).
2. Sedeh, I. F., Sjöberg, S., and Öhman L-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminum (III) in Aqueous Solution. 31. Aqueous Complexation Between Silicic Acid and the Catecholamines Dopamine and L-Dopa, ***J. of Inorganic Biochemistry***, 50 119-132 (1993).
3. Kiss, T., and Gergely, A., Complexes of 3,4-Dihydroxyphenyl Derivatives, III.* Equilibrium Study of Parent and some Mixed Ligand Complexes of Dopamine, Alanine and Pyrocatechol with Nickel (II) and Zinc (II) Ions, ***Inorganica Chimica Acta***, 36, 31-36 (1979).
4. Martin B. R., Zwitterion Formation upon Deprotonation in L-3,4-Dihydroxyphenylalanine and Other Phenolic Amines, ***J. Physical Chemistry***, 75, 17, 2657-2661 (1971).
5. Silverstein Robert M., Bassler Clayton G and Morrill Terrence C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley International Edition.
6. Yasunobu, K. T., Peterson E. W., and Mason, H. S., The Oxidation of Tyrosine-containing Peptides by Tyrosinase, ***J. Biological Chemistry***, 234, 12, 3291-3295 (1959).
7. Shen X-M., Fa Z. and Dryhurst G., Oxidation of Dopamine in the Presence of Cysteine: Characterization of new Toxic Products, ***Chem. Res. Toxicol.***, 10, 147-155 (1997).

8. Regino M. C. S. and Brajter-Toth A., Real Time Characterization of Catalysis by On-Line Electrochemistry/Mass Spectrometry. Investigation of Quinone Electrocatalysis of Amine Oxidation, **Electroanalysis**, 11, 5, 374-379 (1999).
9. Stamford J. A., Effect of Electrocatalytic and Nucleophilic Reactions on Fast Voltammetric Measurements of Dopamine at Carbon Fiber Microelectrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1033-1036 (1986).
10. Gelbert M. B. and Curran D. J., Alternating Current Voltammetry of Dopamine and Ascorbic Acid at Carbon Paste and Stearic Acid Modified Carbon Paste Electrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1028-1032 (1986).
11. Malem F. and Mandler D., Self-Assembled Monolayers in Electroanalytical Chemistry: Application of ω -Mercapto Carboxylic Acid Monolayers for the Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of A High Concentration of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 65, 37-41 (1993).
12. Ciszewski A. and Milczarek G., Polyeugenol-Modified Platinum Electrode for Selective Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 71, 1055-1061 (1999).
13. Hawley M. D., Tatawawadi S. V., Piekarski S., and Adams R. N., Electrochemical Studies of the Oxidation Pathways of Catecholamines, **J. Am. Chem. Soc.** 89, 447-450 (1967).
14. Adams R., Probing Brain Chemistry with Electroanalytical, **Anal. Chem.**, 48, 1128A-1138A (1976).
15. Feng J., Brazell M., Renner K., Kasser R. and Adams R., Electrochemical Pretreatment of Carbon Fiber for in Vivo Electrochemistry: Effects on Sensitivity and Response Time, **Anal. Chem.**, 59, 1863-1867 (1987).
16. R. N. Adams, M. Hawley, and S. W. Feldberg, Nuances of ECE Mechanism. II. Addition of Hydrochloric Acid and Amines to Electrochemically Generated o-Benzoquinones, **J. of Physical Chemistry**, 71, 4, 851-855 (1967).

-
17. Fessenden R. J. and Fessenden J. S., *Química Orgánica*, 2da. Impresión, Editorial Iberoamericana, México, 1983.
 18. Morrison R. T. and Boyd R. N., *Química Orgánica*, 5ta. Edición, Addison-Wesley, Wilmigton, Delaware, 1990.
 19. Wen X-L., Jia Y-H., and Liu Z-L., *Micellar effects on the electrochemistry of dopamine and its selective detection in the presence of ascorbic acid*, **Talanta**, 50, 1027-1033 (1999).
 20. Bard, A. J., and Faulkner L. R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1980.
 21. Tomilov A. P., *Electrochemistry o Organic Compounds*, Halsted Press, Israel, 1972.

CAPÍTULO 7

Interacción entre SDS y Dopamina.

7. Interacción entre SDS y Dopamina.

7.1. Introducción.

Como ya se mencionó en los capítulos 1 y 3, una de las propiedades principales de los surfactantes es su capacidad para estabilizar y solubilizar compuestos químicos.

En la caracterización de dopamina, analizada anteriormente, se observa que esta catecolamina presenta inestabilidad a determinados valores de pH, así como la formación de un sólido, también dependiente del pH.

En este capítulo se analiza cómo afecta la presencia de un surfactante aniónico, tal como el SDS, al comportamiento químico y electroquímico de la dopamina en solución.

7.2. Caracterización de la interacción entre Dopamina y SDS mediante Espectrofotometría UV - Visible.

Para este estudio se emplearon dos sistemas con diferentes concentraciones de SDS, tales como se describen en el apartado 4.7.2 de la página 53.

En la figura 7.1 se muestra la familia de espectros de absorción para dopamina a concentraciones mayores a la CMC en un sistema cerrado.

Aunque el comportamiento es muy similar al de la dopamina sola (figura 6.2) se observa que la aparición del hombro correspondiente a la pérdida del primer protón ácido del grupo catecol, se presenta en un valor de $\text{pH}=9.4$ y la banda en 485 nm, debida al paso de σ -catecol a σ -benzoquinona, se hace evidente a un $\text{pH}=9.9$. Por lo tanto de este estudio se puede deducir que, a causa de la interacción del surfactante con la dopamina, ésta permanece estable en el intervalo de $0.8 \leq \text{pH} \leq 9.4$, y se permite además la desprotonación del primer grupo hidroxilo del catecol sin que se oxide inmediatamente.

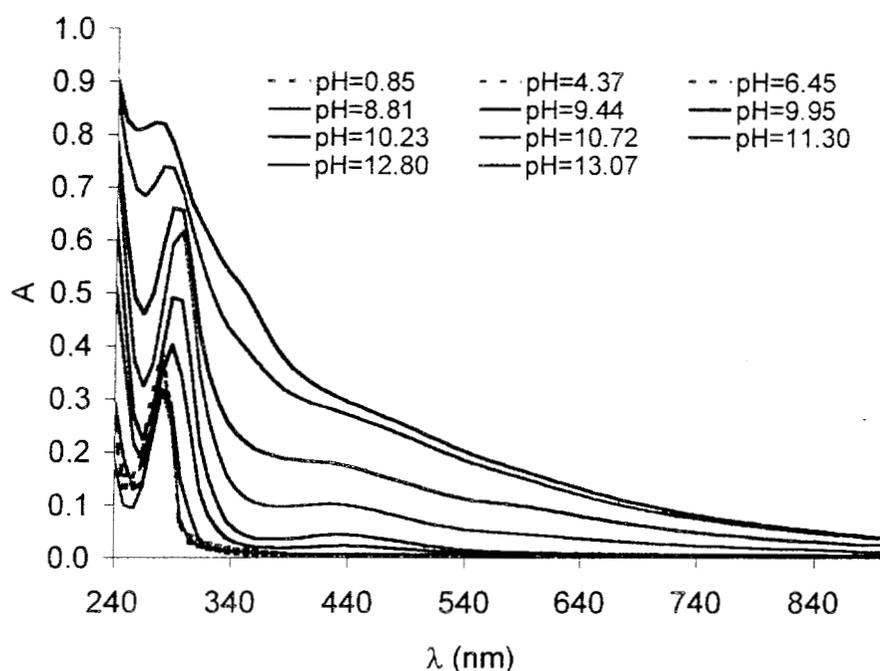


FIGURA 7.1. Espectros de absorción para dopamina en un sistema cerrado de SDS a concentración 1×10^{-2} M en solución acuosa a diferentes valores de pH.

Aunque se observaron las coloraciones características de la dopamina a valores de pH básicos, es importante mencionar que durante la valoración con NaOH no se observó la formación de precipitado.

Se alimentaron a SQUAD los datos de absorbancia correspondientes a los espectros de absorción obtenidos en el intervalo de pH de 0.85 a 10.23; estos corresponden al comportamiento de la dopamina antes de que se presenten productos de oxidación; proponiendo al programa el primer equilibrio de dopamina. El valor de la constante de estabilidad aparente que determinó el programa fue de 10.77 ± 0.10 . Este valor indica que el SDS estabiliza la especie ácida de dopamina a valores de pH más básicos que cuando está sola.

Con lo anterior es posible deducir que el SDS actuó como estabilizante en el intervalo de $0.8 \leq \text{pH} \leq 9.4$ y como solubilizante hasta $\text{pH}=13.07$.

En otro ensayo se determinaron los espectros de absorción para seis sistemas individuales (página 53).

En la figura 7.2 se presentan los espectros para dopamina a concentración premicelar de SDS en el sistema. En éstos se muestra cómo la dopamina permanece estable hasta pH=10.15, así como la pérdida de su primer protón ácido sin que se presente oxidación. En el sistema siguiente se observa la formación de la *o*-benzoquinona aunque la absorbancia que registra es muy pequeña (0.04 nm).

Para el sistema a pH=13.25 se observa nuevamente la banda correspondiente a al desprotonación de los grupos hidroxilo del catecol.

Es importante señalar que a diferencia del sistema a concentración mayor a la CMC, en estos sistemas, se presentó la formación del precipitado, observado durante el estudio de la dopamina sola. En el sistema a pH=9.01 se observó como un precipitado negro, mientras que en el sistema a pH=10.15 su coloración fue café-rojiza.

Por lo tanto, el surfactante no actúa como solubilizante a concentración premicelar, pero sí como estabilizante de la dopamina en medio básico.

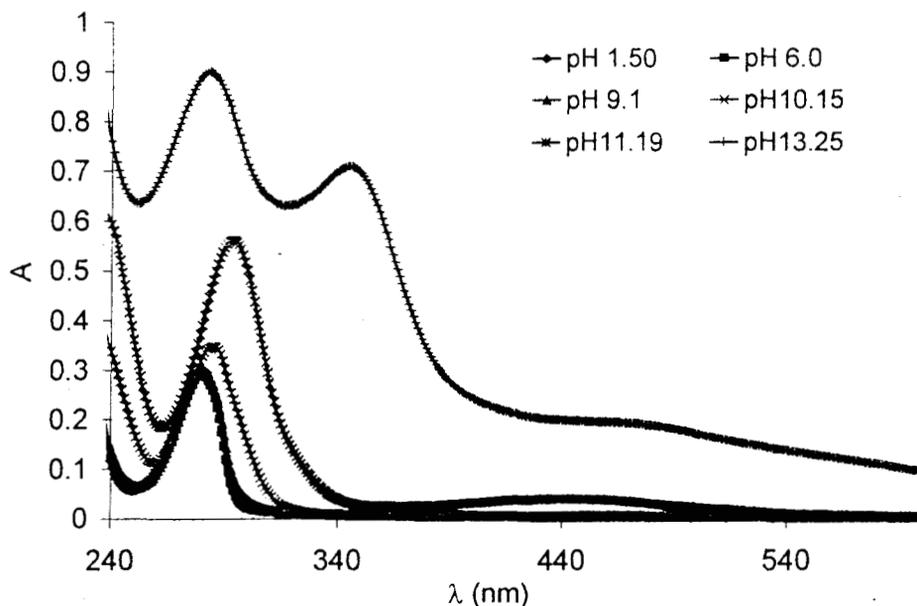


FIGURA 7.2. Espectros de absorción para la dopamina a diferentes valores de pH. Sistemas individuales de SDS 4×10^{-3} M. Comportamiento inicial, concentración de dopamina en el sistema, 1.0×10^{-4} M.

Estos seis sistemas fueron seguidos cinéticamente y su comportamiento se presenta en el siguiente apartado.

7.3. Estudio Cinético.

Se registró el comportamiento de la dopamina en sistemas a diferentes valores de pH, cada uno a concentración premicelar, por aproximadamente dos horas.

Considerando que la dopamina permanece estable en medio ácido, se analiza su comportamiento en los sistemas básicos.

En la figura 7.3 se muestran los espectros de absorción de la dopamina a pH=9.1. En éstos se observa que, aunque la banda registrada en 472 nm, correspondiente a la o-benzoquinona, se presenta después de 10 minutos (recuadro I) el valor de absorbancia que registra es menor al 10% de la absorbancia determinada para la dopamina en este sistema.

