



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Caracterización electroquímica del tiron (4,5-
dihidroxibenceno-1,3-disulfonato de sodio)
mediante el uso de técnicas voltamperométricas y
cronoamperométricas.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO**

P R E S E N T A :

ALAN EMMANUEL AGUILAR VALERIANO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

PRESIDENTE: Ramos Mejía Aurora de los Ángeles

VOCAL: Aguilar Cordero Julio César

SECRETARIO: Domínguez Romero Allan Noé

1er SUPLENTE: Sifuentes Vázquez Luis Daniel

2do SUPLENTE: Cruz Hernandez Karina

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: LABORATORIO 3-C, EDIFICIO
A;**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA: Julio César Aguilar Cordero

SUSTENTANTE: Alan Emmanuel Aguilar Valeriano

Índice

1. Abreviaturas y símbolos	1
2. Resumen	2
3. Antecedentes.....	3
3.1. Tiron. Aspectos generales.....	3
3.2. Difenoles. Aspectos generales	5
3.3. Fundamentos de electroquímica	10
3.3.1. Transporte de masa	10
3.3.2. Voltamperometría cíclica	15
3.3.3. Voltamperometría normal de pulsos	17
3.3.4. Cronoamperometría.....	18
3.3.5. Buffer (ácido fosfórico, ácido acético) y buffer NH₃/NH₄⁺	19
4. Hipótesis y Objetivos.....	21
4.1. Hipótesis.....	21
4.2. Objetivo General.....	21
4.3. Objetivos Particulares.....	22
5. Desarrollo experimental	22
5.1. Materiales y equipos	22
5.2. Metodología	23
6. Resultados y discusión	23
7. Conclusiones	39
8. Bibliografía	40

1. Abreviaturas y símbolos

A Área del electrodo de trabajo.

C Concentración de la especie electroactiva.

D Coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

E Potencial.

E^{o'} Potencial formal.

F Constante de Faraday.

i intensidad de corriente eléctrica.

*i*_p Intensidad de corriente eléctrica de pico.

n número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico.

R Constante universal de los gases.

β Capacidad Buffer.

v Velocidad de barrido.

χ Función corriente.

σ Notación usada para la velocidad de barrido en la función corriente *χ*.

2. Resumen

En el presente documento se estudió el comportamiento electroquímico del tiron (compuesto derivado del catecol y conocido ampliamente por su capacidad para formar complejos con distintos centros metálicos), utilizando para ello técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas bajo distintas condiciones de trabajo. Inicialmente se obtuvo un panorama sobre su comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica, lo que permitió identificar los intervalos de potencial en los cuales era una especie electroactiva. Según la bibliografía, los derivados del catecol suelen ser compuestos que presentan reacciones químicas acopladas durante su oxidación dependiendo el pH del medio; por lo tanto, se procedió a realizar pruebas de voltamperometría cíclica en un intervalo de pH 3 a 10 utilizando diferentes velocidades de barrido, consiguiendo de esta manera más información sobre el comportamiento electroquímico del tiron. En los intervalos de potencial donde el tirón era electroactivo, se realizaron pruebas de voltamperometría normal de pulsos, y de cronoamperometría para identificar el número de electrones intercambiados durante su electrooxidación. De igual forma se obtuvieron otros parámetros fisicoquímicos, a saber: el coeficiente de difusión, el potencial formal de reducción y el número de protones intercambiados, algunos de ellos calculados de distintas formas. Por otro lado, se analizó el efecto de la concentración del tiron sobre la intensidad de corriente eléctrica, medida durante su electrooxidación mediante cronoamperometría. Con todos los resultados experimentales se consiguió dar una explicación coherente y sustentada sobre el posible mecanismo de reacción de la electrooxidación del tiron. Así mismo, se compararon los resultados con los de otro estudio similar, encontrándose diferencias importantes en los mismos.

Este estudio se enfoca a la electroquímica del tiron la cual ha sido pobremente estudiada a lo largo de la historia debido a que el principal uso que se le ha dado ha sido relacionado con su comportamiento como ligante y por ende por su capacidad para formar compuestos de coordinación. En este siglo se le otorgo importancia como un candidato para ser usado en baterías de flujo, sin embargo, esta aplicación no resulto ser de gran relevancia. Por otro lado, los catecoles son compuestos muy conocidos en procesos bioquímicos, pudiendo actuar algunas veces como antioxidantes. La importancia del presente estudio consiste en ampliar el conocimiento sobre el comportamiento de los catecoles y de esta manera poder esbozar el comportamiento de los mismos en diversos sistemas.

3. Antecedentes

3.1. Tiron. Aspectos generales

El 4,5-dihidroxibenceno-1,3-disulfonato de sodio, conocido comúnmente como tiron (nombre sugerido debido a que fue utilizado como indicador metalocrómico en titulaciones de formación de compuestos de coordinación coloridos con titanio (titanium) y hierro (iron) (1)), es un derivado del catecol, no tóxico y soluble en agua, que ha sido estudiado desde mediados del siglo XX por su habilidad para formar complejos con distintos centros metálicos (1; 2; 3; 4; 5)), presentando cierta selectividad con algunos, tales como el $Fe(III)$ (complejo de color rojo en medio alcalino y azul en medio ácido (5)), $Th(IV)$, $Bi(III)$ (3), $Ti(IV)$ (complejo de color amarillo (1)), además de algunos otros compuestos destacados por su toxicidad, por ejemplo: $(CH_3)_3Sn^+$, Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ (2). Por lo mencionado anteriormente el tiron también ha sido propuesto para ser utilizado en terapias de quelación (2), las cuales son aplicadas cuando existe una intoxicación por metales.

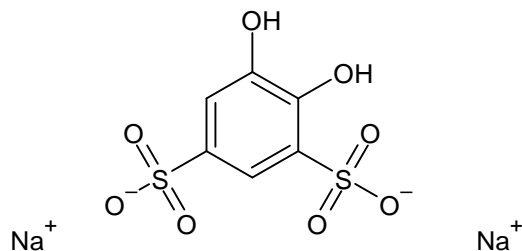


Figura 1. Sal disódica del tiron.

El comportamiento ácido-base del tiron se debe a la presencia de cuatro hidrógenos ácidos, de los cuales los pertenecientes a los grupos sulfonato $R - SO_3^-$ se disocian con facilidad, presentando solo uno de ellos un pKa en agua, con valor igual a 3.54 (6). Por otro lado, los grupos hidroxilo, presentan valores de pKa de 6.87 y 11.20 (6), presumiéndose ser más ácido el hidroxilo adyacente al grupo sulfonato pues siguiendo la teoría del efecto inductivo, este es un grupo electroatractor que genera una carga parcial positiva en la posición 4 del anillo, lo cual aumenta la acidez del grupo hidroxilo. Con los datos mencionados anteriormente es posible realizar un diagrama que represente el comportamiento ácido-base del tiron como el que se presenta en la Figura 2.

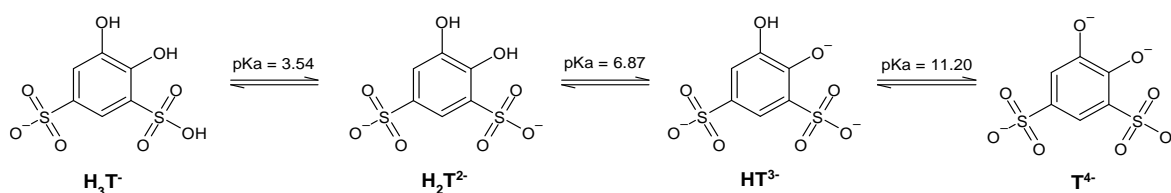


Figura 2. Diagrama propuesto sobre el comportamiento ácido-base del tiron en medio acuoso (a partir de los pKa encontrados en la literatura).

Para una mejor comprensión del sistema se presentan en la Figura 3 los gráficos de fracción de especies y el del número medio de protones (Z), los cuales representan la fracción de cada especie presente en el medio y el número promedio de protones enlazados al polirreceptor (T^{4-}) respectivamente.

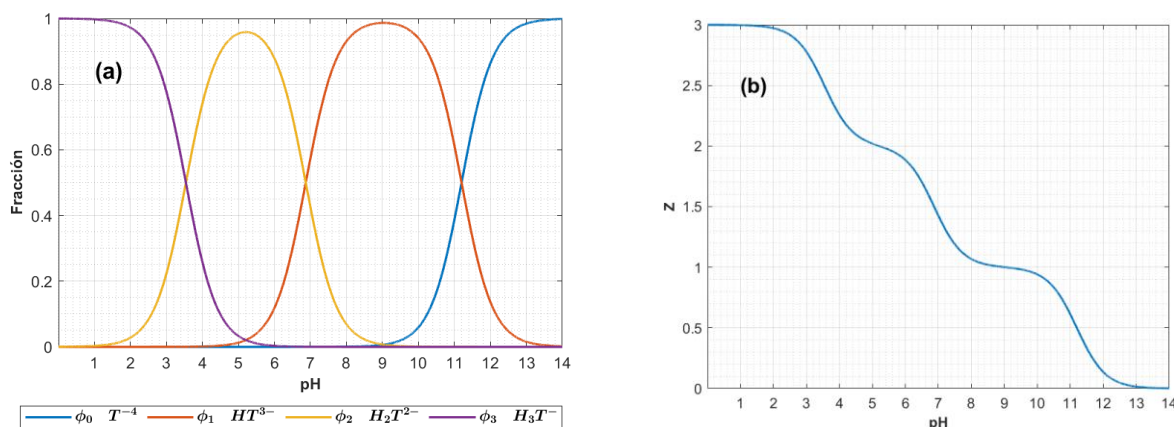


Figura 3. (a) Diagrama de fracción de especies (b) Función número medio de protones.
Ambos calculados y referentes al tiron en medio acuoso.

Las gráficas presentadas en la figura 3 se realizan calculando el coeficiente de especiación $\alpha_{T(H^+)} = 1 + \beta_1^{T/H}[H^+] + \beta_2^{T/H}[H^+]^2 + \beta_3^{T/H}[H^+]^3$ y posteriormente la fracción molar distributiva correspondiente a cada especie, ϕ_i , llamada también abundancia relativa: $\phi_0 = \frac{1}{\alpha_{T(H^+)}}$, $\phi_1 = \frac{\beta_1^{T/H}[H^+]^1}{\alpha_{T(H^+)}}$, $\phi_2 = \frac{\beta_2^{T/H}[H^+]^2}{\alpha_{T(H^+)}}$, $\phi_3 = \frac{\beta_3^{T/H}[H^+]^3}{\alpha_{T(H^+)}}$. Finalmente, la función número medio de protones se calcula de la siguiente manera: $Z = \phi_1 + 2\phi_2 + 3\phi_3$.

3.2. Difenoles. Aspectos generales

Siendo un derivado del catecol, el comportamiento electroquímico del tiron puede presumirse análogo a estos. El estudio electroquímico de compuestos fenólicos se ha desarrollado desde el siglo pasado (7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16), encontrándose una gran variedad de trabajos en este campo. Es bien conocido que los difenoles *orto* y *para* sustituidos con grupos alifáticos en la posición *orto* o *para* se electrooxidan a sus respectivas quinonas (17) (ver figura 4).

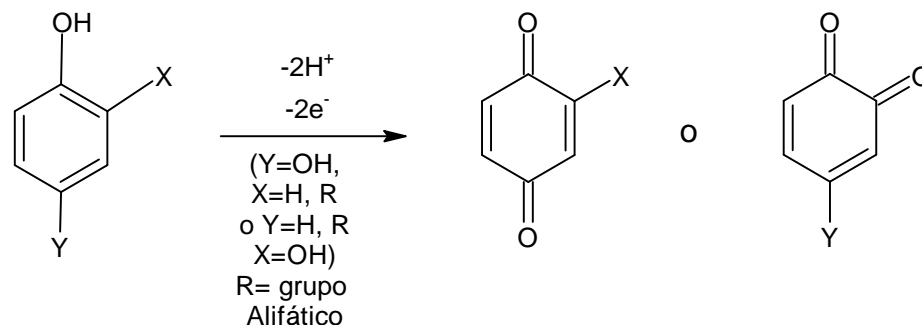


Figura 4. Formación de orto- y para- quinonas (17).

