



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS PARA SU EMPLEO
EN CELDAS DE FLUJO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ZURISADAI PADILLA GÓMEZ

DR. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO DE 2019



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.

MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTE: Dr. Ignacio González Martínez (UAM-Iztapalapa).

VOCAL: Dr. Felipe de Jesús González Bravo (CINVESTAV, IPN)

VOCAL: Dr. Julio César Aguilar Cordero (Facultad de Química, UNAM)

VOCAL: Dr. Héctor García Ortega (Facultad de Química, UNAM)

SECRETARIO: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores (Facultad de Química, UNAM)

LUGAR DE DESARROLLO DEL TRABAJO

Laboratorio 215, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, planta baja, Facultad de Química, UNAM.

AGRADECIMIENTOS

“Por tanto, al Rey de los siglos, inmortal, invisible, al único y sabio Dios, sea honor y gloria por los siglos de los siglos. Amén” (1° Timoteo 1:17).

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y al CONACYT por el gran apoyo financiero para mis estudios de maestría, mediante la beca otorgada (Número de becario: 596945).

A la Facultad de Química, por la oportunidad que me concedió de entrar nuevamente en sus aulas y laboratorios y así permitirme avanzar en mi desarrollo profesional.

Al muy querido doctor Víctor Manuel Ugalde, quien tuvo a bien seguirme brindando el apoyo académico para concluir con mis estudios de maestría. Muchas gracias no sólo por el aporte al trabajo, sino además por su paciencia, comprensión, preocupación y la alta estima que sé es recíproca.

A los apreciables miembros del jurado, por el tiempo invertido en la revisión de mi trabajo, por todos sus comentarios y aportaciones y por su gran paciencia y comprensión ante la demora.

Una mención especial, al muy estimado doctor Ignacio González, quien estuvo al pendiente de mi trabajo y me permitió aprender muchísimo de él, no sólo por su extraordinaria experiencia e impresionante trayectoria, sino también por su loable humildad, calidad humana, paciencia, comprensión y empatía.

A mis muy estimados amigos del laboratorio: Guillermo Zerón, por tantas pláticas y consejos para el desarrollo de mi trabajo, y la disposición siempre sincera y desinteresada de ayudarme. Guillermo Alvarado, aunque un breve tiempo de conocernos, un gran apoyo, dándome ánimo en tiempos precisos. Abraham Torres, por esa amistad que me permitió recibir ánimo durante este tiempo.

A mi amada esposa Abigail, quien me tuvo tanta paciencia y comprensión durante este proceso, y que en los momentos que pensaba renunciar estuvo ahí para motivarme y con tanto amor apoyarme a continuar hasta concluir.

A mis amados padres Magdalena y Ramón, por todo su apoyo y preocupación desde siempre.

A todos mis amigos y hermanos en la fe, que permanecen pendientes de mí y me llevan en su corazón y en sus oraciones.

A mi Dios amado, en quien pude encontrar nuevas fuerzas cuando no tenía ninguna. Quien me libró de tantos temores y angustias. Él ha sido mi ayuda, mi torre fuerte, mi alto refugio, mi amparo y fortaleza. Quien en medio de la angustia tuvo misericordia de mí y me permitió salir adelante, con nuevo ánimo para continuar. Y si ahora he llegado hasta este punto, no ha sido por mis fuerzas o capacidad; más bien es la gracia de Dios que obra en mí.

“Hubiera yo desmayado, si no creyese que veré la bondad de Jehová en la tierra de los vivientes. Aguarda a Jehová; esfuérzate y aliéntese tu corazón; sí, espera a Jehová” (Salmos 27:13-14)

DEDICATORIAS

Con todo mi amor y sincero agradecimiento

A mi muy amada esposa Abigail Sánchez.

A mis amados padres Ramón Padilla y Magdalena Gómez.

*A mis abuelos Ramón Padilla, Marielena Márquez,
Ángel Gómez y Guadalupe Ramos, y toda mi amada familia.*

A mi suegra Ángela León y mi cuñado, hermano, Moisés Sánchez.

A mis hermanitos Abimael e Isaac.

*A todos mis amigos y hermanos de “Buenas Nuevas” y “El Sembrador (de
generación a generación)”.*

A mis entrañables amigos de la Facultad de Química.

*A mi muy amado hijo Esli Eliel, quien vino a darme un ejemplo incomparable.
Quien, a través de su vida, Dios transformó la mía y me dio la oportunidad de
crecer en fe, fortaleza, amor y paz. En quien pude ver la mano poderosa de
Dios, y también aceptar su voluntad. A quien le contamos las maravillas que
Dios hace, le expresamos todo nuestro amor, y no reservamos nada. Con quien
en el alma pude creer y cantar que “No hay imposible para Dios ♪♪♪♪”*

Al Rey de reyes y Señor de señores, mi Dios amado.

Salmo 116

Amo a Jehová, pues ha oído mi voz y mis súplicas; porque ha inclinado a mí su oído; por tanto, le invocaré todos mis días.

Me rodearon ligaduras de muerte, me encontraron las angustias del Seol; angustia y dolor había yo hallado.

Entonces invoqué a Jehová, diciendo: Oh Jehová, libra ahora mi alma.

Clemente es Jehová, y justo; Sí, misericordioso es nuestro Dios.

Jehová guarda a los sencillos; estaba yo postrado, y me salvó.

Vuelve, oh alma mía, a tu reposo, porque Jehová te ha hecho bien.

Pues tú has librado mi alma de la muerte, mis ojos de lágrimas, y mis pies de resbalar.

Andaré delante de Jehová en la tierra de los vivientes.

Creí; por tanto hablé, estando afligido en gran manera.

Y dije en mi apresuramiento: todo hombre es mentiroso.

¿Qué pagaré a Jehová por todos sus beneficios para conmigo? Tomaré la copa de la salvación, e invocaré el nombre de Jehová.

Ahora pagaré mis votos a Jehová delante de todo su pueblo.

Estimada es a los ojos de Jehová la muerte de sus santos.

Oh Jehová, ciertamente yo soy tu siervo, siervo tuyo soy, hijo de tu sierva; tú has roto mis prisiones.

Te ofreceré sacrificio de alabanza, e invocaré el nombre de Jehová.

A Jehová pagaré mis votos delante de todo su pueblo, en los atrios de la casa de Jehová, en medio de ti, oh Jerusalén.

Aleluya.

No hay imposible para Dios

No hay imposible para Dios,

No lo hay, no lo hay,

Mi Dios tiene todo poder.

Él hizo todo lo que existe,

El cielo, tierra y mar,

Mi Dios tiene todo poder.

ÍNDICE

	Página
<i>LISTA DE ABREVIATURAS</i>	1
<i>RESUMEN</i>	3
<i>INTRODUCCIÓN</i>	4
1. ANTECEDENTES	5
1.1 Energías renovables: breve panorama	5
1.2 Problemática en la generación de energía a partir de fuentes renovables.	6
1.3 Celdas de flujo: dispositivos de almacenamiento de energía.	7
1.4 Quinonas: Moléculas orgánicas propuestas para ser empleadas en celdas de flujo.	10
1.5 Caracterización electroquímica: los parámetros a evaluar y las técnicas a emplear.	12
1.5.1 <i>Voltamperometría Cíclica (VC)</i>	13
1.5.2 <i>Cronoamperometría de doble pulso (CADP)</i>	18
1.6 Caracterización de un compuesto modelo para la generación de un protocolo.	19
1.7 Quinona modelo: 9,10-antraquinona-2-sulfonato de sodio. Información preliminar	20
1.8 Hidroquinona modelo: ácido 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfónico. Información preliminar.	21
1.9 Bibliografía	21
2. ENFOQUE	23
2.1 Justificación	23
2.2 Objetivos	23
2.2.1 <i>Objetivo general</i>	23
2.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	23
2.3 Hipótesis	24
3. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS	25
3.1 Comportamiento electroquímico del antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQ-2-SNa)	25
3.2 Obtención del 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio (H ₂ AQ-2-SNa)	29
3.2.1 <i>Reducción química del AQ-2-SNa de forma directa</i>	29
3.2.2 <i>Reducción química del AQ-2-SNa empleando un sistema de celda tipo Daniell</i>	31

3.2.3 Reducción electroquímica del AQ-2-SNa	34
3.3 Determinación del coeficiente de difusión para el AQ-2-SNa y el H ₂ AQ-2-SNa en agua.	39
3.3.1 Estimación del área electroactiva del ET.	40
3.3.2 Estimación del coeficiente de difusión del AQ-2-SNa en agua.	48
3.3.3 Estimación del coeficiente de difusión del H ₂ AQ-2-SNa en agua.	51
3.4 Determinación de la constante heterogénea estándar de velocidad para la reducción del AQ-2-SNa y la oxidación del H ₂ AQ-2-SNa en agua.	55
3.5 Bibliografía	62
4. PROPUESTA DE PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN	63
4.1 Parámetros del sistema. Área efectiva del electrodo de trabajo.	63
4.2 Estudios a realizar y obtención de datos relevantes.	65
4.2.1 Estudio que realizar: Voltamperometría Cíclica.	65
4.2.2 Estudio que realizar: Cronoamperometría de doble pulso.	67
4.3 Tratamiento de datos y obtención de las variables de caracterización.	68
4.3.1 Coeficiente de difusión.	68
4.3.2 Relación de corrientes de pico	68
4.3.3 Constante heterogénea estándar de velocidad.	69
4.3.3.1 Coeficiente de transferencia de electrones.	69
4.3.3.2 Parámetro de transferencia de carga.	69
4.3.3.3 Cálculo de la constante heterogénea estándar de velocidad.	70
4.4 Notas y recomendaciones finales	71
4.5 Bibliografía	71
5. CONCLUSIONES	72
ANEXO: PÓSTER	73

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área efectiva del electrodo de trabajo.
AQ-2-SNa	9,10-antraquinona-2-sulfonato de sodio.
CADP	Cronoamperometría de Doble Pulso
CCO	Compensación por caída óhmica.
C_O^*	Concentración de un oxidante en el seno de la disolución.
C_R^*	Concentración de un reductor en el seno de la disolución.
D	Coefficiente de difusión.
D_O	Coefficiente de difusión de una especie oxidante.
D_R	Coefficiente de difusión de una especie reductora.
E	Potencial.
E°	Potencial estándar.
$E^{\circ'}$	Potencial estándar condicional.
$E_{1/2}$	Potencial de media onda.
EA	Electrodo auxiliar.
$E_{máx}$	Potencial de pulso superior.
$E_{mín}$	Potencial de pulso inferior.
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico.
E_{pa}	Potencial de pico anódico.
E_{pc}	Potencial de pico catódico.
ER	Electrodo de referencia.
ET	Electrodo de trabajo.
$E_{\lambda-}$	Potencial de inversión catódico.
$E_{\lambda+}$	Potencial de inversión anódico.
F	Constante de Faraday
H ₂ AQ-2-SNa	9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio.
i_d	Corriente límite de difusión.
i_p	Corriente de pico.
i_{pa}	Corriente de pico anódico.
i_{pc}	Corriente de pico catódico.
k°	Constante heterogénea estándar de velocidad.
k_B	Constante de Boltzmann.
m	Pendiente de la recta obtenida en un ajuste por regresión lineal.
n	Número de electrones por molécula/especie química intercambiados en una reacción electroquímica.
Ox	Oxidante.
R	1) Reductor (en ecuaciones químicas).

	2) Constante universal de los gases (en ecuaciones termodinámicas). 3) Coeficiente de correlación lineal (en ajustes de regresión lineal).
r	Radio circular de una especie que difunde.
T	Temperatura.
t	Tiempo.
v	Velocidad de barrido de potencial.
VC	Voltamperometría Cíclica.
VCM	Voltamperograma de corriente muestreada.
V_m	Potencial (escalón) de muestreo de corriente.
ψ	Parámetro de transferencia de carga.
ΔE_p	Diferencia de potenciales de pico.
ΔE_{rxn}	Diferencia de potencial de reacción.
ΔG°_{solv}	Diferencia de energía libre de Gibbs de solvatación en condiciones estándar.
η	Viscosidad de un disolvente.
α	Coeficiente de transferencia.

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla un trabajo de caracterización electroquímica a una quinona modelo (9,10-antraquinona-2-sulfonato de sodio) y la obtención y caracterización de su hidroquinona correspondiente (9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio). Dicho desarrollo permite, en primer lugar, obtener variables relacionadas con la reversibilidad química ($i_{pa}/i_{pc} = 0.96$), con la difusión ($D_{AQ-2-SNa} = 6.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{H_2AQ-2-SNa} = 4.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), y la velocidad de transferencia de carga ($k^\circ = 5.78 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$).

Este desarrollo experimental ha permitido proponer un protocolo de caracterización electroquímica que puede aplicarse al estudio de otras quinonas, o inclusive, de otras moléculas orgánicas. Los parámetros evaluados con el protocolo propuesto servirían para comparar entre diferentes compuestos y elegir aquel o aquellos con las características óptimas para su aplicación en celdas de flujo.

INTRODUCCIÓN

Una de las mejores metas a las que puede llegar el trabajo de la investigación científica es su aplicación para la resolución de un problema cotidiano o para el desarrollo de nuevas tecnologías. Es una evidencia de que el esfuerzo humano por comprender mejor los fenómenos que ocurren a su alrededor fructifica y puede ser usado en bien de una comunidad, un sector, o inclusive, en todo el mundo.

Es un objetivo anhelado, pero no siempre fácil y rápido de alcanzar, ya que para lograr los resultados esperados se deben considerar y conocer un gran número de variables, para poder controlarlas o modificarlas de manera que permitan conseguir lo que se busca. Ese es un trabajo que lleva mucho tiempo y requiere de la colaboración de muchas personas que, desde sus laboratorios, computadoras y centros de investigación, aportan importantes datos y procedimientos con el fin de construir el conocimiento que lleve a buen fin su aplicación.

En muchas ocasiones se requieren medir valores de parámetros de importancia dependiendo la aplicación que se busca. Esta tarea puede ser facilitada si los procedimientos de determinación se logran sistematizar de una manera ordenada. En otras palabras, se puede generar un protocolo que permita caracterizar un conjunto de materiales o sustancias, y poder comparar directamente los resultados obtenidos, permitiendo elegir aquellos que tengan las mejores características (óptimas) para su utilización.

El presente trabajo pretende justamente proponer un protocolo de caracterización electroquímica de quinonas que puedan ser empleadas en celdas de flujo. El protocolo se fundamenta en el trabajo de estimación de algunas variables de interés para una quinona modelo (y la hidroquinona correspondiente) por medio de técnicas electroquímicas, concretamente voltamperometría cíclica y cronoamperometría de doble pulso.

1. ANTECEDENTES

1.1 Energías renovables: breve panorama.

La implementación de las energías renovables en años recientes ha traído consigo grandes ventajas y perspectivas positivas que hacen frente a las problemáticas que atañen a las energías no renovables. Para estas últimas, los recursos son finitos, y por tanto la disponibilidad está limitada. Además, es bien sabido que su uso genera una cantidad importante de contaminantes que han dañado el medio ambiente. De hecho, ya se han sufrido consecuencias muy lamentables (a nivel global) por dicha afectación [1]. Con el uso de recursos energéticos renovables se busca frenar el avance de estos problemas.

Es impresionante el incremento del uso de energías renovables. Durante los primeros 15 años del siglo XXI se observó un notorio crecimiento en la generación de electricidad a partir de estas fuentes, donde destacan principalmente la eólica, la hidráulica y la fotovoltaica. En el periodo indicado se ha multiplicado en casi 8 veces la capacidad de producción en todo el mundo, lo que refleja la importancia que han adquirido las energías limpias [2]. El beneficio al medio ambiente no ha tardado en percibirse, al tener una disminución de las emisiones de CO₂. Adicionalmente se observa un impacto positivo en la economía local de las naciones que usan esta tecnología, caso contrario que se presenta con el uso de recursos energéticos no renovables [3-4].

En México, actualmente, poco más del 20% de la energía generada proviene de fuentes renovables. De dicho porcentaje, la energía hidroeléctrica contribuye con dos terceras partes. Le sigue la eólica con una quinta parte, y la fracción restante queda repartida entre otras energías, como la geotérmica, la producida a partir del bagazo de caña, la fotovoltaica y el biogás. A lo largo de los últimos 12 años resaltan las energías eólica y fotovoltaica, debido al abrupto crecimiento en su implementación. Para la primera se ha aumentado 30 veces su capacidad instalada en el periodo de 2011 a 2016. Para la segunda, el crecimiento ha sido en un factor de 5.5 en los mismos años. La visión es continuar con la expansión de las energías limpias en todo el país. Se busca que su contribución sea del 35% del total de energía generada para los años 2024 a 2026 [5-6].

Es claro, entonces, que las energías renovables ya tienen una presencia importante y que se busca ampliar en los próximos años, tanto en México como en el resto del mundo. Los beneficios que se comienzan a obtener no sólo conciernen a ámbitos como el energético y ambiental. También tienen una

importante repercusión positiva a nivel económico y social. Para que se sigan teniendo avances importantes en la transición energética es importante la colaboración de sectores clave, entre los que se encuentra la comunidad científica. La investigación en todos los campos relacionados con las energías renovables es muy importante. A pesar de las grandes ventajas que ya se han comentado, se tienen problemas que, de ser resueltos, significarían un aprovechamiento de los recursos aún mayor del que hasta ahora se tiene.

1.2 Problemática en la generación de energía a partir de fuentes renovables.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, las energías eólica y fotovoltaica tienen amplias perspectivas de crecimiento en los próximos años debido a las ventajas que ofrece. Sin embargo, presentan un importante inconveniente: no es posible generar una cantidad constante o controlada de energía todo el tiempo. Esto es debido a que las fuentes, viento y sol en este caso, no siempre están disponibles. A lo largo del día, y mientras sople el viento, seguro que se puede aprovechar estos recursos y generar electricidad. Pero en la noche y en días con viento sosegado, la producción será prácticamente nula. De esta manera, la producción varía, en unos momentos es alta y baja en otros. A este fenómeno se le conoce como *intermitencia* [7].

Por otra parte, se tiene la demanda de energía, la cual también presenta fluctuaciones a lo largo de un día, y del año. Resulta impráctico querer empatar o ajustar la generación directa de energía con la demanda, dado que sus variaciones son independientes. Esta situación conlleva a dos situaciones principales: una donde la demanda es mayor que la producción. En este caso no puede suplirse toda la energía requerida. Opuesto es el caso donde la producción supera a la demanda, y por tanto se tiene un exceso de energía, que, de no ser utilizada, se desperdicia.

Una estrategia empleada para soslayar la problemática que conlleva la intermitencia es almacenar la energía generada cuando haya un superávit de ésta. Así se evita su desperdicio y se puede aprovechar cuando aumente la demanda y la producción disminuya. Esto significa manejo más eficiente de la energía adquirida a partir de fuentes renovables intermitentes.

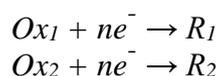
Ahora bien, se han reportado un gran número de dispositivos, tecnologías, sistemas y estrategias para el almacenamiento de energía. En muchos casos la energía se transforma en alguna forma, ya sea cinética (volante de inercia),

gravitacional (sistemas hidráulicos), térmica (fusión y solidificación de materiales), eléctrica (supercapacitores) o química (baterías, celdas de flujo). En otros casos se aprovecha la energía generada por la fuente renovable para producir un combustible, como es el caso de las celdas de combustible, donde se almacena la energía en forma de hidrógeno. Cada una de estas estrategias tiene aplicaciones dependiendo las necesidades que se tengan de descarga, potencia, costos, entre otros. [8]

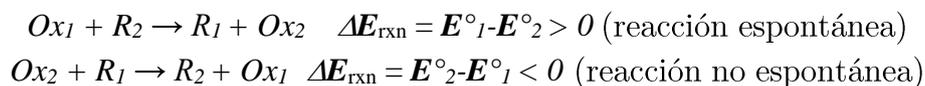
1.3 Celdas de flujo: dispositivos de almacenamiento de energía.

Entre las estrategias para el mejor aprovechamiento de las energías renovables se encuentran las celdas de flujo. Son dispositivos que almacenan la energía en forma química, aprovechando las propiedades de oxidación y reducción (redox) de las sustancias que contiene. Se hace uso de dos pares redox, que se pueden representar como Ox_1/R_1 y Ox_2/R_2 y están en disolución dentro del dispositivo (figuras 1 y 2). Para el almacenamiento de energía, la celda de flujo se conecta a una fuente de alimentación, que provee la energía generada a partir del recurso renovable. Dicha energía se aprovecha para transformar las especies redox presentes en la celda [9].

En este punto es importante comenzar con la descripción química. Dados los pares redox propuestos, las ecuaciones químicas de reducción para sendos pares son:



Ahora bien, si el potencial estándar de reducción del par Ox_1/R_1 es mayor que el correspondiente al par Ox_2/R_2 ($E^\circ_1 > E^\circ_2$), entonces es posible establecer criterios de espontaneidad en el estado estándar de las reacciones siguientes:



En la figura 1, la celda contiene inicialmente a las especies Ox_2 y R_1 , y como se dedujo anteriormente, la reacción entre éstas no es espontánea. Para que ocurra sería necesario suministrar energía al sistema, que justamente es la provista por las fuentes renovables. Los productos que se obtienen son los pares conjugados correspondientes, R_2 y Ox_1 . Ahora, si estas dos especies entran en contacto directo efectuarán un intercambio electrónico dado que el proceso es espontáneo, pero la energía involucrada no podrá aprovecharse para realizar algún trabajo. Sin

embargo, evitando el contacto directo entre las especies reactivas y permitiendo que la transferencia electrónica ocurra por medio de un conductor eléctrico (lo que involucra el flujo de una corriente eléctrica), se puede aprovechar la energía previamente almacenada (figura 2). La separación entre las dos disoluciones se logra empleando una membrana. Ésta impide el paso de las especies redox reactivas de uno a otro contenedor, evitando que su contacto fomente la reacción espontánea con la consecuente pérdida de la energía acumulada; pero sí permite el flujo de electrolito.

