

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE BHA Y BHT

Tapia Mattar Valeria¹, Gavilán Arriazu E. Maximiliano² y Rodríguez Sergio A.^{1,3}

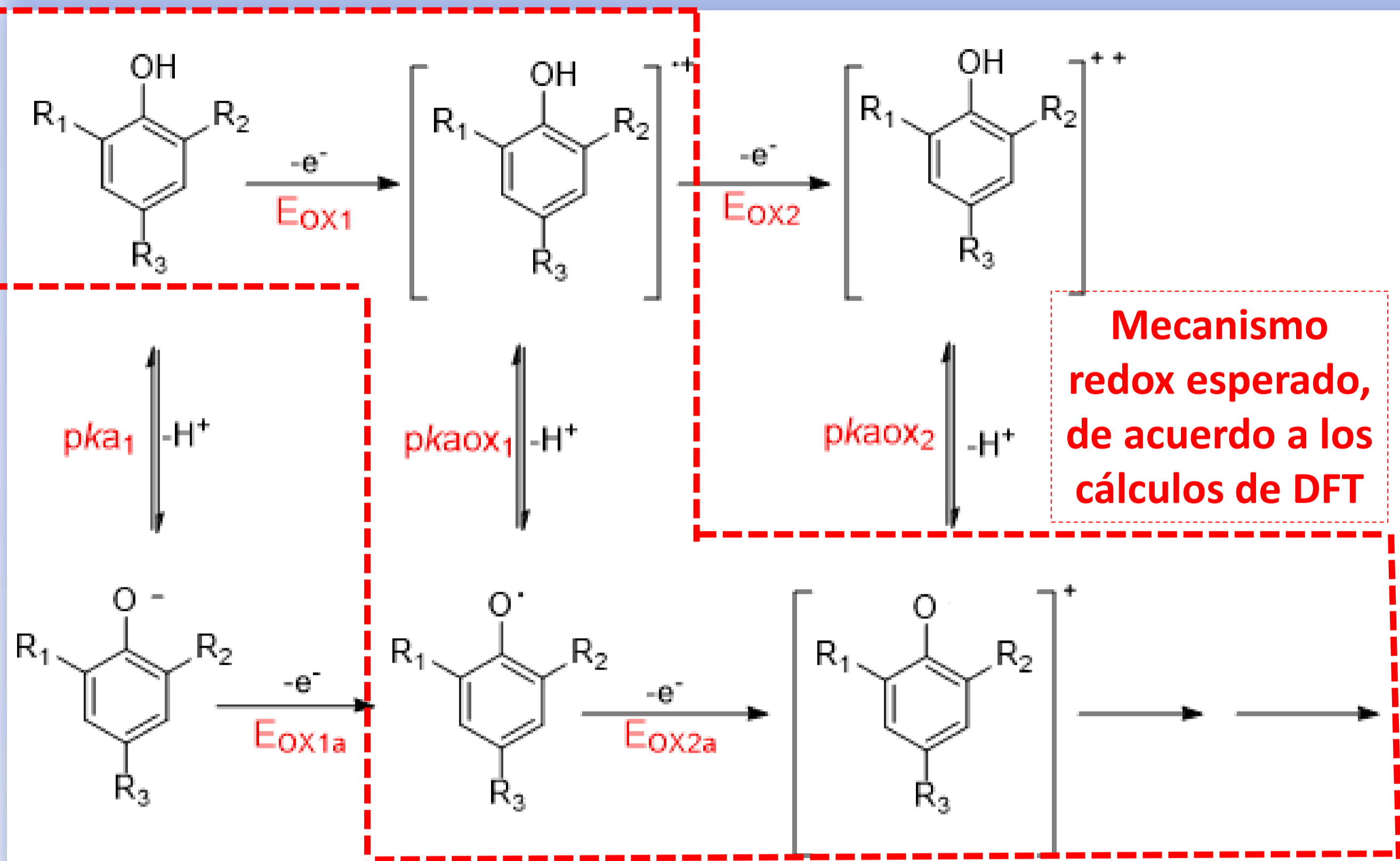
¹Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). ²Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. ³CONICET. drsergiorod@gmail.com.ar

