

LA DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE LA DETECCIÓN ELECTROANALÍTICA DE LA SUCRALOSA, ASISTIDA POR EL ION AMAVADINA

Tkach V.^{1,2}, Kushnir M.¹, Ivanushko Y.³, Oliveira S.², Vaz dos Reis L.⁴, Yagodynets' P.¹, Kormosh Z.

¹Universidad Nacional de Chernivtsi, Chernivtsi, Ucrania

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brasil

³Universidad Estatal de Medicina de Bucovina, Chernivtsi, Ucrania

⁴Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, Vila Real, Portugal

⁵ Volyn Nacional Universidad, Lutsk, Ucrania

RESUMEN

Este trabajo se dedica a la descripción teórica del edulcorante sucralosa, asistida por el colorante escuárico, dopado por el ion amavadina. Se ha propuesto el mecanismo del proceso electroanalítico, que incluye la participación del ion amavadina como sustancia activa y colorante escuárico como mediador.

Un modelo matemático se ha desarrollado según el mecanismo propuesto. El análisis del modelo mediante la teoría de estabilidad lineal y análisis de bifurcaciones demuestra que el ion amavadina, intercalado en la matriz se actúa eficientemente en la detección electroquímica de la sucralosa. Sin embargo, el comportamiento del sistema se complica por la troca de iones o dopaje adicional, seguida por la oxidación electroquímica directa de la sucralosa inmovilizada. Esto puede ser responsable por el comportamiento oscilatorio e inestabilidad monotónica en el sistema.

Palabras-clave: sucralosa, colorantes escuáricos, amavadina, sensor electroquímico, estado estacionario estable

INTRODUCCIÓN

La sucralosa (triclorogalactosacarosa) es uno de los edulcorantes más usados en el mundo. [1 – 4]. Se considera uno de los edulcorantes más dulces en el mundo, siendo 2 veces más dulce que la sacarina, 3 veces más dulce que el aspártamo y hasta 1000 veces más dulce que el azúcar común. Contrariamente a los edulcorantes sintéticos supramencionados, la sucralosa posee un dulzor expresamente intenso, porque su estructura se basa en la de los carbohidratos verdaderos (Fig. 1):

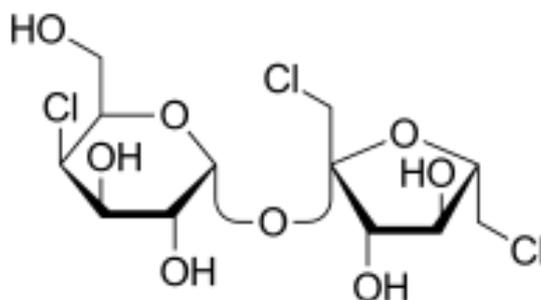


Fig. 1. Sucralosa

Aunque la sucralosa se considere segura para la alimentación humana [5 – 6], no puede ser usada en productos, que requieren el empleo del horno. Su descomposición térmica rinde productos cloroorgánicos asaz tóxicos como dioxinas y tetraclorodibenzofuranos [7 –

9]. Otrosí, la sucralosa se considera peligrosa para el ambiente, porque es muy estable y difícil de degradar [10 – 12]. Se considera que todos los efectos medioambientales de la sucralosa todavía no se hicieron sentir. Por eso, el desarrollo de nuevos métodos de detección electroanalítica de la sucralosa sigue siendo una tarea actual [13 – 16].

Por ahora, ningún trabajo experimental se ha publicado sobre la detección electroquímica de la sucralosa, envolviendo su electrooxidación directa. Sin embargo, hemos previsto en algunos trabajos de nuestro grupo que esto se puede realizar [17 – 20].

Uno de los modificadores de ánodo para la detección electroquímica de la sucralosa puede ser un colorante escuárico [21 – 25], dopado por el ion amavadina [26 – 27]. La amavadina (Fig. 2) es un ion naturalmente ocurrido en la palmeta matamoscas, donde desempeña función de oxidante. Así, se podría usar el colorante, dopado por la amavadina como modificador de electrodo.