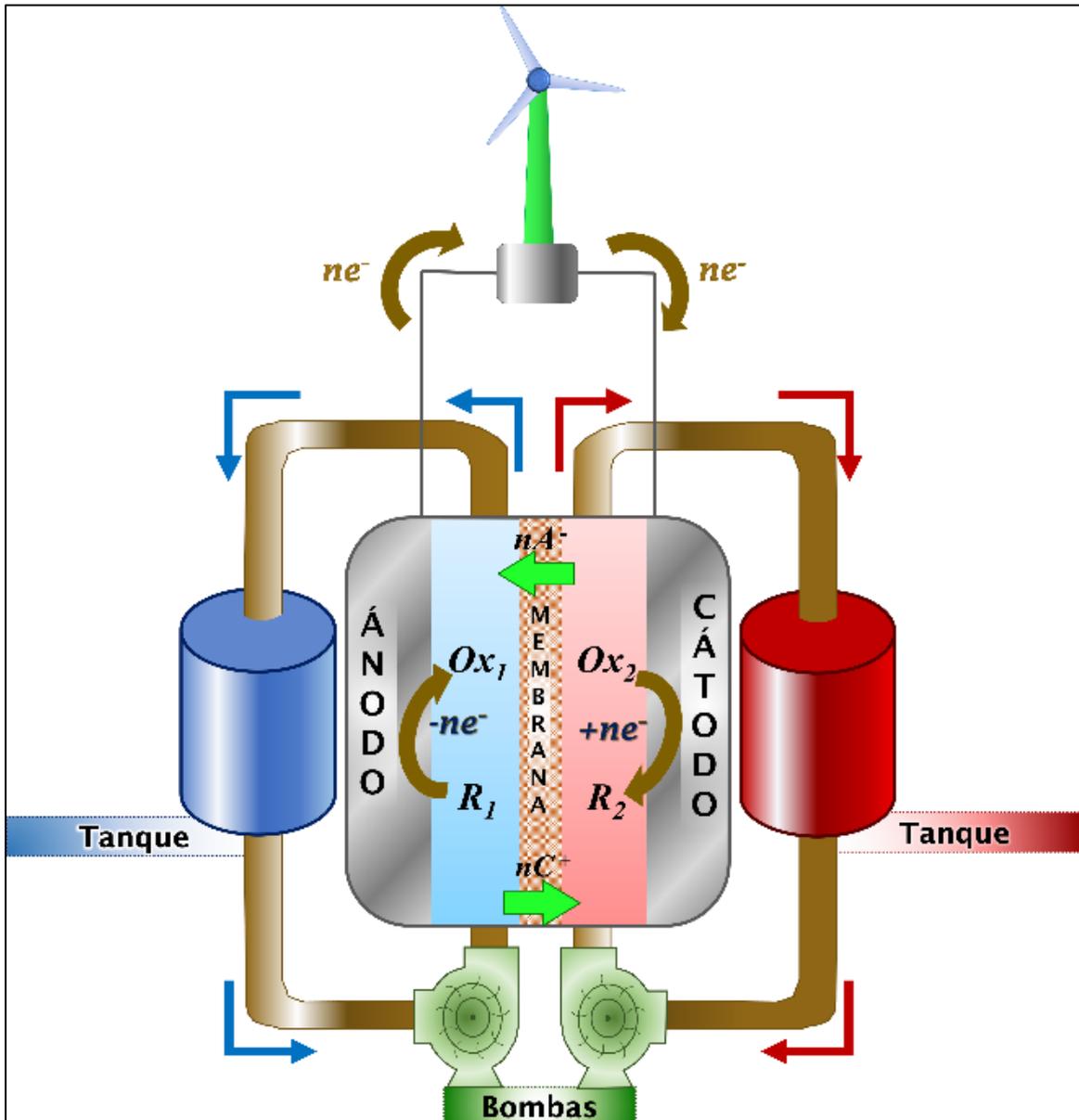


Figura 1. Esquema de una celda de flujo en el momento de la carga (almacenamiento de energía). La energía proveniente de la fuente renovable se usa para llevar a cabo la reacción no espontánea $Ox_2 + R_1 \rightarrow R_2 + Ox_1$.

Se ha descrito de manera general el funcionamiento de una celda de flujo, tanto en el momento de la carga como de la descarga. El buen desempeño de este

tipo de dispositivos depende de una cantidad importante de variables como son: el disolvente empleado, el material de los electrodos, la capacidad membrana y el diseño del reactor. En el caso particular del presente trabajo, se enfocará en las especies químicas empleadas dentro de la celda.

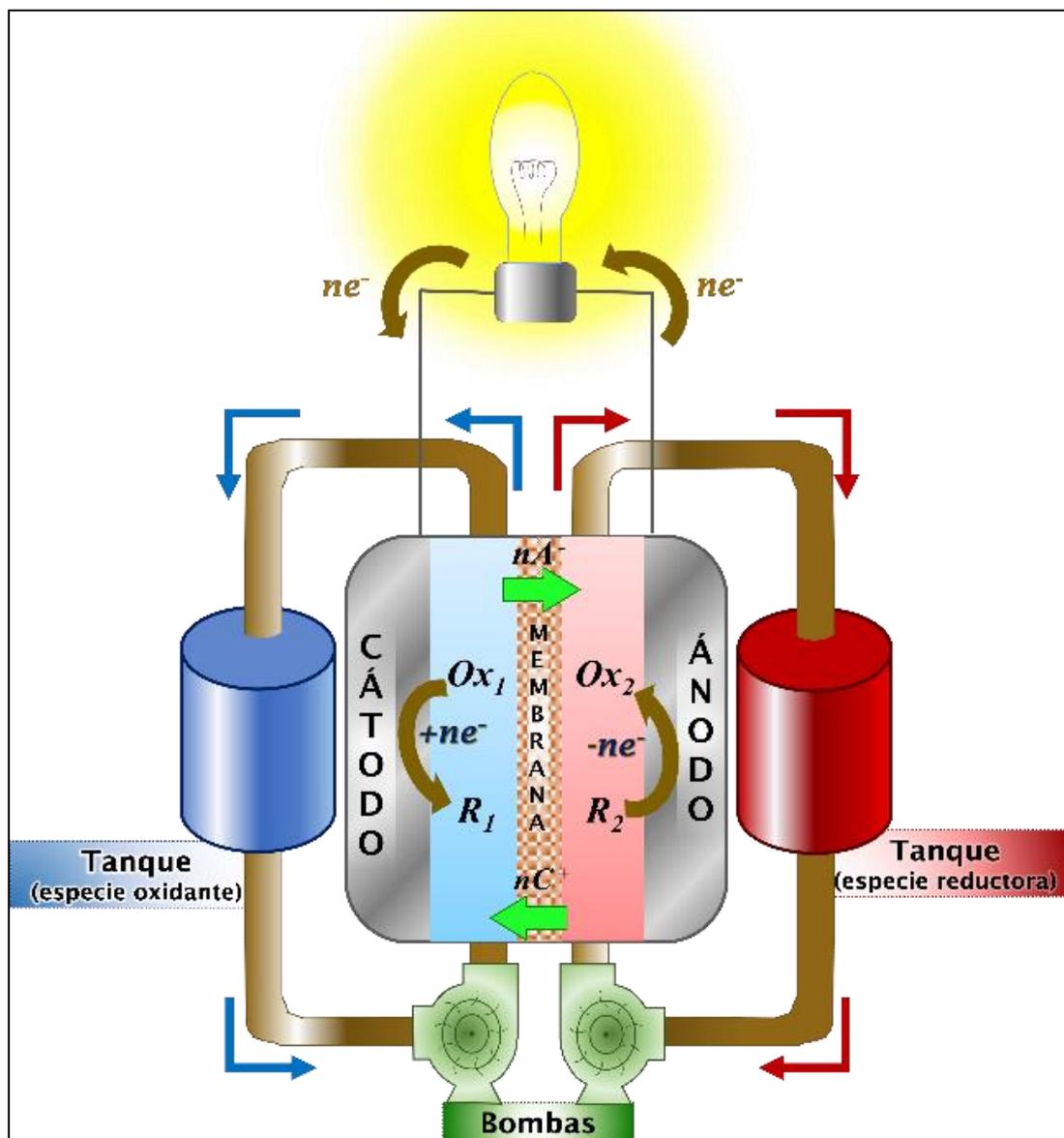


Figura 2. Esquema de una celda de flujo en el momento de la descarga (aprovechamiento de energía). La corriente eléctrica que circula por el conductor eléctrico es generada porque la reacción $R_2 + Ox_1 \rightarrow Ox_2 + R_1$ es espontánea. Dicha corriente (energía) se puede aprovechar para realizar algún trabajo.

En la literatura se ha reportado una variedad notoria de sistemas redox empleados en celdas de flujo. Entre las primeras referencias se presentan los sistemas de Fe^{3+}/Fe^{2+} y Cr^{3+}/Cr^{2+} [9]. Otros sistemas publicados son los que emplean pares como Br^-/Br_3^- , S_4^{2-}/S_2^{2-} , Zn^{2+}/Zn^0 y Ce^{4+}/Ce^{3+} [10]. Las especies de vanadio V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} y VO_3^- también han tenido importantes aplicaciones, incluso al punto de haberse desarrollado una celda empleando únicamente especies

derivadas de este elemento [10-12]. El empleo de este tipo de sistemas ha mostrado ventajas como alta densidad energética y un buen rendimiento después de varios ciclos de carga-descarga. Sin embargo, presentan limitaciones técnicas y económicas, como baja solubilidad en agua, cada vez mayor limitación en su obtención (dado que los reactivos son de origen mineral, recursos no renovables) y en algunos casos la considerable toxicidad de las especies. Para evitar este tipo de inconvenientes en años recientes se ha propuesto el uso de compuestos orgánicos que puedan ser sintetizados a partir de materias primas disponibles en la naturaleza. Estos representan una alternativa *verde* para la fabricación de celdas de flujo y una amplia ventaja para la viabilidad de su comercialización [13].

1.4 Quinonas: Moléculas orgánicas propuestas para ser empleadas en celdas de flujo.

En la actualidad se conocen una gran cantidad de compuestos orgánicos, muchos con actividad redox. Este número puede ir en aumento gracias al arsenal de reacciones que ofrece la síntesis orgánica. Por tanto, no es sencillo señalar a los mejores compuestos que puedan ser empleados dentro de una celda de flujo. ¿Cómo se puede realizar la búsqueda sin tener que hacer pruebas experimentales a miles de compuestos candidatos?

Una estrategia publicada recientemente propone hacer uso de cálculos computacionales. Se ingresan un vasto número de moléculas propuestas. Posteriormente se calculan algunas propiedades de interés, como son el potencial estándar de reducción (E°) y la energía libre de Gibbs de solvatación ($\Delta G^\circ_{\text{solv}}$). Después, haciendo uso de un algoritmo, el mismo cálculo puede elegir a un conjunto de moléculas, para las que se obtuvieron valores calculados favorables (es decir, que indican que la molécula tendría un buen desempeño dentro de la celda de flujo, teóricamente). El conjunto final de moléculas que se obtiene es mucho más discreto que el de inicio. Por ello se dice que esta estrategia computacional funciona como un “*tamiz*” o “*filtro*” [14-15].

Mediante la estrategia descrita anteriormente, se ha observado que un grupo de moléculas orgánicas puede tener propiedades adecuadas para ser utilizadas en celdas de flujo. Se trata de las quinonas, especies químicas que presentan reactividad redox y ventajas interesantes sobre los materiales minerales empleados en las celdas de flujo. Una de ellas es su mayor disponibilidad, dado que este tipo de especies químicas se encuentran con relativa abundancia en la naturaleza. De hecho, su rol biológico como transportadores de electrones, ha servido de inspiración para profundizar en su estudio y buscar su aplicación en los sistemas

de almacenamiento de energía. Además, las quinonas tienen una toxicidad notablemente menor que muchas de las especies químicas presentes en celdas de flujo (tabla 1) [16-20].

Tabla I. Valores de DL_{50} de algunos reactivos empleados en celdas de flujo y de el antraquinona-2-sulfonato de sodio.

$(C_{14}H_7NaO_5S)$	
Reactivo	DL_{50} (mg/kg)
VOSO ₄	145
NaVO ₃	183
VCl ₃	350
CrCl ₃	440
VCl ₂	540
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	2000
Br ₂	2600
NaBr	3500
Ce(NO ₃) ₃	4200
$C_{14}H_7NaO_5S$	21000

En la literatura se ha reportado un estudio teórico donde se incluyeron 1710 quinonas, entre benzo, nafto y antraquinonas, con un considerable número de sustituciones [21]. Como ya se mencionó, dos parámetros muy importantes son el potencial estándar de reducción y la energía libre de Gibbs de solvatación. Los resultados presentados en la literatura permiten visualizar que una antraquinona disulfonada promete buenos resultados a nivel experimental para su posible aplicación en celdas de flujo. En ese mismo trabajo se exploró la posibilidad de modificar propiedades de las moléculas estudiadas (como el potencial estándar de reducción y solubilidad) modificando los sustituyentes. Esto representa una ventaja muy grande, pues se podrían modificar los potenciales de reducción de forma tal que se empleen solamente quinonas u otros compuestos orgánicos como reactivos en la celda de flujo. Así, en un tanque de la celda de flujo se podría colocar una especie quinoide con un potencial bajo, y en el otro tanque otra especie quinoide cuyo potencial de reducción sea mayor.

Después de obtener un conjunto discreto de moléculas como las quinonas, cuyas propiedades (teóricas) resultaron ser muy convenientes para el propósito que se busca alcanzar, es necesario continuar con una serie de trabajos experimentales importantes. En primer lugar, la síntesis o extracción de los compuestos, en caso de que no estén disponibles de manera directa. Posteriormente, debe realizarse una caracterización lo más completa posible, centrada en aquellas propiedades que tienen un impacto directo en el funcionamiento y desempeño de las celdas de flujo. Esto permitirá elegir a las mejores moléculas para su posterior aplicación. De esta manera, la caracterización puede ser pensada como el “*filtro final*”, donde los criterios de selección tienen su fundamento en evidencias experimentales.

Lograr la sistematización de el proceso de caracterización (es decir, elaborar un protocolo de caracterización) puede ser de gran utilidad para poder obtener las variables de interés de un conjunto importante de moléculas con propiedades redox. Los resultados se pueden comparar entre sí dado que se obtendrían de la misma forma, y dicho análisis permitiría elegir a las mejores moléculas para emplearlas en una celda de flujo.

Algunas de las principales características que se desean encontrar en las moléculas candidatas a ser empleadas en celdas de flujo son:

- ❖ Alta solubilidad en el disolvente empleado en la celda, generalmente se trata de agua. Esto permitirá tener altas concentraciones, que a su vez incrementan la capacidad de almacenamiento.
- ❖ Reacción de oxidación-reducción reversible. Es muy importante, dado que se desea que toda la carga invertida en realizar un proceso (por ejemplo, en la carga de la celda), se pueda obtener en el proceso inverso (la descarga). La relación de corrientes de pico (i_{pa}/i_{pc})¹, obtenida a partir de registros de voltamperometría cíclica, es un parámetro muy útil para evaluar la reversibilidad.
- ❖ Transferencia electrónica rápida. Permite que la reacción no tenga limitantes cinéticas, y por tanto no sea necesario aplicar sobrepotenciales para que ocurra el proceso, tanto de carga como de descarga. Una forma de evaluar esta característica es por medio de la estimación de la constante de velocidad estándar heterogénea de velocidad (k°).
- ❖ Alta transferencia de masa. Significa que las especies químicas difunden hacia los electrodos (donde ocurre la transferencia de electrones) lo más rápido posible, lo que eleva el valor de la intensidad de corriente obtenido de la celda. En este caso el parámetro característico es el coeficiente de difusión (D) de la especie electroactiva.

1.5 Caracterización electroquímica: los parámetros a evaluar y las técnicas a emplear.

Para evaluar los parámetros relacionados con las características mencionadas anteriormente, se puede hacer uso de técnicas electroquímicas, dos de las cuales se retoman en el presente trabajo.

¹ Esta razón se determina así cuando el primer proceso que le ocurre al compuesto bajo estudio es la reducción. En caso de que sea la oxidación, la relación se calcula de forma inversa (i_{pc}/i_{pa}).

1.5.1 Voltamperometría Cíclica (VC)

Esta técnica es ampliamente usada para la caracterización de especies redox. Uno de los parámetros que se pueden medir a partir de los resultados por VC, es la razón de intensidades de corriente de pico anódico y catódico (i_{pa}/i_{pc}). Este cociente se relaciona directamente con la reversibilidad del proceso electroquímico. Para un sistema completamente reversible se espera obtener un valor de $i_{pa}/i_{pc} = 1.00$. Este valor reflejaría que todo lo que se transformó del compuesto durante la reacción de reducción (por ejemplo) se puede recuperar en la reacción de oxidación para generar dicho compuesto de nueva cuenta. En caso de que resulte menor a la unidad, puede indicar que el producto formado durante la reducción sufre alguna reacción acoplada (y por tanto se consume y no se puede recuperar en su totalidad).

Para ejemplificar lo anterior se mencionan dos ejemplos extraídos de la literatura. El primero muestra una comparación de la respuesta voltamperométrica de la 1,4-hidroquinona y la 2-hidroxi-1,4-hidroquinona [22]. Se aprecia que el sistema hidroquinona/quinona (figura 3A) es reversible ($i_{pa}/i_{pc} \cong 1.00$), mientras que para la hidroxihidroquinona/hidroxiquinona (figura 3B) es irreversible ($i_{pa}/i_{pc} \cong 0.00$). La conclusión a la que se llega en la publicación es que la 2-hidroxi-1,4-hidroquinona, después de ser oxidada, experimenta una reacción intermolecular (figura 3C), con la cual se genera una nueva especie que ya no se reduce (al menos dentro del intervalo de potenciales trabajado en el artículo).

En el segundo ejemplo se presenta el comportamiento de la benzoquinona en disoluciones con y sin amortiguamiento de pH [23]. El trabajo muestra que esta quinona en medio neutro (agua con pH=7.2) tiene un comportamiento reversible cuando no hay amortiguamiento de pH (figura 4A). Sin embargo, al amortiguar la disolución con un sistema de fosfatos (pH=7.2) se observa una pérdida de la reversibilidad de la quinona ($i_{pa}/i_{pc} \cong 0.51$, figura 4B). Se entiende entonces que un medio con amortiguamiento de pH provoca que ocurra una reacción acoplada con la hidroquinona generada en la reducción. Dado que parte de ella se consume en dicha reacción, no es posible recuperar la totalidad de la quinona inicial. Por tanto, en las condiciones de amortiguamiento el proceso se torna irreversible.

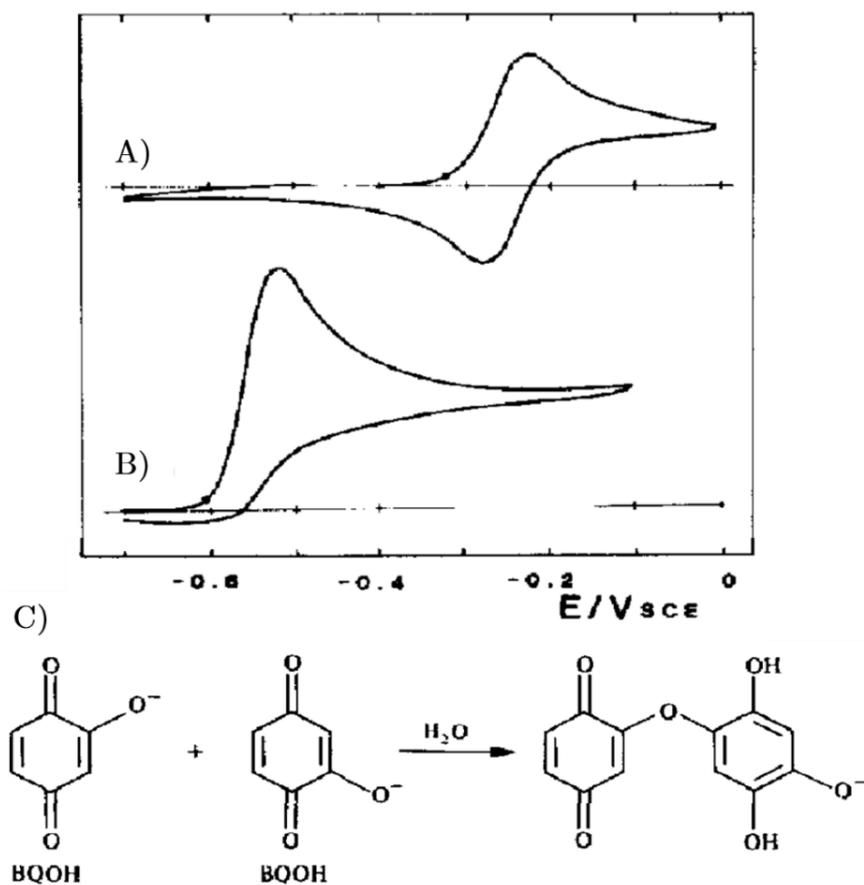


Figura 3. A) Voltamperograma cíclico de la 1,4-hidroquinona, 50 mV/s, pH=11.09 B) Voltamperograma cíclico de la 2-hidroxi-1,4-hidroquinona, 50 mV/s, pH=11.09 C) Reacción acoplada que ocurre con el producto de oxidación de la 2-hidroxi-1,4-hidroquinona. (figura y esquema adaptados de [22]).

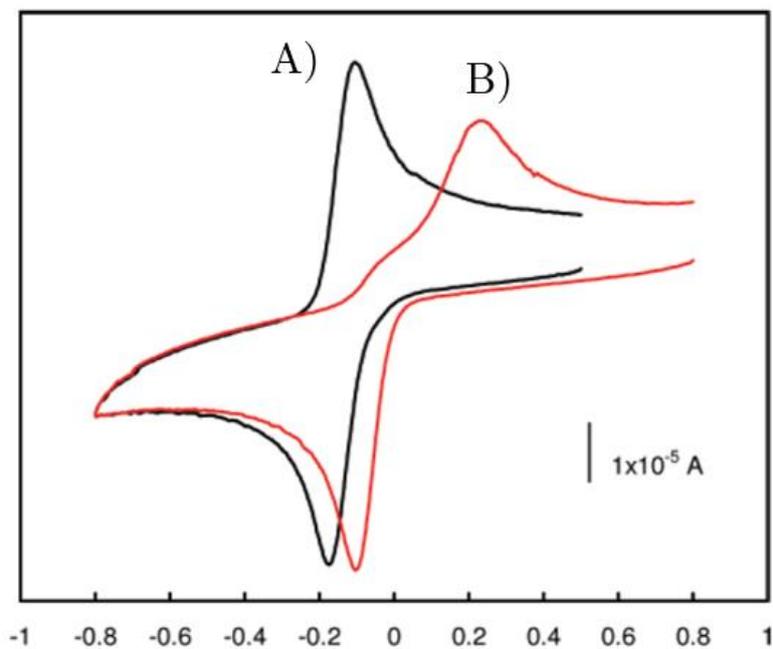


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de disolución 1 mmol L⁻¹ de benzoquinona en agua A) sin amortiguamiento a pH=7.2 B) amortiguado con fosfatos a pH=7.2. Los registros se adquirieron a 100 mV/s en un electrodo de carbón vítreo. (Figura adaptada de [23]).

Otros parámetros importantes que se obtienen de los estudios por voltamperometría cíclica son los potenciales de pico (E_p), los potenciales de medio pico ($E_{p/2}$) y el potencial de media onda ($E_{1/2}$). El análisis de estos datos (a través de las diferencias entre el pico anódico y catódico) puede indicar el tipo de cinética que interviene en el proceso electroquímico. Para un sistema reversible y rápido, además que la relación de corrientes de pico sea 1.00, se debe cumplir que la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico sea de $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 57/n \text{ mV}$ (a 25 °C), en donde E_{pa} , E_{pc} y n corresponden a los potenciales de pico anódico, catódico y al número de electrones intercambiados en la reacción global, respectivamente; y que sea independiente de la velocidad de barrido [24-26]. Muchos sistemas se alejan de este caso, presentando una diferencia de potenciales de pico mayor a la indicada anteriormente y una dependencia con la velocidad de barrido. En este caso la cinética del proceso electroquímico juega un papel muy importante. Es importante señalar que para evitar una falsa interpretación de los resultados experimentales, se debe corregir o compensar la corriente debido a la caída óhmica.

Dado que los potenciales de pico se ven afectados por la cinética, es lógico pensar que a partir de datos experimentales de potenciales de pico sea posible obtener información sobre algún parámetro cinético, como la constante estándar heterogénea de velocidad, la cual está involucrada en la siguiente relación:

$$\psi = k^\circ \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{\alpha/2} \left(\frac{\pi n D_O \nu F}{RT} \right)^{-1/2} \quad \text{(Ec. 1)}$$

Donde ψ se denomina el parámetro de transferencia de carga, k° es la constante heterogénea estándar de velocidad, α es el coeficiente de transferencia, D_O y D_R los coeficientes de difusión del oxidante y reductor, respectivamente, n es el número de electrones intercambiados en la reacción global y ν es la velocidad de barrido. La ecuación (1) presenta una relación directamente proporcional entre el parámetro de transferencia de carga y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Por tanto, si se tienen valores experimentales de ψ y ν entonces se puede realizar un ajuste lineal como el presentado en la figura 5, [27].