Introducción

El BHA (butilhidroxianisol) y el BHT (butilhidroxitolueno) son antioxidantes fenólicos sintéticos de uso habitual en todo el mundo. Se han agregado a los alimentos durante décadas para retardar la autooxidación de los lípidos que conduce a su rancidez. Por ello, para su detección, es común el uso de técnicas electroquímicas, que a su vez permiten estudiar los mecanismos de las reacciones redox. En este trabajo se estudia el mecanismo fisicoquímico por el cual actúan los antioxidantes BHA y BHT a partir de sus pKa y potenciales de oxidación en sus distintos estados de oxidación mediante métodos de la química computacional y se integran los resultados teóricos con los voltagramas reportados en bibliografía.

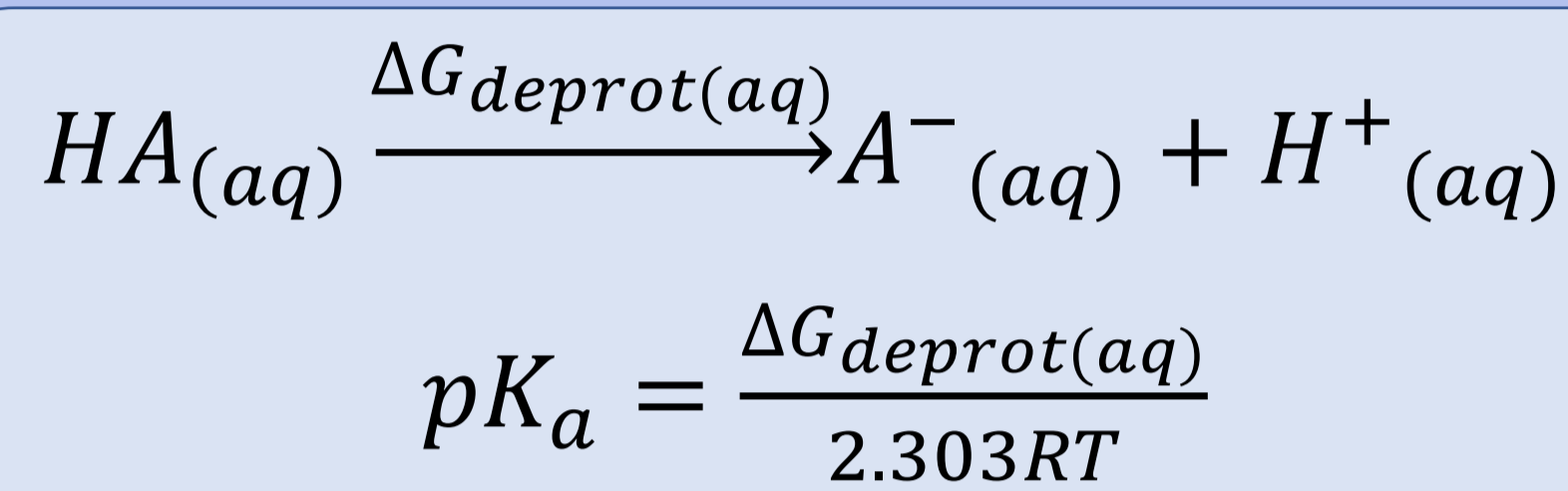
Mecanismo antioxidante propuesto

Reacción n=2 en múltiples etapas redox calculadas con DFT

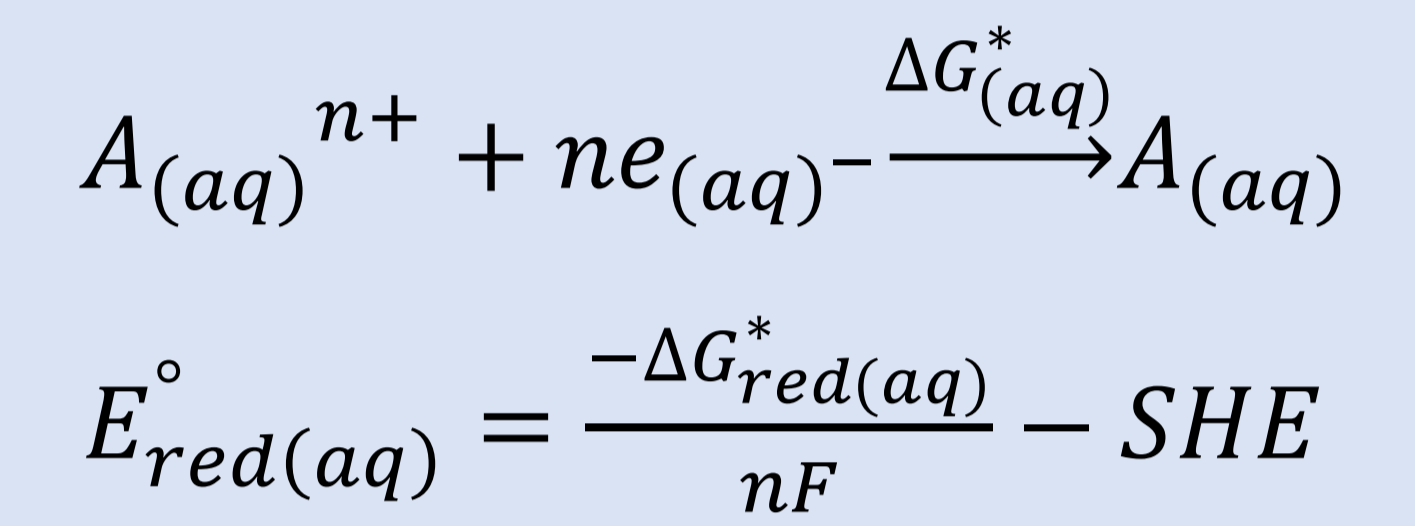


Los principales mecanismos de acción de los antioxidantes fenólicos fueron evaluados mediante el cálculo computacional (Teoría del Funcional Densidad) de los pKa y los potenciales de oxidación de cada estructura derivada del BHA y del BHT.