En la Figura 5 se presenta un posible mecanismo de formación de la quinona a partir del difenol, el cual fue tomado de (17).

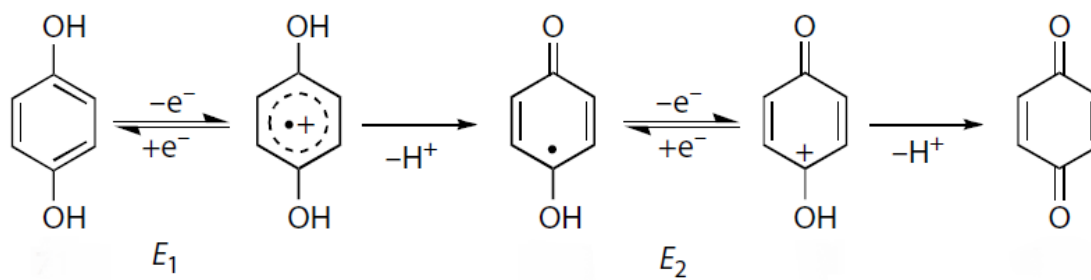


Figura 5. Mecanismo de electrooxidación de difenoles (hidroquinona y catecol).

Sin embargo, los difenoles sustituidos con grupos diferentes a los alifáticos presentan un comportamiento distinto. Entre los primeros estudios publicados sobre la oxidación del catecol bajo un potencial aplicado resalta el de Sivaramiah y Krishnan (16), publicado en 1966, en el cual se presenta evidencia de una reacción química acoplada (hidroxilación) que tiene lugar inmediatamente después de la primera electrooxidación del catecol, utilizando un electrodo de platino en ácido sulfúrico $0.1 \frac{eq}{L}$. En esta misma época se publicó otro estudio (7) en el cual se presentó una propuesta de reacción para las hidroquinonas (en medio acuoso) sustituidas en la posición dos (Figura 6); esto es relevante debido a que el producto final que se obtiene de la oxidación de la hidroquinona depende de la naturaleza del sustituyente (electrodonador

o electroattractor), presentándose una hidroxilación en la posición tres (adición 1-4 tipo Michael) cuando el sustituyente es un electroattractor ($-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$). De lo contrario (con grupos electrodonadores como $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$) la reacción finaliza con la formación de la p-quinona.

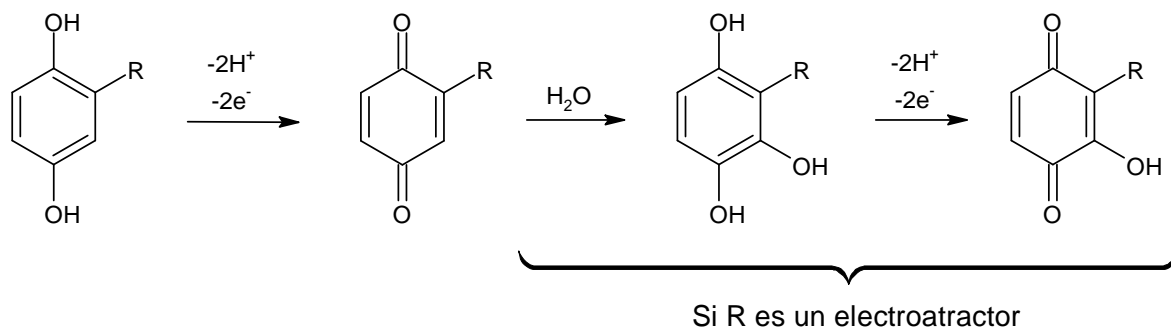


Figura 6. Electrooxidación de la hidroquinona ocurriendo el segundo y tercer paso solo cuando R es un electroattractor. Sistema ECE.

Por otro lado, la hidroxilación del catecol en medio acuoso resulta ser demasiado lenta para ser observada bajo condiciones ácidas (8), por lo que dado este panorama, en un experimento de voltamperometría cíclica solo se observaría el par catecol/o-quinona. Lo dicho anteriormente cambia sustancialmente al incrementar el pH, pues bajo estas condiciones la velocidad de reacción de la hidroxilación se incrementa, generándose el 1,2,4-trihidroxibenceno (Figura 7).

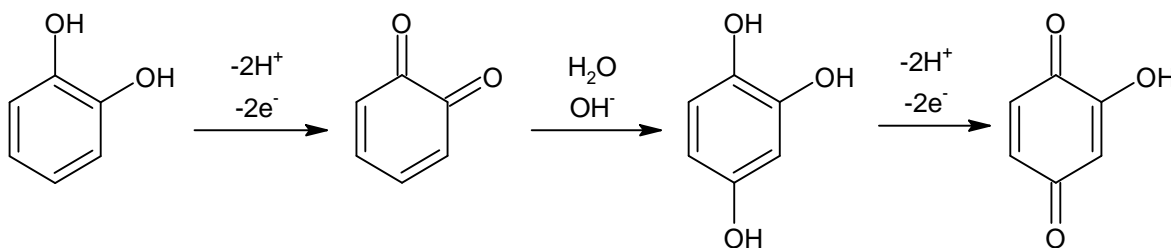


Figura 7. Electrooxidación del catecol en medio acuoso (condiciones alcalinas).

Al comparar la figura 6 con la figura 7, se observa que el producto de la reacción química en ambos casos (paso 2) es análogo (1,2,4-trihidroxibenceno).

En un artículo publicado por Proudfoot y Ritchie (10), se estudiaron diversos catecoles sustituidos en la posición 4 (usando los siguientes grupos funcionales: -H, -Me, -Et, -CHO, -COMe, -COOMe, -NO₂, -COOH, -CH₂COOH), para los cuales se obtuvieron los valores de los coeficientes de difusión correspondientes mediante voltamperometría de barrido lineal usando un electrodo de disco rotatorio y considerando un número de electrones intercambiados de 2 para todos los compuestos, estando todos los valores medidos dentro del intervalo de $(4.5 - 7.5) \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$. Dichos coeficientes de difusión están principalmente determinados por el tamaño de cada especie (entre más grande la especie, menor el valor del coeficiente de difusión), incluyendo una excepción a este comportamiento con los grupos -CH₂COOH y -COOH, en la cual el catecol sustituido con el grupo -CH₂COOH resulto tener un coeficiente de difusión mayor que el del catecol sustituido con el grupo -COOH, lo que se atribuyó a la acción de fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno).

Además de lo mencionado anteriormente, se confirmó lo que previamente se había mencionado en otro estudio (8), pues los mejores coeficientes de difusión (más exactos, mesetas de corriente limite mejores definidas) se obtuvieron en condiciones ácidas, lo que implica que la velocidad de reacción de las posibles reacciones químicas acopladas sobre la quinona formada se incrementa al aumentar el pH. Lo mismo se observó en los estudios de voltamperometría cíclica, en los cuales se presentó una mayor irreversibilidad al aumentar el pH.

Es posible apreciar que las quinonas (productos de la oxidación de difenoles) son inestables y susceptibles a ataques nucleofílicos, los cuales

se favorecen bajo ciertas condiciones. Por lo tanto, como se ha descrito en otro artículo (11), la formación de dímeros a partir de catecoles (al actuar el mismo catecol como nucleófilo) es posible (ver Figura 8). Estos dímeros pueden polimerizarse o sufrir otras reacciones irreversibles, dando lugar a productos electroinactivos en estos casos.

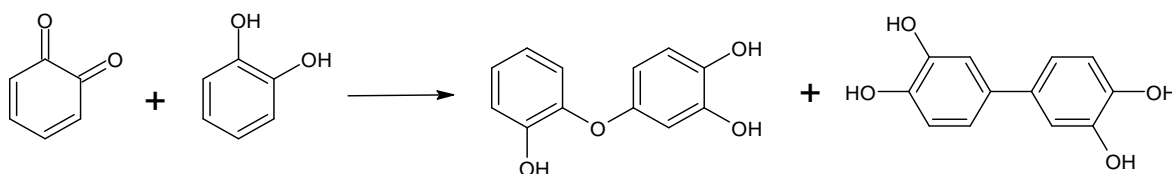


Figura 8. Ejemplo de reacción de dimerización para el catecol (11).

En un estudio publicado en 2010 (18), se analizó la electroquímica del tiron en disoluciones acuosas al igual que en el presente documento, pero utilizando distintas condiciones de trabajo y usando las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, voltamperometría de disco rotatorio y electrolisis a corriente constante, con un electrodo de trabajo de grafito embebido en resina epóxica. Así mismo se propuso un mecanismo de reacción para la electrooxidación del tiron el cual consiste en un proceso ECE (electroquímico-químico-electroquímico) (ver figura 9), el cual, como ellos mismos lo indican, necesita ser confirmado con otros métodos y que al compararlo con la Figura 7 resulta ser exactamente el mismo mecanismo, dejando inalterados los grupos sulfonato del tiron.

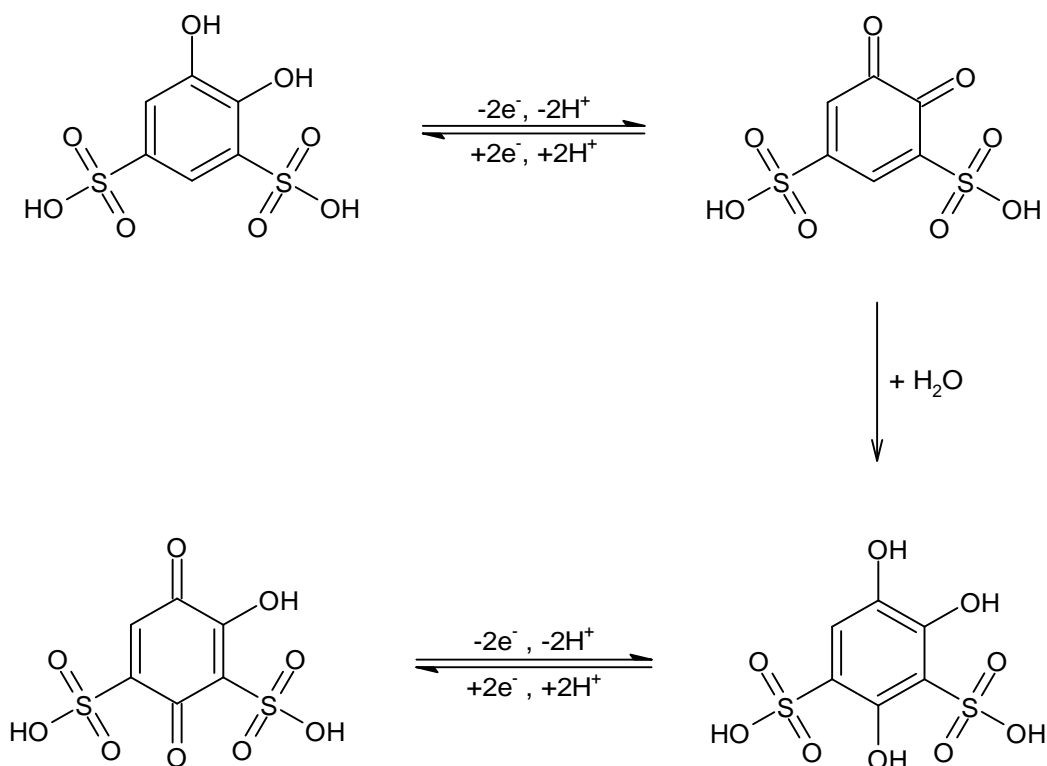


Figura 9. Mecanismo de reacción para la electrooxidación del tiron.

3.3. Fundamentos de electroquímica

La información presentada en esta sección fue consultada de la siguiente bibliografía (19; 20; 21; 22).

3.3.1. Transporte de masa

Las técnicas electroquímicas por tratar en el presente documento son tales que es posible omitir el transporte de masa por convección. Por lo tanto, las ecuaciones presentadas en esta sucinta recopilación excluirán dicho fenómeno, mostrándose solo las relacionadas al transporte de masa por migración y difusión.