El valor de k° se puede obtener de la pendiente de la recta de ajuste, m , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$k^\circ = m \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{\alpha/2} \left(\frac{\pi n D_O \nu F}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{(Ec. 2)}$$

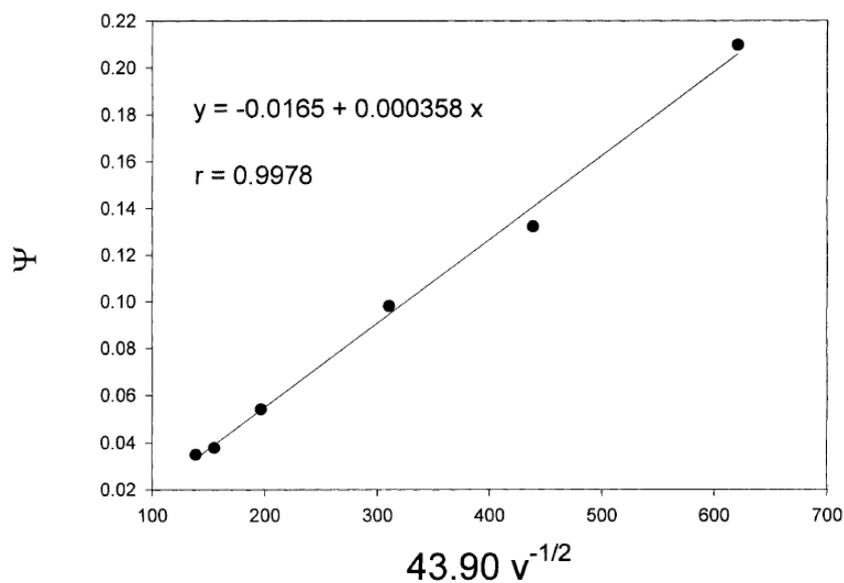


Figura 5. Ajuste lineal del parámetro ψ en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. En este caso los datos de velocidad de barrido fueron multiplicados por un factor de 43.90, que es la constante $(\pi n D F / RT)^{1/2}$ y los coeficientes de difusión del oxidante y reductor fueron considerados iguales, de manera que el valor de la pendiente de la recta corresponde directamente a k° . (Figura adaptada de [27])

Ahora bien, ¿Cómo se pueden obtener valores experimentales de ψ ? Se sabe que este parámetro tiene una dependencia de la diferencia de potenciales de pico, ΔE_p . Al graficar valores de ψ en función de $n\Delta E_p$ se obtiene un gráfico denominado curva de trabajo (figura 6), que manifiesta la dependencia que tiene ψ de la diferencia de potenciales de pico [27].

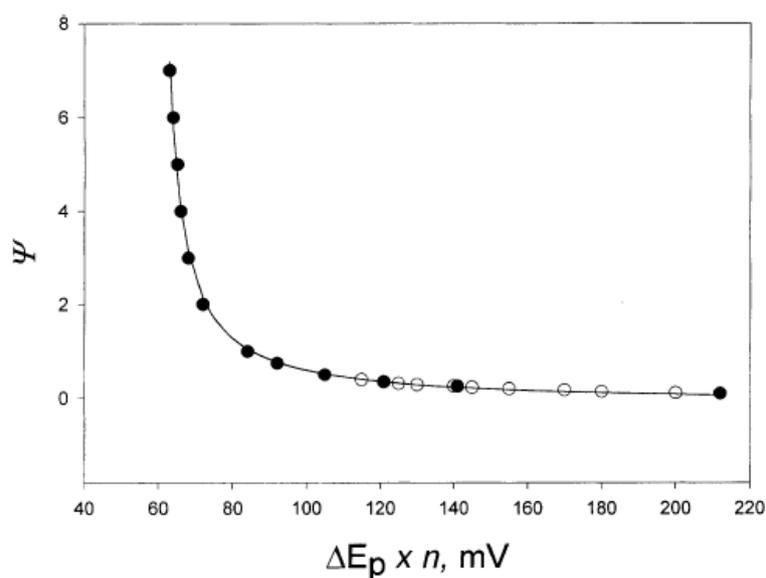


Figura 6. Curva de trabajo, ψ en función de $n\Delta E_p$. (Figura adaptada de [27]). Este tipo de representación puede englobar valores de reacciones lentas y semi rápidas.

Por medio de estudios por voltamperometría cíclica se pueden obtener datos experimentales de diferencias de potenciales de pico (a diferentes velocidades de barrido). Posteriormente se pueden usar dichos datos para estimar valores del parámetro de transferencia de carga con ayuda de la curva de trabajo. En la literatura se reportan dos casos para la evaluación de ψ . En el primero se tratan sistemas muy lentos, los cuales presentan valores de $n\Delta E_p$ superiores a los 200 mV, y valores de ψ inferiores a 0.1. Para este caso se obtuvo la siguiente ecuación [27]:

$$\psi = 2.18 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{\left(-\frac{\alpha^2 F n \Delta E_p}{RT}\right)} \quad \text{(Ec. 3)}$$

Como se observa, para calcular ψ con esta ecuación es necesario conocer el coeficiente de transferencia de electrones, α , el cual se puede evaluar de manera sencilla a partir de la diferencia entre el potencial de pico y el potencial de medio pico [26]:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{anF} = \frac{47.7 \text{ mV}}{an} \quad (a \text{ 25 } ^\circ\text{C}) \quad \text{(Ec. 4)}$$

Un segundo caso es el de sistemas que no son idealmente rápidos, pero se aproximan mucho a esa situación. Se pueden considerar como sistemas semi rápidos y presentan valores de $n\Delta E_p$ inferiores a los 200 mV. En este caso se ha propuesto evaluar el parámetro de transferencia de carga por interpolación en la curva de trabajo [28]. Sin embargo, después de realizar un ajuste de los datos de la curva de trabajo, se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 n\Delta E_p)}{(1 - 0.017 n\Delta E_p)} \quad \text{(Ec. 5)}$$

La cual se propone para ser empleada en el cálculo de ψ en los sistemas semi rápidos [29]. De esta manera se tienen dos ecuaciones que permiten evaluar ψ para diferentes casos. Ambas ecuaciones se pueden aplicar para el mismo sistema si a velocidades de barrido bajas se comporta como semi rápido y a velocidades superiores presenta un comportamiento lento.

En resumen: las ecuaciones (3) y (5) permiten calcular ψ a partir de datos experimentales de diferencias de potenciales de pico. Luego, esos valores de ψ se utilizan en el ajuste lineal, en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, tal como lo modela la ecuación (1). De la pendiente de dicho ajuste se puede calcular k° , como lo indica la ecuación (2).

1.5.2 Cronoamperometría de doble pulso (CADP).

Para la estimación del coeficiente de difusión (parámetro ligado a la transferencia de masa del seno de la disolución hasta la superficie del electrodo) se puede emplear la técnica de cronoamperometría de doble pulso. En este estudio es posible obtener datos de corriente donde la reacción electroquímica queda gobernada fundamentalmente por la difusión de la especie electroactiva. Es decir, en esa situación la corriente (límite) registrada no depende de los parámetros cinéticos del sistema, y se modela por la ecuación de Cottrell:

$$i_d = \frac{nFAC_o\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{(Ec. 6)}$$

Resulta sencillo observar que una gráfica de corriente límite i_d en función de $t^{-1/2}$ genera una línea recta, de cuya pendiente se puede estimar el valor del coeficiente de difusión. En este punto es importante recordar que en todo proceso electroquímico se manifiestan dos tipos de corriente: la corriente capacitiva y la corriente faradaica (que es la relacionada con la transferencia de electrones). Dado que la corriente capacitiva es muy alta durante los primeros instantes en que se aplica el pulso de potencial, y decrece rápidamente al paso del tiempo (en función de e^{-t}) siempre es recomendable trabajar con las corrientes medidas (muestreadas) a tiempos largos, donde la principal contribución será la corriente faradaica.

También resulta útil mencionar que la corriente registrada en cronoamperometría puede tener, además, una contribución por fenómenos de adsorción de la especie electroactiva, la cual se suma a las contribuciones faradaica y capacitiva. En este caso, dado que se está sumando un término más de corriente, las curvas experimentales de corriente límite en función de $t^{-1/2}$ pueden presentar un valor de ordenada al origen diferente de cero [30].

Una manera útil de observar los intervalos de potencial donde la corriente registrada ya corresponde a la corriente límite, es trazar las curvas de intensidad de corriente en función del potencial aplicado (en ocasiones también llamados voltamperogramas de corriente muestreada). Por ejemplo, en la figura 7, se muestra un ejemplo de este tipo de curvas para una mezcla de iones ferricianuro (7A) y ferrocianuro (7B) [31]. En el primer caso se puede apreciar que la reducción del ferricianuro queda limitada por difusión dentro del intervalo de -300 a 100 mV. Ahí la corriente no depende del potencial aplicado, dado que la reacción electroquímica ocurre a su máxima velocidad, y por tanto genera la máxima corriente (límite). De manera similar, se observa que la oxidación del ion

ferrocianuro genera una corriente límite dentro del intervalo que va de 75 a 300 mV.

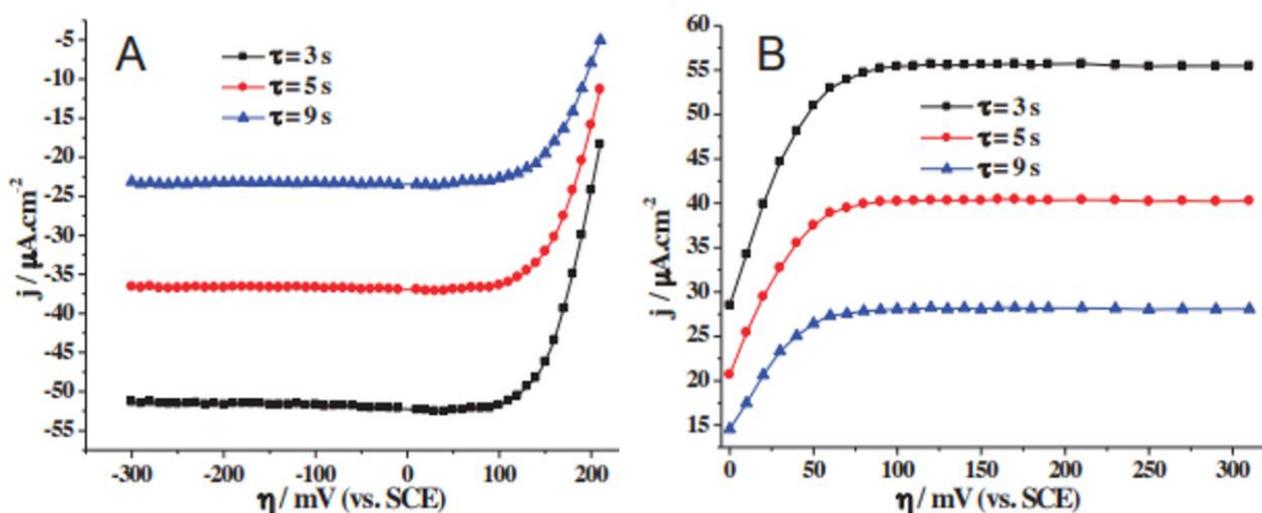


Figura 7. Voltamperogramas de corriente muestreada obtenidas a partir de datos de cronoamperometría para A) ion ferricianuro y B) ion ferrocianuro. (Figuras adaptadas de [31]).

Es importante acotar que, para la determinación del coeficiente de difusión a partir de datos de cronoamperometría, es necesario conocer el valor del área electroactiva del electrodo de trabajo, dado que está involucrada dentro de la ecuación de Cottrell. Para estimar el valor de esta área se puede usar la misma técnica de cronoamperometría, pero aplicada a una especie cuyo coeficiente de difusión se conozca o se haya reportado. De esta manera la incógnita será justamente el área del electrodo de trabajo, la cual se puede estimar de la pendiente de la recta de ajuste.

1.6 Caracterización de un compuesto modelo para la generación de un protocolo.

Ya se ha comentado brevemente que el empleo de técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría de doble pulso permiten evaluar parámetros característicos de moléculas con interés de aplicación en celdas de flujo. Dado que hay un gran número de quinonas y otras moléculas orgánicas propuestas para este fin, es necesario tener los procedimientos de caracterización organizados de tal manera que se puedan aplicar a los diversos compuestos a evaluar. En otras palabras, se debe contar con un protocolo que permita una caracterización sistemática de las moléculas candidatas para obtener valores directamente comparables y, con base en esos resultados, poder proponer las mejores moléculas para la aplicación que se busca.

comparación con las especies iónicas de vanadio, por ejemplo. Sin embargo, también se ha informado que, frente a otras quinonas, como el ácido 9,10-antraquinona-2,6-disulfónico, presenta una menor capacidad de retención. Es decir, al paso de varios ciclos de carga-descarga de la celda, el AQ-2-SH ya no es capaz de almacenar carga como al inicio de los ciclos, debido a reacciones colaterales que hidroxilan o descomponen la molécula [34-38].

1.8 Hidroquinona modelo: 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio. Información preliminar.

En el caso de la hidroquinona de la quinona modelo, el ácido 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfónico ($H_2AQ-2-SNa$, figura 8, producto de la reacción), la información que se reporta es mucho más escasa. Se hace mención en los artículos de esta especie como el producto de la reducción de la quinona AQ-2-SNa cuando se almacena energía en la celda de flujo. Sin embargo, no se hace el mismo análisis experimental que se desarrolla para la quinona. Alguna información sobre la especie se obtiene en aquellos reportes donde se hacen cálculos teóricos sobre potenciales estándar de reducción de diferentes pares quinona/hidroquinona. Sin embargo, los datos son estimaciones teóricas, no experimentales [39].

1.9 Bibliografía.

- [1] *Cambio climático, sequías e inundaciones*. National Geographic. 2010. (<http://www.nationalgeographic.es/video/tv/la-actividad-humana-tambien-provoca-terremotos-mortales>).
- [2] The World Bank Data; Atlas of Sustainable Development Goals 2017; 2017.
- [3] K. Ito; *International Economics*; 2017, 151, 1-6.
- [4] M. Bhattacharya, S. R. Paramati, I. Ozturk, S. Bhattacharya; *Applied Energy*; 2016, 162, 733-741.
- [5] *Reporte de avance en energías limpias 2016*; Secretaría de Energía. México, 2017.
- [6] *Prospectiva de Energías Renovables 2012 -2026*; Secretaría de Energía. México, 2012.
- [7] J. González Velasco; *Energías Renovables*; Reverté, 2009, 572-574.
- [8] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2008, 12, 1221-1250.
- [9] Redox flow cell development and demonstration project. Department of Energy, National Aeronautics and Space Administration (Lewis Research Center). 1979.
- [10] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh; *Journal of Power Sources*; 2006, 160, 716-732.
- [11] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane; *Journal of the Electrochemical Society (accelerated brief communications)*; 1986, 1057-1058.
- [12] M. Skyllas-Kazacos, F. Grossmith; *Journal of the Electrochemical Society*; 1987, 134 (12), 2950-2953.

- [13] X. Wei, W. Pan, W. Duan, A. Hollas, Z. Yang, B. Li, Z. Nie, J. Liu, D. Reed, W. Wang, V. L. Sprenkle; *ACS Energy Letters*; 2017, 2 (9), 2187-2204.
- [14] E. O. Pyzer-Knapp, C. Suh, R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, A. Aspuru-Guzik; *Annual Review of Materials Research*; 2015, 45, 2.1-2.22.
- [15] Edward O. Pyzer-Knapp, Kewei Li, Alan Aspuru-Guzik; *Advanced Functional Materials*; 2015, 25, 6495-6502.
- [16] E. Mencías-Rodríguez, L. M. Mayero-Franco, *Manual de Toxicología Básica*, Díaz de Santos S. A.; Madrid, 2000; 620-622.
- [17] *Hojas de seguridad de: bromuro de sodio, cloruro de cromo (III) metavanadato de sodio, cloruro de vanadio (III), nitrato amoniacal de cerio (IV)*, Sigma Aldrich.
(<https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>)
- [18] *Hojas de seguridad de bromo*, Universidad de Sonora.
(<http://www.qb.uson.mx/PISSA/frames/hojas/BROMO.pdf>)
- [19] *Hojas de seguridad de nitrato de cerio (III)*. Merck Millipore.
(http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-MX-Site/es_ES/-/MXN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-102271&Origin=PDP)
- [20] *The MAK-Collection Part 1: MAK Value Documentations, Vol. 25*, Wiley – VCH, 2009.
- [21] S. Er, C. Suh, M. P. Marshak, A. Aspuru-Guzik; *Chemical Science*; 2015, 6, 885-893.
- [22] S. I. Bailey, L. M. Ritchie; *Electrochimica acta*; 1985, 30 (1), 3-12
- [23] M. Quan, D. Sánchez, M. F. Wasylikiw, D. K. Smith; *Journal of the American Chemical Society*; 2007, 129, 12847-12856
- [24] F. G. Thomas, G. Henze; *Introduction to Voltammetric Analysis*; CSIRO Publishing, 2001, 33-38.
- [25] F. Schoolz (editor), F. Marken, A. Neudeck, A. M. Bond; *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*; Springer, 2010, 57-106.
- [26] A. Baeza, A. J. García; *Principios de electroquímica analítica*, Documentos de apoyo UNAM, 2011, 61-72.
- [27] R. J. Kilngler, J. K.Kochi; *Journal of the American Chemical Society*; 1981, 85 (12), 1731-1741.
- [28] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno; *Electronalysis*; 2004, 16 (6), 505-506.
- [29] R. S. Nicholson; *Analytical Chemistry*; 1965, 37 (11), 1351-1355.
- [30] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, United States, 2001.
- [31] P. J. Espinoza-Montero, B. A. Frontana-Uribe; *Química Central*; 2013, 3(2), 19-24.
- [32] Robert J. Forster, Joseph P. O'Kelly; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 2001, 498, 127-135.
- [33] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan; *Journal of the Electrochemical Society*; 2014, 161 (9), 1371-1380.
- [34] M. R. Gerhardt, L. Tong, R. Gómez-Bombarelli, Q. Chen, M. P. Marshak, C. J. Galvin, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz; *Advanced Energy Materials*; 2017, 1601488.
- [35] M. R. Gerhardt, E. S. Beh, L. Tong, R. G. Gordon, M. J. Aziz; *Materials Research Society Advances*; 2017, 2 (8), 431-437.
- [36] X. Tang, H. Li, Z. Du, H. Yong; *Bioresource Technology*; 2014, 164, 184-188.
- [37] P. Leung, A.A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J.R. Morante, Q. Xu, M.R. Mohamed, C. Ponce de León, F.C. Walsh; *Journal of Power Sources*; 2017, 360, 240-283.
- [38] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, S. Krishnamoorthy, A. Murali, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan; *Journal of the Electrochemical Society*; 2016, 163 (7), 1442-1449.
- [39] H. Kim, T. Goodson, P. M. Zimmerman; *Journal of Physical Chemistry C*; 2016, 120, 22235-22247.

2. ENFOQUE

2.1 Justificación.

Como se mencionó en los antecedentes, algunas propiedades (como el potencial estándar reducción y la energía libre de solvatación) de un gran número de moléculas se han podido estimar por medio de cálculos computacionales. Con base en esto se han propuesto una amplia variedad de compuestos que pueden considerarse en la operación de las celdas de flujo; sin embargo, estos resultados son teóricos, y para poder llegar a la aplicación experimental es necesario conocer si los compuestos tienen realmente las propiedades calculadas y las propiedades electroquímicas adecuadas para su uso en celdas de flujo. Para ello es necesario realizar un proceso de caracterización, y entonces tener un criterio experimental que permita identificar a las mejores moléculas para su aplicación en las celdas de flujo.

El presente trabajo se ha realizado con el fin de contribuir justamente en la etapa de caracterización específico, empleando técnicas electroquímicas. Al evaluar algunas de las propiedades de interés de una quinona modelo (el AQ-2-SNa), no sólo se busca obtener valores experimentales al respecto; además, se plantea obtener un procedimiento sistemático de caracterización específica, para ser aplicado a otras quinonas, e inclusive a algunas otras moléculas orgánicas no quinoides que hayan sido propuestas para usarse en celdas de flujo.

2.2 Objetivos.

2.2.1 *Objetivo general.*

Establecer un procedimiento experimental sistemático (protocolo) para la caracterización electroquímica de quinonas que han sido propuestas para su aplicación en celdas de flujo.

2.2.2 *Objetivos particulares*

- ◆ Emplear técnicas electroquímicas (como voltamperometría cíclica, VC, y cronoamperometría de doble pulso, CADP) para caracterizar una quinona modelo (AQ-2-SNa) en disolución acuosa.

- ◇ Obtener estimaciones de parámetros de interés, como son: el potencial de media onda, la relación de corrientes de pico, el coeficiente de difusión, la constante heterogénea de transferencia, y el coeficiente de transferencia de carga.
- ◇ Realizar el mismo procedimiento de caracterización para la forma reducida de la quinona modelo ($\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$)
- ◇ Establecer los parámetros de relevancia en esta caracterización para generar un protocolo de caracterización electroquímica de quinonas (y compuestos orgánicos) con potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.

2.3 Hipótesis.

La aplicación de técnicas electroquímicas (VC y CADP) permitirá caracterizar la molécula modelo (AQ-2-SNa) para obtener parámetros de interés relacionados con su aplicación en una celda de flujo. Al obtener la forma reducida de la quinona modelo ($\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$) se podrá caracterizar bajo el mismo procedimiento realizado con la quinona. Finalmente, será posible obtener un protocolo sistemático para la caracterización electroquímica de quinonas (y otros compuestos orgánicos) a partir de los procedimientos aplicados a la quinona modelo.

3. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

3.1 Comportamiento electroquímico del antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQ-2-SNa)

Como primer paso de la caracterización de la quinona modelo (AQ-2-SNa), se realizó un estudio por voltamperometría cíclica (VC) para observar su comportamiento electroquímico. En la tabla II se presentan los parámetros empleados para este estudio. En general son los mismos para los demás experimentos donde se aplique VC. En caso de haber alguna diferencia, se ha de puntualizar.

Tabla II. Tabla de parámetros. VC del AQ-2-SNa.

Parámetros de celda									
<i>ELECTRODOS</i>									
Electrodo de trabajo (ET)		Carbono vítreo							
Electrodo de referencia (ER)		Ag ^o AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)							
Electrodo auxiliar (EA)		Ni ^o -Cr ^o 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)							
<i>DISOLVENTE</i>			<i>ELECTROLITO SOPORTE</i>						
Tipo	H ₂ O		Tipo	H ₂ SO ₄					
Volumen	5.0 mL		Concentración	1.0 mol L ⁻¹					
Parámetros de técnica									
<i>Voltamperometría Cíclica (VC)</i>									
$E_{\lambda+}$	= 0.8 V	$E_{\lambda-}$	= -0.8 V	ν	= 0.1 V/s	V_m	= 4 mV	CCO	realizada
Condiciones									
<i>TEMPERATURA</i>		<i>GAS INERTE</i>		<i>ET PULIDO</i>					
<i>Controlada</i>		N ₂		<i>Realizado</i>					
25 °C		15 min		<i>al inicio</i>					

$E_{\lambda+}$ - potencial de inversión superior / $E_{\lambda-}$ - potencial de inversión inferior / ν - velocidad de barrido de potencial / V_m - potencial de muestreo de corriente / CCO - compensación por caída óhmica.

Los registros de este primer estudio se muestran en la figura 9. Los presentados en **A)** fueron obtenidos iniciando el barrido de potencial en sentido positivo, mientras que en **B)** se iniciaron en sentido negativo.