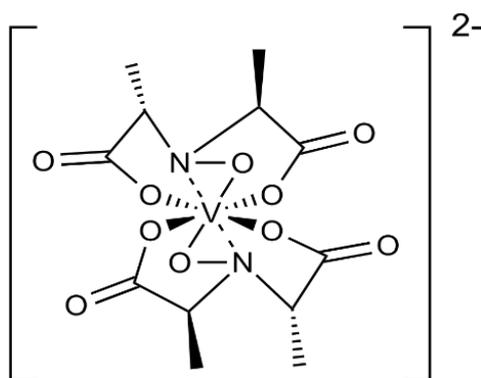


Fig. 2. Amavadina

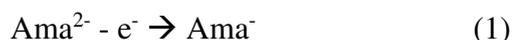
Sin embargo, el uso de nuevos procesos electroanalíticos, antes de ser implementado en práctica, debe ser analizado teóricamente. Con eso se resuelven los problemas como:

- La indecisión acerca del mecanismo más probable de las etapas químicas y electroquímicas, que llevan a la aparición de la señal electroanalítica;
- La indecisión acerca de la secuencia y orden de reacciones, con las que se da el proceso electroanalítico;
- La posibilidad de realización de inestabilidades oscilatoria y monotónica, características para sistemas análogos [28 – 32].

La resolución de tres problemas mencionados tiene como etapa importante una investigación teórica *a priori* del comportamiento del sistema electroanalítico. Puesto así, en este trabajo se investiga del punto de vista matemático la posibilidad de determinación electroquímica de la sucralosa en la presencia del colorante escuárico, dopado por el ion amavadina. Por el desarrollo del modelo y su análisis se verifican los requisitos de estabilidad de estado estacionario, bien como las condiciones de las inestabilidades oscilatoria y monotónica. Otrosí, mediante el análisis teórico se compara (con exactitud y sin ensayos experimentales adicionales) el comportamiento de este sistema con los semejantes [33 – 35].

EL SISTEMA Y SU MODELO

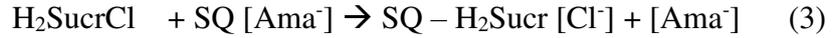
El ion amavadina en su forma inicial contiene el vanadio tetravalente, y en su forma oxidada, el pentavalente. Químicamente, la composición del ion no se altera durante su oxidación. Solo se disminuye el módulo de la carga negativa, según (1):



Así, la sucralosa se oxida, perdiendo dos protonos, la amavadiña se vuelve al estado inicial,



Puede ocurrir también la troca de iones en la matriz durante el proceso electroanalítico como:



Con la subsecuente oxidación electroquímica directa de la sucralosa:



También puede ocurrir el dopaje adicional del colorante con el mismo resultado.

Así, en este caso, el proceso electroanalítico se complica por la hibridez de etapas químicas y electroquímicas. Por eso, el comportamiento del sistema será descrito por tres variables:

s – la concentración de la sucralosa en la capa presuperficial;

v – el grado de recubrimiento de la superficie por el ion amavadiña oxidado;

σ – el grado de recubrimiento de la superficie por el colorante, dopado por la sucralosa.

Para simplificar el modelo, suponemos que el reactor se agite intensamente, lo que nos deja menospreciar el flujo de convección. Otrosí, suponemos que el electrólito de soporte esté presente en su exceso, dejándonos menospreciar el flujo de migración. Suponemos, también, que el perfil concentracional de las sustancias en la capa pre-superficial sea lineal, y su espesor, constante e igual a δ .

Es posible mostrar que el comportamiento del sistema se describirá conforme el conjunto de ecuaciones diferenciales (5).

$$\begin{cases} \frac{ds}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (s_0 - s) - r_1 - r_d \right) \\ \frac{dv}{dt} = \frac{1}{V} (r_{O1} - r_1 - r_d) \\ \frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{\Sigma} (r_d - r_{O2}) \end{cases} \quad (5)$$

siendo Δ el coeficiente de la difusión de la sucralosa, s_0 , su concentración en el interior de la solución, V y Σ son las concentraciones máximas del ion amavadiña y sucralosa en la matriz del colorante, y los parámetros r son las velocidades de las respectivas reacciones, que se pueden calcular conforme:

$$r_1 = k_1 s v^2 \exp(-\alpha v) \quad (6)$$

$$r_d = r_d s v \exp(-\alpha v) \quad (7)$$

$$r_{O1} = r_{O1} (1 - v) \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \quad (8)$$

$$r_{O2} = k_{O2} \sigma \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \quad (9)$$