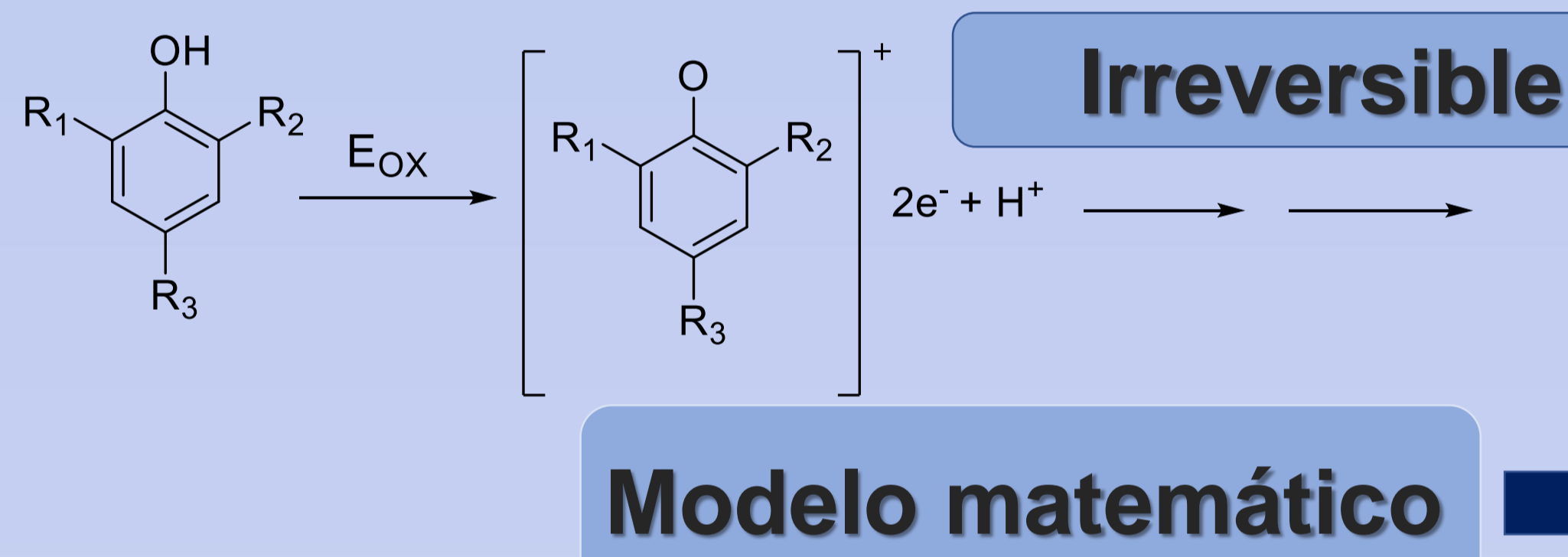
Cálculo directo de pKa



Cálculo de potencial de reducción



Reacción n=2 en una etapa redox calculada con DFT



Voltametría Cíclica (VC)

Transferencia de carga

