

ELECTROQUIMIOLUMINISCENCIA DEL LUMINOL USANDO ELECTRODOS DE BAJO COSTO

INTRODUCCION

La electroquimioluminiscencia o quimioluminiscencia electrogenerada, EQL, es la luminiscencia provocada por una reacción electroquímica. En el presente trabajo se estudia el efecto de diferentes materiales usados como electrodo sobre la EQL del luminol, que representaremos por LH_2 . El mecanismo propuesto se funda en la reacción del producto de la oxidación del luminol en medio básico con el anión radical superóxido, $O_2^{\cdot-}$.

En disoluciones alcalinas de luminol, la reacción quimioluminiscente, QL, se produce cuando el anión monobásico del luminol, LH^- , $pK=6.2$, es oxidado en presencia de O_2 o H_2O_2 . Dicho proceso puede ser catalizado por la acción de ciertos iones inorgánicos, tal como ferricianuro¹.

En ambas reacciones, EQL o QL participa el anión LH^- formándose como producto final de la reacción el anión 3-aminofalato, AP^{2-} , identificado como el emisor de los fotones.

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar experimentalmente la EQL del luminol usando como electrodos diferentes materiales, entre los que se puede mencionar clavos, monedas, hojas de afeitador, etc. Teniendo en cuenta las observaciones experimentales y los mecanismos de reacción propuestos en literatura, los alumnos deberán analizar los resultados obtenidos con el fin de comprender el concepto y el comportamiento de las reacciones de quimioluminiscencia electrogenerada.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Al terminar el experimento el alumno será capaz de:

1.- Comprobar que sin el paso de corriente eléctrica a través de la celda electroquímica no hay emisión de luz.



G. Salgado

Ciencias Básicas. Universidad Santo Tomás. Ejército 146. Santiago de Chile. Chile.

salgado@interaccess.cl



J. Navarrete

Ciencias Básicas. Universidad Santo Tomás. Ejército 146. Santiago de Chile. Chile.

salgado@interaccess.cl



M. Martín Sánchez.

Facultad de Educación, U. Complutense, 28040. Madrid. España. mmartins@edu.ucm.es

2.- Comprobar que la emisión de luz depende del material usado como electrodo y del tratamiento previo a que éste es sometido.

3.- Comprender el papel del peróxido de hidrógeno.

4.- Proponer un posible mecanismo de reacción que pueda explicar lo observado.

MATERIALES Y EQUIPOS

- Disolución de luminol, obtenida añadiendo 0,8 g de luminol a 500 mL de NaOH 0,1mol/L recién preparados.
- Disolución de H_2O_2 de 10 volúmenes.
- Disolución de HNO_3 2M
- Fuente de corriente continua de 6.0 V o pilas eléctricas de 1.5 V dispuestas en serie.
- Agitador magnético
- Soportes universales (2 U).
- Cables de conexión.
- Pinzas tres dedos (2 U).
- Pinzas de cocodrilo (2 U).
- Vasos de precipitado 100 mL.
- Matraz aforado de 500 mL.
- Electrodos de diversos materiales.
- Probetas.
- Cuentagotas.
- Lija fina o abrasivo para metales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se monta el equipo tal como se muestra en la figura 1. En distintos vasos de precipitados de 100 mL se colocan 60 mL de la disolución básica de luminol. Se hace la conexión de la fuente de corriente continua a los electrodos introducidos en la disolución básica de luminol. En cada uno de los experimentos se usa el mismo material para el cátodo y para el ánodo. Se agita la disolución y se apaga la luz para poder observar si se produce o no luminiscencia.

