

La visualizzazione dell'effetto di sostanze sottrattive di radicali liberi sulla reazione di Briggs-Rauscher

Riassunto

In questo articolo gli esperimenti sull'inibizione delle oscillazioni in una miscela di Briggs-Rauscher causata dall'aggiunta di estratti acquosi di farina di soia (*CnS-La Chimica nella Scuola*, 2000, **XXII**, 22), vengono riproposti con una metodica più semplice. In presenza di salda d'amido come indicatore, il sistema ripete diverse volte la sequenza di colori: incolore → giallo → blu. Aggiungendo alla miscela quantità appropriate di un estratto acquoso di farina di soia dopo la seconda o la terza 'oscillazione blu', il tempo di inibizione può essere misurato con un contasecondi, fermato il contasecondi quando ricompare la prima 'oscillazione blu'. Questo metodo, evitando l'uso di multimetri ed elettrodi, permette di far effettuare gli esperimenti anche in scuole poco attrezzate.

Abstract

The experiments on the inhibition of oscillations in a Briggs-Rauscher mixture caused by the addition of aqueous extracts of soy flour (*CnS-La Chimica nella Scuola*, 2000, **XXII**, 22) are re-proposed here in a simpler way.

In the presence of starch indicator, the system repeats several times the sequence: colorless → yellow → blue. Adding to the mixture appropriate amounts of an aqueous extract of soy flour after the second or third 'blue oscillation', the inhibition time can be measured using a stopwatch, checking the stopwatch at the

KERSTIN HÖNER (*)
RINALDO CERVELLATI (**)

regeneration of the first 'blue oscillation'. This method, avoiding the use of multimeters and electrodes makes the experiments suitable in all types of upper secondary school.

Introduzione

R. Cervellati e P. Fetto, in un articolo recentemente comparso su *CnS* [1], hanno descritto una serie di esperimenti che mostrano l'effetto di sostanze sottrattive di radicali liberi sulla reazione oscillante di Briggs-Rauscher [2] (reazione BR). L'articolo illustra anche come si imposta e si conduce una ricerca scientifica.

Gli esperimenti proposti da Cervellati e Fetto mettono in evidenza che la farina integrale di soia contiene sostanze con buona attività antiossidante. Infatti il sistema oscillante di Briggs-Rauscher viene disturbato dall'aggiunta di un estratto acquoso di farina di soia che fa cessare le oscillazioni per un certo tempo (tempo di inibizione). E' stata riscontrata una relazione lineare fra il tempo di inibizione e la concentrazione dell'estratto aggiunto.

R. Cervellati e P. Fetto hanno usato un elettrodo ionosensibile agli ioni ioduro per seguire gli andamenti oscillanti nelle miscele BR. In mancanza di questo gli Autori suggeriscono di usare un elettrodo di platino combinato (elettrodo redox) che registra gli andamenti oscillanti del potenziale della soluzione.

Tuttavia, se si escludono gli Istituti Tecnici Industriali ad indirizzo chimico e i Licei con sperimentazioni chimico-biologiche, gran parte delle scuole secondarie superiori non è at-

trezzata per far effettuare misure potenziometriche. Questo è ancor più vero in Germania dove non esistono scuole paragonabili agli Istituti Tecnici italiani.

Per rendere gli esperimenti più semplici e perciò fruibili in tutte le scuole secondarie superiori con corsi di chimica, si può sfruttare il fatto che il sistema di Briggs-Rauscher (una miscela acquosa di perossido di idrogeno, iodato di sodio in ambiente acido, acido malonico e solfato di manganese(II) come catalizzatore), dà luogo, in presenza di salda d'amido come indicatore, a una reazione oscillante molto spettacolare oscillando attraverso una sequenza di colori: da inizialmente incolore passa a giallo, poi a blu e poi di nuovo a incolore. Questa sequenza si ripete per diversi minuti con un periodo che varia a seconda delle concentrazioni iniziali dei reagenti.

Si può quindi aggiungere l'estratto acquoso di farina di soia nel momento in cui la miscela diventa per la seconda volta blu facendo contemporaneamente partire un contasecondi, le oscillazioni cesseranno per un certo tempo e si può fermare il contasecondi quando la miscela ritorna blu. Questo periodo di tempo fra le „oscillazioni blu“ è una misura del tempo di inibizione.