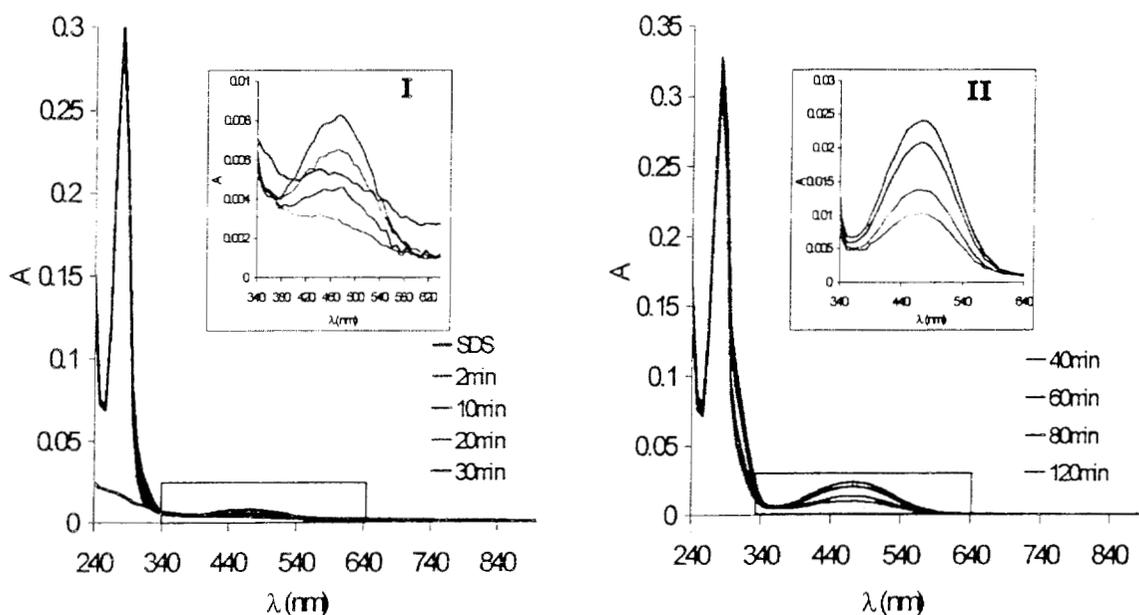


FIGURA 7.3. Espectros de absorción para la dopamina a concentración 1×10^{-4} M en una solución acuosa de SDS a concentración 4×10^{-3} M a pH=9.1. Comportamiento con respecto al tiempo.

Sin embargo, en este sistema se observa que gracias al SDS la conversión de dopamina a o-benzoquinona es menor, ya que a los 80 minutos se registra un valor de absorbancia de 0.0363 para dopamina sola, mientras que con surfactante se obtiene una absorbancia de 0.0208.

Por otra parte, a pesar de que el SDS a concentración premicelar en un sistema a pH=10.15 no previene la oxidación de la dopamina, de algún modo estabiliza las especies presentes. Haciendo una comparación el comportamiento cinético mostrado por la dopamina sola en este medio (figura 6.11), se observa que el SDS evita la desaparición de la banda en 470 nm después de dos horas. El comportamiento con respecto al tiempo para dopamina en este sistema en presencia de surfactante se presenta en la figura 7.4.

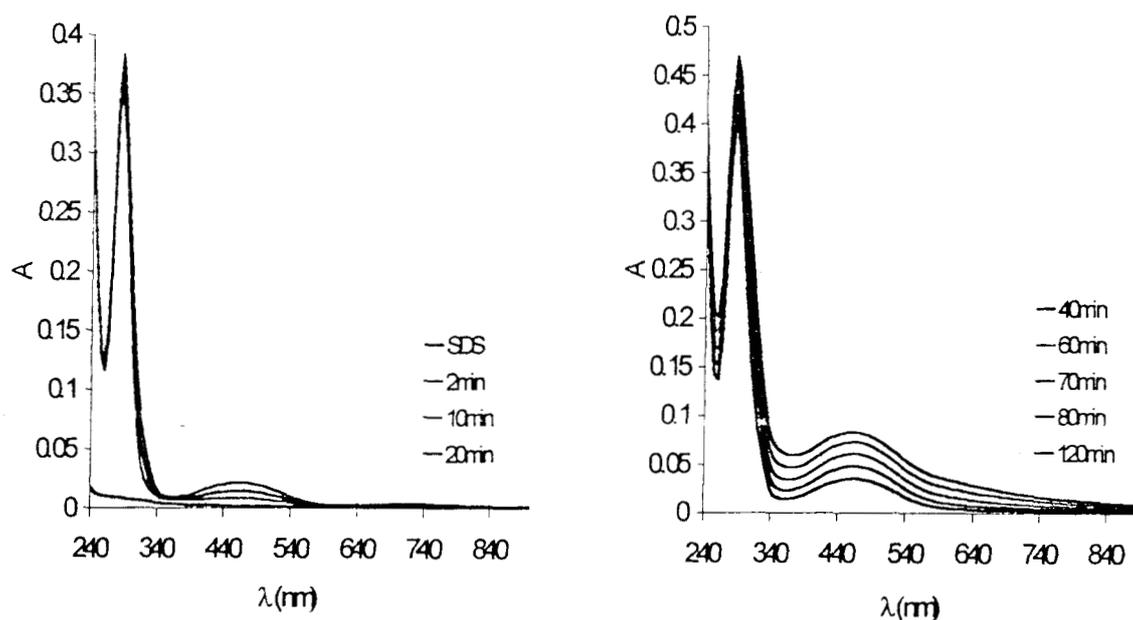


FIGURA 7.4. Espectros de absorción para la dopamina a concentración 1×10^{-4} M en una solución acuosa de SDS a concentración 4×10^{-3} M a pH=10.15. Comportamiento con respecto al tiempo.

Para valores de pH muy básicos, el surfactante a concentración premicelar no presenta ningún efecto sobre el comportamiento cinético de la dopamina, ya

que como se observa en las figuras 7.5 y 7.6 los espectros de absorción obtenidos a las dos horas de estudio, son muy similares a los registrados para la dopamina sola (figuras 6.12 y 6.15).

Del estudio espectrofotométrico se puede deducir, que el SDS tiene un efecto importante en la estabilización de las especies de dopamina en solución, así como en su cinética, ya que en algunos casos evita que se originen los productos de oxidación que generalmente se forman a tiempos cortos.

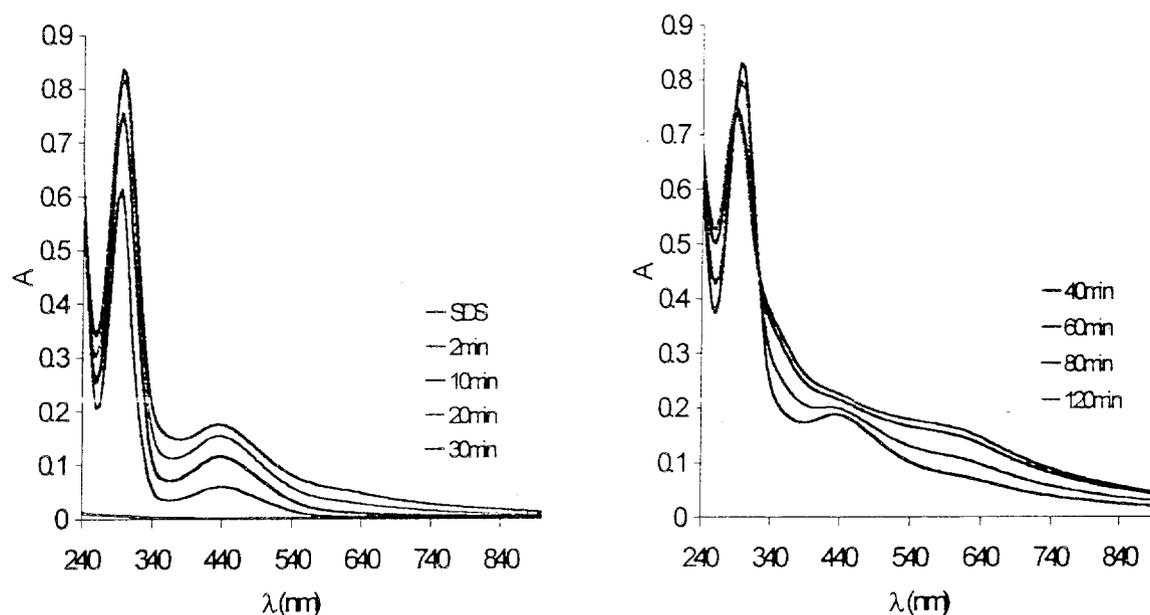


FIGURA 7.5. Espectros de absorción para la dopamina a concentración 1×10^{-4} M en una solución acuosa de SDS a concentración 4×10^{-3} M a pH=11.19. Comportamiento con respecto al tiempo.

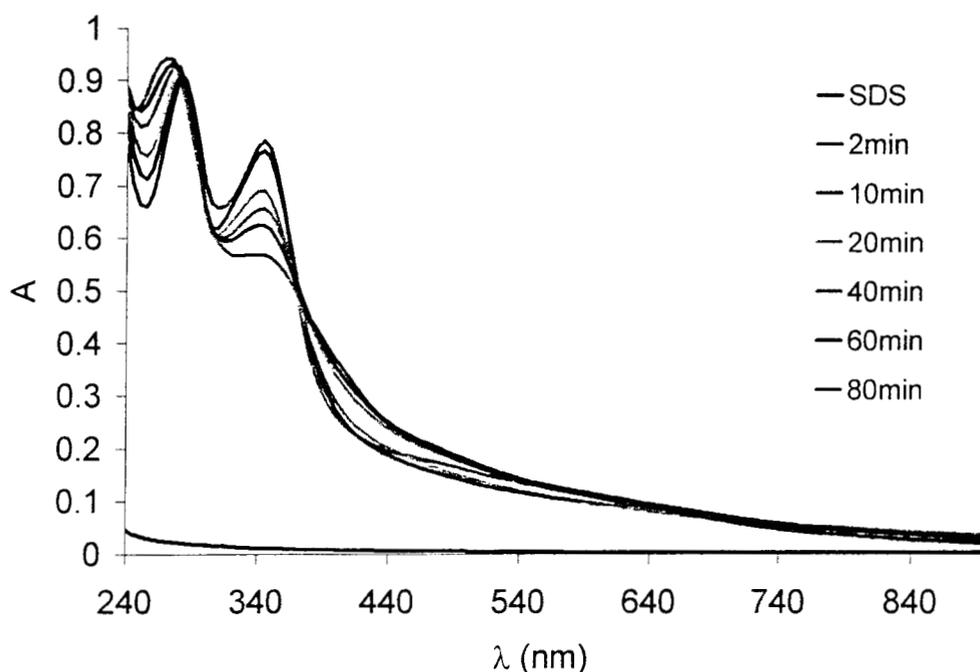


FIGURA 7.6. Espectros de absorción para dopamina a concentración 1×10^{-4} M en una solución acuosa de SDS a concentración 4×10^{-3} M a pH=13.26. Comportamiento con respecto al tiempo.

7.4. Caracterización de la interacción entre Dopamina y SDS mediante Voltamperometría Cíclica.

En las figuras 7.7 y 7.8 se presentan los voltamperogramas obtenidos para dopamina a 2.4×10^{-4} M y su interacción con el SDS para un sistema de NaCl 0.1 M a pH= 1.5.

En este sistema se registran las señales típicas de dopamina a 614 mV, para el pico de oxidación (o_1) con una corriente de pico de 2.9×10^{-5} A y a 261 mV el pico de reducción (r_1), con una intensidad de -1.24×10^{-5} A. El equilibrio electroquímico de la dopamina presenta una diferencia de potencial de 353 mV. Se registra también la señal de reducción r_2 en aproximadamente -700 ± 10 mV.

En presencia de diferentes concentraciones de SDS, se aprecia cómo cambian los potenciales en los picos de oxidación y reducción, así como la corriente de pico para cada uno de ellos.

En el voltamperograma I de la figura 7.7, se observa que a una concentración de SDS de 7.29×10^{-5} M, en la que se encuentra unidades monoméricas de surfactante, el proceso redox de la dopamina presenta un desplazamiento hacia potenciales catódicos, éste es más grande cuando se dirige el voltamperograma en sentido anódico; por otra parte, se amplía la señal del pico de reducción r_1 cuando el barrido de potencial se realiza en dirección catódica. También se observa una disminución en la corriente de la señal de reducción r_2 .

A concentración de SDS 4.18×10^{-4} M, arriba de CHM, (Figura 7.7 III) se observa que el desplazamiento de potencial del equilibrio electroquímico de la dopamina es mayor, y se presenta un incremento en la corriente del pico o_1 , este aumento es muy similar independientemente del sentido del voltamperograma. Además se observa que la corriente de la señal de r_2 disminuye en mayor proporción a ésta concentración de surfactante.

Al encontrarse micelas en el sistema (concentración de SDS 4.67×10^{-3} M) se observa que la diferencia de potencial entre los picos o_1 y r_1 es considerablemente menor comparada con la registrada para la dopamina sola. Se observa también el aumento en la corriente de ambas señales y una disminución en la amplitud el ambos picos (figura 7.8). Este comportamiento indica adsorción de la dopamina en la superficie del electrodo favorecida por el surfactante.

En las tablas 7.1 y 7.2 se muestra una comparación entre los valores de potencial, los valores de corriente y los valores de diferencias de potencial, registrados para el equilibrio electroquímico de la dopamina, en ambas direcciones de barrido de potencial, a diferentes concentraciones de SDS en el sistema.