RESULTADOS EXPERIMENTALES:**TABLA I:** Resumen de los resultados experimentales de la EQL de luminol a 6.0 V

Ensayo	Electrodos	H ₂ O ₂ (gotas)	Tratamiento del electrodo	Emisión	Observaciones
1a	Clavos acero	---	---	(-)	No se observa luminiscencia, la disolución adquiere un color amarillo pálido. Hay burbujeo en la superficie de ambos electrodos.
1b	Clavos acero	10	---	(-)	"
1c	Clavos acero	---	Pulido con lija fina para metales	(+)	Se observa luminiscencia en toda la superficie del ánodo, y abundante burbujeo en el cátodo.
1d	Clavos acero	10	Pulido con lija fina para metales	(+)	Se observa EQL en el ánodo
2a	Grafito ^a	---	---	(-)	No se observa luminiscencia, la disolución adquiere un color amarillo pálido. Se produce efervescencia en la superficie de ambos electrodos
2b	Grafito	10	---	(-)	"
3a	Hojas afeitar ^b	---	---	(+)	Por ambas caras del ánodo se observa EQL. La disolución adquiere un tono amarillo oscuro. El ánodo queda recubierto de una película de color café claro
3b	Hojas afeitar	10	---	(+)	Se observa EQL en el ánodo.
4a	Granallas Zn	---	---	(-)	No se observa luminiscencia, se produce efervescencia en ambos electrodos
4b	Granallas Zn	10	---	(-)	"
5a	Moneda \$ 10 ^c	---	---	(+)	Se observa luminiscencia en el ánodo, en toda la superficie de la moneda que está en contacto con la disolución básica de luminol. Se produce gran cantidad de efervescencia en el electrodo negativo
5b	Moneda \$ 10	10	---	(+)	Se observa EQL en el ánodo.
6a	Amalgama ^d	---	---	(+)	Se observa luminiscencia en el ánodo, en toda la superficie de la amalgama que está en contacto con la disolución básica de luminol Hay abundante efervescencia en el electrodo negativo
6b	Amalgama	10	---	(+)	Se observa EQL en el ánodo.
7a	Cobre ^e	---	---	(-)	No se observa luminiscencia, se produce efervescencia en ambos electrodos
7b	Cobre	10	---	(-)	"
7c	Cobre	---	HNO ₃ (2M)	(-)	"
7d	Cobre	10	HNO ₃ (2M)	(-)	"

a: Los electrodos de grafito se obtuvieron de lápices de mina 2HB.

b: Hojas de afeitar Gillete Platinum Plus.

c: Moneda de 10 centavos, acuñada en Brasil con fecha 1994.

d: Amalgamas utilizadas en obturaciones dentales, todas presentan formas irregulares.

e: Alambre de cobre para conexiones eléctricas. Tratamiento: se sumergen ambos electrodos de cobre durante 30 segundos en una disolución de HNO₃ 2M.

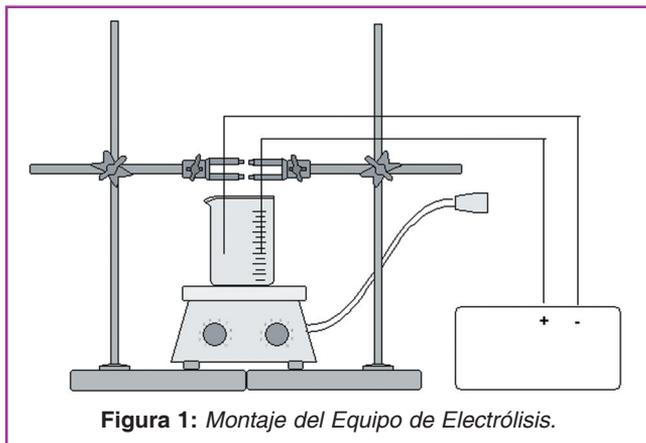
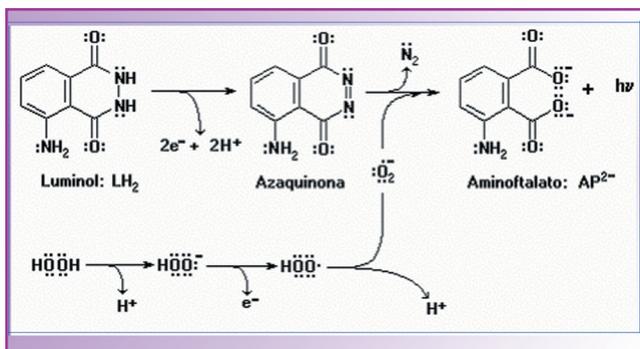