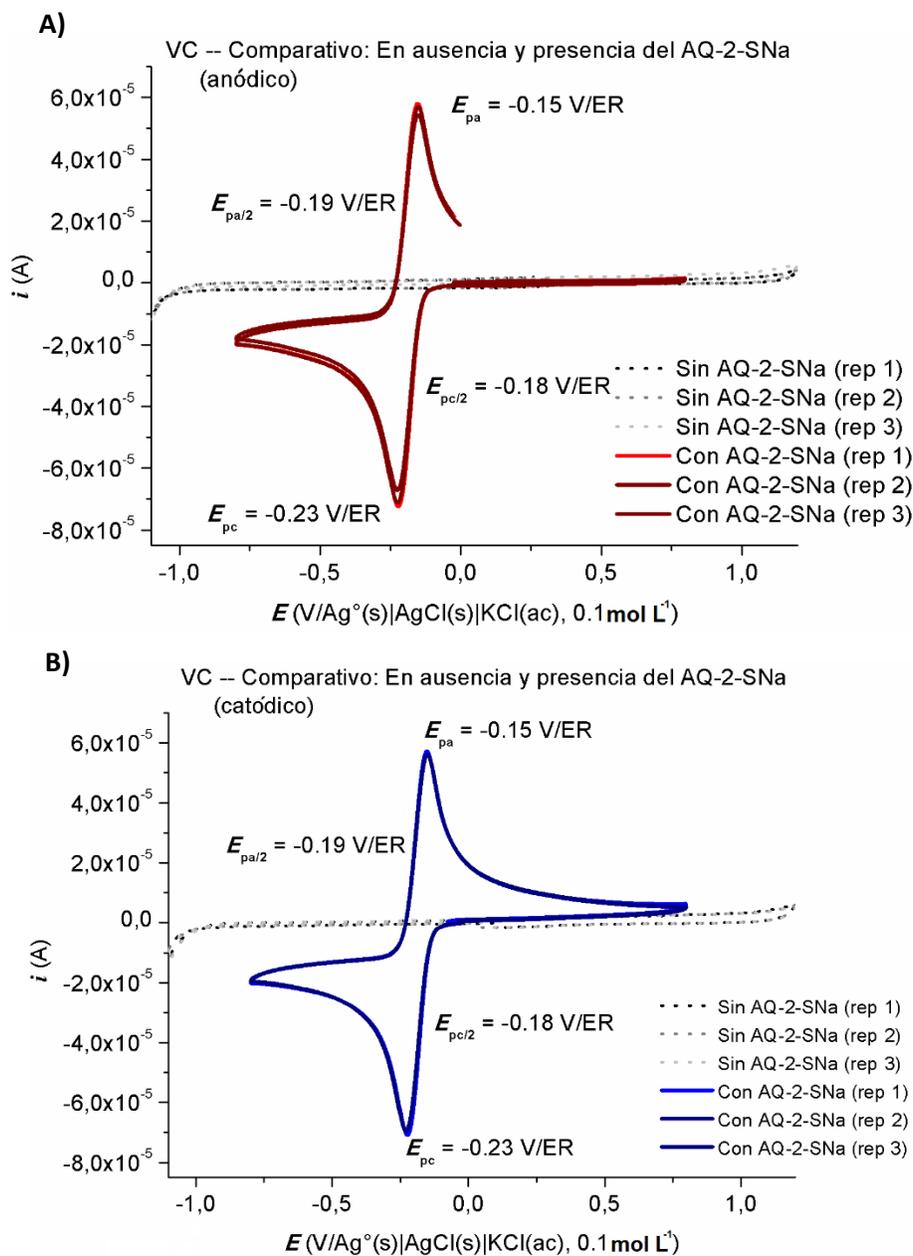


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) obtenidos (por triplicado) en una celda con 5.0 mL de una disolución acuosa con 1.0 mol L^{-1} de H_2SO_4 en ausencia (líneas punteadas) y presencia (línea continua) de 1.0 mmol L^{-1} de AQ-2-SNa. El barrido de potencial se inició en el potencial de circuito abierto en diferentes direcciones: **A)** en sentido positivo y en **B)** en sentido negativo.

En ambos casos se observa que en ausencia de la quinona (voltamperogramas de línea punteada) no hay corrientes eléctricas importantes, y por tanto no se tienen especies electroactivas en la disolución, o si las hay, están en concentraciones muy pequeñas y no influyen en los resultados.

Al adicionar la quinona (tal que su concentración final en la celda fue de 1.0 mmol L⁻¹, voltamperogramas de línea continua), son notables las señales que se observan. Cuando el barrido de potencial se realiza en sentido positivo el voltamperograma prácticamente es igual a aquel registrado en ausencia de AQ-2-SNa, hecho que muestra que la quinona no presenta procesos de oxidación. Sin embargo, al hacer el barrido en sentido negativo, se observa una señal de reducción, con un potencial de pico de -0.23 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac). No se observa otra señal de reducción, por lo que la quinona no sufre otra reacción redox, dentro de la ventana electroactiva. Al invertir el barrido de potencial, el producto generado en la reducción se oxida para producir nuevamente el AQ-2-SNa. La evidencia es el pico de oxidación que se observa en -0.15 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac).

La diferencia de potenciales de pico resulta ser de $\Delta E_p = 0.08 \text{ V} = 80 \text{ mV}$. Si el proceso fuera rápido idealmente, esta diferencia debería ser 28.5 mV [1], puesto que en la reacción redox del AQ-2-SNa se intercambian 2 electrones. Por tanto, no es posible afirmar que la reacción electroquímica sea rápida. Más bien entra dentro de los sistemas semi rápidos, de acuerdo con el criterio descrito en la literatura, donde estos sistemas presentan un valor de $n\Delta E_p$ menor a 200 mV, como el caso de la quinona modelo $n\Delta E_p = 160 \text{ mV}$.

Por otra parte, al estimar la razón de corrientes de pico, i_{pa}/i_{pc} , resulta ser de 0.96 valor muy cercano al valor ideal de 1.00. Con esta información se puede concluir que el sistema presenta reversibilidad química. Es decir que, al reducir el AQ-2-SNa genera un producto (que bien puede tratarse del H₂AQ-2-SNa) que permanece en las cercanías del electrodo sin sufrir alguna reacción adicional y, al oxidarse con el barrido inverso de potencial, genera el AQ-2-SNa. El que la relación de picos sea muy cercana a 1.00 implica que en la oxidación se recupera prácticamente todo lo que se reduce de AQ-2-SNa. Esto es un hecho relevante, pues en la celda de flujo se necesita que las especies del par redox que sirven como almacenadores de energía puedan transformarse uno en el otro durante los procesos de carga y descarga, sin sufrir reacciones colaterales, lo cual significaría una pérdida en la eficiencia de la celda. Aunque la relación de corrientes se puede relacionar con los ciclos de descarga y carga que desarrolla la celda de flujo, es importante aclarar que la determinación de este parámetro se realiza en condiciones distintas (sin convección) a las que se presentan en el dispositivo de almacenamiento de energía (en agitación constante, flujo de la disolución hacia el electrodo).

Se eligió realizar la caracterización de la quinona modelo en un medio (disolución) de alta acidez. La razón es porque, en medios muy ácidos, la transferencia de protones es tan rápida, que la reacción que ocurre al electrodo es $AQ-2-SNa + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2AQ-2-SNa$ [2]. En estas condiciones se estaría aprovechando el hecho que la quinona intercambia 2 electrones por molécula, lo que genera una mayor intensidad de corriente por mol de sustancia. Para visualizarlo se presenta la figura 10, que muestra los voltamperogramas obtenidos para el AQ-2-SNa y el ion ferricianuro (obtenido en una disolución de 0.1 mol L⁻¹ de KCl). En ambos casos se presenta la razón i/Ci_{pc} (ferricianuro) (donde C es la concentración de cada especie) en función de $E-E_{1/2}$.

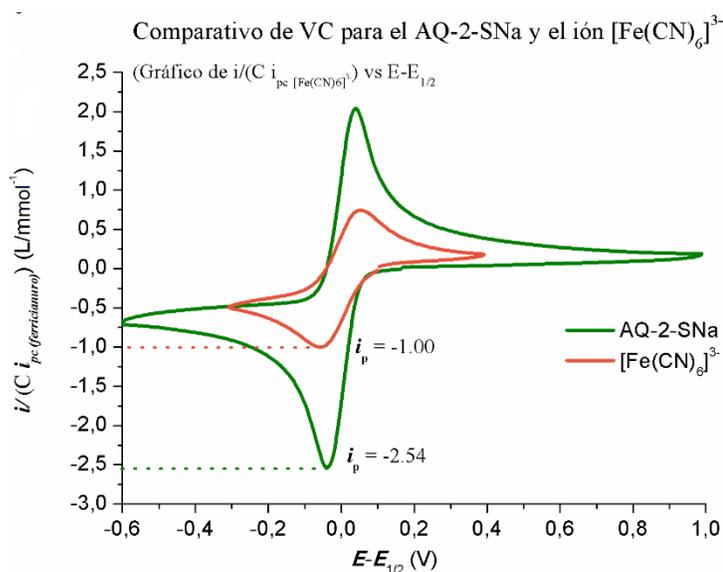


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) del AQ-2-SNa (1.02 mmol L^{-1}) y ion ferricianuro (0.98 mmol L^{-1}) obtenidos en un electrodo de trabajo de carbón vítreo normalizados respecto a sus respectivas concentraciones y a la corriente de pico catódica para el ion ferricianuro.

Inmediatamente se nota la diferencia en las corrientes de pico que se registran para cada especie. En comparación con el ion ferricianuro, para la quinona se registra una corriente de pico 2.54 veces mayor, lo cual refleja que intercambia un número mayor de electrones (en este caso el doble). Retomando las ecuaciones que modelan la corriente de pico en VC, se tiene que ésta varía en función de $n^{3/2}$. Si el ion ferricianuro intercambia un electrón y la quinona intercambia 2, la relación de corrientes de picos (a la misma concentración) tendría que ser de 2.83, si la corriente sólo dependiera de n . Sin embargo, también depende de la raíz cuadrada del coeficiente de difusión. En la literatura se reportan los valores de $3.71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el AQ-2-SNa [3] y $7.20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el ion ferricianuro [4]. Al realizar la razón de las raíces cuadradas de estos valores se tiene:

$$\frac{\sqrt{D_{AQ-2-SNa}}}{\sqrt{D_{Ferricianuro}}} = \sqrt{\frac{3.71 \times 10^{-6}}{7.20 \times 10^{-6}}} = 0.718$$

Lo que indica que la relación entre las corrientes de pico normalizadas debería ser $2.83 \times 0.718 = 2.03$. Como es evidente, el resultado experimental es mayor, lo cual sugiere que el coeficiente de difusión de la quinona modelo es superior al empleado en los cálculos anteriores. Para conocer si en realidad el AQ-2-SNa tiene un coeficiente de difusión mayor, se debe realizar una estimación como la presentada en la sección 3.3 de este trabajo.

Sabiendo lo que se ha reportado en la literatura, y confirmando con el breve análisis anterior, se puede asegurar que, bajo las condiciones de estudio, el AQ-2-SNa presenta un intercambio de 2 electrones, y se estaría obteniendo el H₂AQ-2-SNa como el producto de la reducción.

3.2 Obtención del 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio (H₂AQ-2-SNa)

Como siguiente paso se buscaron estrategias para poder generar el 9,10-dihidroxiantraceno-2-sulfonato de sodio (H₂AQ-2-SNa) que es la especie reducida del AQ-2-SNa. A continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron para las diferentes estrategias que se siguieron.

3.2.1 Reducción química del AQ-2-SNa de forma directa.

Como primera aproximación se intentó realizar una reducción química, empleando zinc metálico, un reductor muy común, accesible y usado ampliamente [5-6]. Al agregarlo a la disolución del AQ-2-SNa, además de la efervescencia debida a la reacción del Zn con el ácido ($Zn(s) + 2 H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$), se logró observar un cambio de color. Antes de la reacción la disolución era incolora, y al agregar el Zn, se tornó a un color amarillo-verdoso. Esta fue una evidencia cualitativa que en efecto estaba ocurriendo una reacción con la quinona.

Lo siguiente era confirmar que lo que ocurría se trataba de la reducción de la quinona modelo. Para ello se preparó una celda electroquímica, con las condiciones

ya conocidas con el fin de caracterizar el producto de la reacción con Zn. Después se seleccionó una alícuota de 3.0 mL que posteriormente se adicionó a la celda electroquímica; en el momento de la transferencia de la alícuota se logró apreciar que la coloración amarillo-verdosa se desvanecía hasta llegara a ser nuevamente incolora. Al realizar la VC una vez añadida la alícuota, se obtenía el registro como si se partiera del AQ-2-SNa.

El producto formado después de la reducción parecía no ser muy estable durante la manipulación de la alícuota. Fue muy complicado obtener una muestra en la cual permaneciera una concentración apreciable del producto de reacción. Para evitar el paso de la selección de alícuota se repitió el procedimiento, pero en la misma celda electroquímica donde se caracterizaría el producto formado. A la disolución del AQ-2-SNa, se le agregó una cantidad moderada de Zn (aproximadamente 10 mg \approx 0.15 mmol), que estuviera francamente en exceso respecto a la quinona y así se favoreciera su reducción. En la figura 11 se presentan dos voltamperogramas (uno en cada sentido de barrido de potencial) obtenidos al finalizar la reacción.

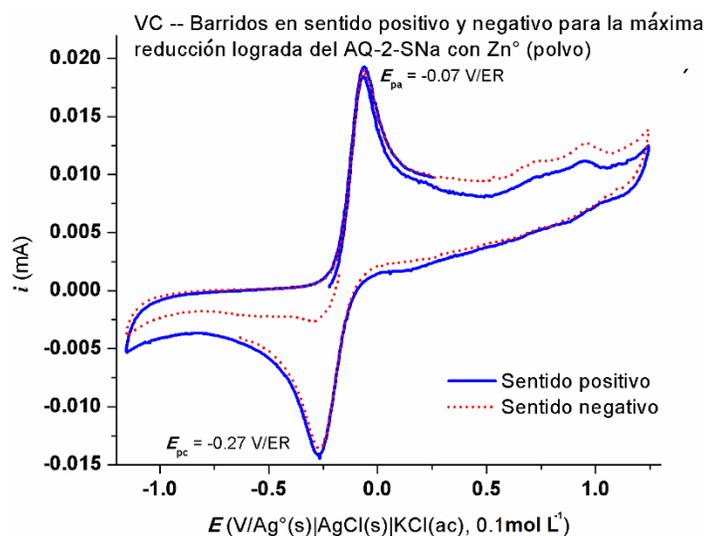


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) obtenidos en una celda con 5.0 mL de disolución acuosa con 1.0 mol L^{-1} de H_2SO_4 al finalizar la reducción química del AQ-2-SNa con zinc metálico (en polvo). Se muestran los voltamperogramas donde el barrido de potencial es iniciado desde el potencial de circuito abierto tanto en sentido positivo (línea continua) y negativo (línea punteada).

Al iniciar la voltamperometría cíclica en sentido positivo (línea sólida), inmediatamente se observa una señal de oxidación, que por su potencial puede ser

adjudicada a la oxidación del H₂AQ-2-SNa. En contraparte, al iniciar el barrido en sentido negativo (línea punteada), se aprecia una señal de reducción, notablemente menor que la que se observa antes de la reacción con zinc (ver figura 9B). Dicha señal indica que aún había una pequeña concentración del AQ-2-SNa en disolución que no fue reducido por el zinc.

Además, se observa que cuando sólo está presente el AQ-2-SNa el potencial de circuito abierto (0.05 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl(ac), aproximadamente) es notablemente superior al intervalo comprendido entre los potenciales de pico (de -0.23 V a -0.15 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl(ac). En cambio, después de la reacción de la quinona con zinc metálico, el potencial de circuito abierto se encuentra dentro del intervalo antes mencionado (-0.21 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl(ac), lo cual puede atribuirse a que hay concentraciones apreciables tanto de quinona e hidroquinona, de forma que dicho par redox es quien impone el potencial de equilibrio del sistema (y corresponde al potencial de circuito abierto). Dadas estas evidencias es posible proponer que, efectivamente el zinc metálico fue capaz de reducir el AQ-2-SNa a H₂AQ-2-SNa en un porcentaje alto, aproximadamente del 83% (estimado a partir de las corrientes de pico).

Otro hecho a resaltar son los potenciales de pico registrados ($E_{pa} = -0.07$ V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac); $E_{pc} = -0.27$ V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac), con lo que la diferencia de potenciales de pico es de $\Delta E_p = 0.20$ V), los cuales difieren de manera notoria a los registrados en los voltamperogramas de la figura 9 ($E_{pa} = -0.15$ V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac); $E_{pc} = -0.23$ V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac); $\Delta E_p = 0.08$ V). Es claro entonces que en las condiciones de este experimento hay una pérdida de rapidez (se tiene una mayor diferencia de potenciales de pico). Esto podría deberse a una modificación del pH de la disolución (recuérdese que el zinc también reduce los protones en disolución, lo que provoca un incremento del pH), el cual pudo causar que la rapidez de la reacción electroquímica disminuyera (tal como se mencionó en un ejemplo de los antecedentes, [7]).

3.2.2 Reducción química del AQ-2-SNa empleando un sistema de celda tipo Daniell.

Para evitar estas complicaciones en la celda mencionadas en el apartado anterior se decidió replantear la reacción de reducción en una siguiente estrategia. Dado que el zinc metálico reacciona con el ácido presente en la celda electroquímica fue necesario separar las reacciones. En la celda electroquímica se estaría reduciendo

la quinona modelo, mientras que en otro compartimento se oxidaría el zinc metálico. Con esta estrategia se evitaría la reacción del zinc con el medio ácido y, en consecuencia, no se generaría hidrógeno gaseoso en la celda electroquímica o especies adicionales de zinc (complejos) que afectarían los registros voltamperométricos. Además también se estaría impidiendo que los iones Zn^{2+} entraran en contacto con la quinona.

Para realizar la separación de reacciones se elaboró un sistema análogo a una celda de Daniell [8]. La semicelda correspondiente al zinc es muy similar en la estrategia aquí empleada: un electrodo de zinc metálico (lámina) sumergido en una disolución con 1.0 mol L^{-1} de sulfato de sodio. En la celda de Daniell, la segunda semicelda contiene al sistema Cu^{2+}/Cu° . Para este trabajo se cambió por una disolución que contenía 1 mmol L^{-1} del AQ-2-SNa y 1.0 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Además, se sumergió un electrodo de platino (malla). Las dos semiceldas se unieron a través de un papel filtro empapado de una disolución saturada de sulfato de sodio. La figura 12 muestra de manera esquemática el arreglo del sistema construido.

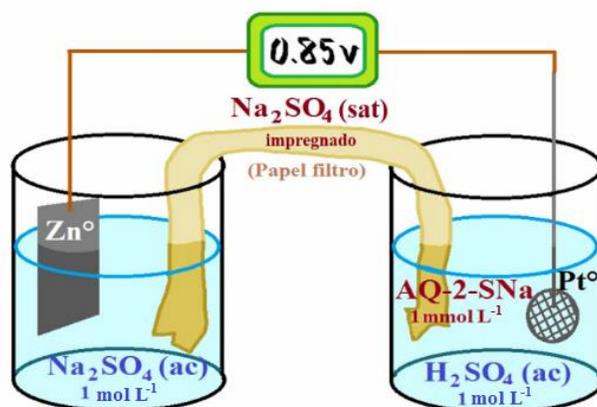


Figura 12. Esquema de la celda tipo Daniell empleada para la reducción del AQ-2-SNa con zinc metálico.

Manteniendo agitación constante en ambas disoluciones, se conectó la celda en corto circuito para llevar a cabo la reacción. Mientras ésta transcurría se obtuvieron voltamperogramas cíclicos para monitorear el progreso de la reacción. En la figura 13 se muestran los registros obtenidos. Se observa que a medida que transcurre la reacción, la señal de reducción en los registros, obtenidos con un barrido de potencial en dirección negativa (A), disminuye. Esto concuerda con el hecho de la disminución de la concentración del AQ-2-SNa, puesto que se consume en la reacción química con zinc. Ahora bien, al mismo tiempo la señal de oxidación en los

voltamperogramas con barrido en sentido positivo (B), se incrementa. Este hecho refleja la formación del producto de la reacción química, en este caso el H_2AQ -2-SNa, el cual se oxida como ya se mencionó con anterioridad.

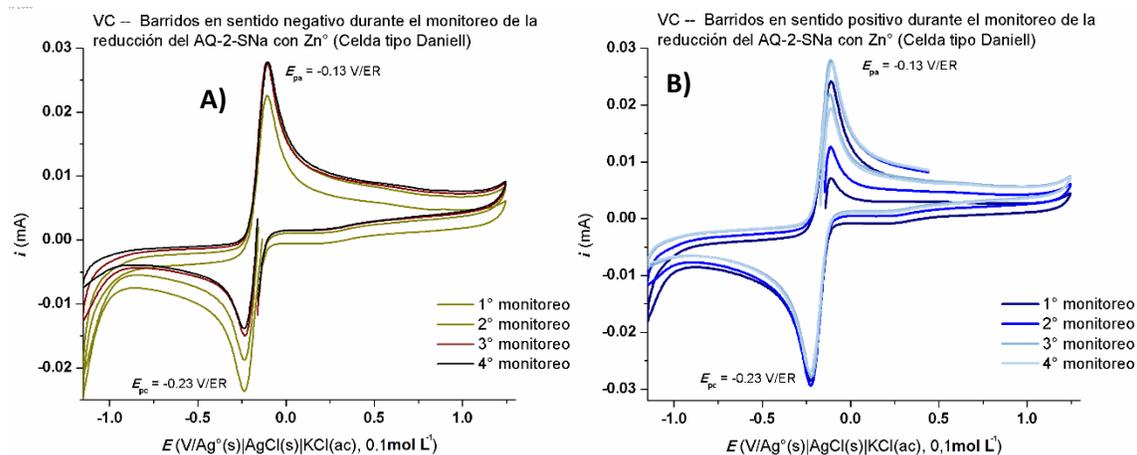


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos obtenidos ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) durante la reducción del AQ-2-SNa con zinc metálico empleando el sistema de celda tipo Daniell. El barrido de potencial se inició desde el potencial de circuito abierto en: **A)** en sentido negativo, y en **B)** en sentido positivo.

Al seguir monitoreando la reacción entre el AQ-2-SNa y zinc, no se observó mayor variación. Los siguientes voltamperogramas prácticamente se sobreponían al cuarto monitoreo mostrado en la figura 13. Esto indica que el zinc es capaz de reducir a la quinona modelo en esta estrategia, pero a un máximo de 62 % de conversión (estimado de nueva cuenta con las corrientes de pico). Esto pudo deberse a diversos factores, entre los que se encuentran: la agitación en ambas semiceldas no fue la adecuada (no permitió un transporte de masa hacia los electrodos de manera eficiente), el papel filtro no fue un buen puente salino (no permitió un buen transporte iónico) o la pasivación de alguno de los electrodos. Al realizar dos reducciones consecutivas usando la misma placa de zinc, se observó que en la segunda ocasión la reacción ocurría de manera más lenta, puesto que tardaba más tiempo en generarse la hidroquinona. En un tercer intento, antes de iniciar el proceso, se lijó la lámina de zinc. El resultado fue prácticamente el mismo que en el primer experimento. Esto indica que en la placa de zinc se forma alguna película durante la reacción (quizás de ZnO) lo que provoca que la electrólisis vaya siendo cada vez más lenta.

Para este caso los potenciales de pico ($E_{pa} = -0.13 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}(ac)$; $E_{pc} = -0.23 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}(ac)$, dando una diferencia de $\Delta E_p = 0.12$

V) son prácticamente los mismos a los obtenidos en los primeros registros del AQ-2-SNa (figura 9, $E_{pa} = -0.15 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$; $E_{pc} = -0.23 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$). Esto se debe a que el pH dentro de la celda electroquímica prácticamente se mantiene sin modificaciones, dada la ausencia del zinc metálico que consume protones de la disolución.