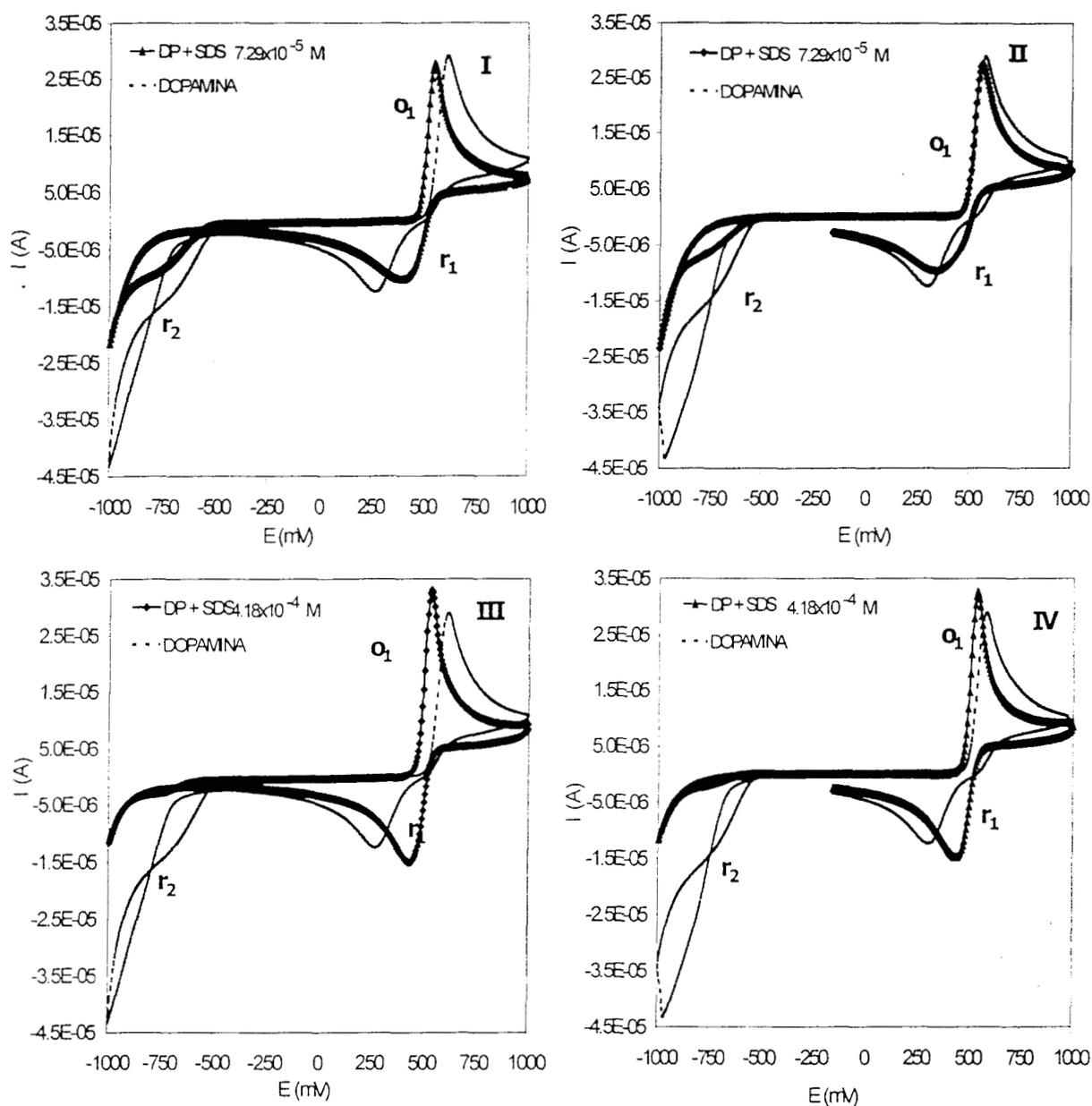


FIGURA 7.7. Curvas voltamperométricas de dopamina sola a concentración $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ y dopamina con diferentes concentraciones de SDS. Las curvas I y II corresponden a una concentración de SDS de $7.29 \times 10^{-5} \text{ M}$, mientras que las curvas III y IV corresponden a una concentración SDS de $4.18 \times 10^{-4} \text{ M}$. Comportamiento sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 1.5. I Y III) Dirección inicial de barrido en sentido anódico, II y IV) Dirección inicial de barrido en sentido catódico; a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100 mV/s .

INTERACCIÓN ENTRE SDS Y DOPAMINA.

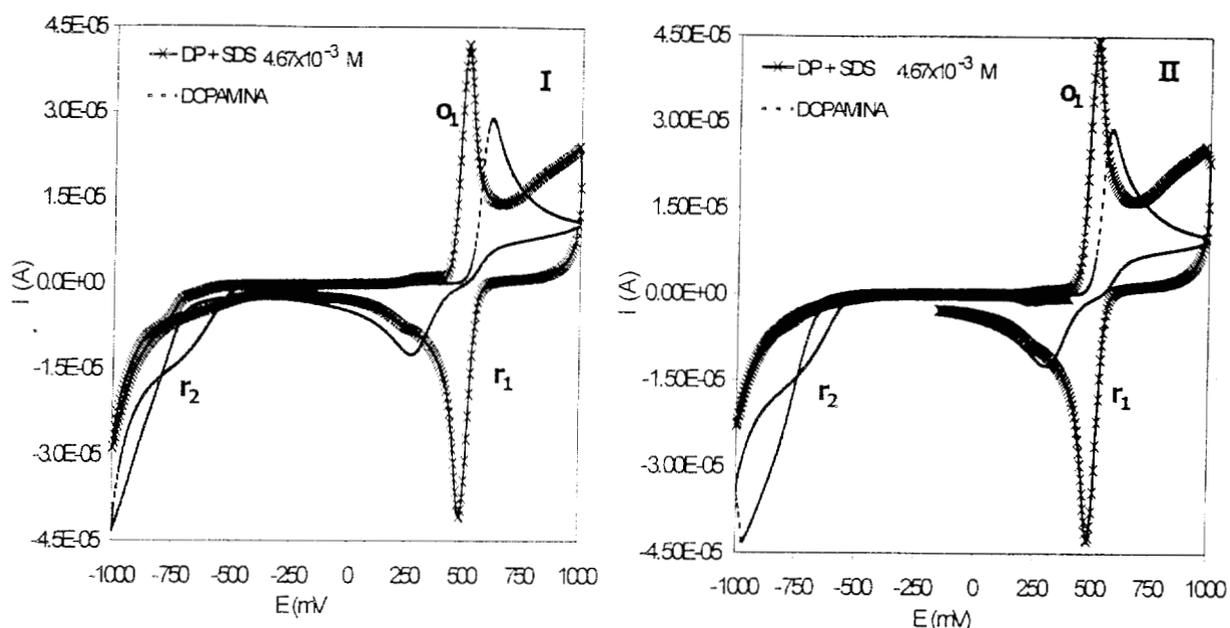


FIGURA 7.8. Curvas Voltamperométricas de dopamina sola a concentración 2.4×10^{-3} M y dopamina con SDS a una concentración de 4.67×10^{-3} M, sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 1.45. I) Dirección inicial de barrido en sentido anódico, II) Dirección inicial de barrido en sentido catódico; a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

TABLA 7.1

Valores de potencial, de corriente y diferencias de potencial, obtenidos para el equilibrio electroquímico de la dopamina, a diferentes concentraciones de SDS en el sistema. Dirección de barrido anódico.

Sistema	I (A)		E (mV)		ΔE (mV)
	o_1	r_1	o_1	r_1	
Dopamina sola	2.9×10^{-5}	-1.24×10^{-5}	614	261	353
Dopamina+SDS 7.29×10^{-5} M	2.76×10^{-5}	-1.3×10^{-5}	552	393	159
Dopamina+SDS 4.18×10^{-4} M	3.3×10^{-5}	-1.51×10^{-5}	533	432	101
Dopamina+SDS 4.67×10^{-3} M	4.17×10^{-5}	-4.09×10^{-5}	511	484	27

TABLA 7.2

Valores de potencial, de corriente y diferencias de potencial, obtenidos para el equilibrio electroquímico de la dopamina, a diferentes concentraciones de SDS en el sistema. Dirección de barrido catódico.

Sistema	I (A)		E (mV)		ΔE (mV)
	o_1	r_1	o_1	r_1	
Dopamina sola	2.89×10^{-5}	-1.24×10^{-5}	573	297	276
Dopamina+SDS 7.29×10^{-5} M	2.74×10^{-5}	-9.66×10^{-6}	563	337	226
Dopamina+SDS 4.18×10^{-4} M	3.26×10^{-5}	-1.48×10^{-5}	532	433	99
Dopamina+SDS 4.67×10^{-3} M	4.38×10^{-5}	-4.29×10^{-5}	514	486	28

Para explicar el comportamiento de la dopamina en presencia de SDS se propone que, al adsorberse el SDS la superficie del electrodo forma una capa hidrofílica negativamente cargada con el grupo polar dirigido hacia el seno de la solución, esta capa incrementa la concentración de la especie ácida de dopamina sobre el electrodo mediante interacciones electrostáticas al mismo tiempo que modifica el sobrepotencial del electrodo favoreciendo así la velocidad de transferencia del electrón [1]. Por lo tanto, se puede decir que el SDS facilita el proceso electroquímico de la dopamina, y que éste se favorece más a concentraciones mayores a la CMC.

El surfactante presenta también un efecto sobre los intermediarios que se presentan en el proceso óxido-reducción en medio básico.

En los voltamperogramas de las figuras 7.9 y 7.10 se presenta una comparación del comportamiento de la dopamina sola y con diferentes concentraciones de surfactante en un sistema a pH= 9.05.

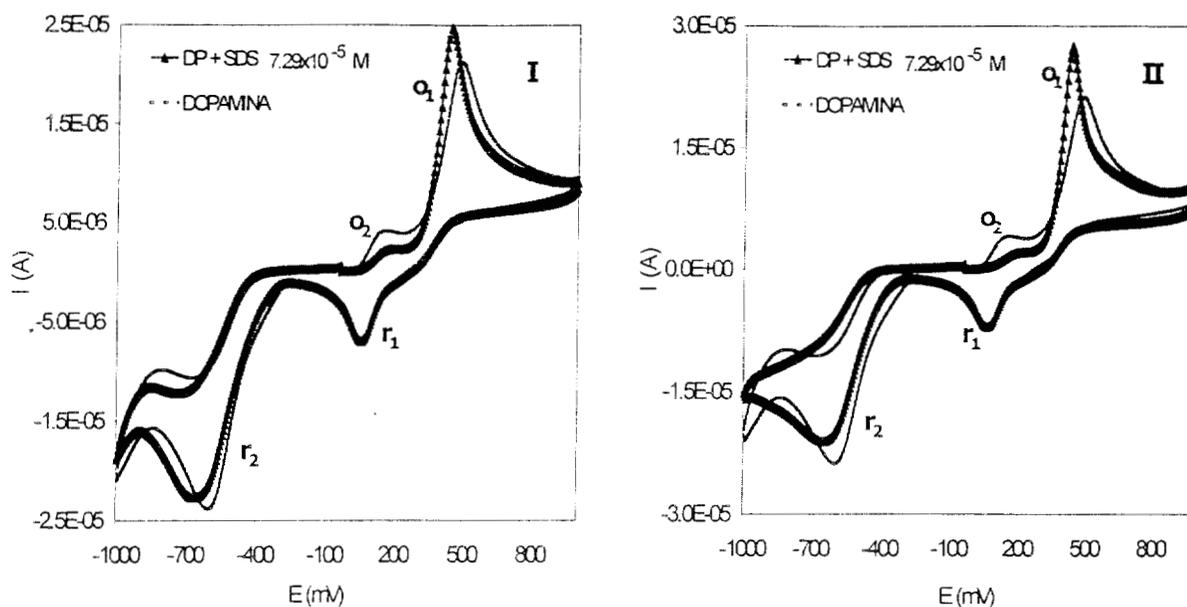


FIGURA 7.9. Curvas voltamperométricas de dopamina sola a una concentración de 2.4×10^{-3} M y dopamina con diferentes concentraciones de SDS I) concentración de SDS 7.29×10^{-5} M, II) concentración de SDS 4.18×10^{-4} M. Sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 9.05. Dirección inicial de barrido en sentido anódico, a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

En estos voltamperogramas también se registra un desplazamiento catódico en los potenciales de los picos o_1 y r_2 . Para este sistema en particular se observa que aún en presencia de unidades monoméricas de surfactante, la corriente del pico o_1 aumenta considerablemente. Al aumentar la concentración SDS la corriente del pico de oxidación o_2 disminuye, esto indicaría que el surfactante evita la formación de intermediarios o que permite que el proceso de oxidación sea más rápido.