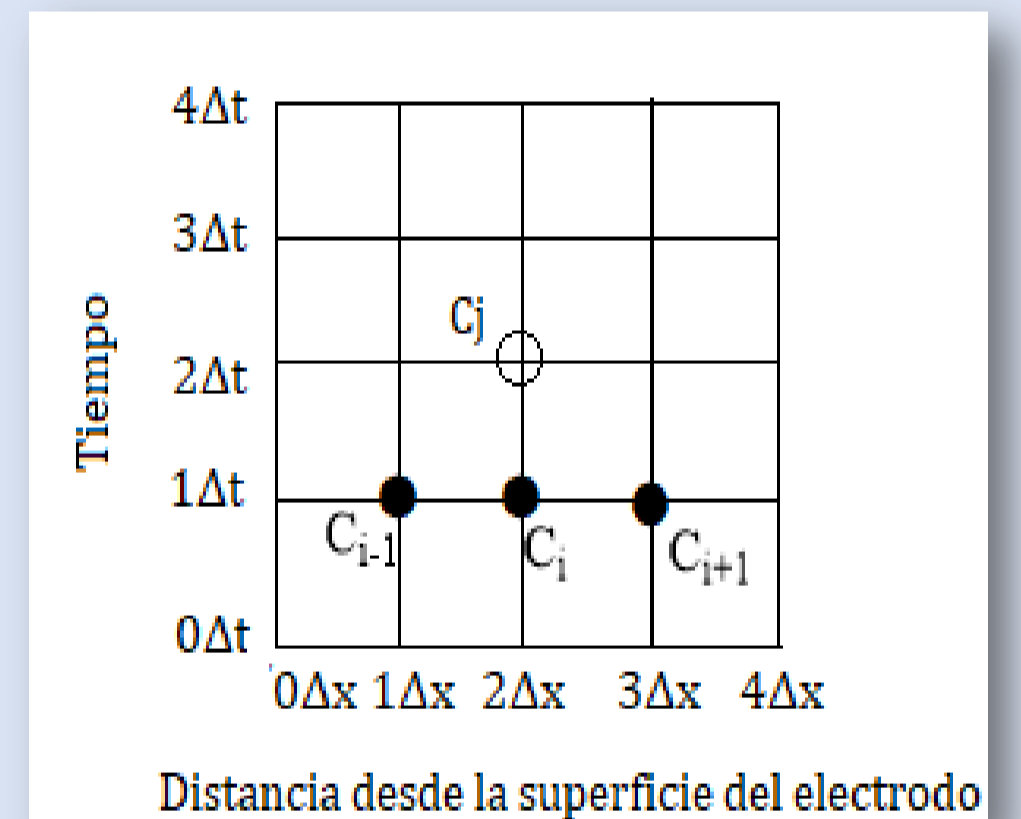
$$I = AFk^{\circ} \left[-c_B^s \exp\left\{\frac{-\alpha F}{RT}(E - E^{\circ})\right\} + c_A^s \exp\left\{\frac{(1-\alpha)F}{RT}(E - E^{\circ})\right\} \right]$$