El transporte de masa por migración se produce cuando los iones presentes en un material son expuestos a un campo eléctrico externo. Bajo estas circunstancias, los iones de carga positiva se moverán de manera espontánea de regiones de mayor potencial a regiones de menor

potencial o, dicho en otras palabras, se moverán en la misma dirección que el campo eléctrico. En el caso de las cargas negativas se producirá el efecto contrario, es decir, se moverán de manera espontánea de regiones de menor potencial a regiones de mayor potencial.

Al aplicar un campo eléctrico se produce una fuerza $\left[\frac{N}{mol}\right]$ sobre el ion i igual a:

$$\vec{F}_i = z_i F \vec{E} \quad (3.1)$$

Donde z_i es el número de carga del ion, F es la constante de Faraday y \vec{E} $\left[\frac{N}{C}\right]$ es el campo eléctrico aplicado. Bajo estas condiciones es posible describir un flujo J_i por migración para cada especie i en $\left[\frac{mol}{s m^2}\right]$ de la siguiente manera:

$$\vec{J}_{m,i} = c_i \vec{v}_i \quad (3.2)$$

c_i es la concentración volumétrica, en $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$, del i -ésimo ion y el vector \vec{v}_i corresponde a la velocidad lineal en $\left[\frac{m}{s}\right]$. La velocidad promedio del ion i será proporcional a la fuerza externa \vec{F}_i e inversamente proporcional a la resistencia impuesta por el medio θ (coeficiente de arrastre) en $\left[\frac{Kg}{s mol}\right]$.

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{F}_i}{\theta} = \frac{z_i F \vec{E}}{\theta} \quad (3.3)$$

Por lo tanto, el flujo por migración se convierte en:

$$\vec{J}_{m,i} = c_i \frac{\vec{F}_i}{\theta} = c_i \frac{z_i F \vec{E}}{\theta} = c_i u_i \vec{E} \quad (3.4)$$

Relación esta última en la cual u_i , en unidades de, $\left[\frac{m^2}{Vs}\right]$, corresponde a la movilidad iónica, definida como:

$$u_i = \frac{z_i F}{\theta} \quad (3.5)$$

La ecuación (3.4) puede expresarse de forma equivalente en función del gradiente de potencial como:

$$\vec{J}_{m,i} = -c_i u_i \vec{\nabla} \phi \quad (3.6)$$

en la cual el signo menos proviene a causa de que el campo eléctrico está dirigido de una región de potencial positivo a una región de potencial negativo, mientras que el vector $\vec{\nabla} \phi$ está dirigido en dirección de ϕ creciente. Es importante mencionar que la igualdad $\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi$ considera que las cargas fuente del campo eléctrico son estacionarias.

Por otra parte, cuando uno de los componentes de la disolución no está uniformemente distribuido, surge el fenómeno de difusión, el cual está descrito por la primera ley de Fick, la cual describe al flujo de difusión $J_{d,i}$ (en un sistema en el que ni el flujo ni la concentración de la especie i cambian con el tiempo, es decir, en un sistema que existe en condiciones de estado estacionario), como se presenta a continuación:

$$\vec{J}_{d,i} = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (3.7)$$

En esta expresión, D_i , en $\left[\frac{m^2}{s}\right]$, es el coeficiente de difusión de la especie i (las unidades comúnmente usadas en la literatura para el coeficiente de

difusión son $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$). En este contexto, la fuerza que produce el movimiento de la especie i esta descrita por el gradiente del potencial químico, el cual no considera cargas eléctricas:

$$\vec{F}_i = \overline{\nabla\mu}_i = RT\overline{\nabla \ln c_i} = \frac{RT}{c_i}\overline{\nabla c_i} \quad (3.8)$$

Por lo tanto, utilizando la misma definición de flujo que en la ecuación (2.4) y sustituyendo la ecuación (2.8) se obtiene la siguiente definición para el flujo de difusión:

$$J_{d,i} = c_i \frac{\vec{F}_i}{\theta} = -\frac{RT}{\theta}\overline{\nabla c_i} \quad (3.9)$$

En la cual es posible observar, al compararla con la ecuación (2.7), que

$$D_i = \frac{RT}{\theta} \quad (3.10)$$

O que, finalmente

$$D_i = u_i \frac{RT}{z_i F} \quad (3.11)$$

Expresión que es válida solo en disoluciones diluidas, pues las ecuaciones trabajadas corresponden a sistemas ideales.

Al sumar el flujo de migración con el flujo de difusión se obtiene la ecuación de flujo, la cual es una simplificación de la ecuación de Nernst-Planck (ecuación (3.12)),

$$j_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (3.12)$$

que describe el flujo de la especie i cuando el transporte de masa por convección en el sistema es nulo (ecuación (2.13))

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - c_i u_i \vec{\nabla} \phi = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \vec{\nabla} \phi \quad (3.13)$$

Con la ecuación (2.13) es posible definir la intensidad de corriente eléctrica total para una partícula cargada i , en $[A]$, en un sistema lineal en el cual el transporte de masa se da por migración y difusión (ecuación (3.14)), en la cual A es el área en la cual está definido el flujo de la especie i :

$$i_i = -z_i F A J_i = F A z_i D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right) + \frac{F^2 z_i^2 A}{RT} D_i c_i \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3.14)$$

Tomando en cuenta todas las partículas cargadas del sistema se obtiene:

$$i = \sum_{i=1}^{i=n} i_i = -F A \sum_{i=1}^{i=n} z_i J_i = F A \sum_{i=1}^{i=n} z_i D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right) + \frac{F^2 A}{RT} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \sum_{i=1}^{i=n} z_i^2 D_i c_i \quad (3.15)$$

La ecuación (3.15) explica la importancia de la adición de un electrolito soporte (además de reducir la resistencia), pues al encontrarse este en una concentración considerablemente mayor que la especie electroactiva (analito), su aporte a la intensidad de corriente eléctrica de la disolución es mayor, y, por lo tanto, el campo eléctrico efectivo sobre la especie electroactiva es despreciable, al igual que su aporte al transporte de masa por migración. Todo lo anterior permite trabajar solo tomando en cuenta el fenómeno de difusión, lo cual simplifica las ecuaciones de manera importante.

Otro aspecto importante acerca del transporte de masa se puede observar cuando la concentración de las especies, y por lo tanto su flujo, es dependiente del tiempo. Dicho fenómeno se describe mediante la segunda

ley de Fick (ecuación (3.16)), la cual es una de las ecuaciones diferenciales más importantes en electroquímica, pues la mayoría de las técnicas de electroquímica involucran condiciones en las cuales la concentración de las especies cambia respecto al tiempo y la posición.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla c_i \quad (3.16)$$

3.3.2. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica de electroquímica usada para la investigación de mecanismos de reacción en cinética electródica, así como para llevar a cabo la determinación de parámetros termodinámicos tales como la medición de coeficientes de difusión, de constantes de equilibrio químico, o bien para realizar análisis químicos cuantitativos. La técnica consiste en aplicar un programa de potencial lineal $E(t) = E_i + vt$ (en la cual la ordenada al origen (E_i) es el *potencial inicial* y v es la *velocidad de barrido*), hasta llegar a un *potencial de inversión* (E_f) en el cual se invierte la pendiente del programa de potencial $E(t) = E_f - vt$, hasta volver al potencial inicial, E_i ; es decir, que el programa de potencial aplicado es uno de potencial triangular. En un sistema controlado por difusión o sin limitaciones cinéticas, bajo un régimen transitorio, la ecuación de Randles-Sevcik describe el comportamiento de la intensidad de corriente máxima (en valor absoluto) observada durante el experimento voltamperométrico, llamada *intensidad de corriente de pico*, de la siguiente manera:

$$I_p = 0.4463nFAC_R \sqrt{\frac{nFvD_R}{RT}} \quad (3.17)$$

En la cual n es el número de electrones intercambiados durante la electrooxidación, A es el área del electrodo en [cm^2], C_R es la concentración de la especie reducida en [mol/cm^3] y D_R el coeficiente de difusión de la misma

en $[cm^2/s]$. En esta ecuación es posible apreciar que la intensidad de corriente de pico (i_p) es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (ν). Otra característica importante en este tipo de sistemas reversibles es que la diferencia de potenciales de pico es igual a $59/n mV$.

La ecuación de Nernst para el comportamiento redox de catecoles (ver Figura 7) se expresa de la siguiente manera:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q][H^+]^a}{[C]} \quad (3.18)$$

en la cual $E^{o'}$ es el potencial formal del par redox Q/C y a hace referencia al número de protones intercambiados. En el potencial de media onda el cual se define en voltamperometría cíclica como $E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ las concentraciones $[Q] \approx [C]$ en la superficie del electrodo y, por lo tanto:

$$E = E^{o'} + \frac{RTa}{nF} \ln[H^+] \quad (3.19)$$

Convirtiendo el logaritmo natural a logaritmo base 10 y utilizando la notación de pH se obtiene:

$$E = E^{o'} - \frac{RTa}{nF \log e} \text{pH} \quad (3.20)$$

Con la ecuación (3.20) es posible calcular el número de protones intercambiados conociendo el número de electrones intercambiados y viceversa, para un sistema electroquímico reversible (sin limitaciones cinéticas ni fenómenos de adsorción). Así mismo se puede calcular el potencial formal, el cual en un gráfico de E vs pH será la ordenada al origen de la recta obtenida.

Una función importante de la teoría de voltamperometría cíclica es la función corriente $\chi(\sigma t)$ (ecuación (3.21)), la cual es adimensional y se

calcula teóricamente, o utilizando los valores experimentales de intensidad de corriente eléctrica i para compararla con el resultado teórico. Los graficas de $\chi(\sigma t)$ de un sistema reversible estudiado a distintas velocidades de barrido deberán de ser iguales. En la ecuación (3.21) se utiliza la letra σ para representar la velocidad de barrido.

$$\chi(\sigma t) = \frac{i}{nFAC\sqrt{\pi D_o \sigma}} \quad (3.21)$$

3.3.3. Voltamperometría normal de pulsos

En esta técnica se aplican una serie de pulsos de potencial respecto a un potencial base (en el cual no hay reacción de la especie bajo estudio) de forma creciente o decreciente, de tal manera que entre cada pulso hay un tiempo de relajación en el cual la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo vuelve a su estado inicial. La lectura de intensidad de corriente se toma al final de cada pulso de potencial, lo que asegura que la contribución de la corriente capacitiva sea despreciable; en otras palabras, es como realizar varias cronoamperometrías (ver sección 2.3.4) tomando solo un dato de intensidad de corriente eléctrica al final de cada pulso de potencial. Con esta técnica se obtienen datos de intensidad de corriente en función del potencial aplicado, obteniéndose gráficos como el presentado en la Figura 12, en la cual es posible observar un salto de intensidad de corriente. Cuando el sistema está controlado por difusión, la intensidad de corriente máxima que se alcanza está limitada por la velocidad de difusión de la especie electroactiva. El límite mínimo de intensidad de corriente siempre es cero, pues en estos valores de potencial no hay reacción de transferencia de carga alguna. Cabe

destacar que en sistemas reversibles, en los cuales la constante de velocidad de transferencia de carga es infinitamente grande, el sistema se puede describir mediante la ecuación de Nernst, como se muestra a continuación.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R^{\frac{1}{2}}}{D_O^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{dc}(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \right) \quad (3.22)$$

En esta última expresión, $i_d(\tau)$ corresponde a la intensidad de corriente catódica límite por difusión, la cual queda descrita por la ecuación de Cottrell (ecuación (3.23)).

3.3.4. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica de electroquímica que consiste en aplicar una diferencia de potencial al sistema y grabar los datos de intensidad de corriente en función del tiempo. Al comienzo del experimento se obtiene una intensidad de corriente eléctrica alta debido a la relajación de la doble capa eléctrica. Durante este proceso se genera un gran aporte de corriente capacitiva. Cuando este proceso de carga de la doble capa eléctrica termina, la corriente faradaica predomina (19). El tiempo τ necesario para que la componente faradaica predomine se suele llamar tiempo de relajación.

