



MEMORIA del PLAN DE INVESTIGACIÓN

DOCTORANDO/A: M^a del Pilar Rivas Romero

DNI/PASAPORTE: 30997302H

DIRECTOR: José Miguel Rodríguez Mellado

CODIRECTOR:

PROGRAMA DE DOCTORADO: Electroquímica. Ciencia y Tecnología

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: Electroquímica-ECyT UCO

DEPARTAMENTO: Química-Física y Termodinámica Aplicada

TÍTULO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN: Desarrollo de electrodos modificados con polímeros conductores y nanopartículas para la determinación de actividad antioxidante. Aplicación en agroalimentación.

(Extensión máxima 3 páginas)

1. Describir brevemente las razones por las cuales se considera pertinente plantear esta investigación y, en su caso, la hipótesis de partida en la que se sustentan los objetivos del proyecto de tesis (máximo 20 líneas)

La industria alimentaria busca la satisfacción de los consumidores aplicando modificaciones técnicas a sus productos, por ejemplo, añadiendo sabores y aromas que proporcionan gustos y olores singulares. La adición de aromas está bajo continua observación y evaluación por la Comunidad Europea (Directiva 88/388/CEE), para garantizar que su consumo no representa ningún peligro para los seres humanos. Una característica principal poco estudiada en esta "observación continua" es su capacidad antioxidante, una característica importante en la prevención de múltiples enfermedades.

Hay un gran interés en la investigación de antioxidantes de origen natural frente a los sintéticos, algunos de los cuales, como el Butilhidroxitolueno se utilizan frecuentemente como aditivos alimentarios en productos de consumo y están regulados por ley, debido a su posible toxicidad por exceso de consumo, siendo de especial interés los antioxidantes alimentarios en la prevención de lesiones inflamatorias, deficiencias nutricionales, enfermedades autoinmunes, Parkinson, infartos de miocardio, envejecimiento, neoplasias, neurodegeneración, aterosclerosis y diabetes. Su toxicidad se relaciona directamente con la producción de radicales libres, los cuales juegan un papel importante en reacciones fisiológicas como reguladores y transmisores, pero también pueden actuar como oxidantes y citotóxicos, a niveles mayores.

Para evaluar dicha capacidad existen metodologías un tanto tediosas cuyos análisis son lentos. Como alternativa, la rama de la Electroquímica nos ofrece tiempos de respuesta in situ y la interpretación de los resultados no es tan compleja. Es por ello, que se están modificando electrodos con el fin de reducir costes y lograr una manipulación del sistema más sencilla y rápida.

2. Indicar los antecedentes y resultados previos que avalan la validez de la hipótesis de partida

Los potenciales de oxidación medidos por voltametría cíclica, se han empleado para comparar el poder antioxidante de compuestos como ácidos fenólicos, flavonoides, ácidos cinámicos, etc [1-3]. Resultados recientes muestran que potenciales de oxidación bajos se asocian con una mayor facilidad de una molécula dada para la electrodonación y, por tanto, para actuar como antioxidante, con buena correlación con otras técnicas tales la de interacción con el radical sintético DPPH[•] [4].

La reacción de oxidación anódica del peróxido de hidrógeno sobre electrodos de mercurio se ha utilizado como fuente de Especies Reactivas de Oxígeno para determinar el carácter antioxidante de compuestos fenólicos, vinos, etc. [5-7]. La disminución de la corriente de oxidación causada por la adición de alícuotas de la muestra investigada se utiliza para determinar la capacidad antioxidante de la misma.

Registros obtenidos mediante la polarografía clásica y voltametría del peróxido de hidrógeno sobre

electrodos de mercurio concuerdan con las predicciones teóricas para evaluar la actividad de captación de radicales por parte de antioxidantes, sobre la base de que implica al anión radical superóxido y al radical hidroperóxido, los cuales pueden interactuar con los antioxidantes. Se ha establecido que los radicales generados por el H_2O_2 se deben a la oxidación de Hg a Hg(II) y la posterior formación de un complejo mixto de HO_2^- e iones OH^- . El radical hidroperóxido formado reacciona con los antioxidantes y esto permite proponer un parámetro para la medida de la reactividad de los diferentes antioxidantes basado en la disminución del área del pico de oxidación en voltametría de pulso diferencial.

Debido a la toxicidad del mercurio, se están buscando alternativas, como la utilización de electrodos modificados con recubrimientos conductores (polímeros, nanopartículas metálicas, compósitos conductores nanoestructurados...) en los que además la señal de reducción aparezca a potenciales más negativos y, por tanto, alejados de las señales de los propios antioxidantes.

3. Enumerar brevemente y describir con claridad, precisión y de manera realista (es decir, acorde con la duración prevista de la tesis) los objetivos concretos que se persiguen

1. Elaborar electrodos modificados con polímeros conductores y nanopartículas de platino para monitorizar la oxidación/reducción del peróxido de hidrógeno.
2. Estudiar la morfología del electrodo modificado y de las interacciones con los iones presentes en las disoluciones de trabajo.
3. Poner a punto el método de determinación de actividad antioxidante con especies conocidas por otras técnicas.
4. Aplicar la metodología de medida en los campos de interés con especial énfasis en agroalimentación

4. Especificar brevemente el diseño experimental (en su caso) o el trabajo empírico a realizar en términos de metodología y procedimientos objetivables (máximo 500 palabras), o indicar 3 publicaciones de los últimos 6 años del director/es en las que se utilice dicha metodología.