En que los parámetros k son constants de velocidades de las respectivas reacciones, α es el parámetro, que describe la formación de un compuesto iónico (una amina secundaria) durante la etapa química y su contribución para la fuerza iónica y conductividad de la doble capa, F es el número de Faraday, φ_0 es el salto de potencial en la DCE, relacionado al potencial de carga cero, R es la constante universal de gases y T es la temperatura absoluta.

El comportamiento de este sistema se hace más dinámico, por causa de la reacción de la troca o dopaje adicional. Por eso es más probable que puedan ocurrir las inestabilidades oscilatoria y monotónica en este sistema que en los semejantes. Sin embargo, este sistema continúa siendo un proceso electroanalítico eficiente, según lo descrito abajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar el comportamiento del sistema con la detección electroquímica de la sucralosa sobre el colorante, modificado por el ion amavadina, analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales (5), junto a las relaciones algébricas (6 – 9), mediante la teoría de estabilidad lineal. Los elementos estacionarios de la matriz funcional de Jacobi se pueden calcular conforme:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Siendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_1 v^2 \exp(-\alpha v) - r_d v \exp(-\alpha v) \right) \quad (11)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} \left(-2k_1 s v \exp(-\alpha v) + \alpha k_1 s v^2 \exp(-\alpha v) - r_d s \exp(-\alpha v) + \alpha r_d s v \exp(-\alpha v) \right) \quad (12)$$

$$a_{13} = 0 \quad (13)$$

$$a_{21} = \frac{1}{v} \left(-k_1 v^2 \exp(-\alpha v) - r_d v \exp(-\alpha v) \right) \quad (14)$$

$$a_{22} = \frac{1}{v} \left(-r_{o1} \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - j r_{o1} (1 - v) \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - 2k_1 s v \exp(-\alpha v) + \alpha k_1 s v^2 \exp(-\alpha v) - r_d s \exp(-\alpha v) + \alpha r_d s v \exp(-\alpha v) \right) \quad (15)$$

$$a_{23} = \frac{1}{v} \left(-l r_{o1} (1 - v) \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (16)$$

$$a_{31} = \frac{1}{\Sigma} \left(r_d v \exp(-\alpha v) \right) \quad (17)$$

$$a_{32} = \frac{1}{\Sigma} \left(r_d s \exp(-\alpha v) - \alpha r_d s v \exp(-\alpha v) - j k_{o2} \sigma \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (18)$$

$$a_{33} = \frac{1}{\Sigma} \left(-k_{o2} \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) - l k_{o2} \sigma \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (19)$$

Como aquí hay dos ciclos de proceso electroanalítico, en este sistema hay dos reacciones electroquímicas y dos químicas. Por las razones arriba mencionadas, la DCE sufrirá influencia de todas las cuatro reacciones, y la *inestabilidad oscilatoria* se realizará con mayor probabilidad que en los sistemas semejantes (III) [27 – 28]. Será causada por las influencias de todas las cuatro reacciones a la doble capa eléctrica.

Observando los elementos (11), (15) y (19), se puede ver que hay cuatro elementos, capaces de ser positivos y, por consiguiente, ser responsables por la positiva conexión de retorno. Estos elementos son:

$\alpha k_1 s v^2 \exp(-\alpha v)$ y $\alpha r_d s v \exp(-\alpha v) > 0$, si $\alpha > 0$, que describen los cambios cíclicos durante la oxirreducción química de dos formas de amavadina y su expulsión (dopaje adicional) por los fragmentos de la sucralosa. Así se realizará el cambio cíclico de la conductividad de la superficie y de la doble capa, lo que causará las oscilaciones en corriente eléctrica;

La positividad de $-j r_{o1} (1 - v) \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right)$ y $-l k_{o2} \sigma \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right)$ describen las influencias análogas de las etapas electroquímicas. Todos los cuatro tipos de influencia son característicos para los sistemas análogos [28 – 35]. Las oscilaciones se esperan frecuentes y de pequeña amplitud.