En un sistema controlado por difusión para reacciones reversibles del tipo $Red \rightarrow Ox + ne^-$ en la que la constante de rapidez de transferencia de carga es infinitamente grande y el electrodo de trabajo es plano (22), el sistema se logra representar mediante la ecuación de Cottrell (3.23)

$$i = \frac{nFAC_o\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.23)$$

la cuál predice el comportamiento de la intensidad de corriente eléctrica en función del tiempo y en la cual C_0 corresponde a la concentración al bulto de la especie electroactiva. Cabe destacar que estas condiciones se logran aplicando un potencial suficientemente menor que el potencial de equilibrio, tal que se favorezca la formación de la especie reducida, o un potencial suficientemente mayor que el potencial de equilibrio, tal que se favorezca la formación de la especie oxidada.

3.3.5. Buffer (ácido fosfórico, ácido acético) y buffer

NH_3/NH_4^+

Un buffer o amortiguador tiene la función de mantener constante el pH de la disolución bajo estudio. En el presente documento se trabajó con dos buffers: uno de una mezcla de dos ácidos (H_3PO_4 y CH_3COOH) y otro de NH_3/NH_4^+ . Estos buffers se seleccionaron con el propósito de abarcar el intervalo de pH en el cual se realizaron las pruebas electroquímicas ($3 \leq pH \leq 10$). En la Figura 10 se presenta el gráfico de capacidad buffer (definida como la concentración de ácido o base que tiene que ser agregada para modificar el valor del pH del medio (23), siendo presentada la definición formal en la ecuación (3.24), en la cual β es la capacidad buffer, C_a es la concentración del ácido y C_b es la concentración de la base)

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} \quad (3.24)$$

para cada uno de los dos buffers usados, en el cual se observa que en los puntos donde la capacidad buffer de la mezcla de ácidos decae a cero, el buffer de NH_3/NH_4^+ tiene su máximo abarcando las zonas de pH entre 9 y 10, lo que lo hace óptimo para trabajar en el intervalo de 9 a 10 de pH. Cabe destacar que el buffer Britton-Robinson, el cual consiste en una mezcla de tres ácidos ($H_3PO_4, CH_3COOH, H_3BO_3$), presenta una capacidad

buffer similar a la unión de los dos buffer descritos anteriormente (ver Figura 11), sin embargo, para el presente estudio no fue posible su uso debido a las reacciones químicas que el ácido bórico presentaba con el tiron.

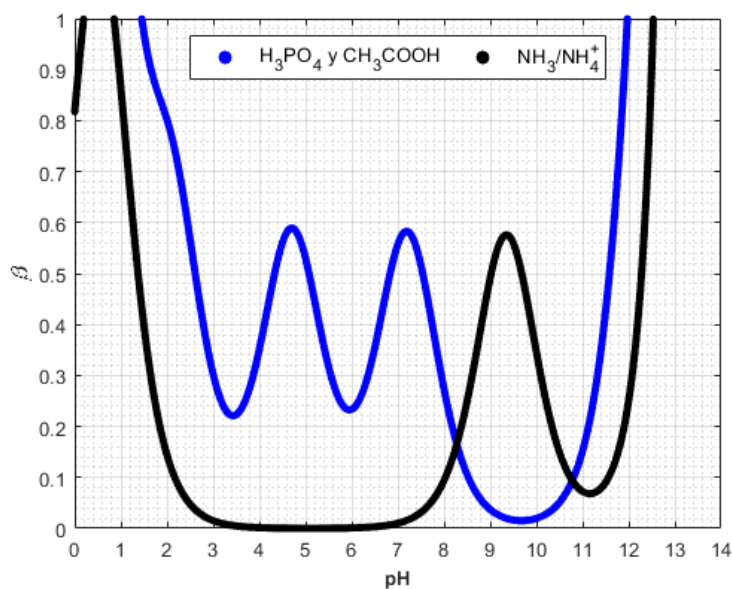


Figura 10. Gráfico calculado de capacidad buffer para el buffer de mezcla de ácidos y el buffer amonio/amoniaco. Calculada utilizando una concentración de base titulante de 0.3 mol/L y las siguientes concentraciones de las demás especies: $H_3PO_4 = 0.1 \text{ mol/L}$, $CH_3COOH = 0.1 \text{ mol/L}$, $NH_3 = 0.1 \text{ mol/L}$. Las constantes de equilibrio usadas fueron determinadas a 298.15 K (condiciones estándar)

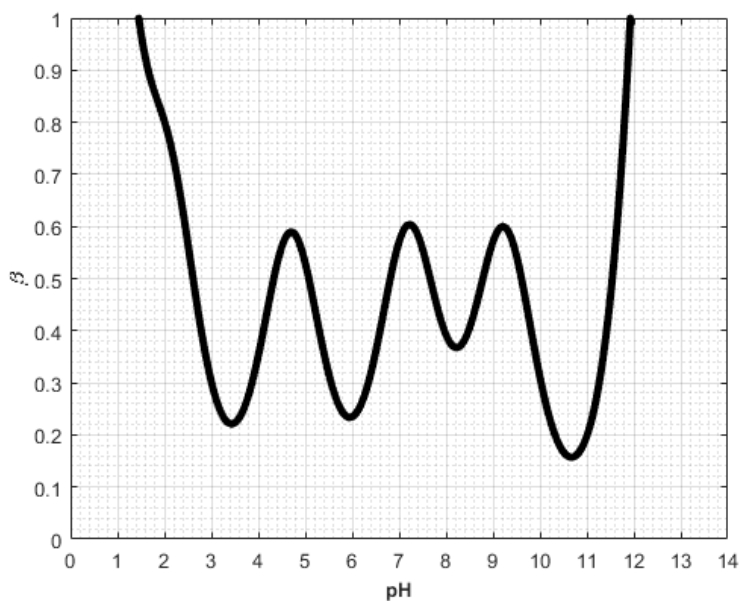


Figura 11. Gráfico calculado de capacidad buffer para el buffer Britton-Robinson. Calculada utilizando una concentración de base titulante de 0.3M y las siguientes concentraciones de las demás especies: $H_3PO_4 = 0.1 \text{ mol/L}$, $CH_3COOH = 0.1 \text{ mol/L}$, $H_3BO_3 = 0.1 \text{ mol/L}$. Las constantes de equilibrio usadas fueron determinadas a 298.15 K (condiciones estándar).

4. Hipótesis y Objetivos

4.1. Hipótesis

El tiron, al ser un derivado del catecol, presentará un mecanismo de reacción durante su electrooxidación similar al de esta familia de compuestos.

4.2. Objetivo General

Proponer un posible mecanismo de reacción para la electrooxidación del tiron bajo distintas condiciones de pH y concentración, haciendo uso de técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas para su estudio.

4.3. Objetivos Particulares

Obtener diferentes parámetros fisicoquímicos variando el pH del sistema, tales como:

- Potencial formal
- Coeficiente de difusión
- Número de protones y electrones intercambiados.

5. Desarrollo experimental

5.1. Materiales y equipos

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un potenciostato/galvanostato y analizador de respuesta de frecuencia PalmSens3 con un sistema de 3 electrodos: carbono vítreo como electrodo de trabajo (marca CHI Instruments), barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (marca CHI Instruments). Se utilizó una pulidora marca BUEHLER modelo metaServ 250 y alúmina de 1 μm de la misma marca. Todas las disoluciones utilizadas se prepararon con agua desionizada (de resistividad igual a 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) usando un purificador de agua CLASSIC UV marca ELGA. El ajuste de pH de las disoluciones buffer se realizó utilizando un pHmetro marca Thermo Scientific modelo ORION 5 STAR. La masa necesaria de reactivos se pesó en una balanza analítica marca Metler Toledo modelo XP105DR. Para la toma de alícuotas se usó una micropipeta de 100-1000 μL marca Eppendorf. Los reactivos utilizados fueron: tiron 97% Sigma Aldrich, hidroximetil-ferroceno 97 % (Sigma Aldrich), ácido fosfórico 85 % m/m en H_2O (Sigma Aldrich), ácido acético glacial 99.7 % (Sigma Aldrich), cloruro de amonio 99.5 % (Sigma Aldrich) y lentejas de NaOH 95 % (JT Baker).

5.2. Metodología

Se utilizó una disolución buffer de ácido fosfórico, ácido acético y nitrato de potasio (electrolito soporte) $0.1 \frac{mol}{L}$ de cada una de las especies, a la cual se le ajustó el valor de pH en un intervalo de pH de 3-8 con NaOH concentrado. Con la disolución antes mencionada, se prepararon disoluciones $0.5 \frac{mmol}{L}$ de tiron a diferentes valores de pH. Para las pruebas realizadas a valores de pH de 9 y 10, se utilizó un buffer $0.1 \frac{mol}{L}$ de cloruro de amonio, al cual también se le ajustó el valor de pH con NaOH concentrado. La celda electroquímica empleada consistió en un sistema de tres electrodos y 10 mL de disolución $0.5 \frac{mmol}{L}$ de tiron. En todas las mediciones realizadas el electrodo de trabajo era pulido con alúmina de 1 μm antes de usarse. El potencial del electrodo de referencia se revisó con frecuencia mediante voltamperometría cíclica, utilizando para ello una disolución acuosa de hidroximetil-ferroceno $0.5 \frac{mmol}{L}$ en NaCl $0.1 \frac{mol}{L}$. Esta misma disolución se usó en las pruebas de voltamperometría normal de pulsos.

6. Resultados y discusión

Mediante voltamperometría normal de pulsos (NPV, por sus siglas en inglés) fue posible estudiar el número de electrones intercambiados en la oxidación del tiron. Se realizaron pruebas de NPV para el tiron y para el hidroximetil-ferroceno usando los siguientes parámetros: $E_{step} = 0.005 V$, $t_{pulso} = 0.3 s$, $v = 0.002 Vs^{-1}$. La concentración utilizada para ambos compuestos fue $0.5 \frac{mmol}{L}$, y el pH elegido para el estudio del tiron fue pH=3, el cual se escogió considerando la información presentada en la bibliografía (ver sección 2.2), en la que se describe a los catecoles como compuestos más estables en pH ácido. Por otro lado, el hidroximetil ferroceno es un reactivo de referencia en electroquímica debido a que al

oxidarse solo intercambia un electrón. Por lo dicho anteriormente y considerando que el coeficiente de difusión del tiron y del hidroximetil-ferroceno no son considerablemente diferentes, es posible determinar cualitativamente el número de electrones intercambiados, observando la corriente límite por difusión del tiron, la cual será un múltiplo de la corriente límite por difusión del hidroximetil-ferroceno, siendo el número de electrones intercambiados el factor que multiplique (de manera implícita) la intensidad de corriente límite por difusión del tiron (ver ecuación de Cottrell (3.23), que describe la intensidad de corriente límite por difusión). En la Figura 12, se aprecia de forma clara que la intensidad de corriente límite por difusión del tiron es aproximadamente el doble que la intensidad de corriente límite por difusión del hidroximetil ferroceno, por lo que, cualitativamente, se puede afirmar que el número de electrones intercambiados en el proceso de electro-oxidación del tiron a pH=3 es $n = 2$.

Además de poder determinar cualitativamente el número de electrones intercambiados con voltamperometría normal de pulsos, también es posible calcularlos mediante la ecuación (3.22), la que es una forma de la ecuación de Nernst y describe la zona de transferencia de carga (zona donde se presenta el salto de intensidad de corriente) (Figura 12).