Oltre alla estrema semplicità dell'attrezzatura ci sono altri vantaggi dell'esperimento seguito visivamente rispetto a quello monitorato per via potenziometrica. Anzitutto, disponendo di un laboratorio anche poco attrezzato è possibile far lavorare gli studenti a piccoli gruppi, ma anche in una scuola priva di laboratorio, tutta la classe può partecipare direttamente all'esperimento effettuato a banco dall'insegnante. Inoltre, gli alunni non hanno bisogno di conoscenze di elettrochimica, il che permette di focalizzare maggiormente l'attenzione

(*) Abt. Chemie und Chemiedidaktik, Institut für Fachdidaktik der Naturwissenschaften, Universität Braunschweig, TU Fachbereich 9, Pockelsstr., 11, D-38106 Braunschweig

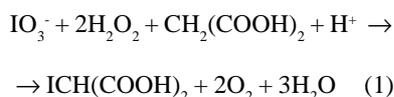
44 (**) Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" Via Selmi, 2 - 40126 Bologna Università di Bologna

sulla possibilità di sviluppare un metodo analitico per la determinazione dell'attività di sostanze antiossidanti. Prima di descrivere il procedimento sperimentale e illustrare e discutere i risultati ci sembra opportuno illustrare, in modo qualitativo, una semplice interpretazione su come avvengono le oscillazioni nella reazione BR e le relative variazioni di colore.

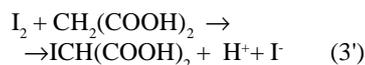
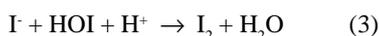
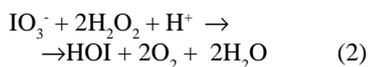
Una semplice interpretazione delle variazioni di colore nella reazione oscillante di Briggs-Rauscher

Anzitutto occorre aver ben presente che le variazioni periodiche di concentrazione nelle reazioni oscillanti riguardano gli intermedi di reazione e il (o i) catalizzatore(i), mentre le concentrazioni di reagenti e prodotti variano monotonicamente nel tempo diminuendo e aumentando rispettivamente fino al raggiungimento dell'equilibrio o della completezza della reazione. I meccanismi delle reazioni oscillanti sono molto complicati, coinvolgendo numerosi intermedi fra i quali si trovano specie molto reattive come i radicali liberi (cioè specie che possiedono uno o più elettroni spaiati). In particolare, il meccanismo della reazione BR non è ancora stato completamente elucidato sebbene R.M. Noyes e S.D. Furrow [3] abbiano sviluppato uno schema di meccanismo che rende conto degli andamenti oscillanti. Questo schema è stato illustrato con un certo dettaglio in un precedente articolo sulla reazione BR comparso su CnS [4]. Qui cercheremo di riproporlo in maniera più semplice.

I principali intermedi che intervengono nella reazione BR sono I, I₂, HOI e le specie radicaliche IO₂· e HOO· (la presenza di questi ultimi è stata ipotizzata per analogia con altre reazioni oscillanti, tuttavia gli esperimenti descritti in [1] come pure in questo lavoro sono una chiara evidenza indiretta del coinvolgimento dei radicali HOO·). La reazione globale che avviene durante il regime oscillante è la seguente:



Per semplificare il più possibile si può considerare che tale trasformazione avvenga attraverso una serie di reazioni così riassumibili:



La reazione (2) può avvenire seguendo due differenti vie: una radicalica veloce e una non radicalica lenta. La predominanza di una o dell'altra di queste vie dipende dalla concentrazione degli ioni I⁻ nella miscela reagente. Quando la [I⁻] è bassa predomina la via radicalica, mentre quando la [I⁻] è alta è la via non radicalica a essere dominante. Le reazioni (3) e (3') accoppiano le due vie attraverso le quali può avvenire la (2) provocando, come vedremo, le oscillazioni. Infatti, quando la reazione (2) è sotto il controllo della via radicalica veloce, fino a che è [HOI] > [I⁻] la miscela è gialla a causa della formazione di I₂ attraverso la reazione (3), poi, quando [I⁻] diviene > [HOI] la miscela passa rapidamente al blu poiché vi è abbastanza I⁻ per produrre la specie I₃⁻ (I₂ + I⁻ ⇌ I₃⁻) che forma con la salda d'amido un complesso di colore blu. Quando la [I⁻] è cresciuta a sufficienza, la reazione (2) passa sotto il controllo della via non radicalica lenta e il colore si affievolisce fino a scomparire perché la reazione (3') consuma iodio più velocemente di quanto ne viene prodotto dalla reazione (3). Tuttavia, la somma di queste reazioni fa consumare tanto HOI fino che a un certo punto esso non riesce a mantenere alta la concentrazione di I⁻, e quando questa è calata a sufficienza la reazione (2) ritorna sotto il controllo della via radicalica, la miscela ritorna quindi gialla e tutto il ciclo si ripete. Infine, va detto che durante la reazione (2) per via radicalica intervengono le specie IO₂· e HOO·, e si ha l'ossidazione Mn(II) ⇌ Mn(III). **Nota** - Questa semplice interpretazione del meccanismo della reazione BR è rivolta agli insegnanti, in modo che possano rispondere ad eventuali domande poste dagli allievi. A questi ultimi può essere sufficiente menzionare i principali intermedi e spiegare che il colore giallo è dovuto a formazione di I₂, il colore blu alla formazione dello ione I₃⁻ e che la miscela è incolore quando lo iodio reagisce con l'acido malonico. Il ciclo si ripete a causa della variazione periodica della concentrazione degli ioni I⁻.

Parte sperimentale

Materiali occorrenti

- Perossido di idrogeno (H₂O₂) al 30 % (Attenzione! Maneggiare con guanti e occhiali di sicurezza perché l'acqua ossigenata a questa concentrazione provoca danni se viene a contatto con la pelle o con gli occhi, R:8-34, S3-28-36/39-45)
- Amido solubile
- Iodato di sodio (NaIO₃)
- Acido solforico, c = 0.077 mol/L (Attenzione! Se per preparare questa soluzione si adopera H₂SO₄ concentrato, usare le stesse precauzioni come per il perossido di idrogeno, R:35, S29-S30-S45)
- Solfato di manganese(II) monoidrato (MnSO₄·H₂O)
- Acido malonico
- Sodio metabisolfito
- Farina di integrale di soia
- Vetreria (matracchi e pipette tarate, bechers, ...)
- centrifuga
- agitatore magnetico
- foglio di carta bianca
- contasecondi

Preparazione delle soluzioni per una tipica serie di misure

- Salda d'amido

In un becher da 250 mL aggiungere 3 g di amido solubile a 100 mL di acqua distillata. Scaldare la miscela fino all'ebollizione poi lasciare raffreddare. La soluzione deve essere preparata di fresco.

- Soluzione di iodato

In un matraccio tarato da 100 mL porre 3.96 g di NaIO₃, sciogliere e portare a volume con una soluzione di H₂SO₄ 0.077 M (per preparare 100 mL di H₂SO₄ 0.077 M, porre in un matraccio tarato 50 mL di acqua distillata e aggiungere 7.7 mL di H₂SO₄ 1 M. Portare a volume.) Questa soluzione è 0.20 M in IO₃⁻ e 0.077 M in H₂SO₄.

- Soluzione di acido malonico

In un matraccio da 50 mL porre 1.57 g di acido malonico. Sciogliere con acqua distillata e portare a volume. Questa soluzione è 0.3 M in acido malonico.

- Soluzione di solfato di manganese(II)

In un matraccio da 20 mL porre 0.135 g di MnSO₄·H₂O. Sciogliere con acqua distillata e portare a volume. Questa soluzione è 0.04 M in Mn²⁺.

- Estratto acquoso di farina di soia

2 g di farina di soia vengono stemperati in 50 mL di acqua distillata. Il tutto viene tenuto sotto agitazione per 20 minuti. Il miscuglio viene poi centrifugato.

gato per circa 15 minuti a 10000 giri. Il surnatante viene prelevato con un capillare Pasteur e le varie porzioni vengono raccolte in un becher (estratto madre).

Di questo estratto si fanno soluzioni diluite con acqua distillata: 5:10, 4:10, 3:10, 2:10, 1:10.