Las dos estrategias empleando zinc metálico como agente reductor mostraron que en efecto es posible reducir al AQ-2-SNa a la hidroquinona correspondiente; sin embargo, el rendimiento de la reacción se aleja del 100 % (83 y 62 % para cada caso), por lo que al final se cuenta con una mezcla quinona/hidroquinona.

Es importante resaltar que se logró observar, en las dos estrategias descritas hasta ahora, la evidencia cualitativa de la reducción de la quinona, que fue el cambio en el color de la disolución (de incolora a amarilla verdosa). Por otra parte, cuando ya se tenía la mayor cantidad de H₂AQ-2-SNa posible, se dejaba la celda al contacto con el aire y sin burbujeo de nitrógeno, paulatinamente aquella tonalidad amarilla verdosa iba atenuándose hasta prácticamente volver a ser incolora. Este fenómeno ocurrió con mayor rapidez cuando se agitó la disolución. La conclusión obtenida a partir de este hecho es que la hidroquinona no es una especie estable al contacto con aire. En particular, el oxígeno es quien oxida al H₂AQ-2-SNa, para formar nuevamente la quinona correspondiente. Por ello la disolución comienza a perder su coloración conforme entra en contacto con el oxígeno atmosférico.

3.2.3 Reducción electroquímica del AQ-2-SNa.

Como una tercera alternativa, se propuso realizar una macroelectrólisis de la quinona modelo. Para ello se contaba con una malla de platino. Por tanto, fue necesario también realizar una caracterización previa del AQ-2-SNa empleando un electrodo de trabajo de platino. Las condiciones empleadas en este estudio fueron las mismas que las registradas en la tabla II, con excepción del ET y los potenciales de inversión, que en este caso fueron de $E_{\lambda+} = 0.20 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$ y de $E_{\lambda-} = -0.30 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$.

Hay una marcada diferencia en los voltamperogramas cíclicos obtenidos con el electrodo de platino (figura 14) y aquellos obtenidos con el electrodo de carbono vítreo. Se observa que a potenciales más negativos que $-0.23 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol}$

L^{-1} KCl (ac), la corriente de reducción no decae como lo hace en el caso del electrodo de carbono vítreo. Esto se debe a que la barrera de reducción está muy próxima. De hecho, el potencial de inversión inferior ($E_{\lambda^-} = -0.3$ V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac)) se fijó en dicho valor puesto que a potenciales más negativos se observa un incremento muy grande en la corriente catódica, lo cual se debe a la reducción de los iones H⁺. Esto es congruente, dado que se conoce que el platino es un buen catalizador para la generación de hidrógeno, y por tanto no requiere de sobrepotenciales muy negativos para favorecer la reducción de protones. Lo anterior se debe tomar como precaución para el desarrollo de la electrólisis.

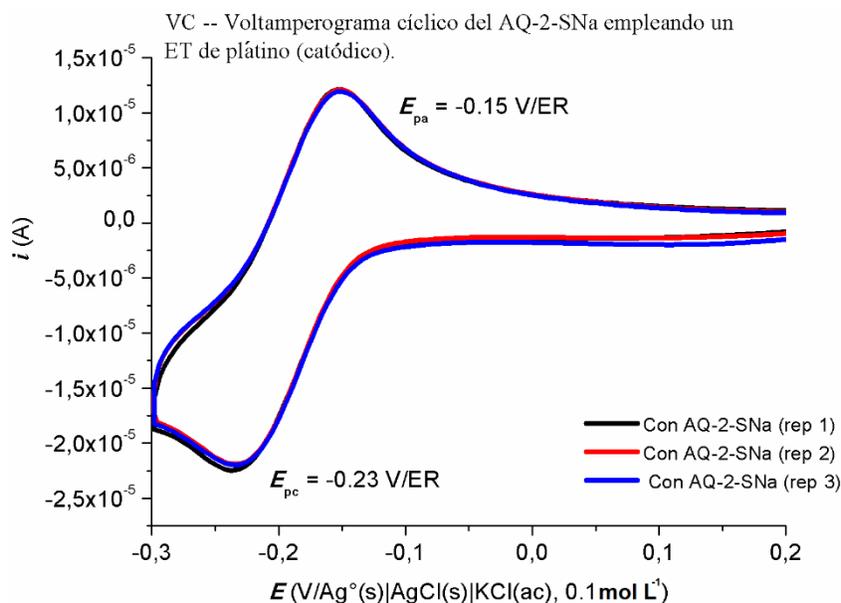


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1$ V s⁻¹) obtenidos (por triplicado, rep. Indica “repetición”) para el AQ-2-SNa en una disolución acuosa de 1.0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ empleando un ET de platino.

De los registros mostrados en la figura 14, se observa que la quinona se reduce cuando se aplican potenciales menores a -0.15 V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac) (aproximadamente). Con esta información se procedió a realizar la macroelectrólisis empleando la malla de platino. Es importante señalar que esto se realizó con agitación y burbujeo de nitrógeno. El proceso se monitoreó por voltamperometría cíclica empleando el ET de carbono vítreo. Los parámetros empleados para la electrólisis se presentan en la tabla III, y los de la voltamperometría cíclica durante el monitoreo son los mismos que los expresados en la tabla IV, con la excepción del intervalo de los potenciales de inversión ($E_{\lambda^+} = 0.15$ V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac) y $E_{\lambda^-} = -0.40$ V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac)). En la figura 15 se muestran los voltamperogramas obtenidos durante el seguimiento de la macroelectrólisis. Ahí se puede observar que,

a medida que avanzó la electrólisis, hubo una disminución de la corriente de reducción de la quinona modelo (figura 15A y 15C). Al mismo tiempo se comienza a ver una señal de oxidación (figura 15B Y 15D). Esto muestra que efectivamente la macroelectrólisis del AQ-2-SNa genera el H₂AQ-2-SNa, hecho que también se pudo corroborar de forma cualitativa, al observar la coloración amarillo verdosa en la disolución.

Tabla III. Tabla de parámetros. Electrólisis del AQ-2-SNa.

Parámetros de celda					
<i>ELECTRODOS</i>					
Electrodo de trabajo (ET)		Malla de platino			
Electrodo de referencia (ER)		Ag ^o AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)			
Electrodo auxiliar (EA)		Ni ^o -Cr ^o 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)			
<i>DISOLVENTE</i>			<i>ELECTROLITO SOPORTE</i>		
Tipo	H ₂ O	Tipo	H ₂ SO ₄		
Volumen	5.0 mL	Concentración	1.0 mol L ⁻¹		
Parámetros de técnica					
<i>Electrólisis</i>					
<i>pulsos</i> = 1	<i>E_{min}</i> = -0.25 V	<i>t</i> = 2760 s	CCO	<i>No realizada</i>	Agitación* = 760 rpm
Condiciones					
<i>TEMPERATURA</i>		<i>GAS INERTE</i>		<i>ET PULIDO</i>	
<i>Controlada</i> 25 °C		N ₂ 15 min		<i>Realizado</i> <i>al inicio</i>	

pulsos – número de pulsos de potencial / *E_{min}* – potencial del pulso mínimo / *t* – tiempo del pulso / CCO - compensación por caída óhmica / Agitación* se hizo con una barra magnética y parrilla de agitación.

La señal de reducción disminuye y la de oxidación aumenta al transcurrir el tiempo, desde el inicio de la electrólisis hasta los 660 s. Posteriormente se observan algunas anomalías. En el caso de las señales de reducción, se esperaría que aquellas obtenidas a los 1560 s y 2760 s fueran de menor intensidad que sus predecesoras. Sin embargo, no fue así, tal como lo muestra el detalle en la figura 15C (líneas sólidas). De forma similar, las señales de oxidación a los 960 s y 2760 s son de menor intensidad que las que las preceden, en lugar de ser mayores, como se esperaba. A partir de estos tiempos de electrólisis (mayor a 2760 s), a pesar de imponer un potencial que favorezca la reducción de la quinona, ésta ya no puede ser transformada. Es decir, de nueva cuenta la estrategia permite reducir la quinona, pero no en su totalidad (89 % aproximadamente, estimado a partir de las corrientes de pico).

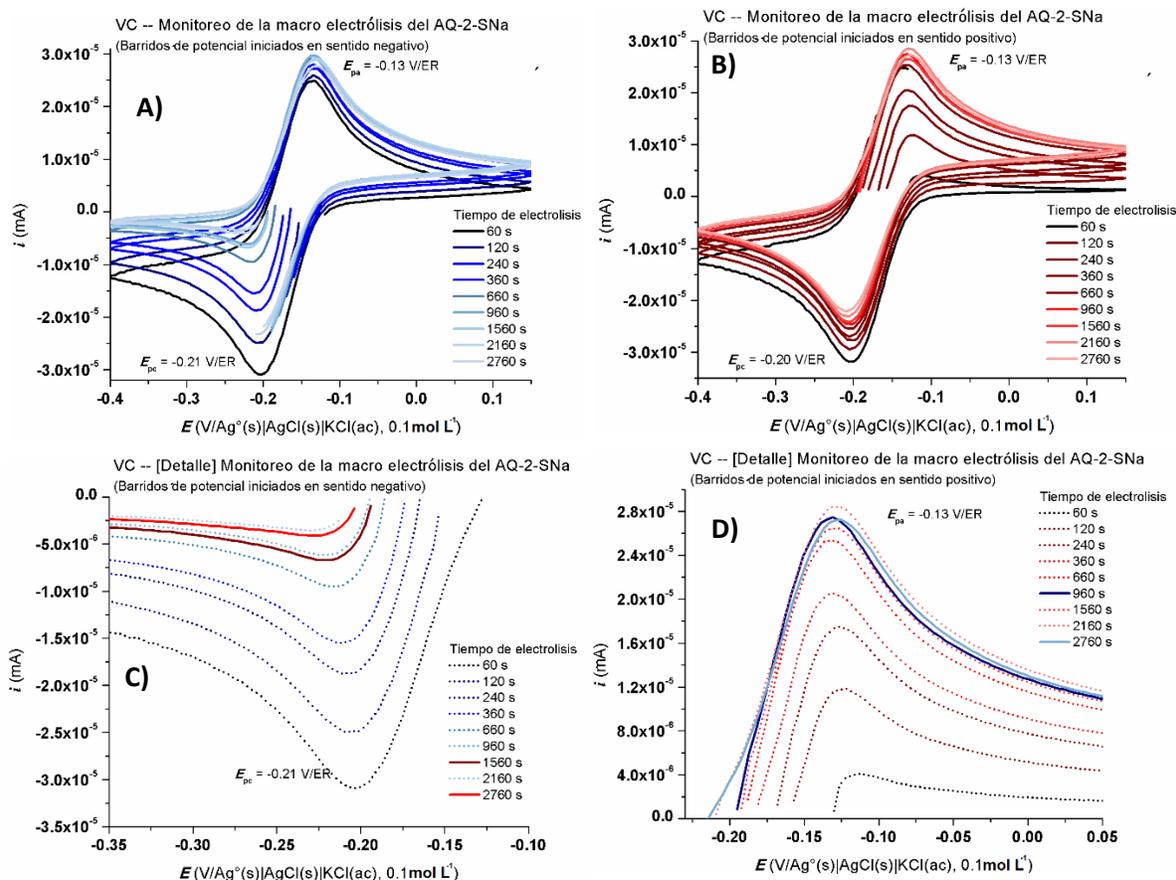


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) obtenidos durante el monitoreo de la electrólisis del AQ-2-SNa, imponiendo un potencial de $-0.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}|0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$ sobre la malla de platino. Se realizaron barridos de potencial iniciando en potencial de circuito abierto en sentido negativo **A)** y **C)** (detalle) y en sentido positivo **B)** y **D)** (detalle).

Este hecho también se puede observar en la variación del potencial de circuito abierto respecto al tiempo de electrólisis (figura 16). Antes de los 1000 s de electrólisis se puede apreciar una tendencia clara del E_{OCP} , que va disminuyendo debido a la generación del $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$ en la celda electroquímica. A mayores tiempos de electrólisis esta disminución se da en menor proporción. Al llegar a los 1500 s y tiempos superiores, el comportamiento del potencial ya no sigue la misma tendencia; en algunos casos sigue disminuyendo, pero en otros aumenta su valor.

Para los voltamperogramas obtenidos a 2760 s, se observa que las corrientes catódica y anódica son $-3.575 \times 10^{-6} \text{ A}$ y $2.838 \times 10^{-5} \text{ A}$ respectivamente. Con este par de datos se puede estimar que la distribución de especies dentro de la disolución es de 88.8 % de $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$ y 11.2 % de AQ-2-SNa , aproximadamente. Luego entonces, cuando en el sistema hay una relación quinona-hidroquinona cercana a 1:9, ya no es

posible continuar con la reducción, puesto que el potencial impuesto para la electrólisis ya está muy cercano al potencial de circuito abierto del sistema, lo cual provoca que se llegue a un estado estacionario del sistema. Lo que sería lógico hacer es imponer un potencial más negativo para lograr una mayor conversión. Sin embargo, dado que se usó el electrodo de platino, se corre el riesgo de promover la reducción de protones, generación de hidrógeno y un cambio importante en el pH de la disolución.

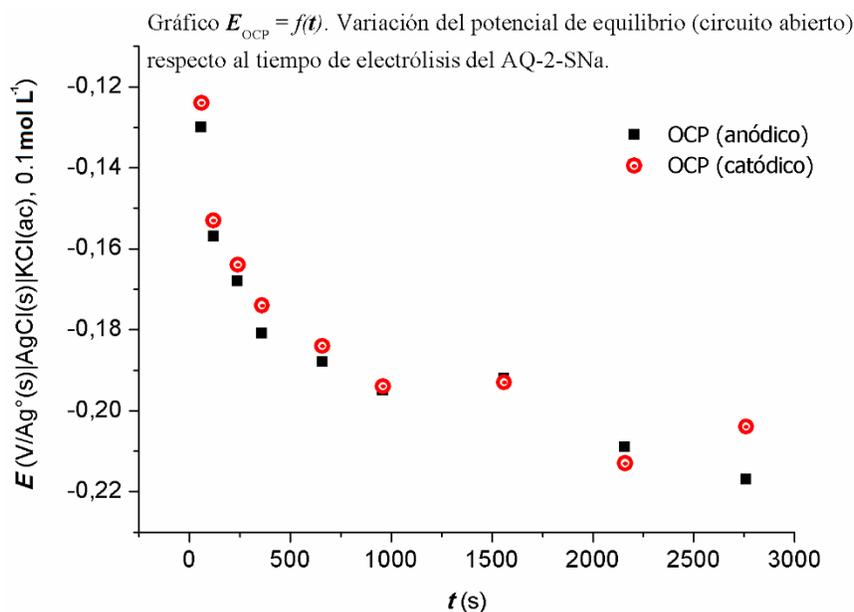


Figura 16. Gráfico que muestra la variación del potencial de circuito abierto respecto al tiempo de electrólisis del AQ-2-SNa.

Hasta esta parte, las estrategias empleadas para la obtención del H₂AQ-2-SNa han permitido observarlo y tener evidencia electroquímica de dicho compuesto. Sin embargo, ninguna de las tres estrategias permitió obtener la hidroquinona en un porcentaje superior al 90 %. Donde se obtuvo un mayor porcentaje de conversión fue en la macroelectrólisis, donde se alcanza un porcentaje alrededor de 90 % de transformación. Por tanto, esta última estrategia es adecuada para conseguir un porcentaje alto de transformación de la quinona. Como se señaló anteriormente, se podría disminuir más el potencial aplicado en la malla de platino para lograr un mayor porcentaje de conversión. Pero se debe cuidar siempre el detalle de no llegar a potenciales correspondientes a la barrera catódica, para evitar la reducción de protones. Además, si se desea obtener una mezcla quinona-hidroquinona en porcentajes determinados, es posible obtenerla controlando el tiempo de electrólisis.

3.3 Determinación del coeficiente de difusión para el AQ-2-SNa y el H₂AQ-2-SNa en agua.

Una vez observado el comportamiento electroquímico de la quinona modelo, se procedió a determinar algunos parámetros de interés. El primero de ellos fue el coeficiente de difusión. Como se comentó en el primer capítulo del presente trabajo, una de las técnicas más socorridas para la determinación de coeficientes de difusión es la cronoamperometría. Se tiene una ecuación que modela la respuesta de corriente eléctrica como función del tiempo. Es la ecuación de Cottrell, que ya se había presentado en el capítulo de los antecedentes (6):

$$i_d = \frac{nFA C_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{(Ec. 6)}$$

En donde n es el número de electrones intercambiados por molécula, F es la constante de Faraday, A el área electroactiva del electrodo, C_o^* es la concentración en la disolución de la especie estudiada, D_o es el coeficiente de difusión, i_d es la intensidad de corriente registrada y t el tiempo. Esta ecuación es aplicable cuando la reacción electroquímica está gobernada únicamente por difusión, y por tanto es independiente del potencial aplicado. Como se muestra, la intensidad de corriente tiene una dependencia lineal con el inverso de la raíz cuadrada del tiempo. Por tanto, si se traza una gráfica con dicha dependencia, se debe obtener una línea recta de cuya pendiente es posible obtener el coeficiente de difusión.

Las constantes involucradas en la ecuación, así como la concentración del analito son conocidos. Sin embargo, el área electroactiva es un parámetro que hasta este punto se desconoce. Bien es cierto que se puede hacer una aproximación, considerando simplemente el área geométrica del electrodo de trabajo empleado. El área es simplemente la calculada con el diámetro del electrodo y suponiendo que es perfectamente plano. No obstante, es importante tener una mejor estimación, en aras de obtener resultados más cercanos al valor real, es decir, más exactos.

Si se desconoce el área electroactiva de un ET, con la misma ecuación de Cottrell es posible estimarla. Se hace uso de una especie cuyo coeficiente de difusión ya haya sido medido o estimado, de manera que la única incógnita dentro del término de la pendiente de la función $i_d = f(t^{-1/2})$ sea el área electroactiva. Justamente esta fue la estrategia seguida para estimar el área del ET empleado y posteriormente determinar el coeficiente de difusión de las especies bajo estudio.

3.3.1 *Estimación del área electroactiva del ET.*

Uno de los compuestos que tiene gran relevancia dentro de la electroquímica es el ferroceno. Es una especie que se ha estudiado ampliamente por su buen comportamiento electroquímico; es decir, la reacción electroquímica que presenta es prácticamente reversible. Ha sido de gran utilidad al emplearlo como un estándar interno en diversos estudios, de forma que los potenciales medidos se pueden reportar tomando como referencia el potencial del ferroceno, principalmente en sistemas no acuosos [9]. Por otra parte, los iones ferrocianuro y ferricianuro conforman un par redox que también presenta reversibilidad electroquímica [10]. La ventaja que se tiene para estos iones es que sus correspondientes sales de potasio son solubles en agua, y por tanto pueden emplearse en estudios realizados en dicho disolvente.

Para la determinación del área efectiva del electrodo de trabajo se realizaron estudios para ferroceno, ferrocianuro de potasio y ferricianuro de potasio, cuyos respectivos valores de coeficiente de difusión se encuentran ya reportados en la literatura. Como primer paso de este estudio es necesario conocer cómo es el comportamiento electroquímico de cada especie por medio de la voltamperometría cíclica. Los resultados obtenidos (potenciales de oxidación y reducción) fueron útiles para desarrollar posteriores experimentos de cronoamperometría. El ferroceno se trabajó en acetonitrilo, con 0.1 mol L^{-1} de cloruro de tetrabutilamonio como electrolito soporte. En cambio, las sales de potasio de los iones ferrocianuro y ferricianuro se estudiaron en disolución acuosa, en presencia de 0.1 mol L^{-1} de cloruro de potasio como electrolito soporte. En todos los casos se realizaron los estudios a una temperatura controlada a $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Estas condiciones se eligieron con el fin de intentar reproducir los experimentos como fueron reportados en la literatura. En la figura 17 se presentan los registros obtenidos para cada especie.

En el caso de los iones ferrocianuro y ferricianuro, se puede apreciar un ligero desplazamiento de los picos tanto de oxidación como de reducción a medida que se obtuvieron los voltamperogramas. Este comportamiento ya ha sido reportado y se debe a la adsorción de los iones en el electrodo al paso del tiempo [11]. De ahí la dificultad para reproducir los registros voltamperométricos de las especies mencionadas. Sin embargo, se ha observado que se pueden obtener de nueva cuenta los primeros registros después de un ligero pulido del ET.

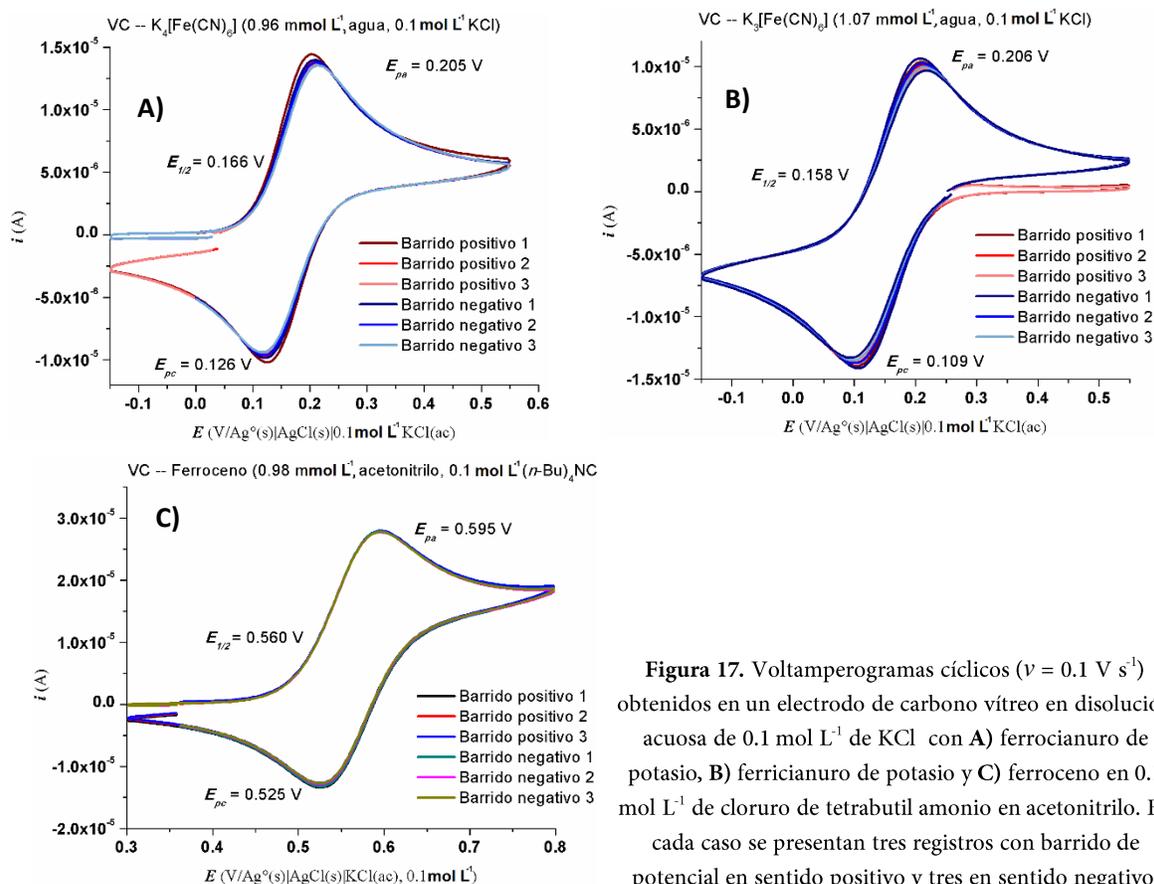


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1$ V s⁻¹) obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en disolución acuosa de 0.1 mol L⁻¹ de KCl con A) ferrocianuro de potasio, B) ferricianuro de potasio y C) ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de cloruro de tetrabutil amonio en acetonitrilo. En cada caso se presentan tres registros con barrido de potencial en sentido positivo y tres en sentido negativo.