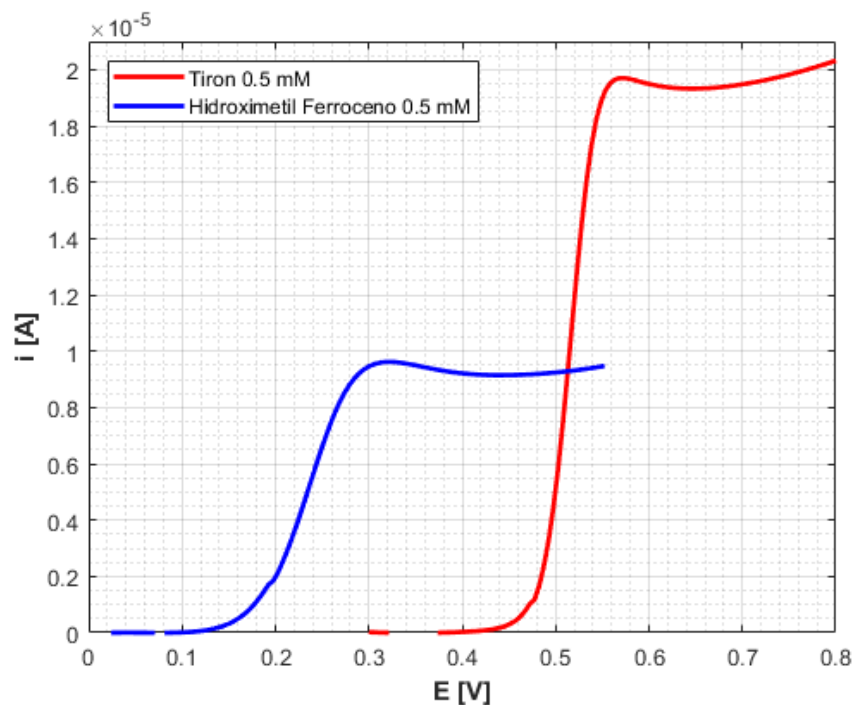


Figura 12. intensidad de corriente eléctrica vs potencial. Pruebas de voltamperometría normal de pulsos. Especies y sus concentraciones indicadas en la esquina superior izquierda. Condiciones experimentales usadas: $E_{step}=0.005$ V, $t_{pulso}=0.3$ s, $v=0.002$ V s⁻¹. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Temperatura: 23 ± 1 °C.

Para tal fin se gráfica el potencial vs $\ln\left(\frac{i_{dc}(\tau)-i(\tau)}{i(\tau)}\right)$ (ver Figura 13) y posteriormente se calcula la pendiente que corresponde según la ecuación (3.22) a $m = \frac{RT}{nF}$. El número de electrones intercambiados para el tiron según el cálculo realizado fue $n = 1.93$, el cual se aproxima bastante a lo predicho de la observación cualitativa. También se calculó el número de electrones intercambiados para el hidroximetil-ferroceno con el fin de corroborar el método y el resultado fue $n = 1.03$, lo cual corresponde con lo esperado.

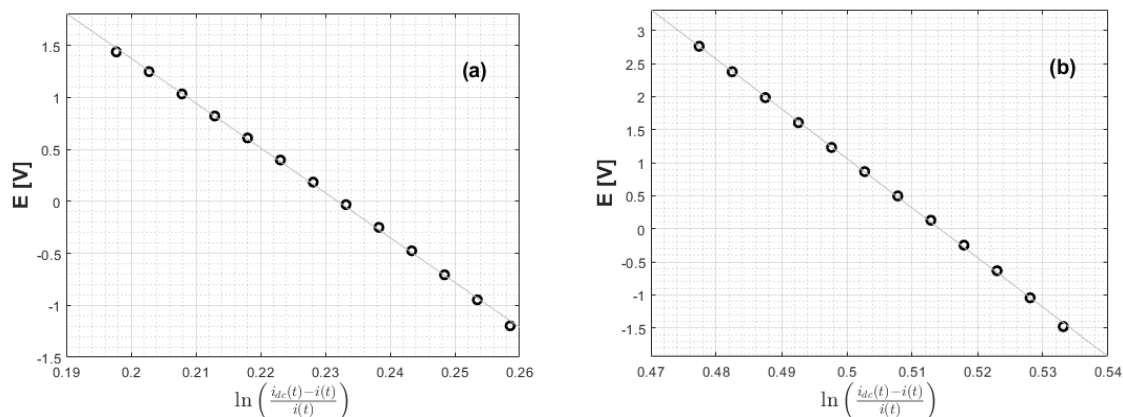


Figura 13. Potencial vs $\ln(X)$. (a) gráfico correspondiente al hidroximetil-ferroceno, (b) gráfico correspondiente al tiron. Condiciones experimentales usadas: $E_{step}=0.005$ V, $t_{pulso}=0.3$ s, $v=0.002$ V s^{-1} . Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Utilizando una concentración 0.5 mmol/L en ambos compuestos.

Con los experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 16) se encontró que en el intervalo de pH de 3-8 existe una relación lineal entre intensidad de corriente de pico anódica y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 14), lo que indica que en el intervalo de pH 3-8 y a velocidades de barrido de 20-500 mV/s la electrooxidación del tiron está predominantemente controlada por la difusión de la especie electroactiva (ver ecuación (3.17)). En valores de pH de 9 y 10, la relación lineal se pierde, además de que la ordenada al origen de la regresión lineal aumenta de manera considerable en comparación con los experimentos realizados a pH de 3-8. Esto es importante debido a que en un sistema ideal completamente controlado por difusión la ordenada al origen es cero (ver ecuación (3.17)), o, en otras palabras, entre más alejada se encuentre la ordenada al origen de cero, menos está controlado por difusión el sistema. Por lo tanto, la electrooxidación del tiron se comienza a ver afectada por otros factores distintos a la difusión de la especie. Los experimentos realizados a velocidades de barrido de 800 y 1000 mV/s se

desvían del comportamiento lineal obtenido con velocidades menores, lo que podría deberse a que a velocidades de barrido altas la cinética del intercambio electrónico comienza a predominar.

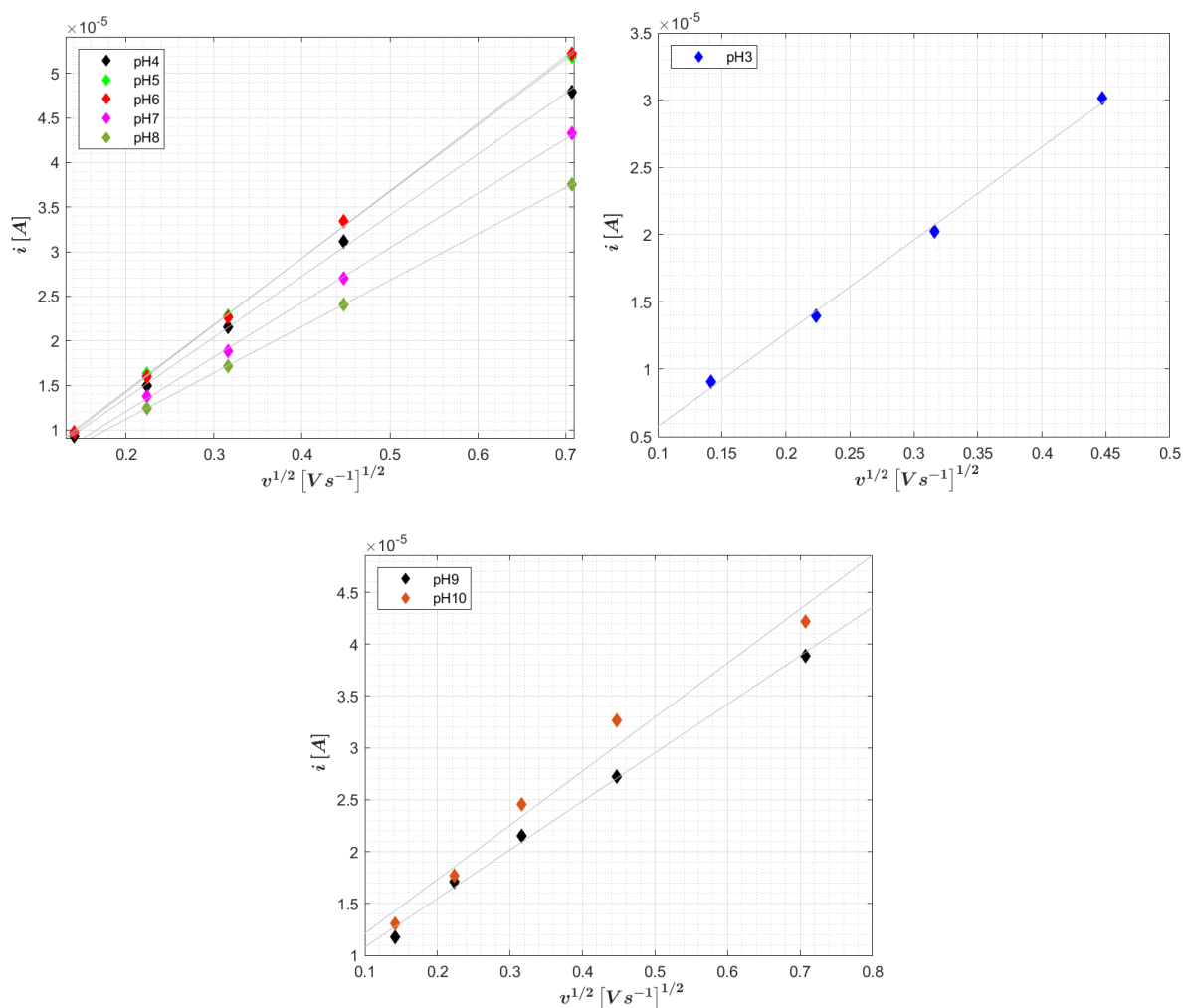
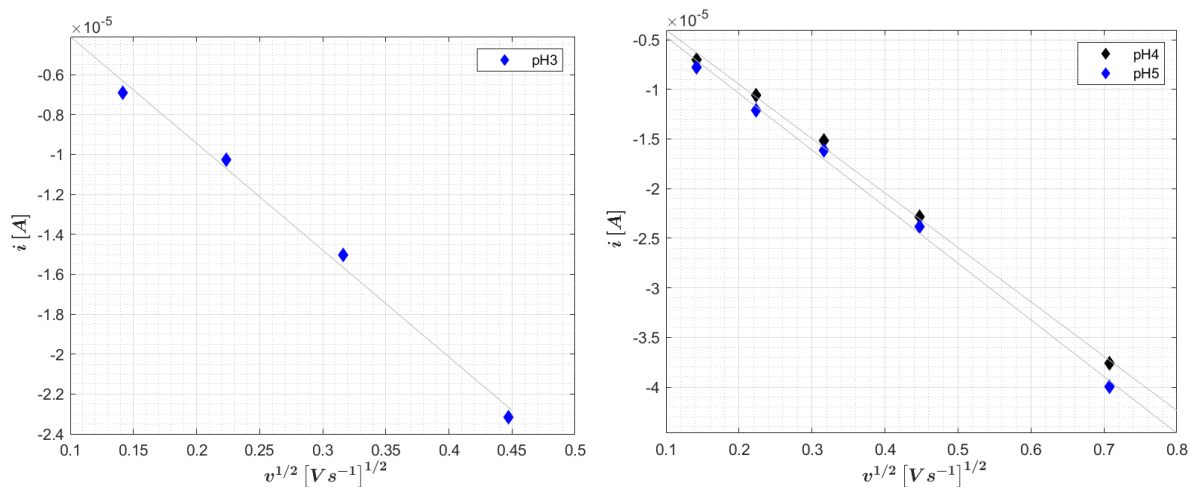


Figura 14. Graficas de intensidad de corriente de pico anódica vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido para distintos valores de pH indicados en cada una de las gráficas. Se separo la gráfica de pH 3 para una mejor visualización. Condiciones experimentales usadas: $E_{step} = 0.001$ V. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Concentración del tiron: 0.5 mmol/L. Temperatura: $23 \pm 1^\circ C$.

Por otro lado, la electroreducción del producto de oxidación del tiron, es decir, la electroreducción de la respectiva quinona (siguiendo el mecanismo de la Figura 7) también muestra ser controlada por difusión, pues al igual que en la electrooxidación existe un comportamiento lineal entre la intensidad de corriente de pico catódica y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, al igual que en el proceso de oxidación, los datos capturados a velocidades de barrido de 800 y 1000 mV/s se desvían del comportamiento lineal y por lo tanto no se presentan en la (Figura 15) pues el agrégalos al grafico significa obtener un valor menor del coeficiente de correlación r^2 .