Se modificarán electrodos de carbono vitrificado, grafito, pasta de carbono y oro con polímeros conductores y nanopartículas de platino, optimizando parámetros como efecto del electrolito soporte, influencia del pH, velocidad y amplitud de barrido, tiempo de deposición de la nanopartícula y número de ciclos de la polimerización.

Las técnicas empleadas para llevar a cabo dichos procedimientos son voltametría cíclica (polimerización), cronoamperometría (electrodeposición de las nanopartículas) y voltametría de pulso diferencial (la cual elimina las corrientes faradaicas, siendo una técnica cuantitativa). Además de éstas, se utilizará la voltametría de convolución con el fin de estudiar aspectos mecanísticos (reversibilidad o irreversibilidad, mecanismos de transporte y número de electrones involucrados). Con esta técnica se utilizan todos los datos de la curva i - E y no solo los valores característicos como potencial e intensidad de pico y anchura de pico y se elimina la necesidad de conocer a priori el mecanismo de reacción, ya que la medida es independiente del mecanismo y proporcional a la concentración del antioxidante.

Para caracterizar el crecimiento del polímero sobre el electrodo y estudiar la morfología del electrodo modificado se empleará la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo que relaciona los cambios de masa que sufre el electrodo al pasar durante un cierto tiempo una carga, fundamentalmente por electrogravimetría cíclica. También se caracterizará mediante electrogravimetría AC, que permite separar procesos rápidos de los lentos. Las interacciones con los iones presentes en las disoluciones de trabajo, especialmente los iones H^+ y los alcalinos, se investigarán con impedancia de masa y de color.

Para medir la capacidad antioxidante con el sensor para peróxido de hidrógeno por adiciones sucesivas, se han de optimizar la concentración base de antioxidante y el disolvente. La disminución de la señal es una medida de la capacidad para capturar el radical por parte del antioxidante. Estas medidas se realizarán con especies conocidas por otras técnicas como ácido ascórbico, ácido gálico, seamol, vainillina, timol etc.

Presentes en especias y condimentos.

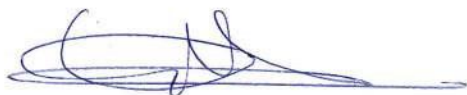
Esta metodología de medida aplicará en diferentes ámbitos agroalimentarios: tés, infusiones, condimentos, vinos, leche etc.

Las referencias 5, 8, 9 y 10, publicadas por el director del trabajo y miembros de su grupo de investigación contienen una gran parte de la metodología propuesta.

5. Referencias bibliográficas (máximo 10, de gran relevancia para el trabajo que se emprende) que han debido ser mencionadas de manera precisa en los apartados 2 y 4

1. Kilmartin P.A., Zou H.L. and Waterhouse A.L. *J. Agric. Food Chem.* **49**:1957-1965 (2001).
2. M. Abou Samra, V. S. Chedea, A. Economou, A. Calokerinos, P. Kefalas, *Food Chem.* 125 (2011) 622.
3. K. E. Yakovleva, S. A. Kurzeev, E. V. Stepanova, T. V. Fedorova, B. A. Kuznetsov, O. V. Koroleva, *Appl. Biochem. Microbiol.* 43 (2007) 661.
4. J. F. Arteaga, M. Ruiz Montoya, A. Palma, G. Alonso Garrido, S. Pintado, J. M. Rodríguez Mellado, *Molecules* 17 (2012) 5126.
5. S. Ž. Gorjanović, M. M. Novaković, N. I. Potkonjak, I. Leskošek-Čukalović, D. Ž. Sužnjević, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 744.
6. S. Ž. Gorjanović, M. M. Novaković, N. I. Potkonjak, D. Ž. Sužnjević, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 4626.
7. S. Ž. Gorjanović, M. M. Novaković, P. V. Vukosavijević, F. T. Pastor, V. V. Tešević, D. Ž. Sužnjević, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 8400.
8. A. Palma, M. Ruiz Montoya, J.F. Arteaga, J.M. Rodríguez Mellado, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) H213.
9. A. Palma, M. Ruiz Montoya, J. F. Arteaga, J. M. Rodríguez Mellado, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 582.
10. R. Estévez Brito, J. M. Rodríguez Mellado, A. Palma, M. Ruiz Montoya, J. F. Arteaga, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H854-H859.

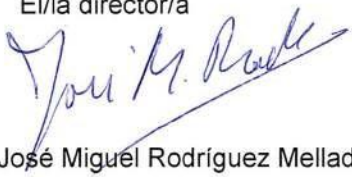
El/la doctorando/a



Fdo.: Mª del Pilar Rivas Romero

Se informa que el proyecto de tesis puede ser desarrollado en el periodo señalado por la normativa de Doctorado de la UCO, y que cuenta con los medios y financiación necesarios.

El/la director/a

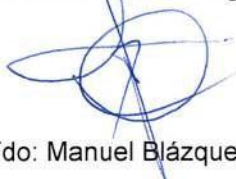


Fdo.: José Miguel Rodríguez Mellado

El/la director/a

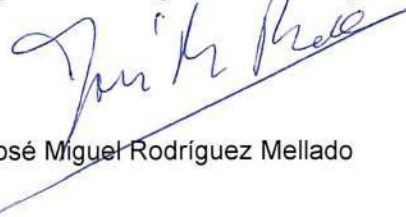
Fdo.: _____

El/la responsable del
equipo o línea de Investigación



Fdo: Manuel Blázquez Ruiz

El/la responsable del grupo de investigación



Fdo.: José Miguel Rodríguez Mellado