Tabla IV. Tabla de parámetros. CADP del ferroceno y los iones ferrocianuro y ferricianuro.

Parámetros de celda				
FERROCENO				
ELECTRODOS				
Electrodo de trabajo (ET)		Carbón vítreo		
Electrodo de referencia (ER)		Ag ^o AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ (Bu) ₄ NCl(acetonitrilo)		
Electrodo auxiliar (EA)		Pt ^o 0.1 mol L ⁻¹ (Bu) ₄ NCl(acetonitrilo)		
DISOLVENTE		ELECTROLITO SOPORTE		
Tipo	CH ₃ CN	Tipo	(Bu) ₄ NClO ₄	
Volumen	5.0 mL	Concentración	0.1 mol L ⁻¹	
Parámetros de técnica				
Cronoamperometría de doble pulso (CADP)				
pulsos = 20	$E_{min} = 0.25$ V	$E_{máx} =$ variable	$t = 0.5$ s	CCO = Realizada
Condiciones				
TEMPERATURA		GAS INERTE		ET PULIDO
Controlada 25 °C		N ₂ 15 min		Realizado al inicio

IONES FERROCIANURO* Y FERRICIANURO♦			
ELECTRODOS			
Electrodo de trabajo (ET)		Carbón vítreo	
Electrodo de referencia (ER)		Ag ⁰ AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ KCl (ac)	
Electrodo auxiliar (EA)		Ni ⁰ -Cr ⁰ 0.1 mol L ⁻¹ KCl (ac)	
DISOLVENTE		ELECTROLITO SOPORTE	
Tipo	H ₂ O	Tipo	KCl
Volumen	5.0 mL	Concentración	0.1 mol L ⁻¹
Parámetros de técnica			
Cronoamperometría de doble pulso (CADP)			
<i>pulsos</i> = 20	* <i>E</i> _{min} = -0.25 V	* <i>E</i> _{máx} = variable	<i>t</i> = 5.0 s
	♦ <i>E</i> _{min} = variable	♦ <i>E</i> _{máx} = 0.47 V	CCO = Realizada
Condiciones			
TEMPERATURA	GAS INERTE	ET PULIDO	
Controlada 25 °C	N ₂ 15 min	Realizada al inicio	

pulsos – número de pulsos de potencial / *E*_{min} – potencial del pulso mínimo / *E*_{máx} – potencial del pulso máximo / *t* – tiempo del pulso / CCO - compensación por caída óhmica.

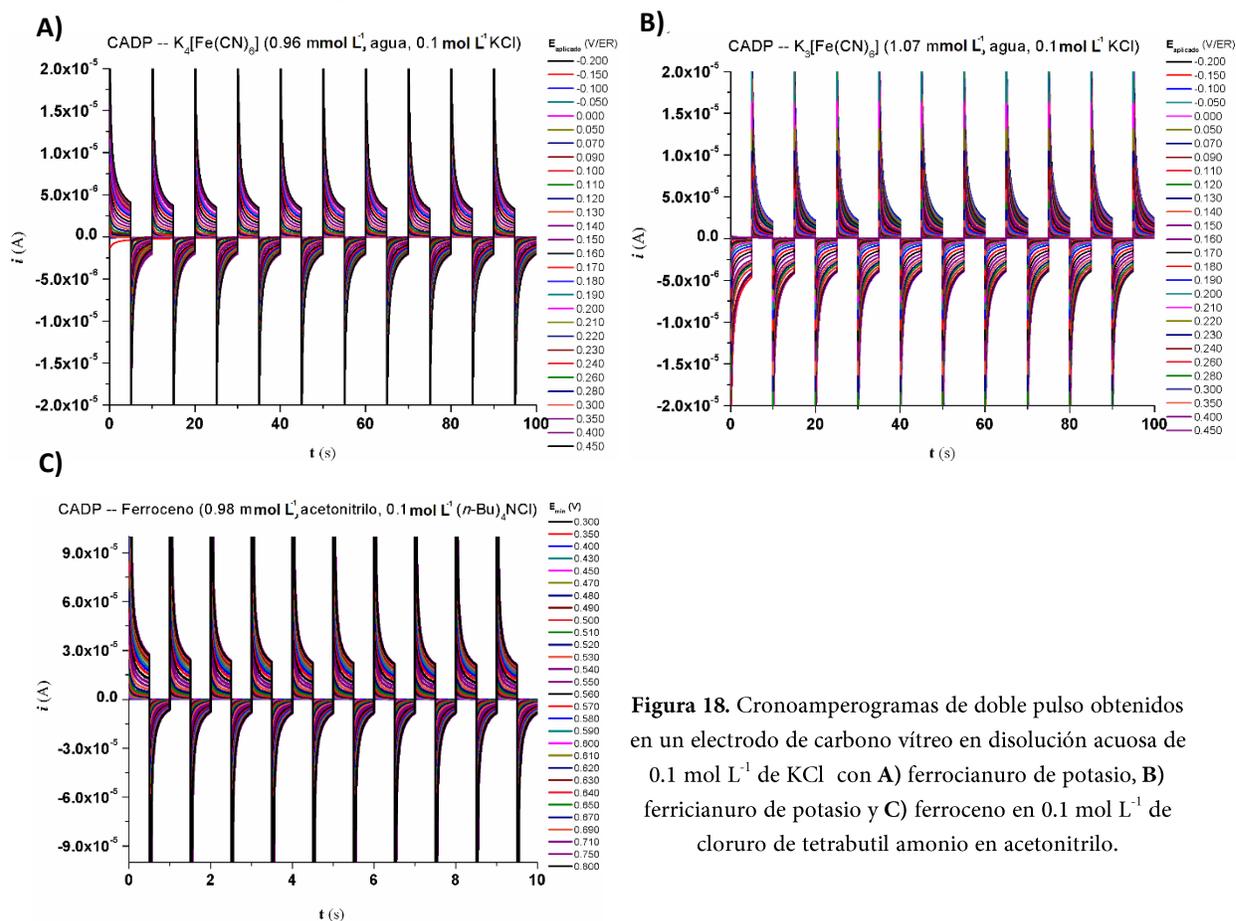


Figura 18. Cronoamperogramas de doble pulso obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en disolución acuosa de 0.1 mol L⁻¹ de KCl con **A)** ferrocianuro de potasio, **B)** ferricianuro de potasio y **C)** ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de cloruro de tetrabutil amonio en acetonitrilo.

Observando los potenciales de oxidación y reducción se pudo realizar un estudio por cronoamperometría de doble pulso en intervalos que permitieran observar la respuesta en corriente eléctrica desde que no hay reacción electroquímica, hasta el punto donde la transferencia de carga queda limitada únicamente por la difusión de la especie electroactiva. La tabla IV muestra los parámetros usados durante la cronoamperometría para cada compuesto. En la figura 18 se muestran los registros obtenidos.

De los datos obtenidos anteriormente se seleccionaron aquellos correspondientes a los pulsos 11 al 20 (es decir a partir de los 50 s para los iones ferro y ferricianuro y 5 s para ferroceno). Los pulsos anteriores permiten acondicionar la superficie, de manera que su composición sea muy similar conforme transcurren. Por tanto, los resultados obtenidos después de una serie de dobles pulsos deben, en principio, mostrar una buena reproducibilidad. Luego entonces, para el ferroceno y el ion ferricianuro se trabajó con las corrientes obtenidas de los últimos 5 pulsos de oxidación, y para el ion ferricianuro de sus correspondientes 5 pulsos de reducción finales.

Cada registro de corriente en los cronoamperogramas corresponde a un pulso de potencial impuesto en el ET. Ahora bien, se puede elegir un tiempo después de aplicado el pulso, y en ese tiempo (de muestreo), obtener todos los datos de corriente para todas las curvas. Si dichos datos seleccionados se grafican en función del potencial aplicado correspondiente, se obtiene un registro llamado voltamperograma de corriente muestreada, o curva de corriente muestreada. Este tipo de gráficos es útil para observar en qué intervalos de potencial impuesto la corriente faradáica (aquella debida a la reacción electroquímica) permanece constante. Esto implica que no tiene dependencia del potencial y por tanto la reacción electroquímica queda fundamentalmente gobernada por la difusión de la especie electroactiva. Es en esa condición donde se puede aplicar la ecuación de Cottrell. De ahí la importancia de obtener dicha información.

Los voltamperogramas de corriente muestreada también permiten observar los tiempos a los cuales es conveniente tomar la lectura (muestrear) la corriente. La interfase electrodo-disolución se comporta como un capacitor, que se carga cuando se aplica un potencial en el ET, por lo que fluye una corriente eléctrica en el circuito. Esta corriente, llamada capacitiva, se suma a la faradáica, y su contribución es muy importante en los primeros instantes del pulso de potencial. Sin embargo, dado que

la corriente capacitiva decae en forma exponencial con el tiempo y la faradáica lo hace en funci3n de $t^{-1/2}$, a tiempos prolongados la mayor contribuci3n es de corriente faradáica.

Así, pues, se trazaron los voltamperogramas de corriente muestreada para cada una de las especies consideradas al momento, los cuales se presentan en la figura 19. Los datos se obtuvieron del ultimo pulso de oxidaci3n para el caso de ferroceno (pulso que va de 9 a 10 s en el cronoamperograma, figura 18 C) y del ion ferrocianuro, y el ultimo pulso de reducci3n para el ion ferricianuro (pulso que va de 90 a 100 s, figura 18 A y B).

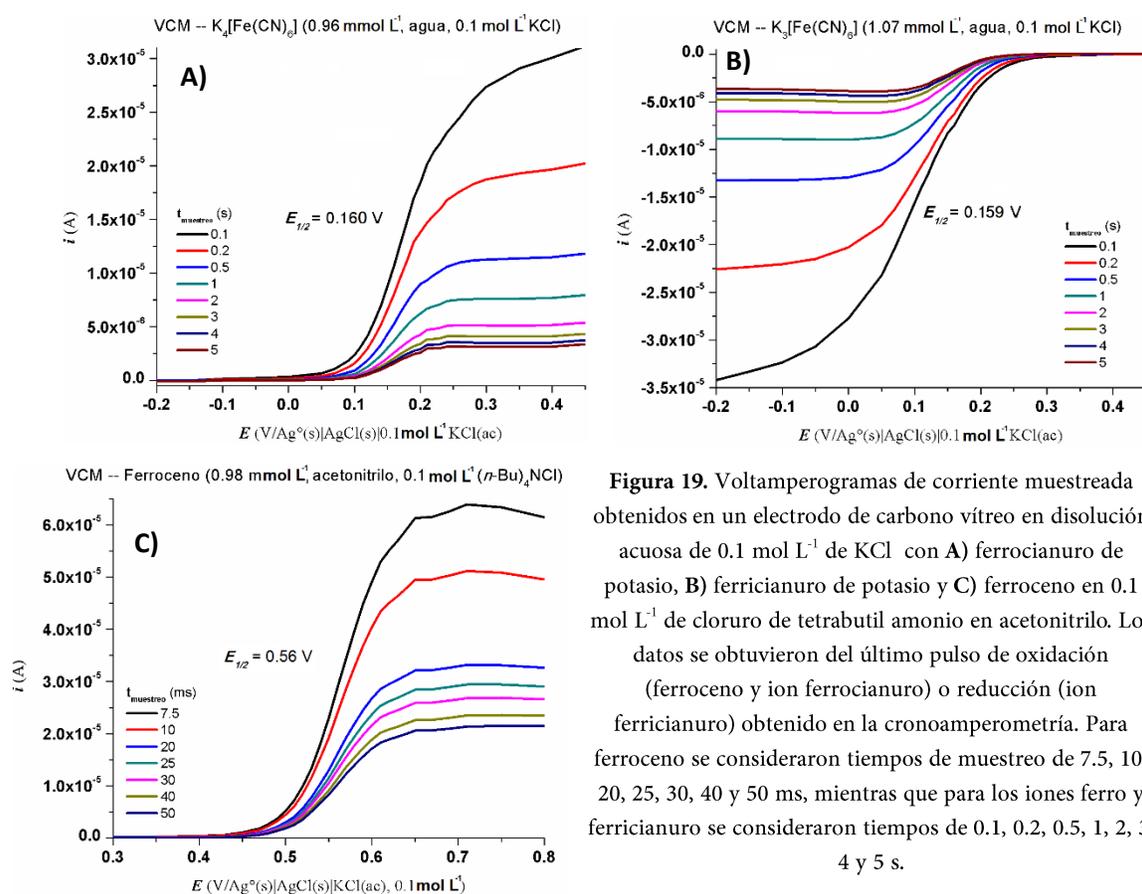


Figura 19. Voltamperogramas de corriente muestreada obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en disoluci3n acuosa de 0.1 mol L⁻¹ de KCl con **A)** ferrocianuro de potasio, **B)** ferricianuro de potasio y **C)** ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de cloruro de tetrabutil amonio en acetonitrilo. Los datos se obtuvieron del ultimo pulso de oxidaci3n (ferroceno y ion ferrocianuro) o reducci3n (ion ferricianuro) obtenido en la cronoamperometría. Para ferroceno se consideraron tiempos de muestreo de 7.5, 10, 20, 25, 30, 40 y 50 ms, mientras que para los iones ferro y ferricianuro se consideraron tiempos de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 s.

Para el ion ferrocianuro se observa una corriente de oxidaci3n constante en un intervalo de 0.25 a 0.45 V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac), al igual que el ion ferricianuro, para el que el intervalo de potencial donde la corriente de reducci3n es constante es de -0.20 a 0.00 V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac), a partir de un tiempo de muestreo de 0.5 s. En ambos casos se observa que la corriente no permanece constante en los intervalos de potencial antes mencionados a tiempos de muestreo de 0.1 y 0.2 s. Esto significa que en dichos tiempos la contribuci3n de la

corriente capacitiva es muy importante, y por tanto no es conveniente considerar esos resultados para estimar el área del ET.

Para el ferroceno a tiempos de muestreo mayores a 20 ms y en un intervalo de 0.65 a 0.80 V/Ag⁰|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac) se observa que la corriente correspondiente a la oxidación del analito permanece constante.

Efectuado el análisis anterior se llega a la conclusión que los datos obtenidos por cronoamperometría que estén dentro de los intervalos de potencial y tiempos de muestreo mencionados son los correspondientes a la corriente faradaica que depende únicamente de la difusión de la especie electroactiva. Por tanto, estos datos se pueden ajustar a la ecuación de Cottrell, pues ésta modela la corriente en dichas condiciones. Así se hizo para las tres especies. Se trazaron los gráficos de intensidad de corriente, pero ahora en función de $t^{-1/2}$. Para cada uno se consideraron los 5 pulsos finales de oxidación (ferroceno y el ion ferrocianuro) o reducción (ion ferricianuro), a tres distintos potenciales, donde la corriente es constante. Una vez obtenido el gráfico se realizó un ajuste lineal del que se obtuvieron los parámetros característicos de la línea recta, como son la pendiente y la ordenada al origen. En la figura 20 se muestra un condensado de todos los ajustes realizados. La ecuación presentada en cada caso corresponde a un valor promedio calculado a partir de todas las curvas obtenidas. Es importante destacar que para todos los ajustes realizados el coeficiente de correlación lineal (R^2) fue siempre mayor a 0.995.

Nótese que las curvas obtenidas para los iones ferro y ferricianuro muestran una dispersión notablemente menor en comparación con las obtenidas para ferroceno. Además, son las curvas con un mejor ajuste, puesto que presentan un valor de ordenada al origen pequeño, muy cercano a 0, que es justo lo que se modela teóricamente. Ahora bien, la ecuación de Cottrell se puede expresar de la siguiente forma:

$$i_d = \frac{nFAC_o^*\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{(Ec. 7)}$$

Siendo el término $\frac{1}{\sqrt{t}}$ la variable independiente de las gráficas en la figura 20. Resulta evidente entonces que la pendiente (m) de la recta ajustada es:

$$m = \frac{nFAC_o^*\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{(Ec. 8)}$$

Y al despejar el área efectiva (A) se obtiene la siguiente ecuación:

$$A = \frac{m\sqrt{\pi}}{nFC_o^*\sqrt{D_o}} \quad (\text{Ec. 9})$$

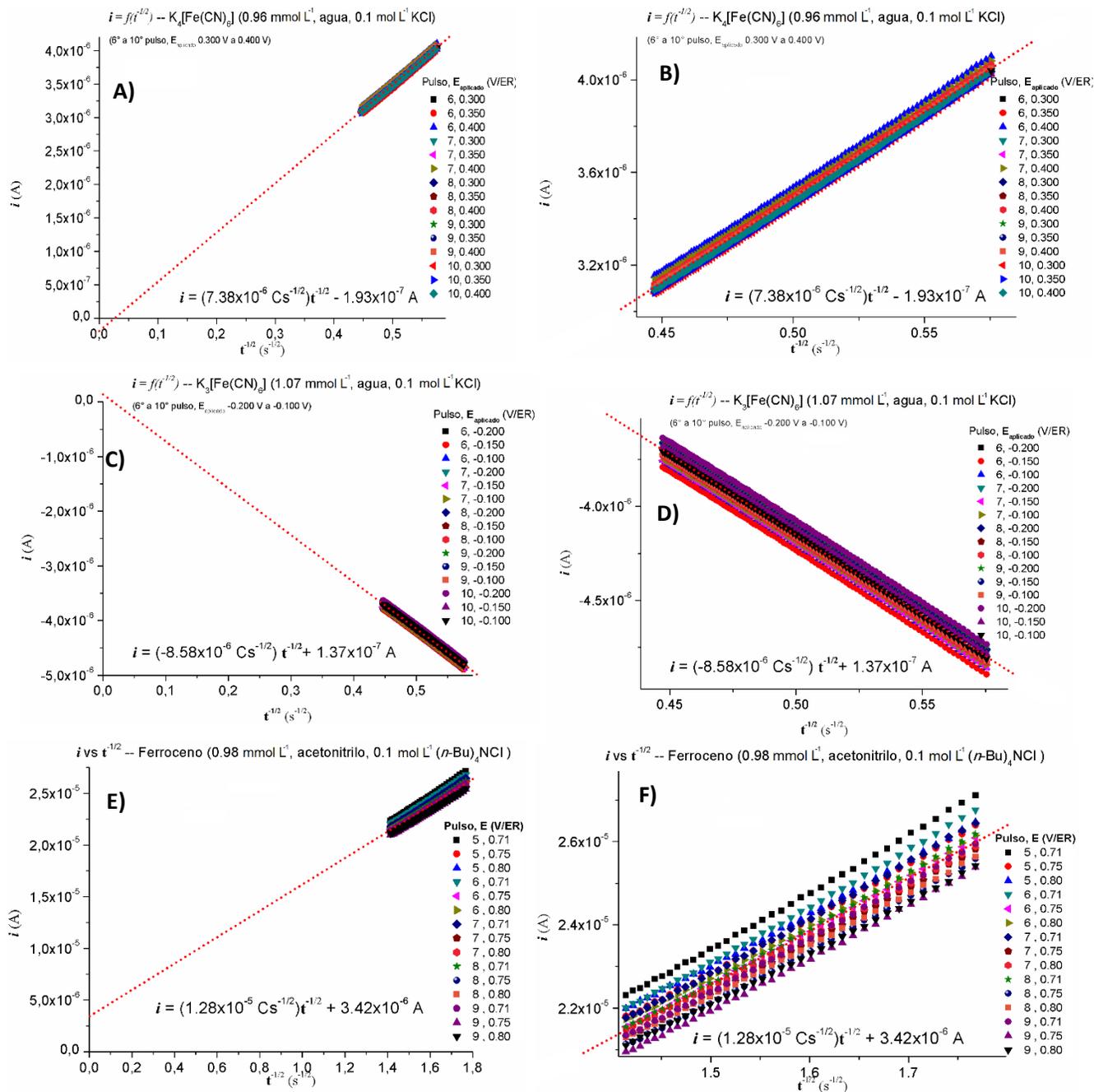


Figura 20. Curvas $i = f(t^{1/2})$ obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en disolución acuosa de 0.1 mol L⁻¹ de KCl con A) y B) (detalle) ferrocianuro de potasio, C) y D) (detalle) ferricianuro de potasio y E) y F) (detalle) ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de cloruro de tetrabutil amonio en acetonitrilo. Se consideran datos de los 5 pulsos finales de oxidación o reducción (dependiendo la especie), a tres potenciales donde la corriente depende sólo de la difusión. En los intervalos de tiempo considerados la corriente prácticamente es faradaica.

Para todas las especies estudiadas en este apartado se conocen las variables involucradas en la ecuación anterior, lo que permite calcular el área del ET en cada caso. Es importante aclarar que los coeficientes de difusión retomados aquí para realizar los cálculos son resultado de estudios experimentales, ya reportados en la literatura [4, 14]. Para el caso del ferroceno, su coeficiente de difusión fue determinado por cronoamperometría de doble pulso, y para los iones ferro y ferricianuro, se empleó un método electroquímico usando electrodos de capa delgada. Para este último caso, los autores del trabajo reportan haber calculado la cantidad de nFA , que es una forma indirecta de cuantificar el área real de los electrodos que emplearon.

En la tabla V se presentan los valores de las pendientes obtenidas en las curvas de la figura 20, coeficientes de difusión, concentración y áreas efectivas calculadas para cada uno de los compuestos empleados.

Tabla V. Resultados del cálculo de área efectiva del electrodo de carbono vítreo a partir del estudio cronoamperométrico (datos de pendientes de las curvas $i = f(t^{1/2})$, coeficientes de difusión y concentraciones de ferroceno, iones ferrocianuro y ferricianuro.

Especie	$m / \text{Cs}^{-1/2}$	$C / \text{mol m}^{-3}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	A / m^2	A / mm^2
Ferroceno	1.28×10^{-5}	0.98	2.15×10^{-9} [14]	5.17×10^{-6}	5.17
Ferrocianuro	7.38×10^{-6}	0.96	6.66×10^{-10} [4]	5.47×10^{-6}	5.47
Ferricianuro	-8.58×10^{-5}	1.07	7.20×10^{-10} [4]	5.46×10^{-6}	5.46

Los resultados obtenidos tienen gran similitud entre sí. El área obtenida con ferroceno es ligeramente menor a la obtenida para los iones ferro y ferricianuro, sin embargo, es muy similar. Es momento oportuno para mencionar las características geométricas del electrodo de carbono vítreo empleado. El fabricante reporta un diámetro de 3 mm; por tanto, el área geométrica del electrodo es de 7.07 mm². Ahora bien, considerando que la superficie del electrodo de carbono vítreo no es perfectamente plana, se esperaría que el área efectiva fuera un tanto mayor a la geométrica, dados los relieves que pudiera presentar. No obstante, se observa que el valor estimado en forma experimental es menor que el área geométrica. El resultado se corrobora para los tres compuestos empleados, y en sistemas muy diferentes, donde no sólo se cambió de especie electroactiva, sino de disolvente y electrolito soporte también.

La cercanía de los valores de área obtenidos en los diferentes sistemas muestra que, en efecto, por algún motivo el electrodo solamente presenta un área alrededor de 5.4 mm². Parecería que parte del electrodo se encuentra “pasivo”; es decir, no ocurren los procesos electroquímicos en esa zona. Este hecho quizás se deba a la

manera en que se fabrica el electrodo, a la forma en que se ensamblan los materiales. Se sabe que electrodos fabricados con métodos de microelectrónica, llegan a presentar este tipo de dificultades. También cabe la posibilidad que algún compuesto o aditivo agregado al momento de armar el dispositivo sea el causante de la reducción del área activa del electrodo [1].