Figura 1: Montaje del Equipo de Electrólisis.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los trabajos experimentales realizados nos demuestran que en el proceso de electrólisis de la disolución básica de luminol, no todos los electrodos ensayados producen la EQL. Además, es interesante notar que la emisión de luz puede ocurrir también en ausencia de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , lo cual es una evidencia de que en aquellos experimentos en que dicho reactivo estaba ausente, hubo generación de H_2O_2 o en su defecto pudo formarse el anión superóxido, O_2^- sobre la superficie del electrodo.

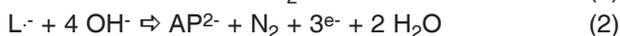
En la bibliografía hemos encontrado dos mecanismos para explicar esta reacción. Uno de los mecanismos propuestos es el siguiente^{2, 3, 4}:



Mecanismo I propuesto para la EQL de luminol

Sin embargo, la discusión de las observaciones experimentales encontradas, las haremos teniendo en cuenta un segundo mecanismo encontrado en la bibliografía⁵ y que describimos a continuación:

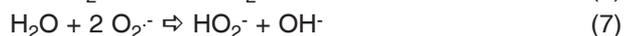
a.- Reacciones de electrodo para luminol



b.- Reacciones de electrodo para H_2O_2



c.- Reacciones en la disolución



Mecanismo II, propuesto para la EQL de luminol

En disolución básica, LH_2 sufre una ionización para generar el anión LH^- , Fig. 2a. De acuerdo con la reacción (1), debida a la energía eléctrica, se produce un radical altamente activo L^- , Fig 2b, que puede atravesar la interfase electrodo-disolución y reaccionar con el anión superóxido, O_2^- , producido por la reacción (3), y emitir luz conforme a la reacción (6). No obstante, si L^- no llegara al seno de la disolución, el radical desaparece según la reacción (2). La cinética de la difusión del radical, evidentemente, estaría limitada por las características propias del material usado como electrodo, entre las que se puede mencionar la rugosidad superficial, la presencia de poros, las deformaciones, la presencia de películas que hacen que los electrodos se pasiven, etc. El fenómeno de adsorción de L^- sobre la superficie del electrodo, es un factor que limita la difusión y es la razón por la que no con todos los electrodos ensayados se observa la EQL.

Es probable que además de la capacidad de adsorción de los electrodos en que se produzca o no la luminiscencia intervengan los iones metálicos presentes que pueden actuar como catalizadores en la reacción.

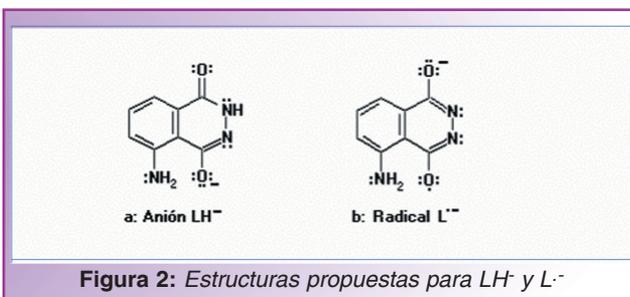
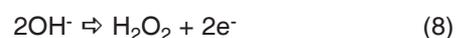


Figura 2: Estructuras propuestas para LH^- y L^-

Por otro lado, la presencia de H_2O_2 en el medio de reacción genera el anión superóxido, O_2^- , según la reacción (3) que en caso de no encontrarse con L^- , puede también desaparecer según la reacción (4).

No obstante, el fenómeno de la EQL es posible observarlo en ausencia de H_2O_2 . De hecho en disoluciones básicas de luminol a las que no se les ha quitado el aire disuelto, el oxígeno molecular, O_2 , puede dar lugar al radical superóxido, O_2^- , de acuerdo con la reacción (5), necesario para que tenga lugar la reacción (6), pero también es posible que en el ánodo ocurra la reacción que genera H_2O_2 , según:



De este modo, la EQL se originaría de un modo idéntico a cuando en el medio se incorpora la disolución de H_2O_2 .