Le soluzioni sono opalescenti poiché una parte di sostanze amideecece resta in sospensione.

Procedimento sperimentale

Sull'agitatore magnetico si mette un foglio di carta bianca per far osservare meglio i cambiamenti di colore.

Si deve anzitutto osservare il comportamento oscillante di una miscela BR di riferimento (senza estratto ma con aggiunta di 1 mL di acqua distillata.) Per ogni prova si deve preparare la miscela poco prima della misurazione. In un becher da 50 o 100 mL porre i volumi delle soluzioni nell'ordine riportato in Tabella 1:

Pertanto, dopo l'aggiunta della soluzione di solfato di manganese, la miscela comincia a oscillare. Nel momento in cui la miscela diventa la seconda volta blu aggiungere 1 mL di acqua distillata (miscela di riferimento) o dell'estratto opportunamente diluito (osservazione degli effetti inibitori e misura del tempo di inibizione) e far partire il contasecondi.

Si ferma quindi il contasecondi nell'istante in cui ricompare l' "oscillazione blu" e si annota il tempo in secondi in una tabella come la Tabella 2.

In Tabella 3 sono riportati i dati di una tipica serie di esperimenti.

Se si pongono i dati in un grafico tempo di inibizione/concentrazione dell'estratto, si ottiene l' andamento mostrato in Figura 1.

Per fare la regressione lineare si scarta il primo punto (tempo tra la seconda e la terza oscillazione senza estratto). Infatti questo punto corrisponde

al periodo intercorso fra le due oscillazioni nella miscela di riferimento.

In Figura 2 è riportata la retta di regressione.

Discussione dei risultati e conclusioni

Anche con il procedimento 'visivo' illustrato in questo articolo si riscontra una relazione lineare fra il tempo di inibizione e la concentrazione delle sostanze attive presenti nell'estratto, come mostra la retta di regressione di Figura 2. L'equazione di questa retta è diversa da quella ottenuta in [1], ciò è dovuto al fatto che il tempo di inibizione dipende dalle concentrazioni iniziali di tutti i reagenti e del catalizzatore: le concentrazioni della miscela preparata qui sono infatti diverse da quelle della miscela usata da Cervellati e Fetto [1]. Le conclusioni sono tuttavia le stesse: si può ritenere che le sostanze attive contenute nella soia 'bocchino' i radicali HOO- facendo così cessare le oscillazioni. Quando le sostanze attive si sono esaurite, il sistema torna a produrre radicali e le oscillazioni ricominciano. Anche in questo caso, ovviamente, la retta non passa per lo zero e ciò dipende dal fatto che esiste un limite inferiore di concentrazione di sostanze attive sotto il quale il tempo di inibizione è talmente piccolo da non es-

Tabella 1

Soluzione	Volume in mL
Salda d'amido	1 mL
Acqua distillata	2 mL
Perossido di idrogeno	10 mL
Acido malonico	5 mL
Iodato acido	10 mL
Per far partire la reazione	
Solfato di manganese	2 mL
Nel momento in cui la miscela fa la seconda oscillazione blu aggiungere e, subito dopo finita l'aggiunta, fare partire il contasecondi	
Acqua distillata o estratto	1 mL

Tabella 2

Concentrazione di estratto (unità arbitrarie)*	Tempo tra il secondo e il terzo "blu", tempo di inibizione(s)
0	
0.1	
0.2	
0.3	
0.4	
0.5	

* La 'concentrazione' è espressa in termini di diluizione dell'estratto madre, sicchè 0.1 sta per diluizione 1:10, 0.2 sta per 2:10, ecc.

Figura 1. Grafico dei dati di Tabella 3

Tabella 3. Risultati di una tipica serie di misure

Estratto madre diluito	concentrazione di estratto (unità arbitrarie)	tempo tra il secondo e terzo "blu" (secondi)
----	0	17
1:10	0.1	43
2:10	0.2	125
3:10	0.3	266
4:10	0.4	342
5:10	0.5	485

sere più rilevabile.

Al disotto di tale soglia la retta dovrebbe curvare tendendo a zero al tendere a zero della concentrazione di sostanze attive.

Infine, è bene far notare agli alunni che gli esperimenti proposti fanno parte di un progetto di ricerca avente