Todo el trabajo descrito en esta sección ha permitido tener un valor estimado y calculado a partir de resultados experimentales del área efectiva del electrodo de carbono vítreo. Para fines prácticos en los siguientes apartados se considerará un área igual a $A = 5.47 \text{ mm}^2$, que es el resultado obtenido para los sistemas de los iones ferro y ferricianuro, donde se pudo observar una menor dispersión de los datos obtenidos y el mejor ajuste a la ecuación de Cottrell (curvas de corriente en función de $t^{-1/2}$).

3.3.2 *Estimación del coeficiente de difusión del AQ-2-SNa en agua.*

Ahora que ya se conoce el área efectiva del electrodo de carbono vítreo, es posible realizar estudios de cronoamperometría de doble pulso a la quinona modelo. Al realizar los mismos ajustes y las ecuaciones revisadas en la sección anterior es posible obtener una estimación de su coeficiente de difusión. Los resultados de la cronoamperometría de doble pulso para el AQ-2-SNa se muestran en la tabla VI y en la figura 21.

Tal como para el ion ferricianuro, los datos considerados para trazar los voltamperogramas de corriente muestreada y las curvas de corriente en función de $t^{-1/2}$ son los correspondientes a los 5 últimos pulsos de reducción. Ahora bien, diríjase el enfoque a la curva de corriente en función de $t^{-1/2}$. A pesar de la dispersión de datos que se logra apreciar, se puede ver también que la pendiente es muy similar en todas las curvas. Éste es el parámetro del cual se obtendrá el valor del coeficiente de difusión para el AQ-2-SNa. Al despejar el coeficiente de difusión de la ecuación (8), se obtiene la siguiente expresión:

$$D_o = \frac{m^2 \pi}{(nFAC_o^*)^2} \quad \text{(Ec. 10)}$$

Tabla VI. Tabla de parámetros. CADP para el AQ-2-SNa.

Parámetros de celda									
ELECTRODOS									
Electrodo de trabajo (ET)		Carbón vítreo							
Electrodo de referencia (ER)		Ag ⁰ AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ KCl (ac)							
Electrodo auxiliar (EA)		Ni ⁰ -Cr ⁰ 0.1 mol L ⁻¹ KCl (ac)							
DISOLVENTE			ELECTROLITO SOPORTE						
Tipo	H ₂ O		Tipo	H ₂ SO ₄					
Volumen	5.0 mL		Concentración	1.0 mol L ⁻¹					
Parámetros de técnica									
Cronoamperometría de doble pulso (CADP)									
<i>pulsos</i>	= 20	<i>E_{min}</i>	= variable	<i>máx</i>	= 0.17 V	<i>t</i>	= 5.0 s	CCO	= Realizada
Condiciones									
TEMPERATURA		GAS INERTE		ET PULIDO					
Controlada		EN ₂		Realizado					
25 °C		15 min		al inicio					

pulsos – número de pulsos de potencial / *E_{min}* – potencial del pulso mínimo / *E_{máx}* – potencial del pulso máximo / *t* – tiempo del pulso / CCO - compensación por caída óhmica / *var.* – variable.

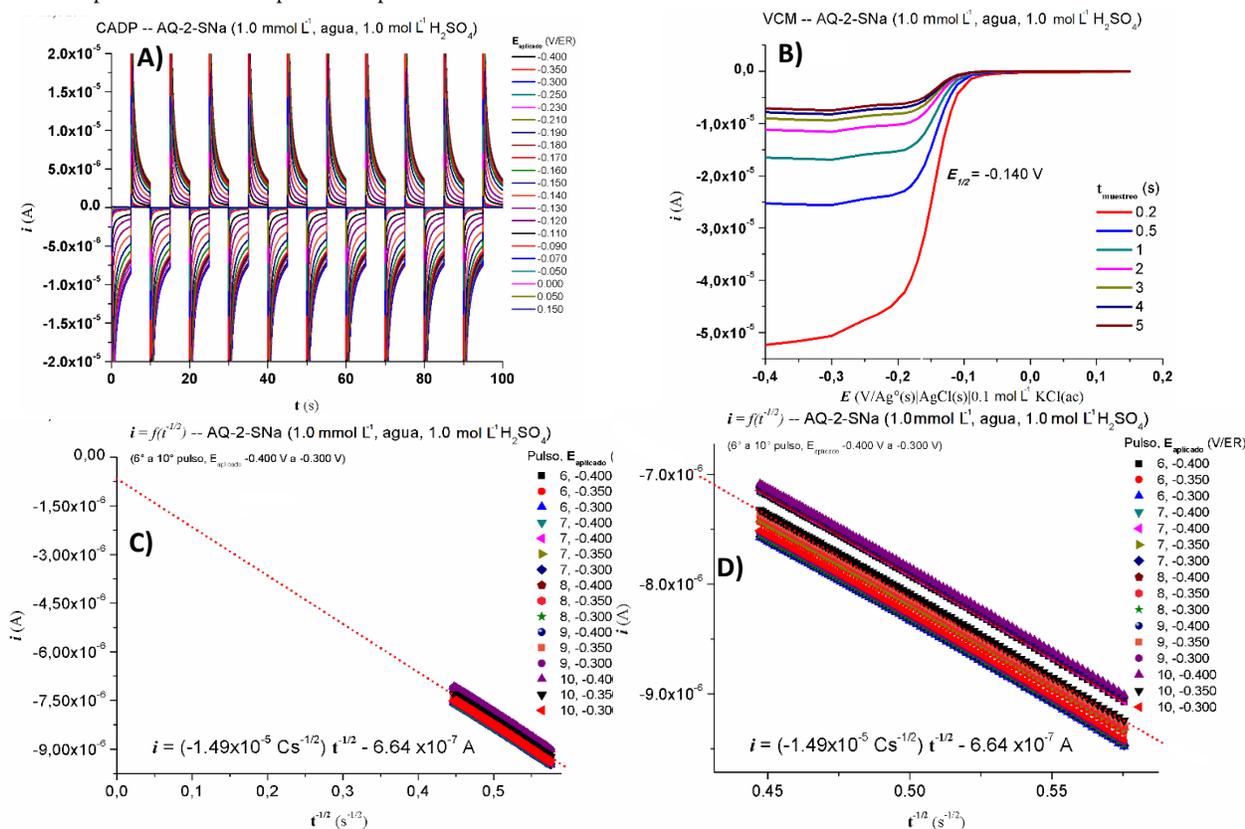


Figura 21. A) Cronoamperogramas de doble pulso, B) voltamperogramas de corriente muestreada y C) y D) (detalle) curvas de corriente en función de $t^{-1/2}$ obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en una disolución acuosa con 1.0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ y 1.0 mmol L⁻¹ de AQ-2-SNa.

Para el AQ-2-SNa se conocen todos los parámetros presentes en la ecuación anterior, por lo que es posible realizar el cálculo de D_o . En la tabla VII se presentan los valores de pendiente de la curva de Cottrell, área efectiva del ET, concentración y coeficiente de difusión calculado para la quinona modelo.

Tabla VII. Resultado del cálculo del coeficiente de difusión para el AQ-2-SNa a partir de la pendiente de la curva de Cottrell, área efectiva del ET y concentración de la quinona.

Especie	$m / \text{Cs}^{-1/2}$	$C / \text{mol m}^{-3}$	A / m^2	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
AQ-2-SNa	-1.49×10^{-5}	1.00	5.47×10^{-6}	6.26×10^{-10}	6.26×10^{-6}

El valor obtenido para el coeficiente de difusión del AQ-2-SNa entra dentro del orden de magnitud esperado para dicho parámetro. Comparando con los datos reportados para otras quinonas, como la benzoquinona ($1.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, en agua y 1.0 mol L^{-1} de KNO_3 como electrolito soporte [15]) y naftoquinona ($1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, en agua y 0.1 mol L^{-1} de KCl como electrolito soporte [16]), el valor para el AQ-2-SNa es congruente con la tendencia que se observa: a mayor masa molecular (volumen) disminuye el coeficiente de difusión. La diferencia entre los valores para benzo y naftoquinona ($3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) es menor que la diferencia entre naftoquinona y AQ-2-SNa ($5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Esto puede deberse al hecho que el AQ-2-SNa, además de tener mayor masa y volumen molecular, tiene el grupo funcional sulfonato, el cual puede interactuar de manera importante con el agua y esto aumente la esfera de solvatación de la molécula, dificultando su movimiento por difusión.

Por otra parte, en la literatura ya se ha informado un coeficiente de difusión para el AQ-2-SNa, prácticamente en las mismas condiciones que las descritas en el presente trabajo: en una concentración 1.0 mmol L^{-1} en agua, con 1.0 mol L^{-1} de H_2SO_4 . El valor que se reporta es de $3.71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3], notablemente menor al registrado aquí. En la referencia realizan la determinación por voltamperometría lineal, empleando un electrodo de disco rotatorio. Con esta metodología también se requiere el valor del área efectiva del electrodo. El detalle en esta referencia es que mencionan simplemente el valor de área que consideraron, pero no se menciona cómo la determinaron, o si se trata del área geométrica. Además, en el mismo artículo se informa también el coeficiente de difusión de la hidroquinona, que es de $5.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. El valor es también notablemente menor a aquellos que se obtuvieron en otros trabajos ($1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [17]) lo cual puede ser evidencia que sus valores están subestimados.

Desafortunadamente los trabajos que abordan estudios sobre el AQ-2-SNa no se enfocan de manera importante en la determinación de parámetros como el coeficiente de difusión. De manera que no existe aún un conjunto de datos más amplio con el cual se pueda comparar el valor obtenido por la metodología realizada en este trabajo. Por ahora, el análisis hecho con anterioridad permite saber que la estimación realizada puede ser una buena aproximación, dado que el coeficiente de difusión obtenido cumple con el orden de magnitud y sigue la tendencia al compararlo con otras moléculas.

3.3.3 *Estimación del coeficiente de difusión del H₂AQ-2-SNa en agua.*

Prosiguiendo con el trabajo, se realizaron los mismos estudios descritos anteriormente, pero ahora para la especie reducida de la quinona, el H₂AQ-2-SNa. Para ello se obtuvo dicha especie por medio de una electrólisis (sección 3.2.3), y una vez obtenida la mayor cantidad de hidroquinona, se procedió a realizar los estudios por cronoamperometría. Los parámetros correspondientes son los mismos que los empleados con el AQ-2-SNa, con excepción del potencial máximo (que en este caso es variable) y el potencial mínimo (que ahora se mantuvo constante en -0.47 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl (ac)). Los resultados se presentan en la figura 22.

Tal como se realizó en la sección 3.2.3, se monitoreó la electrólisis del AQ-2-SNa por voltamperometría cíclica, hasta obtener la mayor cantidad de H₂AQ-2-SNa posible en la celda. Al finalizar la electrólisis se obtuvieron los voltamperogramas presentados en la figura 23. De nueva cuenta, al término de la electrólisis se observa una señal de reducción al iniciar el barrido en sentido negativo, evidencia que hay un remanente del AQ-2-SNa en la disolución. Por tanto, es necesario estimar la concentración real del H₂AQ-2-SNa, dado que no es posible considerar que se obtuvo una concentración igual a la inicial de quinona.

La concentración total inicial de la quinona se conoce. Ahora bien, después de la electrólisis, y sabiendo que ésta no se llevó a cabo de manera completa, se debe cumplir que la suma de concentraciones de la hidroquinona formada y la quinona remanente sean igual a la concentración total de la quinona, al inicio. Es decir, se satisface la siguiente ecuación:

$$[AQ] + [H_2AQ] = [AQ]_{TOT} \quad \text{(Ec. 11)}$$

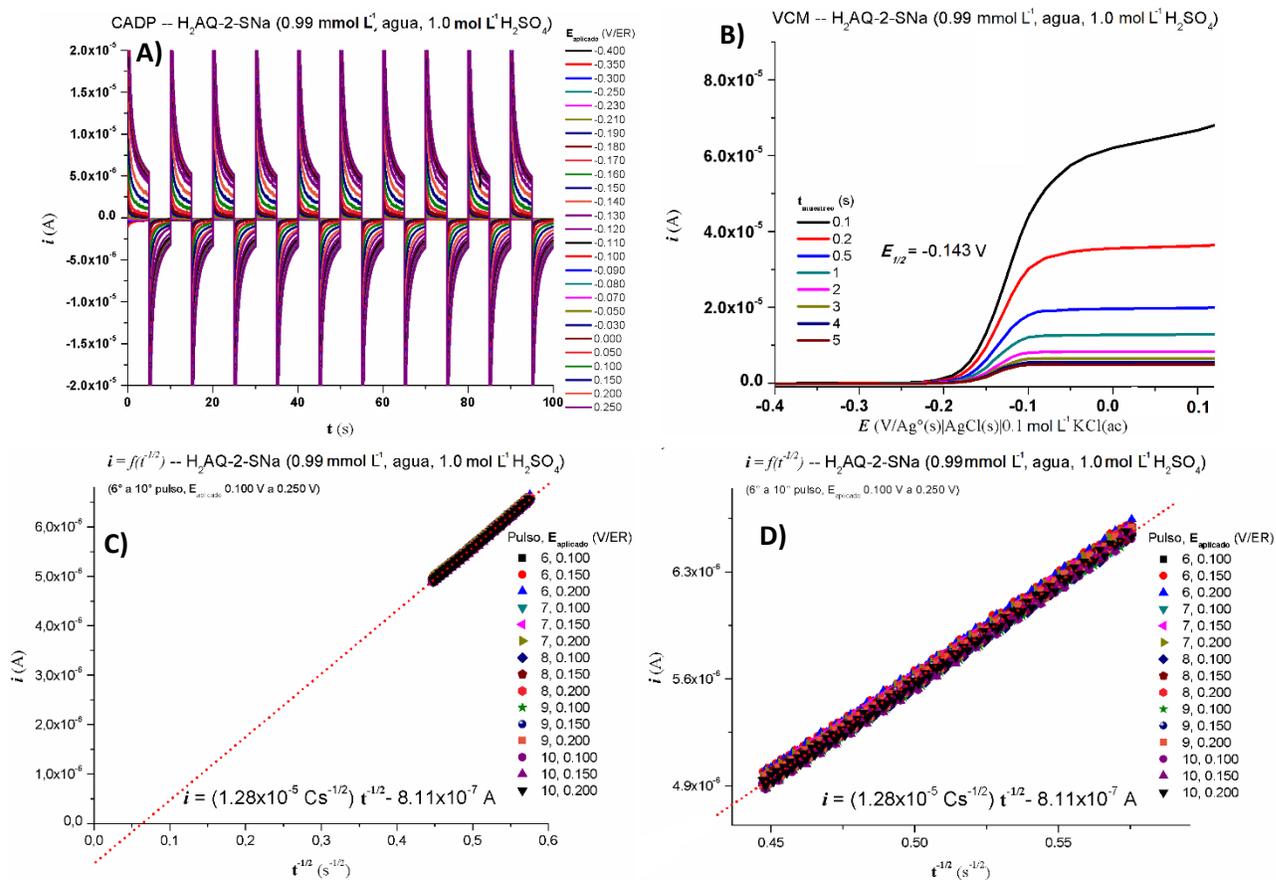


Figura 22. A) Cronoamperogramas de doble pulso, B) voltamperogramas de corriente muestreada y C) y D) (detalle) curvas de corriente en función de $t^{-1/2}$ obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en una disolución acuosa con 1.0 mol L^{-1} de H_2SO_4 y 1.0 mmol L^{-1} de $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$.

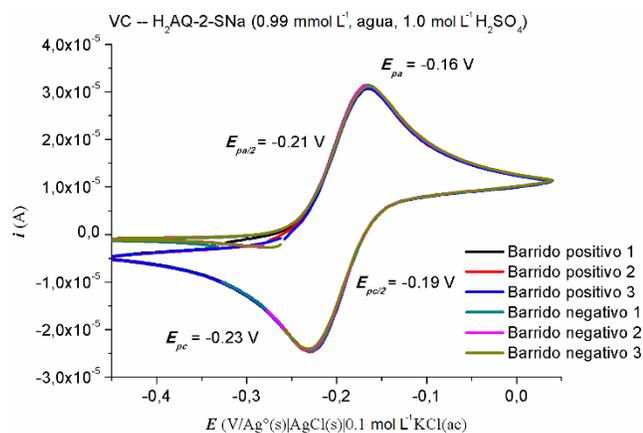


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) obtenido de la disolución resultante de la macroelectrólisis potencioestática del AQ-2-SNa. El barrido de potencial inició en el potencial de circuito abierto tanto en dirección positiva, como en dirección negativa.

Por otra parte, la ecuación de Nernst relaciona las concentraciones de oxidante y reductor, como es evidente en la expresión:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[AQ]}{[H_2AQ]} \quad (\text{Ec. 12})$$

Se puede construir un sistema de ecuaciones con (11) y (12) que, al resolverlo, permite conocer las concentraciones de las especies al final la electrólisis. Hay un detalle importante a considerar antes de plantear la resolución, y es referente al potencial estándar condicional ($\mathbf{E}^{\circ'}$). Se pueden hacer dos aproximaciones. La primera consiste en considerar el potencial de media onda ($\mathbf{E}_{1/2}$), obtenido de los voltamperogramas cíclicos, como $\mathbf{E}^{\circ'}$. De esta manera, al resolver el sistema de ecuaciones con los valores obtenidos ($n=2$, $T=298.15 \text{ K}$, $[AQ]_{TOT}=1.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\mathbf{E}^{\circ'}=-0.195 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}(ac)$, $\mathbf{E}=-0.269 \text{ V/Ag}^{\circ}/\text{AgCl}(s)/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}(ac)$) se obtiene que la concentración que se alcanzó del H₂AQ-2-SNa fue de 0.997 mmol L⁻¹. El resultado muestra que se tuvo alto rendimiento en la generación *in situ* del H₂AQ-2-SNa, como ya se observaba de manera cualitativa en los voltamperogramas cíclicos (figura 23). El detalle que tiene esta aproximación es que se estaría considerando al sistema quinona/hidroquinona como rápido (para el cual se cumple que en efecto $\mathbf{E}_{1/2}=\mathbf{E}^{\circ'}$), hecho que no es estrictamente cierto, como se comentó en los primeros experimentos de voltamperometría cíclica del AQ-2-SNa.

Una segunda aproximación es estimar un valor para $\mathbf{E}^{\circ'}$ a partir de un tratamiento de los datos obtenidos para los voltamperogramas de corriente muestreada, según la siguiente ecuación [1, 18]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\circ'} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_{l,a} - i} \right) = E^{\circ'} + \frac{0.059}{\alpha n} \log \left(\frac{i}{i_{l,a} - i} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde \mathbf{E} es el potencial impuesto, i la corriente registrada a dicho potencial, $i_{l,a}$ la corriente límite de oxidación (anódica), α el coeficiente de transferencia y n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. En el caso del AQ-2-SNa, al reducirse, los cambios que se observan son un reordenamiento de los dobles enlaces (que no modifica notoriamente la estructura) y que los grupos carbonilo pasan a ser grupos alcohol, que significa un enlace adicional O-H, que puede cambiar, de forma moderada, la interacción de la hidroquinona con el medio. En casos como este, donde los cambios después del proceso electroquímico no son tan significativos, se puede recurrir a la aproximación descrita con la ecuación (13) para estimar el valor de $\mathbf{E}^{\circ'}$.

En la figura 24 se muestra el ajuste lineal realizado con los datos de potencial y corrientes obtenidos de la voltamperometría de corriente muestreada (figura 22B) para los tiempos de 1 a 5 segundos. La ecuación que se observa muestra la pendiente y ordenada al origen promedio de los 5 ajustes lineales.

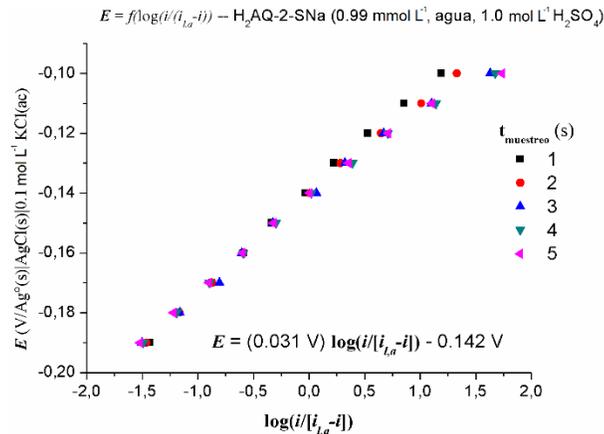


Figura 24. Ajuste lineal de potencial impuesto (E) en función de $\log\left(\frac{i}{i_{l,a}-i}\right)$ para la estimación del potencial estándar condicional ($E^{o'}$).

La ordenada al origen representa el valor directo del potencial estándar condicional, de manera que $E^{o'} = -0.142 \text{ V/Ag}^o|\text{AgCl}(s)|0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}(ac)$. Con este valor, y los que ya se dieron a conocer previamente ($n=2$, $T=298.15 \text{ K}$, $[\text{AQ}]_{\text{TOT}}=1.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $E=-0.269 \text{ V/Ag}^o|\text{AgCl}(s)|0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}(ac)$), resulta de resolver el sistema de ecuaciones que la concentración final del $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$ es de $0.99995 \text{ mmol L}^{-1}$. Los dos valores de concentración del $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$ obtenidos pueden considerarse iguales, dada la sensibilidad que se tiene en la preparación de las disoluciones; y a su vez la concentración es muy cercana a 1.0 mmol L^{-1} .

En la figura 22C se muestran los gráficos de intensidad de corriente en función de $t^{-1/2}$. Se realizó el ajuste lineal de cada curva, para las cuales se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) mayor a 0.995 en todos los casos. La ecuación presentada en el gráfico tiene los valores promedio de pendiente y ordenada al origen obtenidos. Como se aprecia, a diferencia de la quinona (figura 22C), para el $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$ hay menor dispersión en los datos. Con el valor de la pendiente promedio, la concentración y parámetros ya conocidos del sistema, es posible estimar el valor del coeficiente de difusión del $\text{H}_2\text{AQ-2-SNa}$, empleando la ecuación (10), pero expresada para el coeficiente de difusión del reductor.

El resumen de cálculo se muestra en la tabla IX. El coeficiente de difusión es menor que el obtenido para la quinona. Este hecho es congruente para otros casos, por ejemplo, el par benzoquinona/hidroquinona, cuyos coeficientes de difusión reportados son $1.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [15] y $1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [17], respectivamente. Es decir, el coeficiente de difusión de la forma reducida de las quinonas en general es menor al correspondiente de la forma oxidada, lo cual resulta lógico al reflexionar sobre las interacciones que presentan las especies en disolución. En el caso de las hidroquinonas, la molécula tiene dos grupos -OH, que pueden estar interactuando con las moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno, la cual es una interacción con mayor fuerza en comparación con la correspondiente para el grupo cetona. Al tener mayor interacción, la esfera de solvatación de la molécula es mayor, lo que implica que el coeficiente de difusión sea menor, según la relación de Einstein y Stokes:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde D es el coeficiente de difusión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, r es el radio circular la especie y η es la viscosidad del disolvente. De manera que, si el radio aumenta, el coeficiente de difusión resulta ser menor.

Tabla IX. Resultado del cálculo del coeficiente de difusión para el H₂AQ-2-SNa a partir de la pendiente de la curva de Cottrell, área efectiva del ET y concentración de la hidroquinona.

Especie	$m / \text{Cs}^{-1/2}$	$C / \text{mol m}^{-3}$	A / m^2	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
H ₂ AQ-2-SNa	1.28×10^{-5}	0.997	5.47×10^{-6}	4.64×10^{-10}	4.64×10^{-6}

Desafortunadamente los estudios reportados en la literatura sobre el H₂AQ-2-SNa abordan otros aspectos del compuesto, pero no mencionan información alguna sobre su coeficiente de difusión.