Para investigar la *estabilidad de estado estacionario*, nosotros aplicamos al conjunto de ecuaciones diferenciales (5) el criterio Routh-Hurwitz. Evitando operaciones con expresiones grandes, nosotros introducimos nuevas variables, de modo que el determinante de la matriz se exponga conforme:

$$\frac{2}{\delta \Sigma V} \begin{vmatrix} -\kappa - \Xi - \Omega & -P - \Phi & 0 \\ -\Xi - \Omega & -\Lambda - P - \Phi & -T \\ \Omega & \Phi - K & -\Psi \end{vmatrix} \quad (20)$$

Aplicando el requisito $\text{Det } J < 0$, saliente del criterio y abriendo los paréntesis, obtenemos la condición de estabilidad, descrita como:

$$-T(\kappa\Phi + \Xi\Phi - \Omega P - \kappa K - \Xi K - \Omega K) - \Psi(\kappa\Lambda + \Xi\Lambda + \Omega\Lambda + \kappa P + \kappa\Phi) < 0 \quad (21)$$

Describiendo un sistema electroanalítico, cuyo comportamiento es controlado por la cinética de las reacciones, que lo componen. No habiendo otras reacciones laterales, capaces de comprometer la estabilidad del analito o modificador de ánodo, el estado estacionario estable será electroanalíticamente eficiente, es decir, si se satisfagan sus condiciones, la dependencia entre la concentración de la sucralosa y la corriente se mantendrá lineal, lo que proveerá la facilidad en la interpretación en la señal electroanalítica.

La inequación (21) se realiza en la vasta región topológica de parámetros del sistema. La sensibilidad prevista de la sucralosa se prevé en las concentraciones nanomolares. El límite de detección se describe por *la inestabilidad monotónica*, cuya condición ($\text{Det } J = 0$), se describe como (22)

$$-T(\kappa\Phi + \Xi\Phi - \Omega P - \kappa K - \Xi K - \Omega K) - \Psi(\kappa\Lambda + \Xi\Lambda + \Omega\Lambda + \kappa P + \kappa\Phi) = 0 \quad (22)$$

Técnicamente, la inestabilidad monotónica define el margen entre los estados estacionarios estables e inestables. En este punto, coexisten varios estados estacionarios inestables, de los cuales el sistema tiene libertad de escoger uno. Este estado se destruye fácilmente, cuando se alteran (mismo mínimamente) las condiciones del sistema.

La inserción del ion amavadina en este sistema aumenta la sensibilidad del proceso electroanalítico, pero técnicamente no es necesaria. Se puede mantener fácilmente el proceso electroanalítico, con la inmovilización, basada en el dopaje del colorante escuárico por la sucralosa. Así, el sistema se hará análogo al descrito para el polipirrol sobreoxidado y nuevos derivados acridínicos [17 – 18]. El modelo (5) se transformará en el descrito en los trabajos citados.

CONCLUSIONES

El análisis del proceso electroanalítico de la detección de la sucralosa sobre el colorante escuárico, dopado por el ion amavadina, dejó concluir que:

El colorante dopado provee la detección eficiente de la sucralosa, mediante un mecanismo híbrido, que prevé oxidación indirecta, troca iónica (o dopaje adicional) y oxidación directa;

El proceso electroanalítico será controlado por la cinética de las reacciones químicas y electroquímicas, que lo componen;

La linealidad de la dependencia entre la concentración y el parámetro electroquímico (corriente) se observa en la vasta área topológica de valores de datos;

La inestabilidad oscilatoria en este sistema es posible, pudiendo ser causada por las influencias de reacciones químicas y electroquímicas a la estructura de la superficie y de la doble capa, que le causan cambios cíclicos de conductividad, capacitancia y fuerza iónica;

La introducción de un anión oxidante como dopante aumenta la sensibilidad del electrodo, pero no es técnicamente necesaria. Sin dopaje previo, el colorante será dopado por la sucralosa durante el proceso electroanalítico, lo que ya ha sido descrito en nuestros trabajos anteriores.