Sin embargo, el efecto contrario se produce al registrarse las señales de reducción, ya que a mayor concentración de SDS se registra el pico r_3 a 277 mV y una cuarta señal de reducción (r_4) en un valor de potencial de -850 mV aproximadamente; se observa también un aumento en la corriente del pico r_2 . La

separación de estos procesos puede ser debida a que, al reducirse la dopamina oxidada adsorbida en la superficie del electrodo, los intermediarios permanezcan también adsorbidos permitiendo así registrar su presencia. Esto puede ser muy útil para la identificación de cada una de las especies que intervienen en el proceso de reducción de dopamina al realizarse un estudio electroquímico sistemático.

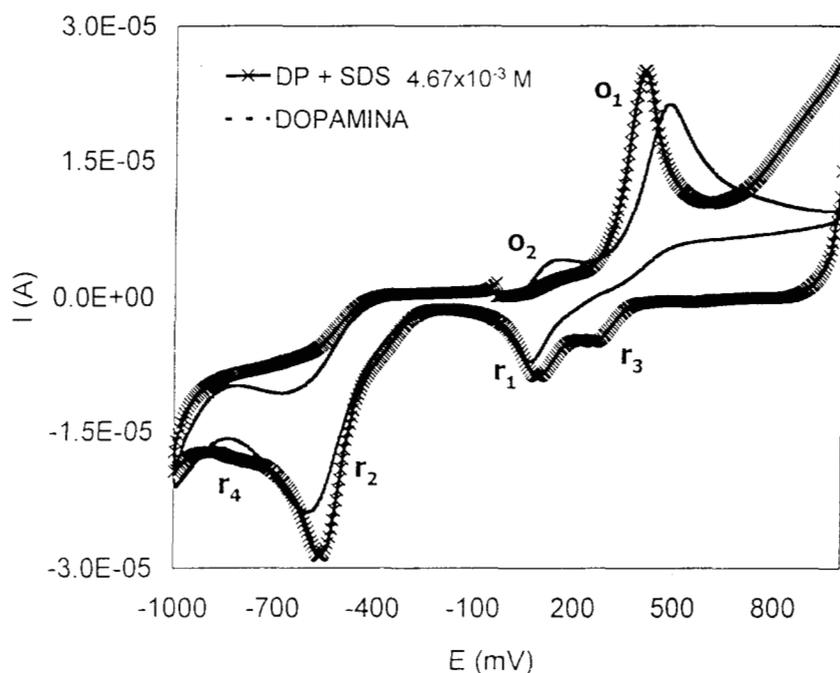


FIGURA 7.10. Curvas voltamperométricas de dopamina sola a concentración 2.4×10^{-4} M y dopamina con SDS a una concentración de 4.67×10^{-3} M, sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 9.05. Dirección inicial de barrido en sentido anódico, a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

Este efecto del surfactante sobre los intermediarios en el proceso electroquímico de dopamina, se presenta también en el sistema a pH= 10.1. Para la dopamina sola la señal de o_2 registra un área de pico muy amplia, lo cual indica la existencia de más de un proceso electroquímico. Al adicionarse SDS a una concentración mayor a la CMC estos procesos logran separarse, observándose el

pico o_3 en 333 mV aproximadamente; la señal del pico o_2 se registra en el mismo valor de potencial que para dopamina sola (78 mV).

También se observa la separación de las señales de reducción, específicamente con el pico r_2 ya que se observa la señal de r_4 como un pico bien definido a un potencial de -775 mV. Por otra parte, no se registra la señal de reducción r_1 como pico, sino como una onda muy cercana a la línea base, el potencial del pico r_3 se registra en 302 mV.

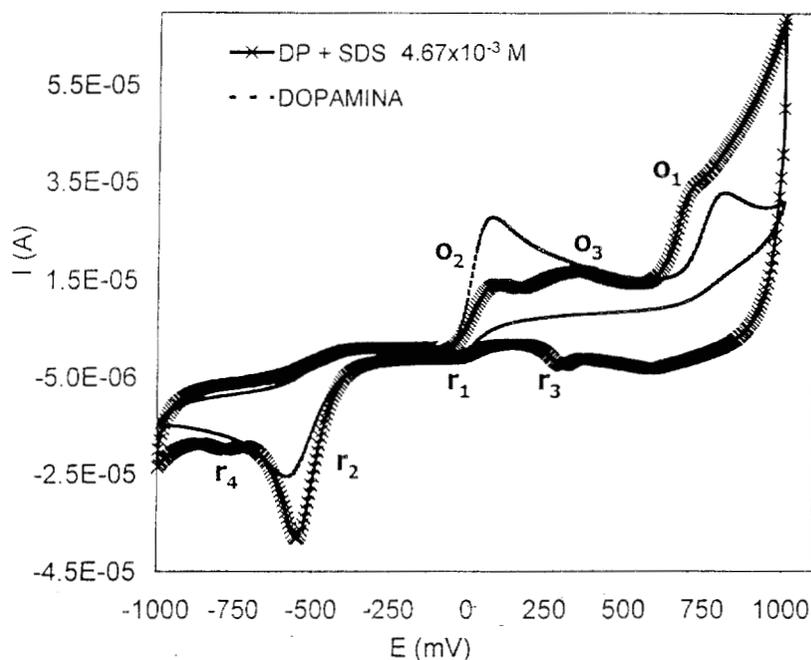


FIGURA 7.11. Curvas voltamperométricas de dopamina a concentración 2.4×10^{-4} M y dopamina con SDS a una concentración de 4.67×10^{-3} M, sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH=10.1. Dirección inicial de barrido en sentido anódico, a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

En la figura 7.12 se presentan los voltamperogramas obtenidos para dopamina sola y dopamina con surfactante a una concentración por arriba de la CMC en un sistema de NaCl 0.1 M pH=12.87. En estos se observa que la dopamina sola no registra señales de oxidación, ya que a este valor de pH se encuentra

oxidada. En cambio en un sistema con micelas la especie química de la dopamina se estabiliza registrando el pico de oxidación o_3 en 465 mV independientemente de la dirección de barrido, el pico de reducción r_3 en 335 mV y el pico r_2 , en -730 mV, al realizar el barrido en dirección anódica. Cuando se realiza el barrido en dirección catódica el pico r_2 se registra, aproximadamente en el mismo potencial que para dopamina sola (-870 mV).

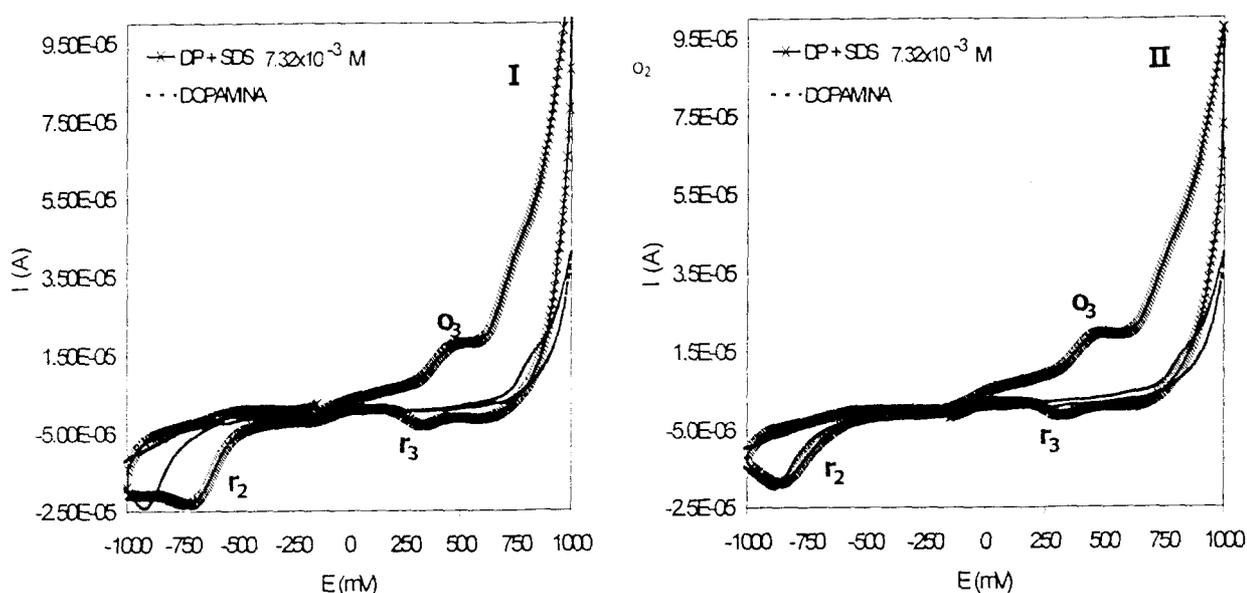


FIGURA 7.12. Curvas voltamperométricas de dopamina a concentración 2.5×10^{-4} M y dopamina con SDS a una concentración de 7.32×10^{-3} M, sobre un EPC (Ag/AgCl), en un sistema de NaCl 0.1 M pH= 12.87. I) Dirección inicial de barrido en sentido anódico, II) Dirección inicial de barrido en sentido catódico; a partir del potencial de corriente nula, a una velocidad de 100mV/s.

La estabilización de la dopamina en este medio, podría explicarse mediante dos modelos: 1) considerando la formación de un complejo de inclusión entre las micelas y la especie de dopamina existente en el sistema. Aunque en este valor de pH, la dopamina se encontraría oxidada, o en un caso hipotético completamente desprotonada (D^{2-}); el ambiente hidrofóbico que puede producir el surfactante en

el sistema puede que favorezca la inclusión de una especie protonada. 2) Las micelas en el sistema rodean a la dopamina estabilizándola mediante interacciones electrostáticas. La comprobación de estos modelos requiere de un estudio mucho más específico y detallado.

De cualquier forma, es evidente que el SDS estabiliza a los intermediarios que se forman durante el proceso redox de la dopamina y permite que las señales de éstos se distingan mejor.

7.5. Conclusiones.

En una primera interpretación de los resultados obtenidos de la interacción entre las especies de dopamina y las especies de SDS, se concluye que el surfactante actúa principalmente estabilizando las especies de dopamina en solución ya sea a concentraciones por arriba o por debajo de la CMC; además que evita la formación del precipitado observado para dopamina sola en solución acuosa, a valores de pH básicos. Por otra parte, se observó que a concentración premicelar, el SDS influye en la cinética de esta catecolamina, ya que evita que se formen productos de oxidación que se generan en intervalos de tiempo cortos, principalmente a un valor de pH de 9.1.

El SDS afecta el proceso electroquímico de la dopamina ya que éste al adsorberse en la superficie del electrodo permite que la dopamina se adsorba independientemente de la concentración a la que se encuentre el SDS en el sistema; aunque la adsorción se favorece más en presencia de micelas.

El SDS permite la separación de los procesos óxido-reducción de las moléculas que intervienen en el equilibrio electroquímico de la dopamina. Esto puede ser muy útil para la identificación de cada uno de esos intermediarios.

A valores de pH=12.87 las micelas evitan la oxidación de la dopamina, que cuando está sola inevitable ocurre en este medio, permitiendo registrar su

actividad electroquímica. Este efecto puede deberse a la posible formación de un complejo de inclusión entre la dopamina y las micelas formadas por el SDS o por interacciones electrostáticas entre la dopamina y las micelas que la rodean; de cualquier forma es evidente que el SDS mejora las propiedades de estabilidad de esta catecolamina.

El efecto que produce el SDS sobre el comportamiento, tanto químico como electroquímico, puede ser muy útil, ya que se podrían desarrollar sistemas que permitan estabilizar a la dopamina en medios básicos, evitando la formación de productos de oxidación. Por otra parte, el diseño de electrodos modificados con SDS pueden implementarse para su determinación *in vivo*.

7.6. Referencias.

1. Wen X-L., Jia Y-H., and Liu Z-L., Micellar effects on the electrochemistry of dopamine and its selective detection in the presence of ascorbic acid, **Talanta**, 50, 1027-1033 (1999).
2. Gerard, C., Chehhal, H., and Hugel, R. P., Complexes of Iron (III) with Ligands of Biological Interest: Dopamine and 8-Hidroxyquinoline-5-Sulphonic Acid, **Polyhedron**, 13, 4, 591-597 (1994).
3. Sedeh, I. F., Sjöberg, S., and Öhman L-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminum (III) in Aqueous Solution. 31. Aqueous Complexation Between Silicic Acid and the Catecholamines Dopamine and L-Dopa, **J. of Inorganic Biochemistry**, 50 119-132 (1993).
4. Kiss, T., and Gergely, A., Complexes of 3,4-Dihydroxyphenyl Derivatives, III.* Equilibrium Study of Parent and some Mixed Ligand Complexes of Dopamine, Alanine and Pyrocatechol with Nickel (II) and Zinc (II) Ions, **Inorganica Chimica Acta**, 36, 31-36 (1979).