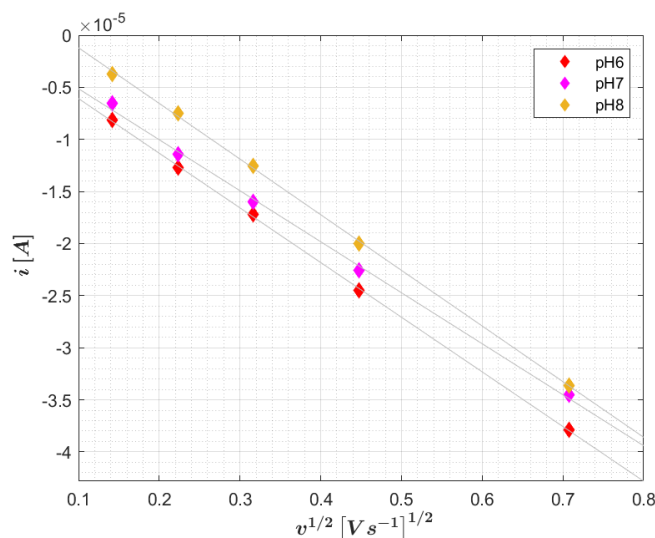


Figura 15. Gráficas de intensidad de corriente de pico catódico vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido para distintos valores de pH (pH indicado en cada una de las gráficas). Condiciones experimentales usadas: $E_{step} = 0.001$ V. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Concentración del tiron: 0.5 mmol/L. Temperatura: $23 \pm 1^\circ C$.

Un aspecto relevante observado en los experimentos de voltamperometría cíclica es que a valores de pH de 9 y 10 no aparece una corriente de pico catódica (Figura 16) y a pH 8 con velocidades bajas de barrido, la intensidad de corriente de pico catódica disminuye de forma considerable en comparación con los experimentos a pH menores. Esto implica que la especie que resulta de la oxidación del tiron se transforma a alguna otra especie con un potencial de reducción diferente, o en su defecto, su reducción se ve limitada por factores cinéticos. La función corriente χ para cada caso se calculó considerando un número de electrones intercambiados de $n = 2$ y un coeficiente de difusión para el tiron de $D_{Tiron} = 7.9 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$, el cual se obtuvo de la voltamperometría cíclica a pH=3 utilizando la ecuación (3.17) y es mayor que los valores mencionados en (10), que considera catecoles sustituidos con diferentes grupos funcionales, lo cual podría deberse a las interacciones por puentes de hidrógeno que todos los sustituyentes en el anillo de benceno del tiron

pueden presentar. Cabe destacar que este coeficiente de difusión fue el usado en todos los cálculos presentados en este documento.

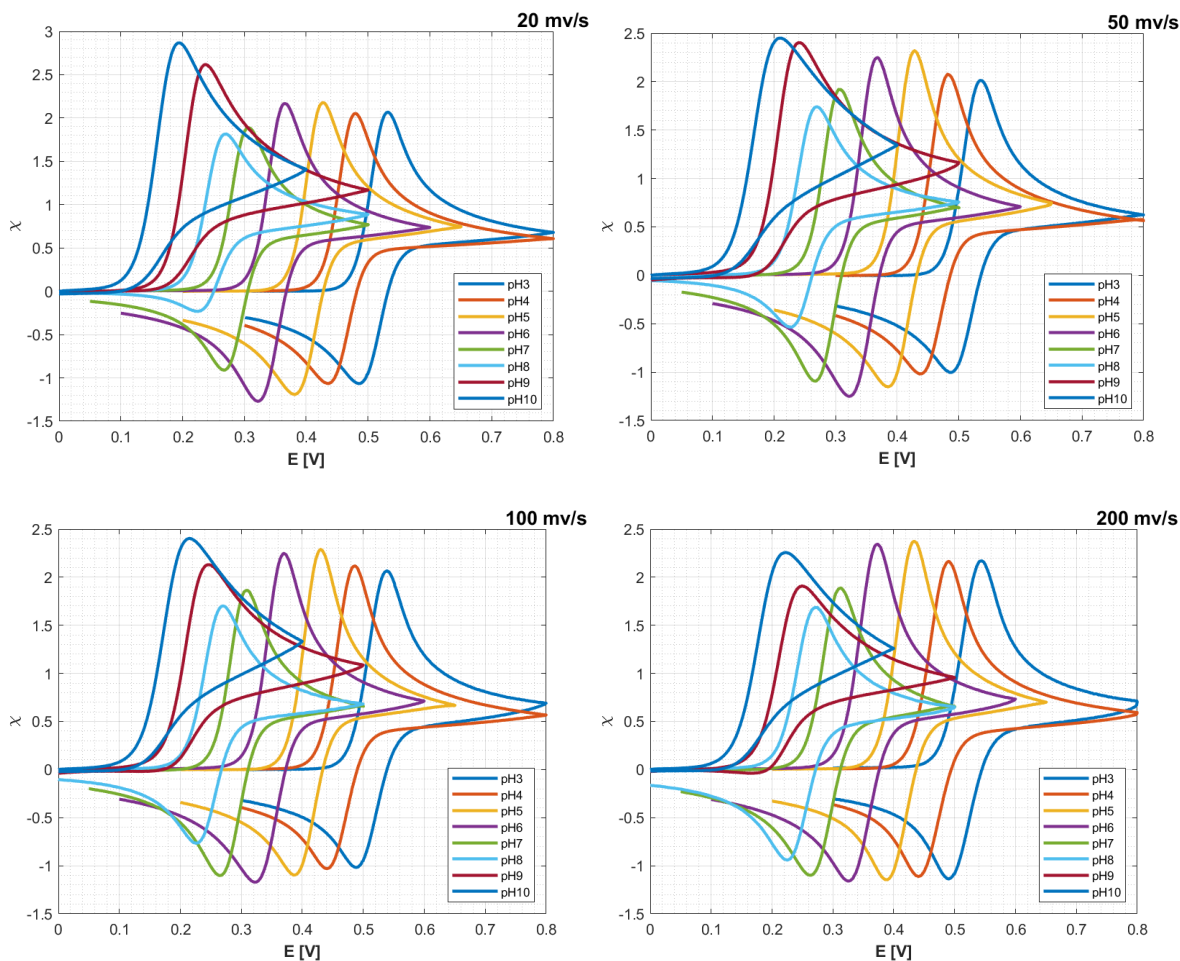


Figura 16. Gráficos de función corriente vs potencial, para todo el intervalo de pH estudiado. Velocidad de barrido indicada en la esquina superior derecha de cada gráfico. Condiciones experimentales usadas: $E_{step} = 0.001$ V. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar.

En la Figura 17 se logra observar que los potenciales de pico anódico se desplazan hacia potenciales mayores al incrementar la velocidad de barrido (para valores de pH de 3,4,5,6) lo cual no sucede de forma tan marcada en los potenciales de pico catódico, los cuales esencialmente se mantienen en un potencial relativamente constante en todas las

velocidades de barrido. Lo dicho anteriormente podría deberse a que la constante de velocidad de transferencia de carga para la especie oxidada (quinona) es mayor que la del tiron, por lo tanto el factor cinético es más importante en la electrooxidación del tiron que en la electroreducción de la quinona. Es importante mencionar que ambos casos se encuentran predominantemente controlados por difusión como se mostró en la Figura 12 y Figura 14.

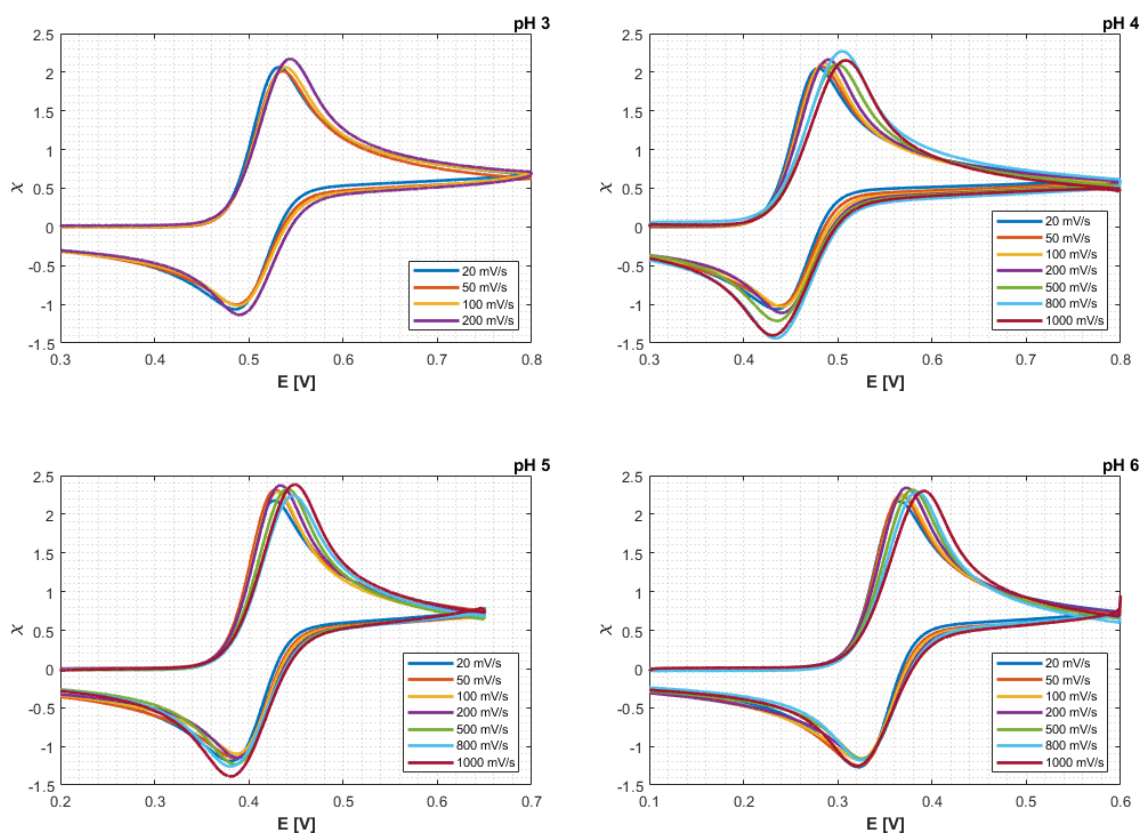


Figura 17. Función corriente (χ) vs potencial a diferentes valores de pH (indicado en la esquina superior derecha) y velocidades de barrido. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar.

En la Figura 16 se observa que el potencial de media onda del par redox tiron/Q (Q - referencia a la forma oxidada) se desplaza hacia potenciales menores al incrementar el pH, apreciándose el mismo comportamiento a

distintas velocidades de barrido. Al graficar los potenciales de media onda vs el pH (Figura 18) se observa un comportamiento lineal en un intervalo de pH de 3-7 y en un intervalo de velocidades de barrido de 20 a 800 mV/s. Al realizar la regresión lineal para cada velocidad de barrido y promediar los datos tanto de ordenadas al origen como de pendientes, es posible obtener un valor de potencial formal $E^{o'}$ para el par redox del tiron, así como el cociente $\frac{RTa}{nF \log e}$ que según la ecuación (3.20) (la cual se deduce considerando el comportamiento general de catecoles) será la pendiente del gráfico. El valor obtenido de potencial formal fue $E^{o'} = 0.6895 V$ y el valor de la pendiente $m = -0.057 V$. El valor esperado es de $-\frac{RT}{F \log e} = -0.059 V$ (calculado para 295.15 K), por lo tanto, según estas pruebas, el valor de $a = n$, o en otras palabras, el número de protones intercambiados es igual al número de electrones intercambiados, lo que se ajusta al comportamiento general de los catecoles (Figura 7) en el que se intercambian dos protones y dos electrones en la primera oxidación, en el intervalo de pH de 3-7.