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el alumno debería ser capaz de desarrollar el primer mecanismo en una serie de etapas que contemplen la formación del anión monobásico del luminol, LH^- , la generación electroquímica de azaquinona y su eventual reacción con el

anión superóxido proveniente de la electroxidación del peróxido. Esto conlleva, finalmente, a la producción del aminofalato con la subsiguiente emisión de fotones. El mecanismo propuesto por el alumno, debe estar de acuerdo con los hechos observados experimentalmente y permitir realizar ciertas predicciones que puedan ser contrastadas con nuevos experimentos así como hacer otros estudios, como por ejemplo la dependencia de la EQL respecto del pH de la disolución.

REFERENCIAS

1. Bustos, C; Salgado, G; López, C. The Oxidation of Luminol an Experiment to Maximize the efficiency of Chemiluminescence From Luminol, *Chem. Educator*, **2001**, 6, 1 - 3.
2. Kremeskötter, J; Wilson, R; Schiffrin, D; Luff, B J; Wilkinson, J.S.(1995) Detection of glucose via electrochemiluminescence in a thin-layer cell with a planar optical waveguide, *Meas. Sci. Technol.*, 6, pp. 1324 - 1328.
3. Simison, S; Pellicano, A; Brust, M; Schiffrin, D.(1999) Detection of near-wall hydrodynamic effects by electro-

chemiluminescence, *Journal of Analytical Chemistry*, 470, pp. 89-94

4. Merenyi, G; Lind, J. S. Rol of a peroxide intermediate in the chemiluminescence of luminol. A mechanistic study. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5830.

5. Vitt, J; Johnson, D; Engstrom, R. The Effect of Electrode Material on the Electrogenerated Chemiluminescence of Luminol. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 1637.

Congresos

ORGANISING COMMITTEE/ COMITE ORGANIZADOR

CHAIRMAN
CORAL BARBAS
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

SECRETARY
F. JAVIER RUPEREZ
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

ANTONIA GARCÍA
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

ELENA IBÁÑEZ
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

BEGONA JIMENEZ
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

M^o PAZ MARTINEZ
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

AGUSTIN PROBANZA
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

LUIS SAAVEDRA
UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU

MERCEDES TORRE
UNIVERSIDAD DE ALCAZÁ DE HENARIS

www.uspceu.com/ivcongresosecya

SCIENTIFIC COMMITTEE/ COMITÉ CIENTÍFICO

JOAN ALBAIGES, CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (SPAIN)

CORAL BARBAS, UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU (SPAIN)

BEZHAN CHANKVETADZE, TRILISI STATE UNIVERSITY (GEORGIA)

ALEJANDRO CIFUENTES, CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (SPAIN)

BERT VAN BAVEL, ÖREBRO UNIVERSITY (SWEDEN)

JOSE CARLOS DIEZ-MASA, CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (SPAIN)

MERCEDES DE FRUTOS, CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (SPAIN)

M^o TERESA GALCERAN, UNIVERSIDAD DE BARCELONA (SPAIN)

EMILIO GELPI, CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (IIBB-CSIC (SPAIN)

FRED REGNIER, PURDUKE UNIVERSITY (USA)

ADELA VELÁZQUEZ, AGENCIA ESPAÑOLA DEL MEDICAMENTO (SPAIN)

OTHER RELEVANT NATIONAL AND INTERNATIONAL SCIENTISTS TO BE CONFIRMED
OTROS RELEVANTES CIENTÍFICOS NACIONALES E INTERNACIONALES POR CONFIRMAR

**IV SCIENTIFIC MEETING OF
THE SPANISH SOCIETY OF
CHROMATOGRAPHY AND
RELATED TECHNIQUES**

SECYTAMADRID

2004
5 a 7 de
Octubre

UNIVERSIDAD SAN PABLO CEU
CAMPUS DE MONTEPRÍNCIPE

**IV REUNIÓN CIENTÍFICA DE LA
SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE CROMATOGRAFÍA Y
TÉCNICAS AFINES**