5. Martin B. R., Zwitterion Formation upon Deprotonation in L-3,4-Dihydroxyphenylalanine and Other Phenolic Amines, **J. Physical Chemistry**, 75, 17, 2657-2661 (1971).
6. Silverstein Robert M., Bassler Clayton G and Morrill Terrence C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley International Edition.
7. Yasunobu, K. T., Peterson E. W., and Mason, H. S., The Oxidation of Tyrosine-containing Peptides by Tyrosinase, **J. Biological Chemistry**, 234, 12, 3291-3295 (1959).
8. Shen X-M., Fa Z. and Dryhurst G., Oxidation of Dopamine in the Presence of Cysteine: Characterization of new Toxic Products, **Chem. Res. Toxicol.**, 10, 147-155 (1997).
9. Regino M. C. S. and Brajter-Toth A., Real Time Characterization of Catalysis by On-Line Electrochemistry/Mass Spectrometry. Investigation of Quinone Electrocatalysis of Amine Oxidation, **Electroanalysis**, 11, 5, 374-379 (1999).
10. Stamford J. A., Effect of Electrocatalytic and Nucleophilic Reactions on Fast Voltammetric Measurements of Dopamine at Carbon Fiber Microelectrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1033-1036 (1986).
11. Gelbert M. B. and Curran D. J., Alternating Current Voltammetry of Dopamine and Ascorbic Acid at Carbon Paste and Stearic Acid Modified Carbon Paste Electrodes, **Anal. Chem.**, 58, 1028-1032 (1986).
12. Malem F. and Mandler D., Self-Assembled Monolayers in Electroanalytical Chemistry: Application of ω -Mercapto Carboxylic Acid Monolayers for the Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of A High Concentration of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 65, 37-41 (1993).
13. Ciszewski A. and Milczarek G., Polyeugenol-Modified Platinum Electrode for Selective Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid, **Anal. Chem.**, 71, 1055-1061 (1999).

14. Hawley M. D., Tatawawadi S. V., Piekarski S., and Adams R. N., Electrochemical Studies of the Oxidation Pathways of Catecholamines, **J. Am. Chem. Soc.** 89, 447-450 (1967).
15. Adams R., Probing Brain Chemistry with Electroanalytical, **Anal. Chem.**, 48, 1128A-1138A (1976).
16. Feng J., Brazell M., Renner K., Kasser R. and Adams R., Electrochemical Pretreatment of Carbon Fiber for in Vivo Electrochemistry: Effects on Sensitivity and Response Time, **Anal. Chem.**, 59, 1863-1867 (1987).
17. R. N. Adams, M. Hawley, and S. W. Feldberg, Nuances of ECE Mechanism. II. Addition of Hydrochloric Acid and Amines to Electrochemically Generated o-Benzoquinones, **J. of Physical Chemistry**, 71, 4, 851-855 (1967).
18. Fessenden R. J. and Fessenden J. S., Química Orgánica, 2da. Impresión, Editorial Iberoamericana, México, 1983.
19. Morrison R. T. and Boyd R. N., Química Orgánica, 5ta. Edición, Addison-Wesley, Wilmigton, Delawere, 1990.
20. Bard, A. J., and Faulkner L. R., Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, Inc., 1980.
21. Tomilov A. P., Electrochemistry o Organic Compounds, Halsted Press, Israel, 1972.
22. N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos and P. Nikitas, Three-dimensional phase-sensitive ac voltammetry for the study of adsorption processes. An application to the adsoption of sodium dodecyl sulphate at the mercury-electrolytic solution interface, **J. Electroanal. Chem.**, 324, 375-385 (1992).
23. S. Sotiropoulos, P. Nikitas and N. Papadopoulos, Adsorption of sodium dodecylsulphate on mercury as an example of micellization within a multilayer interfhase, **J. Electroanal. Chem.**, 356, 201-223 (1993).
24. S. Antoniou and P. Nikitas, Mixed Aggregation processes at the Electrified Hg-Electrolyte Solution Interface the Case of Sodium Dodecylsulphate-Tween 80^R

*Sodium Dodecylsulphate-Cetyltrimethylammonium Bromide and Tween 80^R-Cetyltrimethylammonium Bromide Co-Adsorption, **Electrochimica Acta**, 41, 16, 2613-2621, (1996).*

25. Wanless E. J. and Ducker W. A., *Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite-Solution Interface, **J. Phys. Chem.**, 100, 3207-3214 (1996).*

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones Generales.

En el estudio realizado para la caracterización de SDS, se determinó la CMC gráficamente a partir de datos de tensión interfacial, obteniendo un valor de 1.38×10^{-3} M muy cercano al valor reportado en la literatura. Este método permitió observar un cambio de pendiente antes de la CMC. De acuerdo a la literatura estos cambios de pendiente se deben a cambios en la estructura coloidal presente en el sistema. Basándose en lo anterior, se propone la formación de agregados premicelares en solución, denominados en este trabajo como hemimicelas. La concentración determinada para la formación de estas estructuras coloidales fue de 1.35×10^{-4} M y se denominó concentración hemimicelar (CHM).

Se estableció que las micelas de SDS no se adsorben en la superficie del electrodo como entidades individuales, sino que sufren un rearrreglo formando hemimicelas.

Por otra parte, fue posible la construcción de una curva de calibración para concentraciones por arriba de la CMC de SDS, mediante polarografía CA, lo cual puede ser muy útil ya que empleando esta técnica se puede desarrollar una metodología analítica para la determinación de SDS.

En cuanto a la caracterización de dopamina se observó, que esta molécula presenta una alta reactividad, tanto en su comportamiento químico como electroquímico.

A pesar de la formación de productos de oxidación en solución, fue posible estimar las constantes de estabilidad de la dopamina, empleando para ello un programa computacional (SQUAD). Los valores obtenidos fueron similares a los reportados en la literatura, éstos son: $pK_{a1}=8.61 \pm 0.03$, $pK_{a2}=9.95 \pm 0.03$, $pK_{a3}=12.05 \pm 0.02$.

Sin embargo, al alimentar sólo un equilibrio químico al programa, considerando los sistemas anteriores a la oxidación de la dopamina, se determinó

un valor de $pK_{a1}=8.74 \pm 0.02$, el cual se acerca más a los valores reportados por Sedeh, que al parecer son los más confiables.

La cinética química que presenta la dopamina también es muy compleja, ya que en algunos sistemas, a un solo valor de pH, parece evolucionar a través de los diferentes equilibrios químicos.

En cuanto a su comportamiento electroquímico, se observó que se pueden formar una serie de intermediarios (semiquinona, lecodopacromo, y dopacromo), dependientes del pH de trabajo, durante el proceso redox de la dopamina.

En el estudio de la interacción entre SDS y dopamina, se observó que el surfactante actúa como estabilizante de las especies de dopamina, tanto a concentraciones por debajo de la CMC como por arriba de ella.

Se determinó el valor de la constante de estabilidad aparente para el primer equilibrio ácido-base de la dopamina en un sistema con surfactante a concentración 2×10^{-2} M, obteniéndose un valor para el pK_{a1} de 10.77 ± 0.10 , lo cual indica que el SDS estabiliza la especie ácida de dopamina a valores de pH más básicos, que cuando está sola.

Es SDS también influye en el proceso electroquímico de la dopamina, ya que permite en algunos casos que la transferencia de electrones sea más rápida; mientras que en otros, permite la separación de los procesos óxido-reducción de los intermediarios presentes en la reacción redox de la dopamina.

La presencia de micelas en un sistema extremadamente básico (pH=12.87) evitó la oxidación de dopamina, que cuando está sola inevitablemente ocurre en este medio.

Los mecanismos mediante los cuales el SDS estabiliza a las especies de dopamina, no han sido documentados; pero se propone que se lleve a cabo por la formación de un complejo de inclusión entre la dopamina y las micelas de SDS, que favorezcan el transporte de masa hacia la superficie del electrodo o por interacciones electrostáticas entre la dopamina y las micelas que la rodean.

ANEXO A

Electrocapilaridad.

A. Electrocapilaridad.

El término interface indica una unión entre dos fases inmiscibles. Para crear una interface se requiere una cantidad de trabajo, este trabajo se conoce como energía interfacial.

Quando se determina la tensión interfacial, se esta midiendo la energía interfacial por unidad de área creada entre dos interfaces.

Una forma de medir la tensión interfacial es observando su dependencia con respecto a un potencial aplicado. Al cambio de tensión interfacial con respecto al potencial se le conoce como electrocapilaridad. Las medidas de tensión interfacial se obtienen empleando un EGM.

Los gráficos que describen esta dependencia se conocen como curvas electrocapilares.

En ausencia de procesos de adsorción se observa generalmente la existencia de un máximo de tensión interfacial. Este máximo ocurre en un potencial característico, llamado de máxima electrocapilaridad (figura A.1).

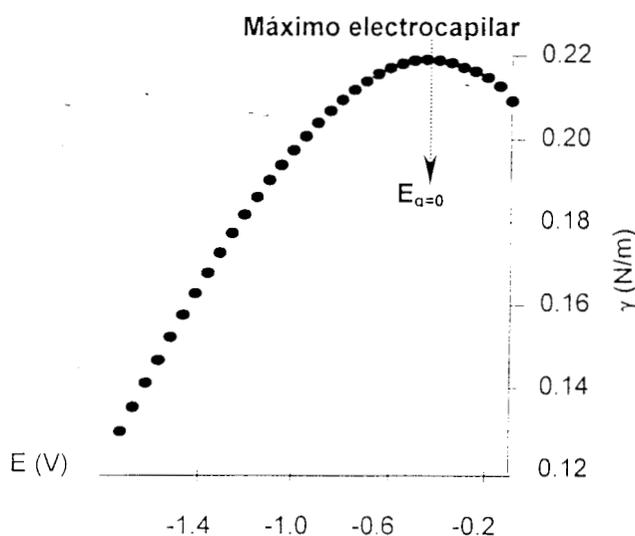


FIGURA A.1. Curva electrocapilar para NaCl 0.1 M.

Este potencial es un punto muy importante en el sistema, ya que la pendiente de la curva en éste es cero. Este punto es llamado potencial de carga cero o potencial de carga nula ($E_{q=0}$) y es característico para cada sistema.

La caída en la tensión superficial en ambos lados del máximo electrocapilar, debe ser interpretada como una elevación de la densidad de carga en la superficie del electrodo. Por lo tanto, si la densidad de carga es positiva los iones con carga positiva se repele y esta repulsión actúa en oposición la tensión interfacial, disminuyendo su magnitud, lo mismo sucede al cargarse el electrodo negativamente.

Referencias.

1. K. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, Inc., 1994.
2. Bard, A. J., and Faulkner L. R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1980.
3. Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena. Second Edition*, John Willey & Sons, 1989.
4. Hiemenz Paul C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Second Edition*, Marcel Dekker, Inc., 1986.
5. Toral María Teresa, *Fisicoquímica de superficies de sistemas dispersos*, Ediciones Urmo, 1973.

ANEXO B

**Determinación de Constantes de
acidez para Dopamina.**

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE ACIDEZ PARA DOPAMINA

La determinación de las constantes se obtiene empleando los resultados obtenidos mediante espectrofotometría discutidos en el capítulo 6, para la dopamina en un sistema cerrado.

Al programa se le alimenta un modelo químico, el cual está basado en el conocimiento de que la dopamina posee tres protones y por lo tanto sólo puede presentar tres equilibrios ácido-base. Los valores de las constantes para estos tres equilibrios se alimentaron considerando los valores reportados en la literatura.

En la tabla B.1 se observa una comparación entre las constantes de acidez calculadas por el programa y las constantes reportadas.

Tabla B.1
Constantes de acidez para las especies de dopamina (H₂D).

Referencia	pKa ₁ H ₃ D ⁺	pka ₂ H ₂ D	pKa ₃ HD ⁻
Gerard, et al. [1]	9.05	10.55	12.81
Sedeh, et al. [2]	8.93 ± 0.005	10.49 ± 0.03	---
Kiss, et al [3]	8.89 ± 0.01	10.41 ± 0.01	13.1 0.2
Martin, B. [4]	8.87	10.63	---
Este trabajo*	8.61 ± 0.034	9.954 ± 0.031	12.04 ± 0.023
Este trabajo**	8.74 ± 0.018	---	---
Este trabajo***	8.81 ± 0.012	---	---

* Se alimentaron al programa 24 espectros de absorción con 48 longitudes de onda para cada uno. $\sigma=6.47 \times 10^{-3}$, $U=3.84 \times 10^{-2}$.

** Se alimentaron al programa 17 espectros de absorción con 46 longitudes de onda para cada uno. $\sigma=4.745 \times 10^{-3}$, $U=1.55 \times 10^{-2}$.

*** Se alimentaron al programa 16 espectros de absorción con 46 longitudes de onda para cada uno. $\sigma=4.477 \times 10^{-3}$, $U=1.289 \times 10^{-2}$.

El programa computacional SQUAD proporciona los coeficientes de absorptividad molar (figura B.3) para cada especie de dopamina. Con estos coeficientes es posible calcular las fracciones molares para cada especie y con éstas, a su vez, se construye un diagrama de distribución molar, como el que se

B. Determinación de Constantes de acidez para Dopamina.

Considerando que en la estructura química de la dopamina existen protones ácidos (figura B.1), se le pueden contribuir tres equilibrios ácido-base.