De los experimentos de cronoamperometría del tiron a pH=3, se corroboró lo previamente ya determinado mediante voltamperometría normal de pulsos, es decir, que la reacción electroquímica involucra un número de electrones intercambiados igual a 2, $n = 2$ (ver Figura 19). Los primeros datos (de 0 a 0.1 s) son omitidos del gráfico debido a que en este intervalo se presentan los efectos de la relajación de la doble capa eléctrica (corriente capacitiva). Se observa con claridad que durante todo el intervalo de prueba el número de electrones intercambiados se mantiene constante en un valor de 2.

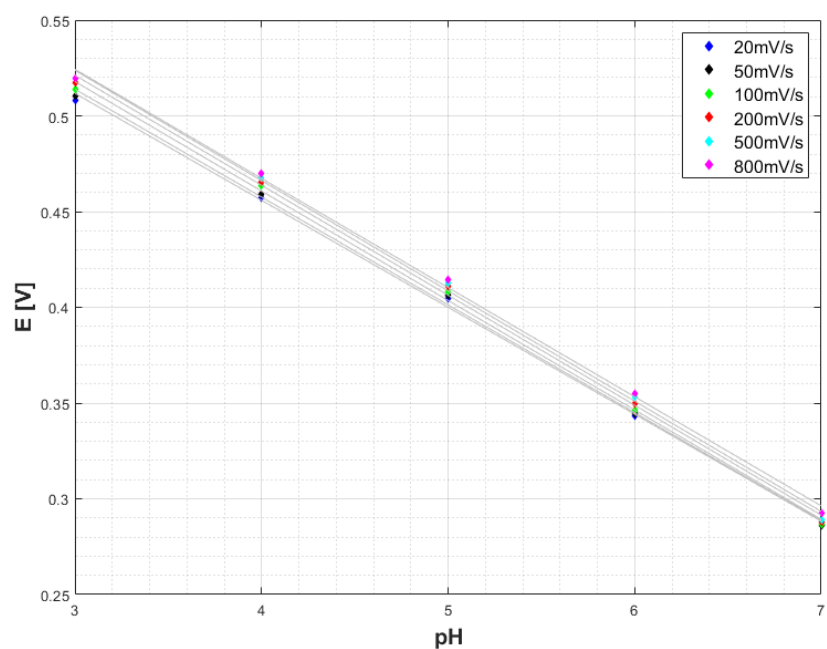


Figura 18. Potencial de media onda vs pH a diferentes velocidades de barrido indicadas en la esquina superior derecha. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Concentración del tiron: 0.5 mmol/L. Temperatura: $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

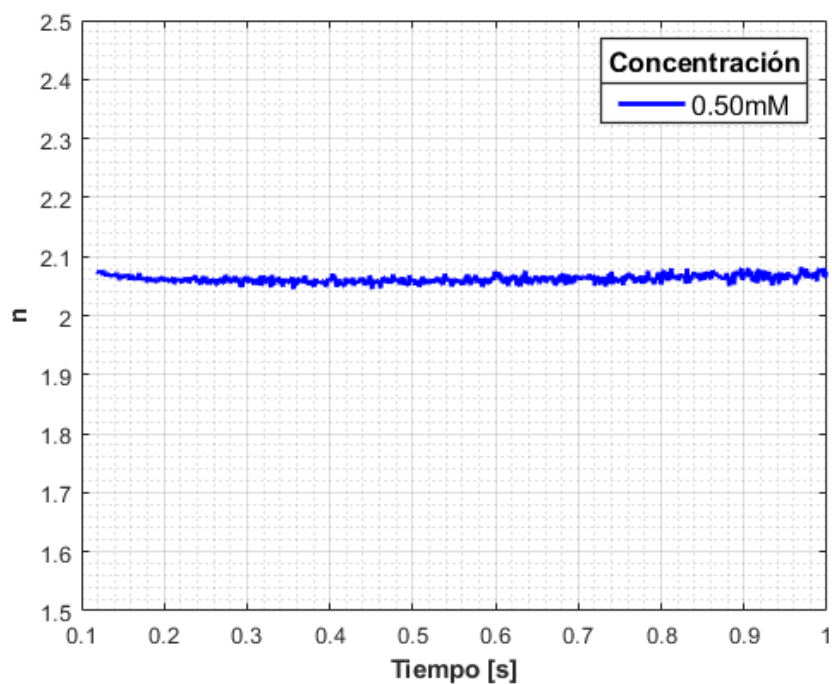


Figura 19. Número de electrones (n) vs Tiempo. Resultados de cronoamperometría del tiron a $\text{pH}=3$. Condiciones experimentales usadas: $t_{\text{equilibration}}=5$ s, $E_{\text{equilibration}}=0.3$ V, $E_{\text{dc}}=0.75$ V, $t_{\text{run}}=1.0$ s, $t_{\text{interval}}=0.001$ s. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar. Temperatura: $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Un aspecto relevante de la Figura 16 es que el pico anódico a pH de 9 y 10 es considerablemente mayor al compararlo con los picos anódicos de las pruebas a pH menores, y que al incrementar la velocidad de barrido los picos anódicos se vuelven semejantes en magnitud. Esto lleva a presumir que a valores de pH de 9 y 10 el número de electrones intercambiados aumenta debido a la aparición de una nueva reacción electroquímica en la que una especie electroactiva se electrooxida simultáneamente al tiron (quizás el producto de la primera oxidación del tiron) y el hecho de que el pico anódico para pH de 9 y 10 disminuya al incrementar la velocidad de barrido, nos habla sobre la cinética de formación de esta especie electroactiva desconocida que reacciona simultáneamente al tiron. En la Figura 20 se observa que en los

voltamperogramas a pH=8 el valor absoluto del pico catódico se incrementa al incrementar la velocidad de barrido, lo cual no se observa a pH=7. Esto significa que la concentración de la especie oxidada (quinona) en la superficie del electrodo se ve alterada con el transcurso del tiempo, o en otras palabras: a mayor tiempo, menor es la concentración de la especie oxidada en la superficie del electrodo, lo cual indica que el producto de oxidación del tiron (quinona) sufre una transformación química observable a partir de pH=8, generando una especie electro-inactiva en barridos catódicos (en el intervalo de potencial usado) pero electro-activa en barridos anódicos como se explicó al inicio de este párrafo.

Los voltamperogramas a pH=9 (ver Figura 20) presentan un comportamiento sustancialmente distinto a todos los presentados a pH menores, pues en este caso el mayor pico anódico lo presenta el experimento realizado a la menor velocidad de barrido (20 mV/s), lo cual se debe a la variación del número de electrones intercambiados pues según la ecuación (3.21) este es el único factor que puede variar el comportamiento de los voltamperogramas debido a que los demás son valores controlados experimentalmente (a excepción del coeficiente de difusión). El mismo fenómeno se presenta en los experimentos realizados a pH=10. Por lo tanto, podría pensarse que el número de electrones intercambiados en la electrooxidación del tiron aumenta al disminuir la velocidad de barrido, o, mejor dicho, a menores velocidades de barrido se observa con mejor claridad la transformación química del producto de oxidación del tiron (quinona) y su posterior electrooxidación (lo que incrementa el número de electrones intercambiados). Cabe destacar que este fenómeno de inversión en el valor absoluto del pico anódico respecto a la velocidad de barrido, no se observa en los picos catódicos (aun siendo estos muy pequeños) como en el caso de los voltamperogramas a pH 9

donde el mayor valor absoluto de pico catódico lo presenta la mayor velocidad de barrido (ver Figura 20, pH 9), lo cual ocurre en todos los experimentos a pH menor. Esto sugiere que en todo el intervalo de pH utilizado en el presente estudio la especie oxidada del tiron (quinona) reacciona de la misma forma en la superficie del electrodo, además de que no se genera ninguna otra especie susceptible de reducirse en los intervalos de potencial usados, lo cual también apoya la hipótesis del intermediario electro-inactivo en barridos catódicos.

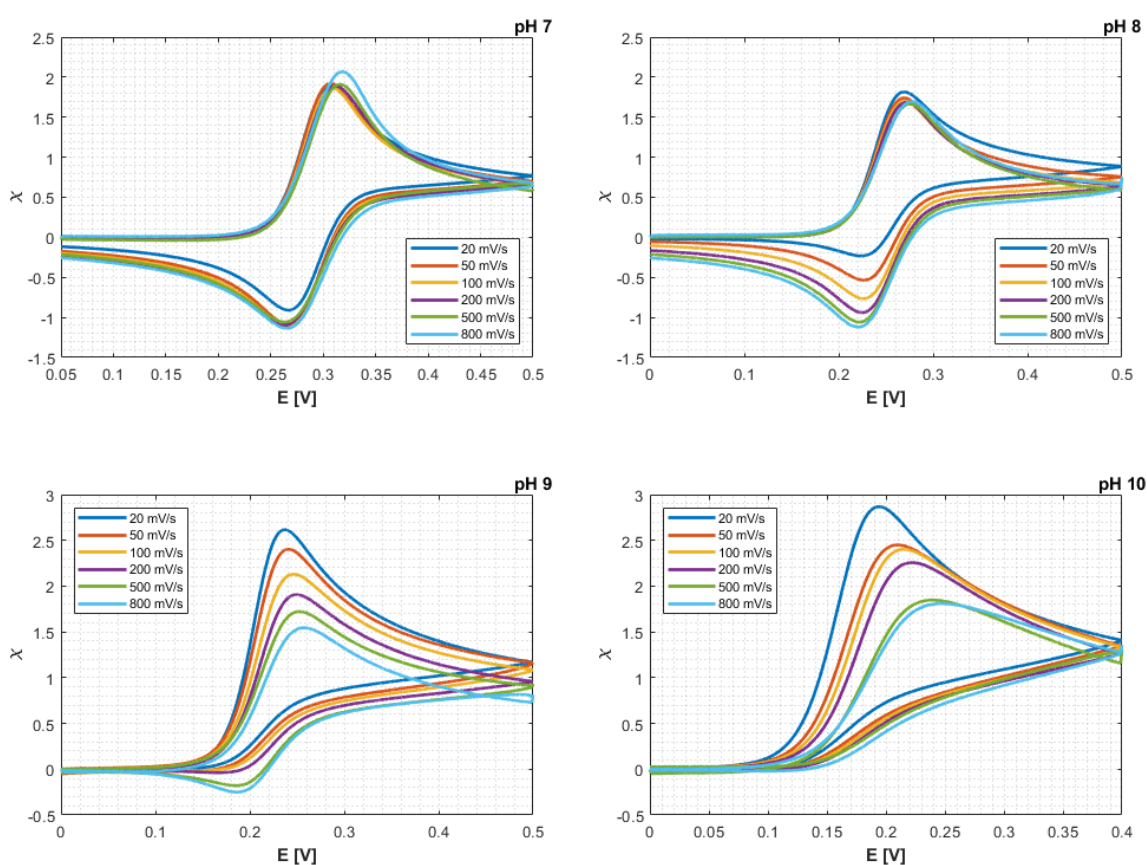


Figura 20. Función corriente (χ) vs potencial a diferentes valores de pH (indicado en la esquina superior derecha) y velocidades de barrido.

De los estudios realizados de cronoamperometría a pH=10 (Figura 21), se observa que el número electrones intercambiados en la oxidación del tiron no solo es una función del pH sino también de la concentración del

tiron, pues al aumentar la concentración de este también se incrementa el número de electrones intercambiados tendiendo a un límite de 4 electrones para la mayor concentración en el tiempo de pulso usado. Lo anterior se expresa mejor diciendo que la velocidad de transformación de la especie oxidada del tiron se incrementa al incrementar la concentración. También se observa que desde el comienzo del experimento el número de electrones intercambiados es mayor a 2.5 para la concentración más baja de tiron, por lo que la velocidad de formación de este intermediario es considerable y por lo tanto ocurre de forma instantánea a un valor de pH igual a 10. Un estudio cinético sería necesario para determinar más características de este sistema.