Referencias:

1. <https://www.fda.gov/ohrms/dockets/98fr/040398a.pdf>, acesso aos 29 de março de 2017
2. S. Schiffman, K. I. Rother, J. Toxicol. Environm. Health. B. Crit. Rev., 16(2013), 399
3. <http://foodconstrued.com/2015/07/sucralose>, acesso aos 29 de março de 2017
4. Dr. Edward Group III, Health Begins in the Colon, GCHealth, Houston, Texas, 2007
5. M.Y. Pepino, C.D. Tiedmann, B. W. Patterman *et al.*, Diab. Care., 28(2014), 2530
6. M.B. Abou-Donia, E.M. El-Masry, A.A. Abdel-Rahman *et al.*, J. Toxicol. Envi. Health A., 71(2008), 1415
7. L. Hou, X. Zhang, D. Wang, A. Baccarelli, Int. J. Epidemiol. 41(2012), 79
8. Sh. Dong, G. Liu, J. Hu, M. Zheng, Sci. Rep., 3(2013), ID: 2946
- a. Rahn, V. A. Yaylayan, Food Chem., 118(2010), 56
9. L.Y. Chen, Y.P. Liu, X.Q. Ran, C.J. Sun, Sichuan Da Xue Xue Bao Yi Xue Ban, 45(2014), 836, artigo publicado em chines
10. W. Yan, N. Wang, P. Zhang *et al.*, Food Chem., 204(2016), 358
11. Y. Lee, B. Do, G. Lee *et al.*, Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 17(2017), 1
12. Ferrer, J.A. Zwiengenbaum, E. M. Thurman, Anal. Chem., 85(2013), 9581
13. V.P. Hanko, J.S. Rohrer, J. Agric. Food Chem., 14(2004), 4375
14. C. Corradini, A. Cavazza, Ch. Bernardi, Int J. Carbohydrate Chem., 2012(2012), ID: 487564
15. R. Shah, L.S. de Jager, Food Drug Adm. Papers, University of Nebraska, 2017, 11
16. V.V. Tkach, S. C. de Oliveira, N.M. Storoshchuk *et al.*, Appl. J. Env. Eng. Sci., 4(2018), 141
17. V.V. Tkach, I. L. Kukovska, S.M. Lukanova *et al.*, Anal. Bioanal. Electrochem., 10(2018), 587
18. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, Ya. G. Ivanushko *et al.*, II Encuentro Ucrainiano “Tareas Actuales de Química”, Zhytomyr, 17 de Mayo de 2018, Libro de Resúmenes, p. 55
19. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, N.M. Storoshchuk *et al.*, II Georgian – Portuguese Chemistry Meeting, Kutaisi, 26th to 28th of November 2019. Abstract Book, p. 84
20. F. Ağin, Anal. Lett., 49(2016), 1366
21. S. Friães, A. Silva, R. Boto *et al.*, Bioorg. Med. Chem., 25(2017), 3803
22. T. D. Martins, M. L. Pacheco, R. Boto *et al.*, Dyes Pigm., 147(2017), 120
23. S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, J. Mater. Chem., 18(2008), 264
24. D. Lynch, Metals, 5(2015), 1349
25. M. T. Domarus, Studies of Amavadin and Related Complexes, M.Sc. Thesis, University of Lisbon, 2014

26. R. Singh., Int. J. Electrochem, 2012(2012), ID: 502707
27. R. Faramarzi, A.R. Taheri, M. Roushani, Anal. Bioanal. Electrochem., 7(2015), 666
28. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta, Ind. J. Chem, 47A(2008), 1798
29. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen., Russ. J. Electrochem., 40(2004), 280
30. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, J. Phys. Chem, 114(2010), 12888
31. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal, J. Electroanal. Chem, 670(2012), 1
32. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, V.V. Parchenko *et al.*, Appl. J. Env. Eng. Sci., 5(2019), 334
33. V.V. Tkach, S.C. de Oliveira, M.V. Kushnir *et al.*, Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm., 48(2019), 455
34. V.V. Tkach, I. L. Kukovska, Ya. G. Ivanushko *et al.*, El-Cezeri J. Sci. Eng., 5(2018), 292