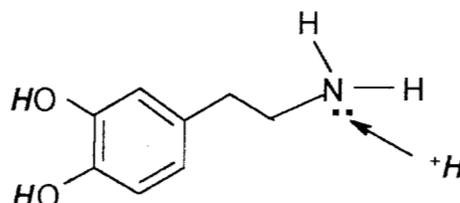


FIGURA B.1. Protones con actividad ácido-base en la estructura de dopamina.

Basándose en este conocimiento, se emplea el programa computacional SQUAD para la determinación de las constantes de equilibrio para las especies de dopamina.

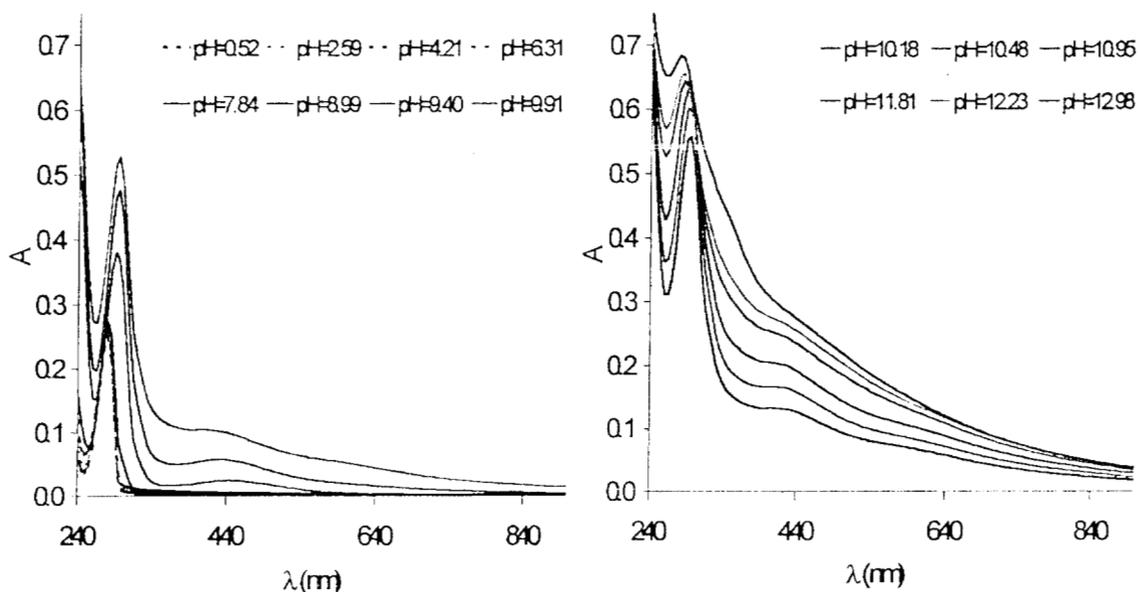


FIGURA B.2. Espectros de absorción para dopamina a diferentes valores de pH. Concentración de dopamina en el sistema, 1.234×10^{-4} M.

presenta en la figura B.4, en el cual se observa la existencia de tres equilibrios ácido-base para la dopamina y el predominio de cada especie en la escala de pH.

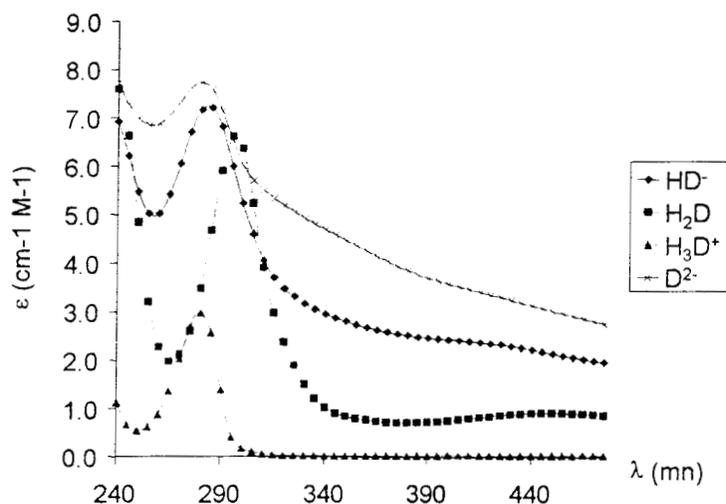


FIGURA B.3. Coeficientes de absorptividad molar obtenidos por SQUAD en el refinamiento de las constantes de acidez para el modelo correspondiente a la tabla 6.1.

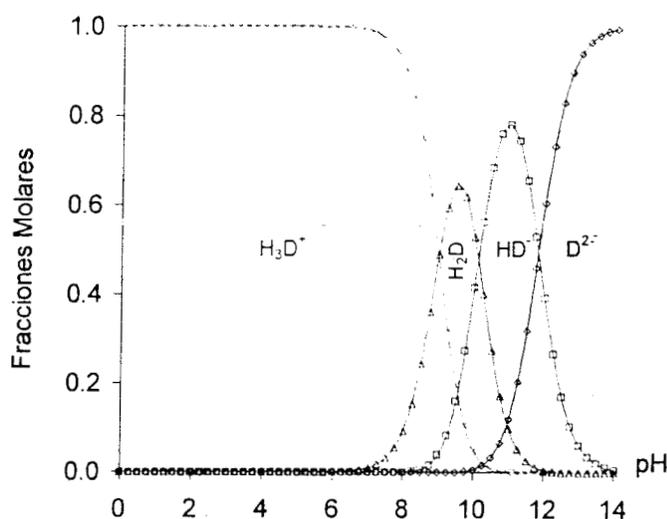


FIGURA B.4. Diagrama de distribución para las especies de dopamina (D).

Con los datos refinados por SQUAD, entendiéndose por refinar a la modificación de los valores de absorbancia hasta el punto en el que se mejore la interpretación y predicción de los datos experimentales alimentados al programa,

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE ACIDEZ PARA DOPAMINA

se puede hacer una simulación de los resultados experimentales. Ésta se presenta en el figura B.5.

Tal simulación demuestra que los espectros se ajustan mejor a la evidencia experimental al considerar las constantes de acidez refinadas por el programa.

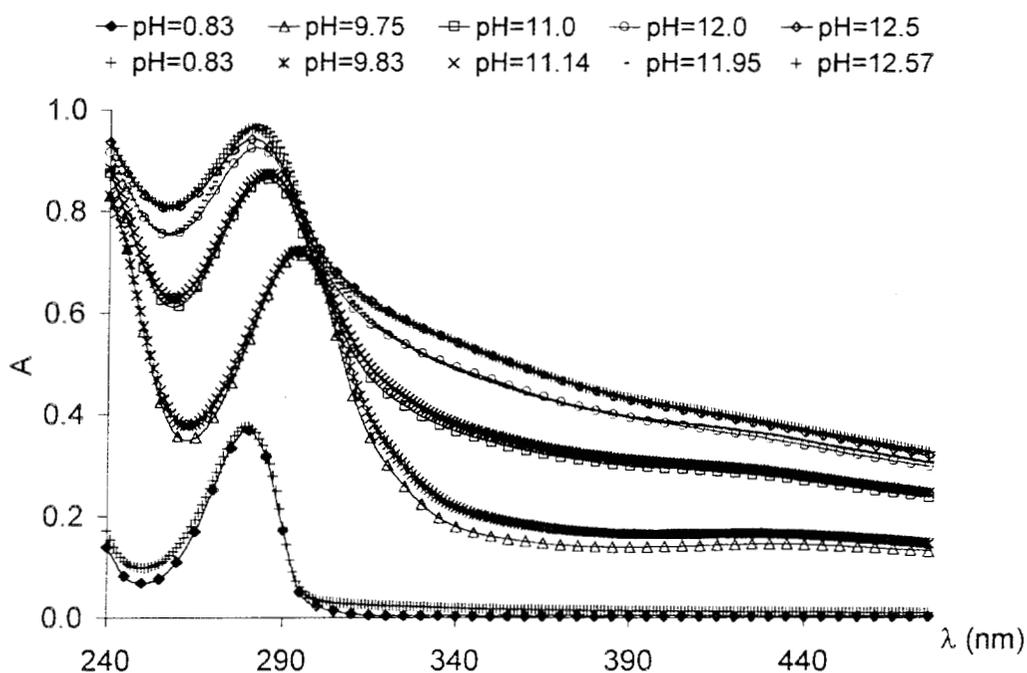


FIGURA B.5. Comparación entre los espectros de absorción de dopamina. Los marcadores con línea corresponden a los espectros simulados obtenidos por SQUAD. Los espectros con marcadores corresponden a los datos experimentales.

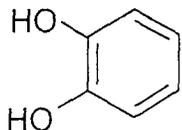
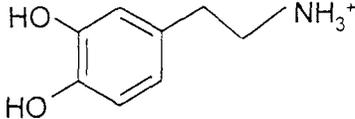
Para proponer a que estructura química corresponde cada especie de dopamina en los equilibrios determinados, se consideran las constantes de equilibrio que presentan los grupos funcionales de la dopamina, es decir las constantes para el catecol y la etilenamina. Estas constantes son semejantes a las constantes reportadas en la literatura y las refinadas en este trabajo para ésta catecolamina [5], una comparación entre dichas constantes se presenta en la tabla B.2.

En dicha tabla se puede observar que los uno de los protones del catecol es más ácido que el protón del grupo amino, por lo tanto el primer equilibrio ácido-

base para la dopamina corresponde a la pérdida de uno de los protones de este grupo. El segundo equilibrio corresponde a la deprotonación del grupo amino y por último para el tercer equilibrio se considera la pérdida del segundo protón del grupo catecol, que como se observa es el más básico. Este mismo orden reporta Gerard et. al. [1]. Los equilibrios de disociación mencionados se muestran en la figura B.6.

TABLA B.2

Constantes de acidez para los grupos estructurales que forman a la dopamina y para dopamina.

Estructura	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
 Catecol	9.40	12.8	---
 Etilenamina	10.636	---	---
 Dopamina	8.61	9.954	12.05

Sedah [2] menciona que los valores de pKa₁ y pKa₂ no pueden asignarse exclusivamente a la desprotonación al primer grupo fenólico y al grupo amino, sino que son una mezcla de ellos.

En este sentido, se han descrito métodos para la evaluación de constantes de acidez sobrepuestas o muy cercanas [3,4], como es el caso de la dopamina, explicando este tipo de comportamiento en términos de microconstantes.

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE ACIDEZ PARA DOPAMINA

Sin embargo, Kiss [3] concluye, al realizar la evaluación para dopamina, que al comparar las microconstantes y las macroconstantes establecieron que la acidez del grupo hidroxifenólico es más alta que la del grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$).

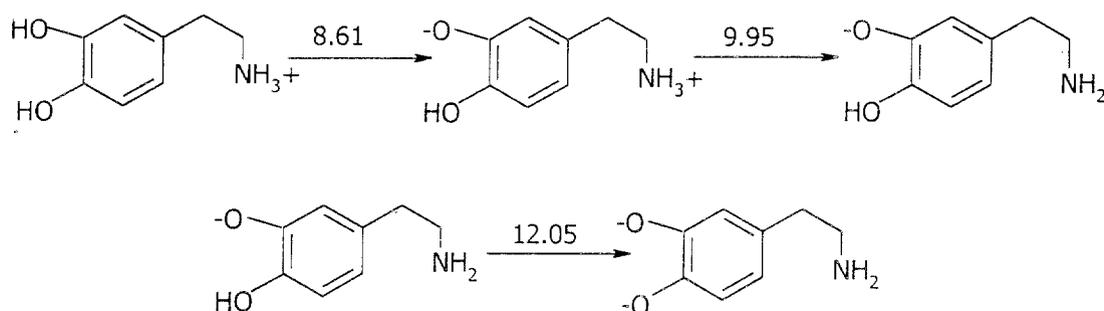


FIGURA B.6. Equilibrios de disociación propuestos para dopamina.

Aunque la determinación de las constantes de equilibrio para dopamina mediante SQUAD se ajustan a los valores reportados por la literatura. Si se considera el comportamiento observado y descrito anteriormente en el capítulo 6, estas constantes pertenecen a un modelo abstracto que no describe el comportamiento real de la dopamina en solución.

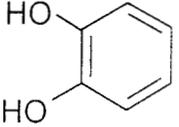
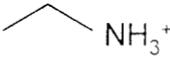
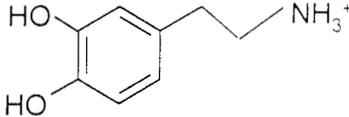
Referencias.