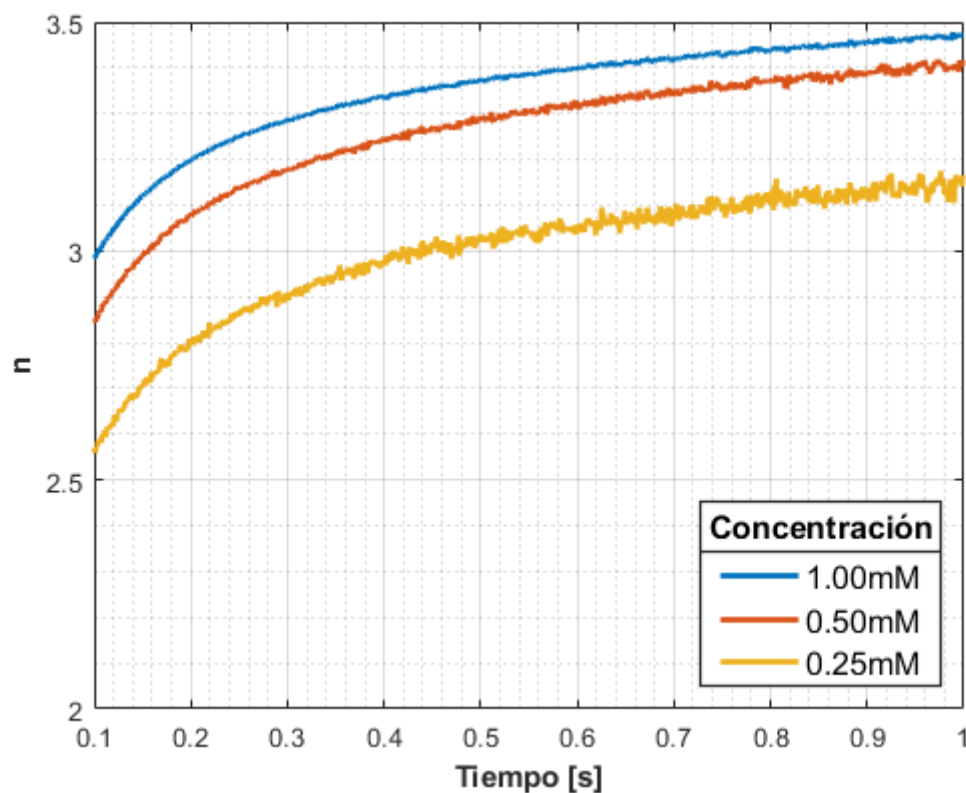


Figura 21. n vs tiempo. Cronoamperometría a pH 10, variando la concentración del tiron. Condiciones experimentales usadas: $t_{\text{equilibration}}=5$ s, $E_{\text{equilibration}}=0.05$ V, $E_{\text{dc}}=0.3$ V, $t_{\text{run}}=1.0$ s, $t_{\text{interval}}=0.001$ s. Electrodo de carbono vitreo como electrodo de trabajo, electrodo de

Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar.

Temperatura: 23 ± 1°C.

Cabe destacar que los resultados del presente estudio apuntan a un comportamiento electroquímico del tiron como el presentado en la Figura 7 y Figura 9, sin embargo, al existir una relación entre la concentración del tiron y el número de electrones intercambiados (ver Figura 21), en la cual se observa que n tiende a 4 al aumentar la concentración del tiron, es factible pensar en una adición a la o-quinona por parte del catecolato y la posterior oxidación del producto para dar lugar a una nueva o-quinona (ver Figura 22), proceso en el cual se presentaría un intercambio total de 4 electrones (considerando la oxidación del tiron a la o-quinona) en un medio con un pH mayor o igual a 8. Este proceso indicaría que a bajas velocidades de barrido se da más tiempo para que la posible reacción de adición del catecolato a la quinona (favorecida también a valores de pH altos por la desprotonación del tiron) tenga lugar, por lo cual las funciones corriente son menores a velocidades de barrido mayores. La quinona formada podría reaccionar con iones hidróxido y descomponerse posteriormente. Por otro lado, los resultados publicados en (18) de voltamperometría cíclica no corresponden con los obtenidos en este estudio, siendo la principal diferencia la presencia de múltiples picos de oxidación y de reducción a partir de $\text{pH}=6$, lo cual podría deberse a múltiples factores, siendo los principales: diferente electrodo de trabajo (de grafito embebido en resina epóxica), la mayor concentración de tiron usada ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$), el electrolito soporte (KCl), o el ajuste de pH con H_2SO_4 .

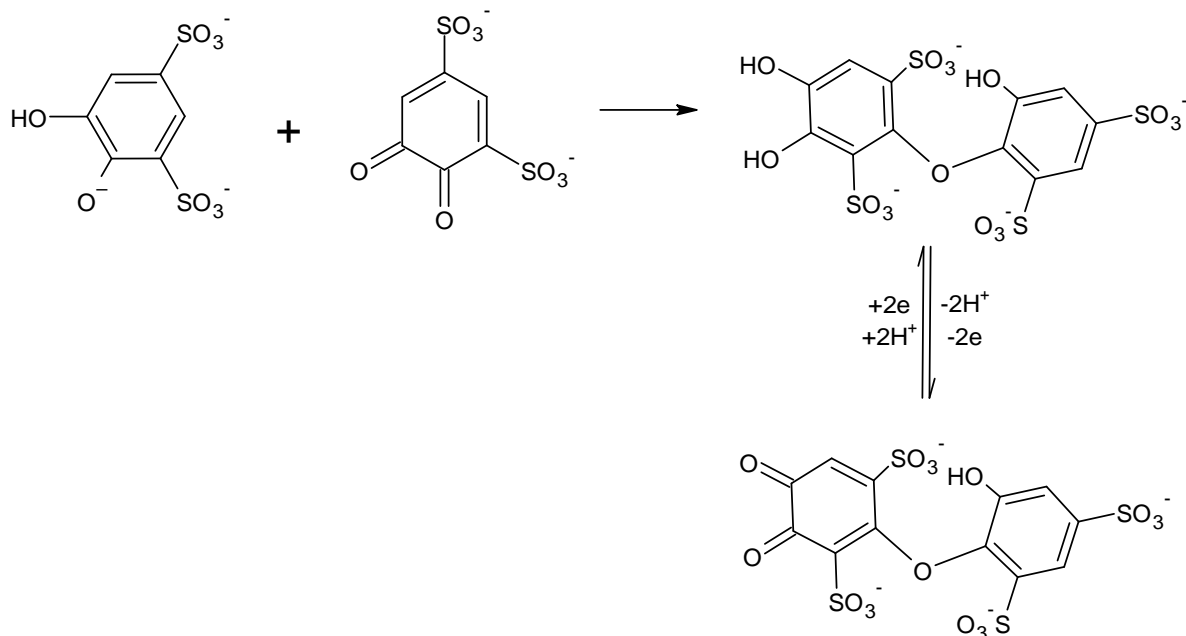


Figura 22. Posible adición del catecolato a la o-quinona y posterior oxidación.

7. Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales, se presume que el tiron sigue un mecanismo ECE de electrooxidación, mismo que es el esperado para este tipo de compuestos (derivados del catecol). En dicho mecanismo, el producto de oxidación del tiron sufre una reacción química acoplada (la cual se favorece a valores de pH mayores o iguales que 8), generándose una nueva especie química, misma que posteriormente se electrooxida en el mismo intervalo de potenciales que el tiron. A valores de pH menores que 8 la formación de esta nueva especie no es predominante. Cabe destacar que el producto de la reacción química acoplada no es electroactiva en barridos catódicos, por lo que es de esperar que la reducción de dicha especie se encuentre fuertemente limitada por factores cinéticos.

Así, el comportamiento electroquímico del tiron depende de las condiciones experimentales usadas, en particular de los electrodos, de los valores de pH utilizados para su estudio (usando agua como disolvente) y de la concentración usada del mismo.

8. Bibliografía

1. *Colorimetric determination of titanium with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate*. **John H. Yoes, Alfred R. Armstrong**. 1947, *Analytical Chemistry*, Vol. 19, págs. 100-102.
2. *Binding Ability of Sodium Catechol Disulfonate (Tiron) toward*. **G. Falcone, C. Foti, S. Sammartano**. 2012, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 57, págs. 3636-3643.
3. *The application of tiron in photometric titrations*. **G.den Boef, W. Ozinga, G. J. van Rossum**. 1977, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 92, págs. 387-392.
4. *The mixed Compounds of Calcium and Titanium with Tiron*. **I. Barzily, D. H. Yaalon, P. Avinur**. 1967, *Israel Journal of Chemistry*, Vol. 5, págs. 289-298.
5. *Colorimetric determination of Iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate*. **John H. Yoe, A. Letcher Jones**. 2, 1944, *Industrial and engineering chemistry analytical edition*, Vol. 16, págs. 111-115.
6. *Relative kinetic reactivity of boronic acid and boronate ion towards Tiron, 2,2'-biphenol, and propylene glycol*. **E. Watanabe, C. Miyamoto, A. Tanaka, K. Lizuka, S. Iwatsuki, H. D. Takahi, T. Ishihara**. 2013, *Dalton Transactions*, Vol. 42, págs. 8446-8453.

7. *Anodic hydroxylation of aromatic compounds.* **Lucien Papouchado, Glen Petrie, J. H. Sharp, Ralph N. Adams.** 20, 1968, Journal of the American Chemical Society, Vol. 90, págs. 5620-5621.

8. *Anodic oxidation pathways of phenolic compounds. Part I. Anodic hydroxylation reactions.* **L. Papouchado, G. Petrie, R. N. Adams.** 2, 1972, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 38, págs. 389-395.

9. *Anodic oxidation pathways of phenolic compounds. Part 2. Stepwise electron transfers and coupled hydroxylations.* **L. Papouchado, R. W. Sandford, G. Petrie, R. N. Adams.** 1975, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 65, págs. 275-284.

10. *A cyclic Voltammetric Study of Some 4-Substituted Benzene-1,2-diols.* **G. M. Proudfoot, I. M. Ritchie.** 1983, Australian Journal of Chemistry, Vol. 36, págs. 885-894.

11. *The electrochemical oxidation of substituted catechols.* **Michael D. Ryan, Alice Yueh, Wen-Yu Chen.** 1980, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 127, págs. 1489-1495.

12. *Electrochemistry of Caffeic Acid Aqueous Solutions with pH 2.0 to 8.5.* **C. Giacomelli, K. Ckless, D. Galato, F. S. Miranda, A. Spinelli.** 3, 2002, Journal of The Brazilian Chemical Society., Vol. 13, págs. 332-338.

13. **S. D. Rose, M. Finkelstein, E. J. Rudd.** *Organic Chemistry: A Series of Monographs.* 1975. págs. 3-339. Vol. 32.

14. *Polarography of some orthopolyphenols and their oxidation products.* **Doskocil, J.** 1950, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 15, págs. 599-613.

15. *Antioxidation agents and stabilizers . VII. Influence of structure on polarographic half-wave potentials of alkylated pyrocatechols.* **O. Ryba, J. Petránek, J. Pospíšil.** 1965, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 30, págs. 2157-2163.
16. **Sivaramiah. G, Krishnan,.** 1966, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 4, pág. 541.
17. **Ole Hammerich, Bernd Speiser.** *Organic Electrochemistry Revised and Expanded. Fifth Edition . s.l. : CRC Press, 2016.*
18. *A study of tiron in aqueous solutions for redox flow battery application.* **Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y, Yang.** 2010, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, págs. 715-720.
19. **Allen J. Bard, Larry R. Faulkner.** *Electrochemical methods. Fundamentals and aplicaciones. 2nd. 2000.*
20. **Bagotsky, B. S.** *Fundamentals of Electrochemistry. 2nd. 2016.*
21. **Digby, Macdonal.** *Transient Techniques in Electrochemistry. 1st. 1977.*
22. **Girault, Huber H.** *Analytical and Physical Electrochemistry. 1st. 2004.*
23. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity.* **Edward T. Urbansky, Michael R. Schock.** s.l. : *Journal of Chemical Education*, 2000, Vol. 77, págs. 1640-1644.