Difusión

$$c_j = c_i + \lambda(c_{i-q} - 2c_i + c_{i+1})$$

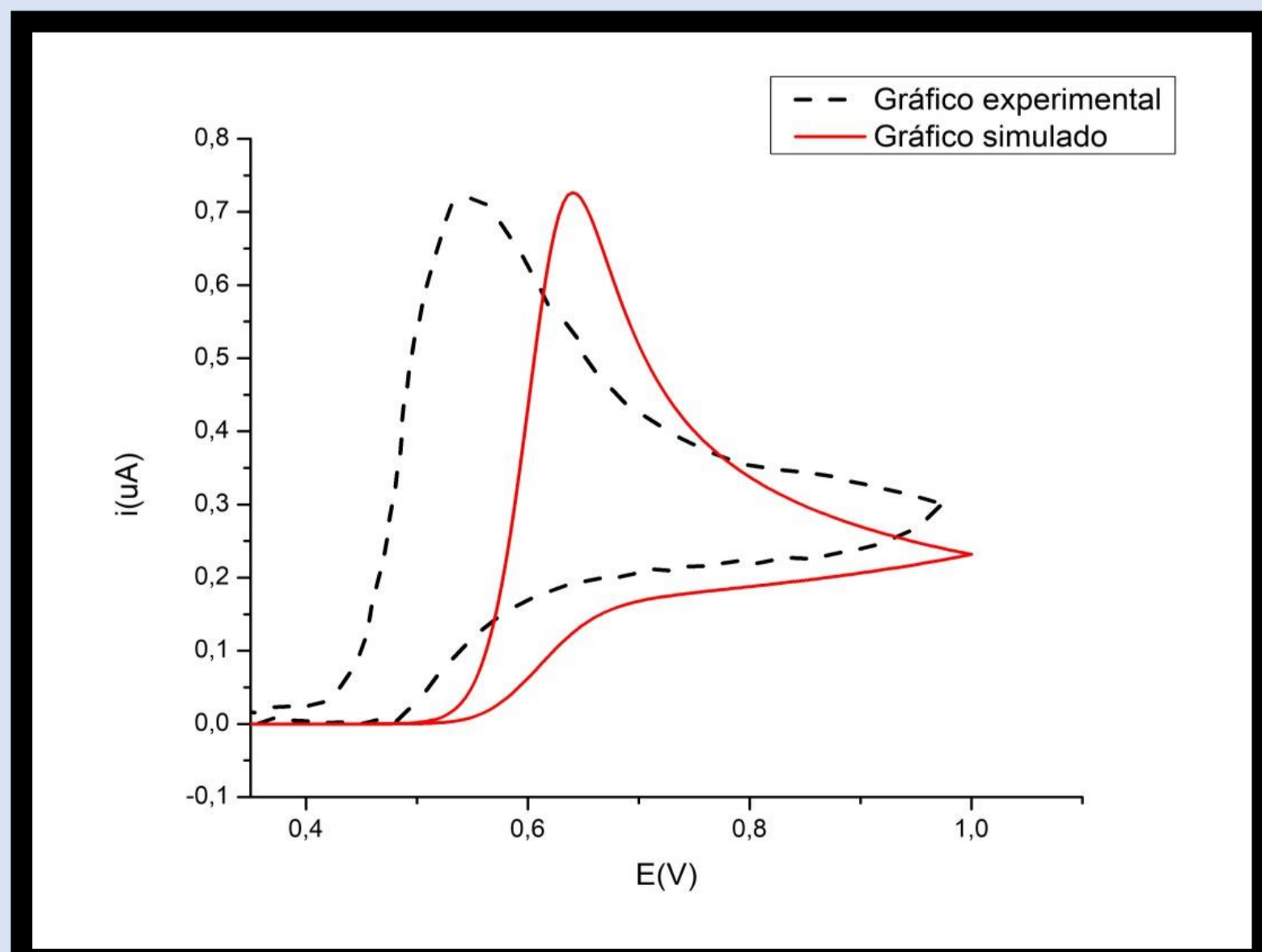
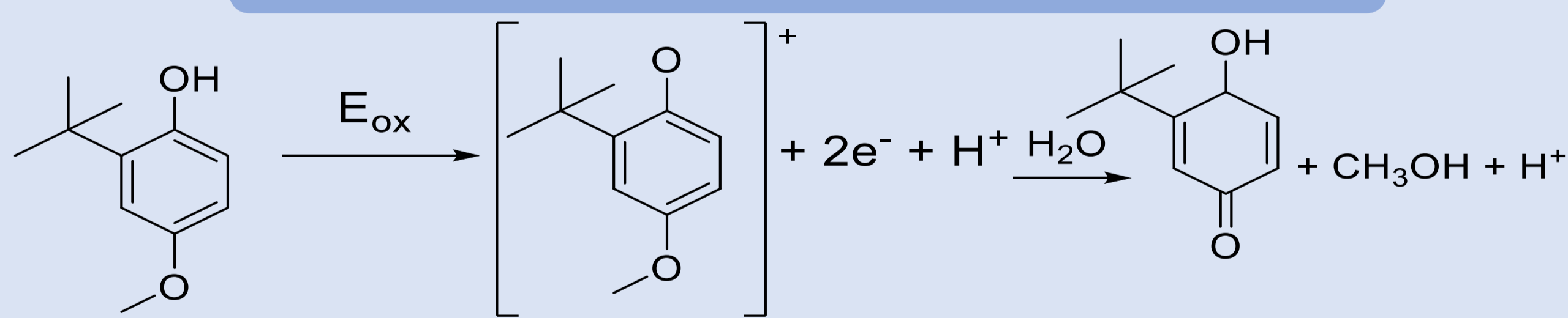
$$c_j = c_i + \lambda(c_{i-q} - 2c_i + c_{i+1}) - k_1 \Delta t c_i$$