1. Gerard, C., Chehhal, H., and Hugel, R. P., *Complexes of Iron (III) with Ligands of Biological Interest: Dopamine and 8-Hidroxyquinoline-5-Sulphonic Acid*, **Polyhedron**, 13, 4, 591-597 (1994).
2. Sedeh, I. F., Sjöberg, S., and Öhman L-O., *Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminum (III) in Aqueous Solution. 31. Aqueous Complexation Between Silicic Acid and the Catecholamines Dopamine and L-Dopa*, **J. of Inorganic Biochemistry**, 50 119-132 (1993).
3. Kiss, T., and Gergely, A., *Complexes of 3,4-Dihydroxyphenyl Derivatives, III.* Equilibrium Study of Parent and some Mixed Ligand Complexes of Dopamine, Alanine and Pyrocatechol with Nickel (II) and Zinc (II) Ions*, **Inorganica Chimica Acta**, 36, 31-36 (1979).

base para la dopamina corresponde a la pérdida de uno de los protones de este grupo. El segundo equilibrio corresponde a la deprotonación del grupo amino y por último para el tercer equilibrio se considera la pérdida del segundo protón del grupo catecol, que como se observa es el más básico. Este mismo orden reporta Gerard et. al. [1]. Los equilibrios de disociación mencionados se muestran en la figura B.6.

TABLA B.2

Constantes de acidez para los grupos estructurales que forman a la dopamina y para dopamina.

Estructura	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
 Catecol	9.40	12.8	---
 Etilenamina	10.636	---	---
 Dopamina	8.61	9.954	12.05

Sedah [2] menciona que los valores de pKa₁ y pKa₂ no pueden asignarse exclusivamente a la desprotonación al primer grupo fenólico y al grupo amino, sino que son una mezcla de ellos.

En este sentido, se han descrito métodos para la evaluación de constantes de acidez sobrepuestas o muy cercanas [3,4], como es el caso de la dopamina, explicando este tipo de comportamiento en términos de microconstantes.

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE ACIDEZ PARA DOPAMINA

Sin embargo, Kiss [3] concluye, al realizar la evaluación para dopamina, que al comparar las microconstantes y las macroconstantes establecieron que la acidez del grupo hidroxifenólico es más alta que la del grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$).

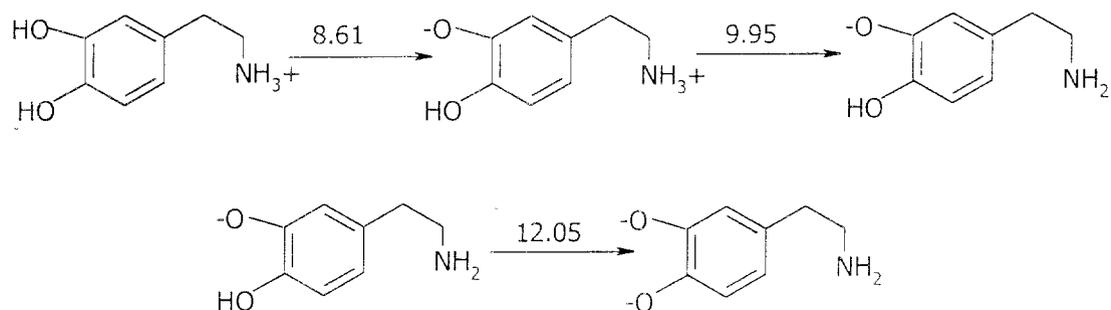


FIGURA B.6. Equilibrios de disociación propuestos para dopamina.

Aunque la determinación de las constantes de equilibrio para dopamina mediante SQUAD se ajustan a los valores reportados por la literatura. Si se considera el comportamiento observado y descrito anteriormente en el capítulo 6, estas constantes pertenecen a un modelo abstracto que no describe el comportamiento real de la dopamina en solución.

Referencias.

1. Gerard, C., Chehhal, H., and Hugel, R. P., *Complexes of Iron (III) with Ligands of Biological Interest: Dopamine and 8-Hydroxyquinoline-5-Sulphonic Acid*, **Polyhedron**, 13, 4, 591-597 (1994).
2. Sedeh, I. F., Sjöberg, S., and Öhman L-O., *Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminum (III) in Aqueous Solution. 31. Aqueous Complexation Between Silicic Acid and the Catecholamines Dopamine and L-Dopa*, **J. of Inorganic Biochemistry**, 50 119-132 (1993).
3. Kiss, T., and Gergely, A., *Complexes of 3,4-Dihydroxyphenyl Derivatives, III.* Equilibrium Study of Parent and some Mixed Ligand Complexes of Dopamine, Alanine and Pyrocatechol with Nickel (II) and Zinc (II) Ions*, **Inorganica Chimica Acta**, 36, 31-36 (1979).

4. Martin B. R., Zwitterion Formation upon Deprotonation in L-3,4-Dihydroxyphenylalanine and Other Phenolic Amines, **J. Physical Chemistry**, 75, 17, 2657-2661 (1971).
5. Harris Danial C., Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Iberoamérica, S. A. de C. V. 1992.

ANEXO C

Espectrofotometría UV-Visible.

C. Espectrofotometría UV-Visible.

La espectrofotometría es una técnica analítica que permite determinar la concentración de sustancias químicas, empleando luz.

La región ultravioleta y visible del espectro electromagnético se presenta en la figura C.1. La longitud de onda en esta región se expresa generalmente en nanómetros (nm) o angstroms (Å).

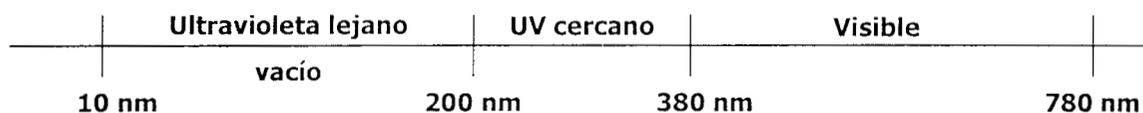


FIGURA C.1. Región ultravioleta y visible del espectro electromagnético [1].

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa. Se dice que una molécula pasa a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, su energía disminuye. El estado de menor energía de una molécula se llama estado basal o fundamental.

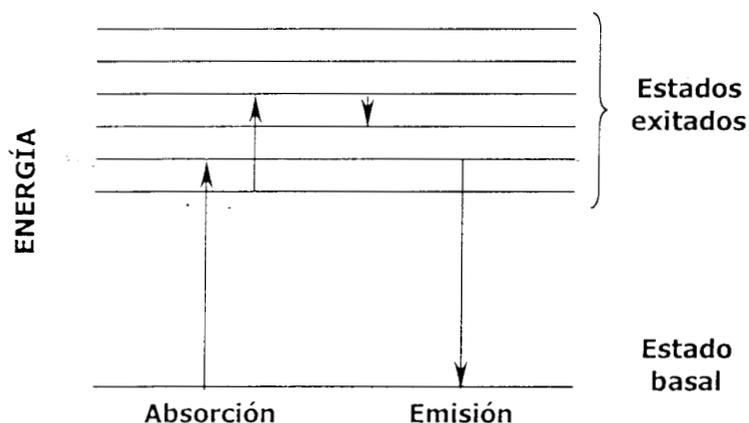


FIGURA C.2. La absorción de luz incrementa la energía de una molécula. La emisión de luz reduce su energía [2].

La absorción de luz depende de la estructura electrónica de la molécula. La energía total de una molécula es aproximadamente la suma de la energía de sus enlaces, además de la energía electrónica, energía vibracional y rotacional. La magnitud de éstas últimas disminuye en el siguiente orden, E_{elec} , E_{vib} , E_{rot} .

La energía absorbida en la región UV-Visible produce cambios en la energía electrónica de la molécula, resultado de la transición de electrones de valencia en la molécula. Esas transiciones consisten en la excitación de un electrón de un orbital molecular lleno, a un orbital próximo de energía más alta.

La principal característica de una banda de absorción es su posición e intensidad. La posición de la banda corresponde a la longitud de onda de la radiación, cuya energía es igual a la requerida para una transición electrónica.

La intensidad de la banda de absorción es, en gran parte, dependiente de dos factores:

1. La probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico para elevar el nivel basal a un estado excitado.
2. La polaridad del estado excitado.

La probabilidad de transición es proporcional al cuadrado del momento de transición. El momento de transición, o momento dipolar de transición, es proporcional al cambio en la distribución de la carga electrónica que ocurre durante la excitación.

Una banda de absorción intensa ocurre cuando una transición es acompañada por un cambio grande en el momento de transición.

La intensidad de la banda de absorción puede ser expresada como transmitancia (T), definida por:

$$T = I/I_0$$

donde I_0 es la intensidad de la energía radiante incidente en la muestra e I es la intensidad de la radiación que emerge de la muestra.

Una magnitud física en espectrofotometría es la absorbancia, que se define como:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T$$

La importancia de la absorbancia estriba en que es directamente proporcional a la concentración de especie absorbente en la muestra. Lo anterior se puede expresar en la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon bc$$

Esta ecuación se conoce como ley de Lambert-Beer, donde:

A: es la absorbancia o densidad óptica, y es adimensional

c: es la concentración del soluto, y puede expresarse en unidades de mol por litro (mol/L=M)

b: es la longitud de paso óptico de la celda, sus unidades se expresan en centímetros (cm)

ϵ : es una función de la longitud de onda de la radiación de excitación, característica del soluto, y se conoce como coeficiente de absortividad molar, sus unidades son $M^{-1}cm^{-1}$.

Como se mencionó ϵ es una propiedad característica para cada sustancia e indica cuánta luz absorbe a una longitud de onda dada. Este coeficiente es directamente proporcional a la absorbancia; a mayor ϵ , mayor será la absorbancia.

Un coeficiente de absortividad tal que $\epsilon_{max} > 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ se asocia a con una banda de gran intensidad; en cambio una banda de absorción de baja intensidad corresponde a $\epsilon_{max} < 10^3 M^{-1}cm^{-1}$.

En una situación ideal se podría determinar la longitud de onda a la que absorben cada una de las especies presenten en un sistema de estudio y calcular su concentración, siempre y cuando se conozca el coeficiente de absorptividad molar de las especies.

Sin embargo, una situación así no sucede. Generalmente se tienen en solución una mezcla de componentes, donde más de uno de ellos absorbe. Para estos casos se considera que la absorbancia es una propiedad aditiva; por lo tanto la ley de Beer se puede expresar como una suma de la concentración de cada especie multiplicada por su correspondiente coeficiente de absorptividad molar.

Por ejemplo, para el equilibrio

Donde sólo X y DX absorben la ley de Beer se puede expresar como:

$$A_{\text{mezcla}} = \epsilon_X[X] + \epsilon_{DX}[DX] \quad (2)$$

Para una longitud de paso óptico de 1.00 cm.

Este concepto es muy útil para la determinación de constantes de equilibrio mediante medidas de absorbancia.

Considerando el ejemplo anterior, se puede definir un coeficiente de absorptividad promedio:

$$\epsilon = A_{\text{mezcla}}/bC_x \quad (3)$$

$$b=1$$

donde C_x es la concentración total de las especies que absorben

$$C_x = [X] + [DX] \quad (4)$$

Igualando 2 y 4 se obtiene:

$$A_{\text{mezcla}} = \epsilon C_x = \epsilon_X[X] + \epsilon_{DX}[DX] \quad (5)$$

Despejando DX de la igualdad 4 y sutituyendo en 5

$$[DX]=Cx (\varepsilon-\varepsilon_X/\varepsilon_{DX}-\varepsilon_X) \quad (6)$$

realizando el mismo tratamiento para [X] se tiene que:

$$[X]= Cx (\varepsilon_{DX}-\varepsilon/\varepsilon_{DX}-\varepsilon_X) \quad (7)$$

Si para este caso se conoce que la concentración de D al equilibrio entonces la constante se puede expresar como:

$$K_{eq} [D]=[DX]/[X] \quad (8)$$

Sutituyendo 6 y 7 en 8 se obtiene:

$$K_{eq} [D]=\varepsilon-\varepsilon_X/\varepsilon_{DX}-\varepsilon \quad (9)$$

Determinando así la constante de equilibrio del sistema.

Referencias.

1. Silverstein Robert M., Bassler Clayton G and Morrill Terrence C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley International Edition, New York, 1974.
2. Harris Daniel C., Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992.
3. Ramette Richard W. Equilibrio y Análisis Químico, Fondo Educativo Interamericano, E:U:A 1983.

ANEXO D

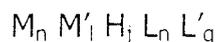
Método Computacional SQUAD

D. Método Computacional SQUAD

Para llevar a cabo la determinación de constantes de formación de compuestos químicos, se han desarrollado una serie de programas computacionales, que emplean datos potenciométricos o de absorbancia, para ello.

Un ejemplo de estos es el programa SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data), el cual emplea datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química, para el cálculo de constantes.

Este programa está diseñado para calcular los mejores valores de constantes de estabilidad para un modelo químico propuesto, el cual puede ser dependiente o independiente del pH. Tiene la capacidad de determinar constantes de estabilidad de especies generales del tipo:



donde m , l , n , y q son mayores o iguales a cero, y j es positivo (considera protones), negativo (considera iones hidróxido) o cero.

Por lo tanto, este programa puede ser empleado para el estudio de equilibrios ácido-base, para ligandos que son bases o ácidos débiles, complejos del tipo metal-ligando, complejos protonados o hidroxocomplejos.