Obtenidos del cálculo computacional

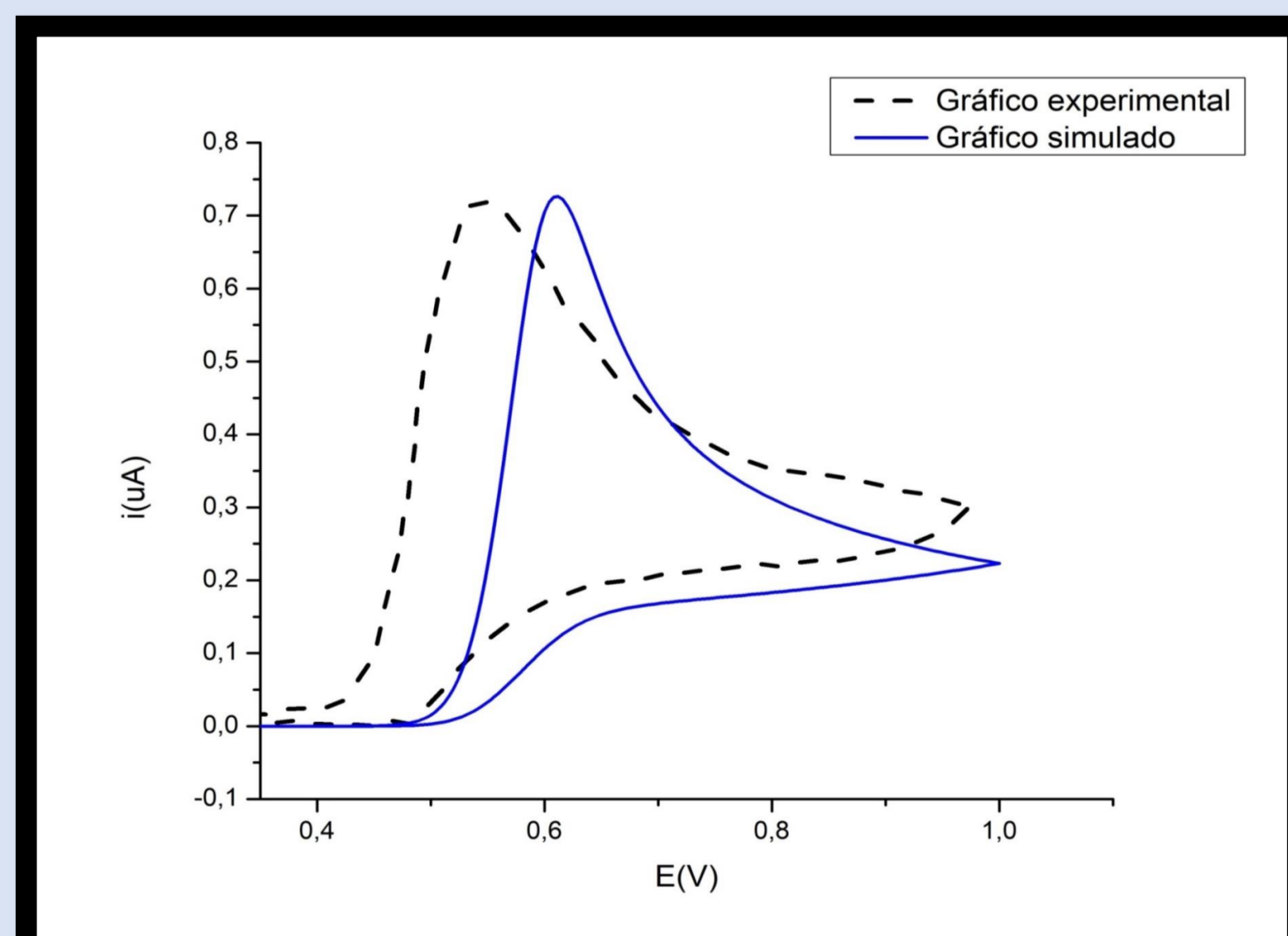


Simulaciones de voltagramas cíclicos del BHA

reacción n=2 en múltiples etapas redox

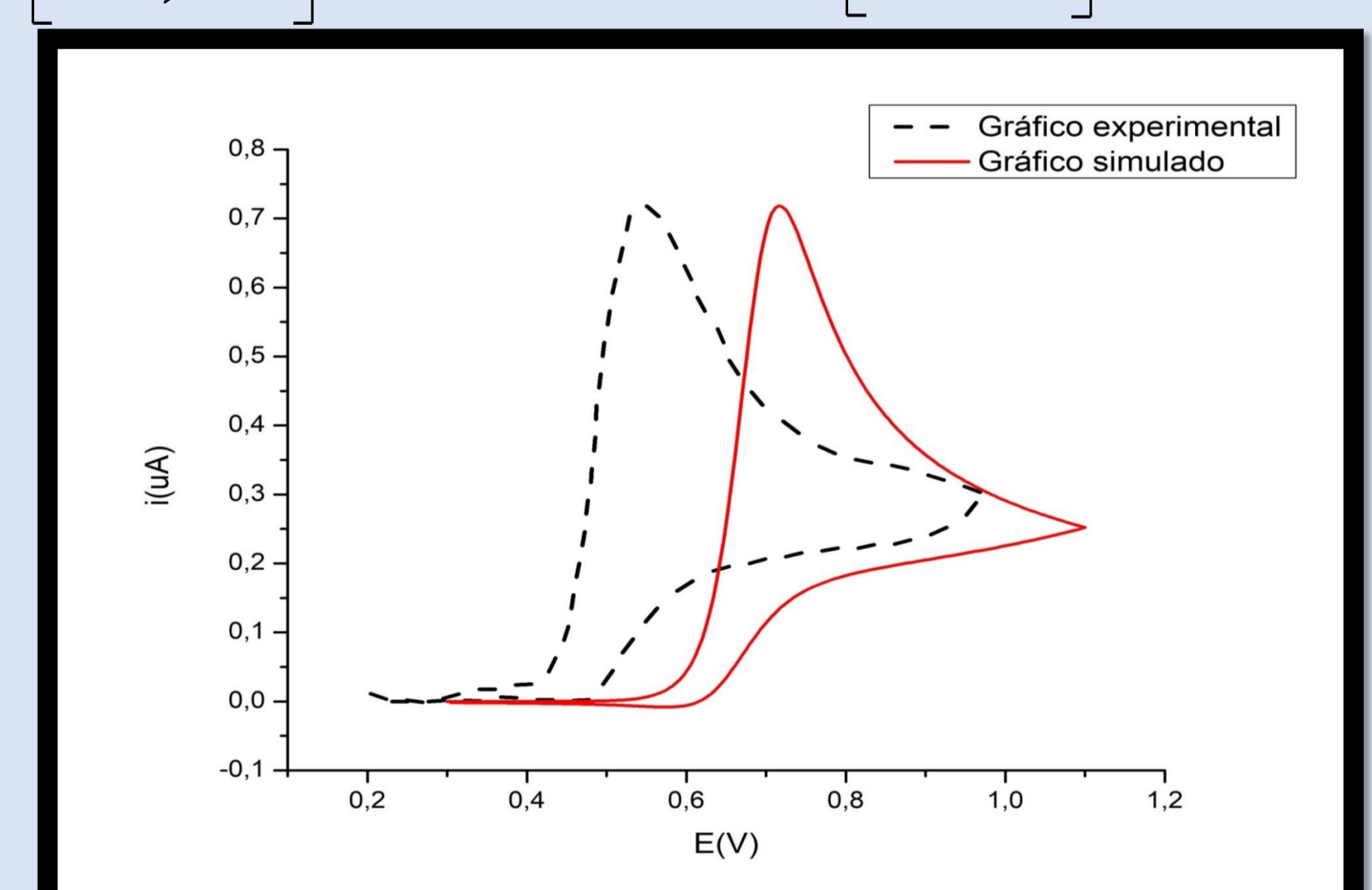
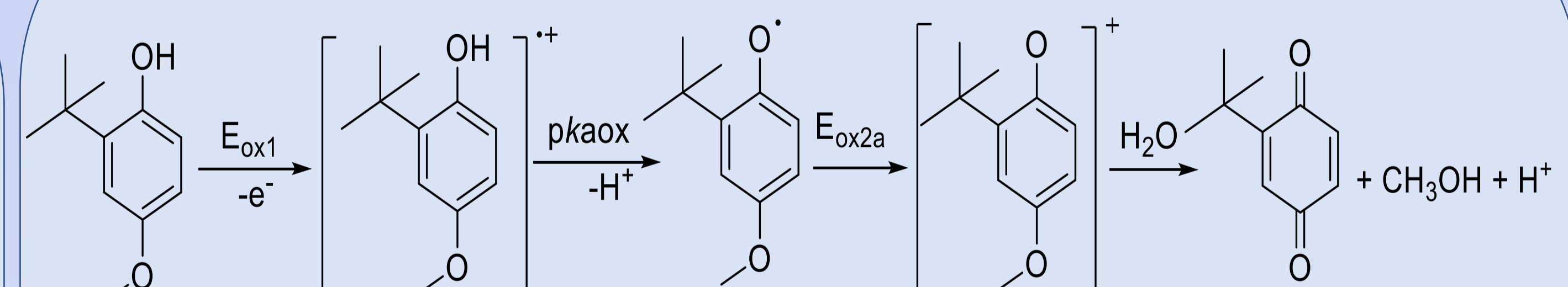


Voltograma simulado del BHA empleando agua como solvente (curva roja) superpuesto al gráfico experimental extraído de literatura (curva negra punteada).



Voltograma simulado del BHA empleando acetonitrilo como solvente (curva azul) superpuesto al gráfico experimental extraído de literatura (curva negra punteada).

reacción n=2 en una etapa redox



Voltograma simulado del BHA empleando agua como solvente (curva roja) superpuesto al gráfico experimental extraído de literatura (curva negra punteada).

Conclusiones

Los esquemas obtenidos para los antioxidantes estudiados nos han permitido hacer predicciones sobre los diferentes caminos de oxidación del BHA y del BHT. Se ha demostrado que el mecanismo más acorde para la oxidación, es la transferencia acoplada de dos electrones y dos protones para el BHT y de dos electrones y un protón para el BHA. Mediante voltametría cíclica fue posible dar bases sólidas a la interpretación de los mecanismos.