Para el cálculo de las constantes, el programa emplea una aproximación no lineal de mínimos cuadrados, mediante el algoritmo de Gauss-Newton

$$U = \sum_{I=1}^J \sum_{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2$$

I =todas las soluciones

NW =todas las longitudes de onda

$A_{i,k}^T$ =absorbancia calculada por SQUAD en la i -ésima solución a la k -ésima longitud de onda.

$A_{i,k}^E$ = absorbancia experimental en la i -ésima solución a la k -ésima longitud de onda.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer, para esto SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie y determina la concentración de cada uno.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son los siguientes:

1. Parámetro de correlación.
2. Desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}) y de las constantes (σ_{cte}).
3. Desviación estándar por espectro (σ_{esp}).
4. Desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar (σ_{coef}).

σ_{datos} es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto. Para obtener datos confiables se espera que esta desviación entre en el intervalo de ± 0.0001 a ± 0.0004 .

Sin embargo el análisis estadístico depende en gran medida de la precisión del equipo empleado, la cantidad de datos alimentados al programa y sobre todo de la complejidad química del sistema bajo estudio.

Referencias.

1. Morales Pérez Adriana. Tesis de Maestría Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales. UNAM. México, 1993.
2. D. Legget. Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Plenum New York, 1995.

ANEXO E

Polarografía CA.

E. Polarografía CA.

En la polarografía CA se determina la impedancia de una celda electrofítica bajo condiciones polarográficas, mientras se emplea una pequeña amplitud de potenciales alternos.

La impedancia determinada se relaciona con la concentración del material electroactivo, con su cinética y el mecanismo de reacción sobre el electrodo.

Los procesos físicos que contribuyen a la impedancia, se pueden dividir en tres categorías.

1. La migración iónica, la cual determina la resistencia óhmica de la celda.
2. La carga de la doble capa eléctrica en la interface electrodo-solución, la cual provee una vía para el flujo de corriente alterna independiente de la electrólisis.
3. El proceso faradaico, el cual abarca todos los fenómenos relacionados a la electrólisis, tales como: transferencia de carga, de masa, adsorción y reacciones químicas.

La polarografía CA ha sido empleada para el estudio de la capacitancia de la doble capa eléctrica, particularmente en el estudio de procesos de adsorción.

La figura E.1 muestra la onda de voltaje que se aplica a un electrodo de trabajo durante una polarografía CA.

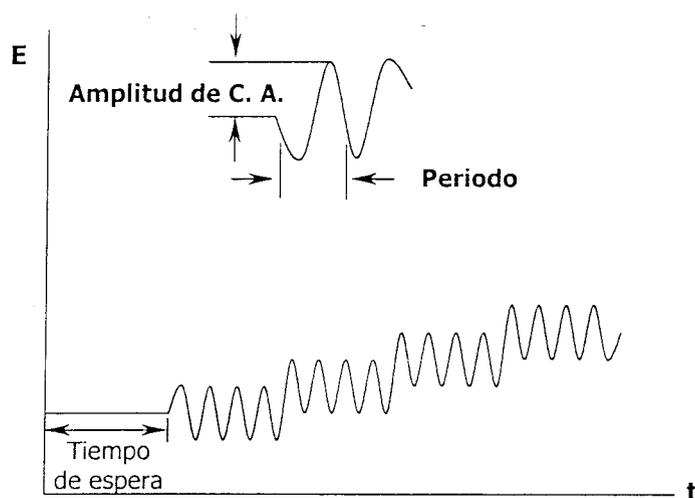


FIGURA E.1. Forma de la onda de potencial para la polarografía de corriente alterna.

El potencial de corriente directa (E_{cd}) es usado para alterar la concentración de especies oxidadas y reducidas en la superficie del electrodo de trabajo, y el potencial de corriente alterna (E_{ca}) es usado para perturbar esas concentraciones.

La polarografía de CA aplica las señales de potencial de corriente alterna a bajas amplitudes y estas dependen del hecho de que la relación corriente-potencial es virtualmente lineal a bajos potenciales.

En un sistema lineal la excitación de potencial a una frecuencia ω , provee también una corriente de frecuencia ω . Por otro lado, una relación no lineal presenta una respuesta que no es puramente sinusoidal.

Un voltaje sinusoidal puede ser expresado como:

$$e = E \sin \omega t$$

Es conveniente imaginar este voltaje como un vector rotativo. Su longitud es la amplitud E y su frecuencia de rotación de ω .

El voltaje observado es la componente del vector proyectado sobre un eje particular.

La corriente también puede ser expresada en forma de una señal sinusoidal como:

$$i = I \sin(\omega t + \phi)$$

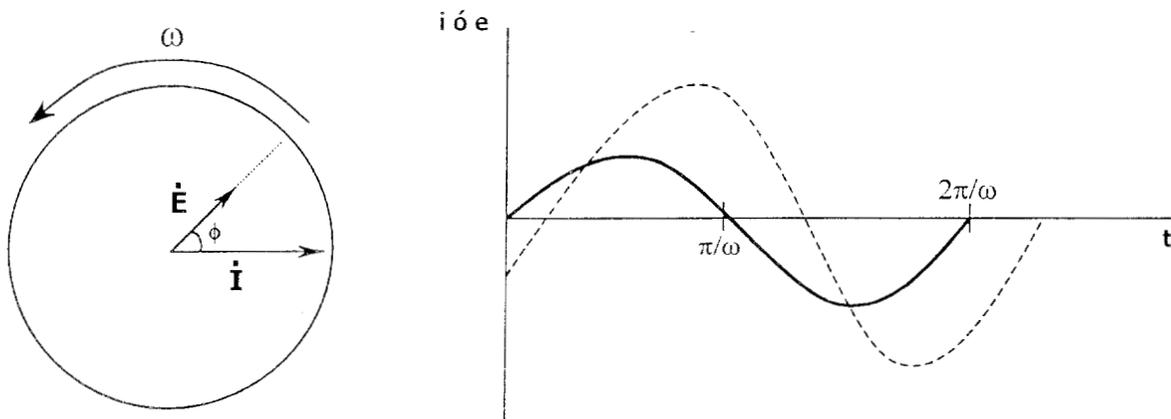


FIGURA E.2. Relación entre las señales de corriente alterna y de voltaje en una frecuencia ω .

Tanto (e) como (i) pueden ser representados, cada uno por un vector que rota a la misma frecuencia, aunque se encuentran separados por un ángulo de fase (ϕ). Esta relación se presenta en la figura E.2.

El ángulo de fase expresa un balance entre los componentes de capacitancia y resistencia del sistema en estudio. Para determinar sólo resistencia $\phi=0$ y para capacitancias donde $\phi=\pi/2$

Referencias.

1. Bard Allen J., *Electroanalytical Chemistry. A series of advances.* Marcel Dekker, New York, 1966.
2. Bard J. Allen. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* Edit. John Wiley & Sons. Canadá 1980.

ANEXO F

Voltamperometría cíclica

F. Voltamperometría cíclica

F.1. Introducción.

La Voltamperometría Cíclica (VC), es una de las técnicas electroanalíticas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Se ha empleado en los campos de la electrosíntesis, la bioquímica, la química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente, el primer estudio realizado para sistemas nuevos, ya que permite analizar el comportamiento de un compuesto, un material biológico, o un electrodo con superficie modificada.

Una de las ventajas que presenta la VC es que permite observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. Los voltamperogramas cíclicos resultantes son análogos a los espectros de absorción, ya que evidencian información como una función de un barrido de energía.

F.2. Fundamentos de Voltamperometría cíclica.

En esta técnica se aplica al electrodo de trabajo una onda triangular periódica. El potencial aplicado es variado como una función del tiempo. Esencialmente el potencial es barrido a través de un intervalo de potencial donde ocurre una reacción al electrodo, la dirección de barrido se invierte para definir si los intermediarios de reacción o el producto final son electroactivos, o si la transferencia de electrones es estable.

Las variables experimentales de la VC son:

1. Los potenciales límite (E_1 , E_2 , E_3) y la dirección inicial de barrido.
2. La velocidad de barrido.

Los potenciales límite definen las reacciones que ocurren al electrodo entre esos potenciales.

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Los experimentos son iniciados en un potencial donde no hay reacción al electrodo (potencial de corriente nula). Y el potencial es barrido en sentido anódico para el estudio de oxidaciones y en sentido catódico para el estudio de reducciones.

La velocidad de barrido define la escala de tiempo en la cual el proceso electroquímico es examinado.

En la figura F.1 se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el potencial inicial (E_{inicial}) es en -0.2 hasta 0.8 V/ESM en el cual la dirección del barrido es invertida ($E_{\text{inversión}}$), causando una barrido catódico, regresando al potencial original (E_{final}) en -0.2 V/ESM. La velocidad de barrido (v) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea punteada; por lo tanto, pueden realizarse una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.

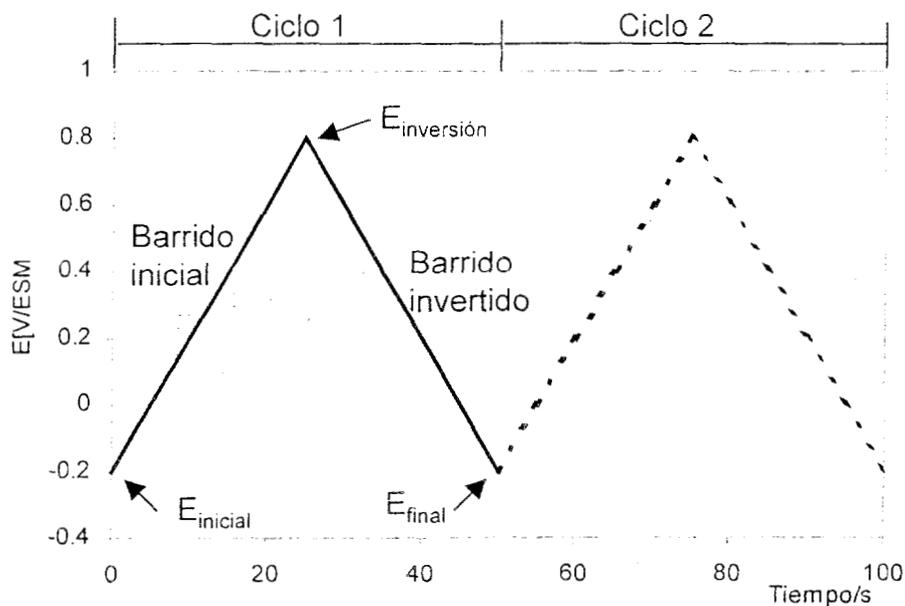


FIGURA F.1. Representación típica de la señal de potencial para la VC de onda triangular.

Las partes iniciales de las curvas de corriente-potencial son similares a polarogramas clásicos, con una corriente residual seguida por una onda catódica o anódica. Aunque, en lugar de nivelarse en la parte superior de la onda, la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo.

Esto se debe a que la especie electroactiva se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. En el instante correspondiente al potencial máximo alcanzado, la corriente disminuye. Después de este tiempo el sentido del potencial se invierte. Sin embargo, sigue circulando corriente debido a que el potencial es todavía suficientemente negativo o positivo para que el analito siga reduciéndose u oxidándose, dependiendo de la dirección de barrido. Cuando la polaridad del electrodo cambia se lleva a cabo el proceso contrario al observado en primera instancia.

La voltamperometría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, un voltaje para convertir a corriente para medir el resultado de la corriente, y en un graficador XY o un osciloscopio para exponer el voltamperograma. El primero de los tres objetos son normalmente incorporados dentro de un simple dispositivo electrónico aunque un instrumento modulador es también utilizado. El potencióstato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción o reacciones, que se llevan a cabo en la superficie del electrodo.

F.3. Referencias.

1. Bard J. Allen. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Edit. John Wiley & Sons. Canadá 1980.
2. Harris Daniel C., *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992.
3. Pletcher A., *A first course in electrode processes*, The electrochemical Consultancy, England 1991.

FE DE ERRATAS

En el apartado de abreviaturas y símbolos de la página iv el símbolo $E_{q=0}$ debe entenderse como potencial de carga cero y no como potencial de corriente nula.

En el segundo párrafo del apartado 5.2 de la página 65, debe omitirse "potencial de corriente nula" y en su lugar se debe poner "potencial de carga cero".

Se hace la aclaración, que el comportamiento presentado para el SDS en las figuras 5.3 y 5.4 de las páginas 68 y 69 se observó en un intervalo de concentraciones de 2.5×10^{-6} M a 0.01 M de SDS, presentando en las figuras sólo algunas concentraciones representativas.

En el cuarto párrafo de la página 132 correspondiente al apartado 7.2 debe omitirse "(página 53)" y en su lugar agregar "en las condiciones experimentales descritas en la página 53".

En el primer párrafo de la página 133 debe omitirse "(0.04 nm)" y en su lugar poner "(0.04)".

En la figura 7.9 II de la página 142, debe omitirse la concentración " 7.29×10^{-5} M" y en su lugar se debe poner " 4.18×10^{-4} M".