3.4 Determinación de la constante heterogénea estándar de velocidad para el sistema AQ-2-SNa / H₂AQ-2-SNa en agua.

Como siguiente paso en la caracterización electroquímica, se buscó estimar la constante heterogénea estándar de velocidad empleando estudios de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido. Primero se realizó para el AQ-2-SNa. Los parámetros empleados en este caso se muestran en la tabla X y los registros obtenidos en la figura 25. Los potenciales de pico, sus diferencias, el

potencial de medio pico catódico, así como los resultados de los cálculos del coeficiente de transferencia de electrones (α) y del parámetro de transferencia de carga (ψ) se resumen en la tabla XI.

Tabla X. Tabla de parámetros. VC del AQ-2-SNa. Velocidad de barrido variable.

Parámetros de celda					
ELECTRODOS					
Electrodo de trabajo (ET)		Carbono vítreo			
Electrodo de referencia (ER)		Ag ^o AgCl(s) 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)			
Electrodo auxiliar (EA)		Ni ^o -Cr ^o 0.1 mol L ⁻¹ KCl(ac)			
DISOLVENTE			ELECTROLITO SOPORTE		
Tipo	H ₂ O	Tipo	H ₂ SO ₄		
Volumen	5.0 mL	Concentración	1.0 mol L ⁻¹		
Parámetros de técnica					
Voltamperometría Cíclica (VC)					
$E_{\lambda+}$ = 0.4 V	$E_{\lambda-}$ = -0.8 V	v = variable	V_m = 4 mV	CCO = Realizada	
Condiciones					
TEMPERATURA		GAS INERTE		ET PULIDO	
Controlada 25 °C		N ₂ 15 min		Realizado al inicio	

$E_{\lambda+}$ - potencial de inversión superior / $E_{\lambda-}$ - potencial de inversión inferior / v - velocidad de barrido de potencial / V_m - potencial de muestreo de corriente / CCO - compensación por caída óhmica.

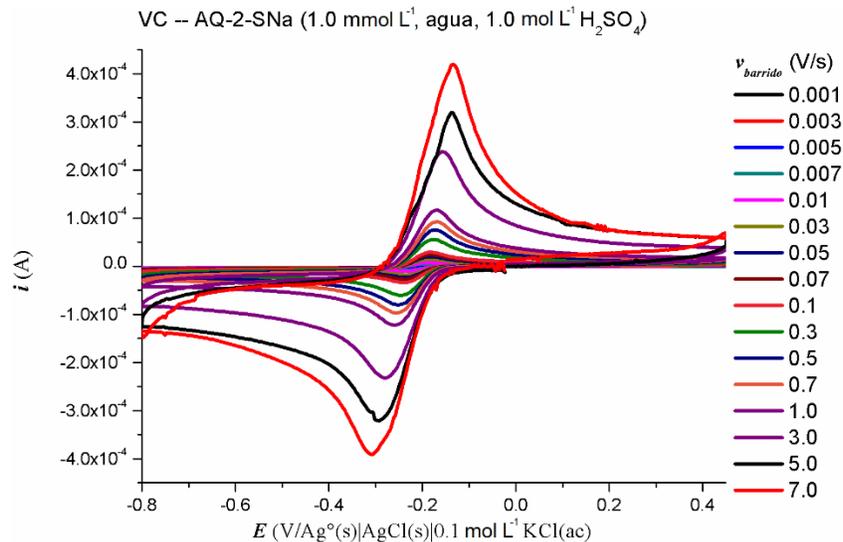


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un electrodo de carbono vítreo en una celda con 5.0 mL de disolución acuosa conteniendo 1.0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ y 1.0 mmol L⁻¹ de AQ-2-SNa a diferentes velocidades de barrido.

Tabla XI. Tabla de resultados para el AQ-2-SNa. Valores obtenidos del análisis del estudio voltamperométrico del AQ-2-SNa.

$v / V s^{-1}$	$v^{-1/2} / V^{1/2} s^{1/2}$	$E_{pa} / V/ER^*$	$E_{pc} / V/ ER^*$	$n\Delta Ep / V$	$E_{pc/2} / V/ ER^*$	α^{**}	Ψ^{***}
0.001	31.62278	-0.183	-0.236	0.107	-0.198	0.62582	0.49289
0.003	18.25742	-0.187	-0.238	0.103	-0.199	0.60951	0.54988
0.005	14.14214	-0.187	-0.238	0.103	-0.197	0.58029	0.55079
0.007	11.95229	-0.187	-0.238	0.103	-0.198	0.59476	0.55356
0.01	10	-0.183	-0.234	0.103	-0.197	0.64234	0.55263
0.03	5.7735	-0.183	-0.234	0.102	-0.198	0.63821	0.55822
0.05	4.47214	-0.183	-0.238	0.110	-0.198	0.59744	0.45792
0.07	3.77964	-0.183	-0.238	0.110	-0.198	0.59985	0.46228
0.1	3.16228	-0.183	-0.238	0.110	-0.201	0.64182	0.45521
0.3	1.82574	-0.175	-0.246	0.143	-0.200	0.51747	0.23167
0.5	1.41421	-0.171	-0.250	0.158	-0.203	0.50712	0.17519
0.7	1.19523	-0.171	-0.254	0.166	-0.204	0.477	0.15327
1	1	-0.171	-0.258	0.174	-0.206	0.45865	0.13408
3	0.57735	-0.155	-0.282	0.253	-0.215	0.35768	0.01107
5	0.44721	-0.139	-0.292	0.306	-0.223	0.34646	0.00428
7	0.37796	-0.134	-0.310	0.352	-0.229	0.29278	0.00188

* $ER = Ag^0|AgCl(s)|0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl (ac)}$.

** Valores calculados con la ecuación (15).

*** Valores calculados con la ecuación (3) para $n\Delta Ep < 0.200 \text{ V}$ y con (5) para $n\Delta Ep > 0.200 \text{ V}$.

En primer lugar, es necesario calcular el coeficiente de transferencia, α , el cual se obtiene haciendo el despeje correspondiente de la ecuación (4):

$$\alpha = \frac{47.7 \text{ mV}}{n|E_p - E_{p/2}|} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. 15})$$

Dado que en este caso se partió de la quinona, la primera reacción que ocurre es la de reducción. Por tanto, los potenciales considerados en la ecuación son los catódicos. Para cada velocidad de barrido se usó la ecuación anteriormente indicada para estimar el valor de α . Estos resultados se muestran en la tabla XI.

Al revisar los resultados se observa que α no es constante respecto a la velocidad de barrido. Para observar de mejor forma la variación de este coeficiente, se graficó en función del logaritmo de la velocidad de barrido, obteniendo la figura 26.

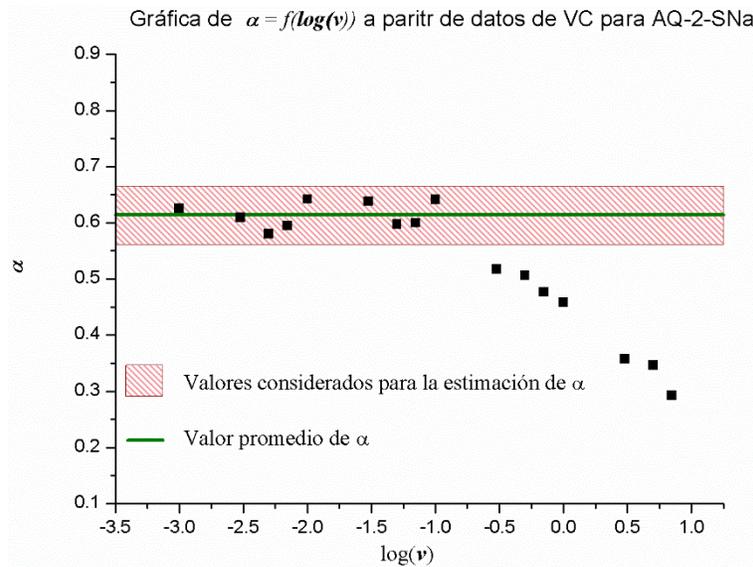


Figura 26. Variación del coeficiente de transferencia de electrones (α) respecto al logaritmo de la velocidad de barrido.

A velocidades de barrido menores a 0.1 V s^{-1} ($\log(v) < -1.0$) se observa que el coeficiente α presenta una fluctuación alrededor del valor de 0.614, que se aproxima en gran medida a lo reportado en la literatura (0.667, [19]). Sin embargo, a velocidades mayores, el coeficiente es cada vez menor. Esto puede ser evidencia que el mecanismo de reacción es diferente a velocidades mayores, probablemente por la manifestación de la reacción acoplada que tiene que suceder para la transformación completa de quinona a hidroquinona, que es la transferencia de protones. Por este motivo se consideraron los valores del coeficiente de transferencia obtenidos a las velocidades más bajas, y estimar un promedio con ellas, que es $\alpha = 0.614$. Este mismo valor fue el que se empleó para el cálculo de ψ .

Ahora bien, como se menciona en la literatura y en el primer capítulo de este trabajo, el valor de $n\Delta E_p$ se puede emplear como criterio para clasificar a un proceso como semi rápido (si es menor a 0.200 V) o como lento (si es mayor a 0.200 V). Considerando esto se puede afirmar que en el caso de la reducción del AQ-2-SNa se comporta como semi rápido, a velocidades de barrido menores de 1.0 V s^{-1} ; en este caso, el parámetro ψ se calcula con la ecuación (5). A partir de 3.0 V s^{-1} el sistema se comporta como lento, para lo cual se emplea la ecuación (3) para el cálculo de ψ .

$$\psi = 2.18 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{\left(-\frac{\alpha^2 F n \Delta E_p}{RT}\right)} \quad \text{(Ec. 3)}$$

$$\psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 n \Delta E_p)}{(1 - 0.017 n \Delta E_p)} \quad \text{(Ec. 5)}$$

Haciendo uso de estas ecuaciones se calcularon los valores de ψ para cada velocidad de barrido, los cuales se presentan en la tabla XI. Al graficar ψ respecto a la diferencia de potenciales de pico multiplicada por el número de electrones (que es la curva de trabajo) se observa un comportamiento como el observado en los ejemplos de la literatura (figura 27) [20]. ψ también puede servir como un criterio para clasificar a un sistema como semi rápido (si es mayor a 0.1), o como lento (en caso de ser menor a 0.1). Retomando ambos criterios, ψ y $n\Delta E_p$, se pueden establecer “regiones” dentro de la curva de trabajo para poder identificar el comportamiento que tiene el sistema en cada situación; es decir, para cada velocidad de barrido. En el caso de estudio, la figura 27 muestra con claridad que la mayoría de los datos caen en la región de comportamiento semi rápido (velocidades de barrido menores que 1.0 V s^{-1} inclusive). Pero, se tienen tres datos (correspondientes a las velocidades de barrido de 3, 5 y 7 V s^{-1}) que se encuentran en la región de comportamiento lento.

Ahora bien, como siguiente paso se graficaron los datos calculados de ψ como función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al considerar todos los datos obtenidos resulta el gráfico mostrado en la figura 28.

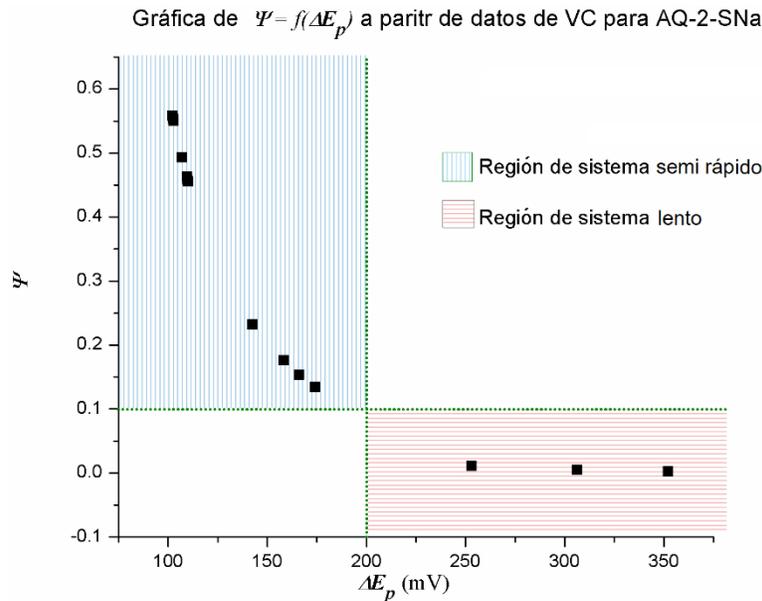


Figura 27. Curva de trabajo para la reducción del AQ-2-SNa.

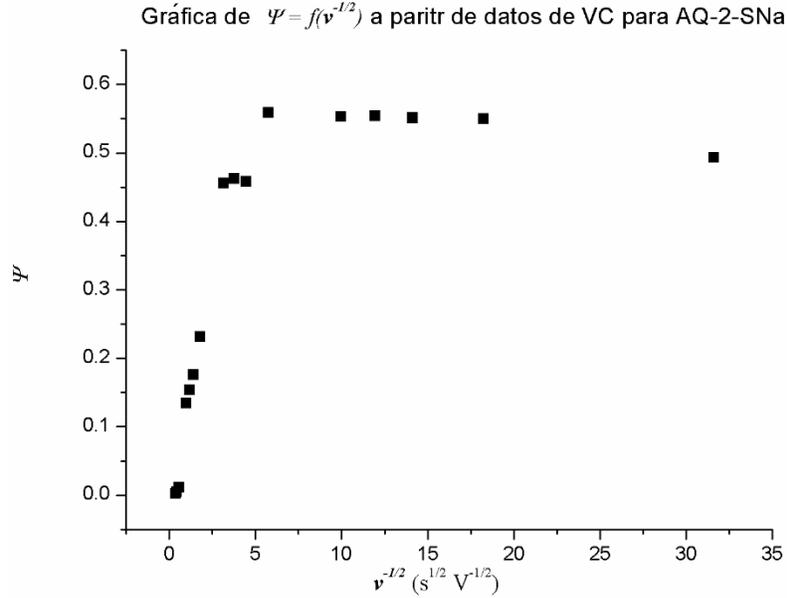


Figura 28. Gráfico del parámetro de transferencia de carga (ψ) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (consideración de todos los datos obtenidos).

Se observa que los valores de ψ tienen una variación hasta llegar a un valor de $v^{-1/2}$ de 5 aproximadamente (que corresponde a una velocidad de barrido de 0.03 V s^{-1}). A partir de dicho valor, ψ permanece prácticamente sin variación. Es decir, a velocidades de barrido superiores a 0.03 V s^{-1} el parámetro ψ es constante. Esto se puede comprender observando que en ese mismo intervalo de velocidades de barrido la diferencia de potenciales de pico es constante también.

Para poder estimar la constante heterogénea estándar de velocidad se deben considerar los puntos donde se manifieste la variación de ψ en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al seleccionar estos datos y realizar el correspondiente ajuste lineal, se obtuvo el gráfico de la figura 29 y la ecuación mostrada en ella. Con los datos seleccionados se logró un muy buen ajuste lineal ($m = 0.162 \text{ V s}^{-1/2}$, $R^2 > 0.99$).

Retomando lo mencionado en el primer capítulo, la constante heterogénea estándar de velocidad (expresada en m s^{-1}) se puede calcular mediante la ecuación (2):

$$k^{\circ} = m \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{\alpha/2} \left(\frac{\pi n D_O F}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2})$$

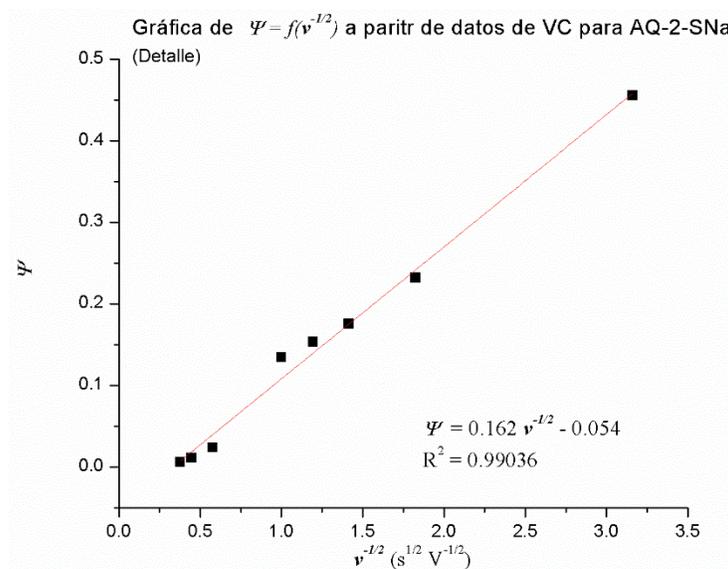


Figura 29. Gráfico del parámetro de transferencia de carga (ψ) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (consideración de la zona lineal).

En el presente caso se conocen los valores de todas las variables involucradas, es decir, el coeficiente α , los coeficientes de difusión y la temperatura de trabajo, los cuales se determinaron a partir de resultados experimentales. En la tabla XII se muestra el resultado del cálculo de la constante de transferencia de carga.

Tabla XII. Resultado del cálculo de la constante heterogénea estándar de velocidad es sistema AQ-2-SNa / H₂AQ-2-SNa a partir de la pendiente de la curva de ψ en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, coeficiente de transferencia de carga, coeficientes de difusión y temperatura.

Sistema	$m / Vs^{-1/2}$	α	$D_O / m^2 s^{-1}$	$D_R / m^2 s^{-1}$	T / K	$k^o / m s^{-1}$	$k^o / cm s^{-1}$
AQ-2-SNa / H ₂ AQ-2-SNa	0.162	0.614	6.26×10^{-10}	4.64×10^{-10}	298.15	5.78×10^{-5}	5.78×10^{-3}

El valor obtenido para k^o entra dentro de los órdenes de magnitud esperados para esta variable. En el mismo artículo donde proponen el uso de la pendiente de la curva ψ vs $v^{-1/2}$ para estimar la constante de transferencia [20], reportan un resultado obtenido para el sistema del ion ferricianuro, que es de $3.6 \times 10^{-4} cm s^{-1}$. Evidentemente el valor obtenido para el AQ-2-SNa es francamente mayor, lo que se puede interpretar como una mayor velocidad de transferencia de electrones en el proceso electroquímico de la quinona en comparación con el ion ferricianuro.

Esta conclusión es bastante congruente con otro hecho, el parámetro $n\Delta E_p$. Para el ion ferricianuro se menciona que este parámetro tuvo valores de entre 0.148 y 0.330 V para velocidades de barrido que fueron de 0.005 a 0.1 $V s^{-1}$. En esa misma

condición, la quinona presentó valores de $n\Delta E_p$ entre 0.103 y 0.110 V, que son claramente menores que los correspondientes al ion ferricianuro. Para el mismo intervalo de velocidades de barrido, el proceso de la quinona permanece en un comportamiento semi rápido, mientras que el ion ferricianuro pasa de ser semi rápido a totalmente lento. Lo antes dicho respalda la conclusión que la reducción de la quinona sea más rápida comparada con el ion ferricianuro.

3.5 Bibliografía

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, United States, 2001.
- [2] P. S. Guin, S. Das, P. C. Mandal; *International Journal of Electrochemistry*; 2011, 1-22
- [3] Bo Yang, Lena Hooper-Burkhardt, Fang Wang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan; *Journal of the Electrochemical Society*, **2014**, 161 (9), A1371-A1380.
- [4] S. J. Konopka, B. McDuffie, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 1741-1746.
- [5] Daniel C. Harris; *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman & Co., United States, 2010.
- [6] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch; *Principios de análisis instrumental*, Cengage Learning, México, 2008.
- [7] M. Quan, D. Sánchez, M. F. Wasylkiw, D. K. Smith; *Journal of the American Chemical Society*; 2007, 129, 12847-12856
- [8] Gilbert W. Castellan; *Fisicoquímica*; Addison Wesley Longman, México, 1987.
- [9] Robert R. Gagné, Carl A. Koval, George C. Lisensky, *Journal of Inorganic Chemistry*, **1980**, 19, 2854-2855.
- [10] Michael C. Granger, Greg M. Swain, *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, 146 (12), 4551-4558.
- [11] Christine M. Pharr, Peter R. Griffiths; *Analytical Chemistry*, **1997**, 69 (22), 4673-4679
- [12] W. J. Blaedel, R. C. Engstrom; *Analytical Chemistry*, **1978**, 50 (3), 476-479
- [13] D. E. Albertson, H. N. Blount; *Analytical Chemistry*, **1979**, 51 (4), 556-560
- [14] W. Hyk, A. Nowicka, Z. Stojek, *Analytical Chemistry*, **2002**, 74, 149.
- [15] T. L. Ferreira, T. R. L. C. Paixão, O. A. El Seoud, M. Bertotti, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 12478 (2007).
- [16] P. Manisankar, A. M. Pushpalatha, S. Vasanthkumar, A. Gomathi, S. Viswanathan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **571**, 43 (2004).
- [17] David A. Gough, John K. Leypoldt; *Journal of the Electrochemical Society*, **1980**, 127 (6), 1278-11286.
- [18] A. Baeza, A. J. García; *Principios de electroquímica analítica*, Documentos de apoyo UNAM, 2011, 61-72.
- [19] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan; *Journal of the Electrochemical Society*; 2014, 161 (9), 1371-1380.
- [20] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno; *Electronanalysis*; 2004, 16 (6), 505-506.

4. PROPUESTA DE PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN

El trabajo desarrollado para el AQ-2-SNa y su hidroquinona correspondiente puede retomarse para realizar la caracterización de otras quinonas, e incluso, otras moléculas orgánicas (no precisamente quinonas) que sean candidatas para emplearse en celdas de flujo. En el presente capítulo se resumen, en forma de un protocolo, los experimentos y tratamiento de datos efectuados para obtener las variables de interés para la caracterización del AQ-2-SNa. Esta propuesta puede retomarse y aplicarse a otras moléculas de manera sistemática y los resultados pueden usarse para elegir aquel compuesto cuyas características electroquímicas sean las adecuadas para su desempeño en una celda de flujo.

4.1 Parámetros del sistema. Área efectiva del electrodo de trabajo.

En primer lugar, es necesario conocer el área efectiva del electrodo de trabajo empleado en la caracterización, ya que este dato es necesario en cálculos posteriores. Para ello se requiere realizar un estudio de cronoamperometría de doble pulso de una especie cuyo coeficiente de difusión sea conocido ya, por ejemplo, los iones ferrocianuro y ferricianuro.

El área efectiva del electrodo se calcula la ecuación (9):

$$A = \frac{m\sqrt{\pi}}{nFC_o^*\sqrt{D_o}} \quad (\text{Ec. 9})$$

En donde:

A = área efectiva del electrodo.

n = número de electrones intercambiados (por la especie electroactiva)

F = constante de Faraday.

C^* = concentración de la especie electroactiva.

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

m = pendiente del ajuste lineal de la curva de Cottrell, $i = f(t^{-1/2})$

El ajuste lineal de la curva de Cottrell (figura 35) se obtiene al graficar los datos de corriente (límite) en función del inverso de la raíz cuadrada del tiempo (de muestreo). Es muy importante asegurarse que los datos de corriente considerados en

dicho ajuste lineal correspondan a la corriente límite. Para ello se puede trazar un voltamperograma de corriente muestreada (figura 36) y observar en qué potenciales y a partir de qué tiempos de muestreo se pueden retomar los datos de corriente para trazar la curva de Cottrell. En el ejemplo mostrado en la figura 36 (estudio realizado para el ion ferricianuro) se observa que en potenciales de 0.00 V/Ag^o|AgCl(s)|0.1 mol L⁻¹ KCl(ac) e inferiores, la corriente de reducción es límite. Además, en tiempos de muestreo de 0.1, 0.2 y 0.5 s la corriente registrada no es límite (dado que hay una gran contribución de corriente faradaica). Por tanto, la curva de Cottrell se debe trazar considerando tiempos de muestreo de al menos 1 s y superiores.

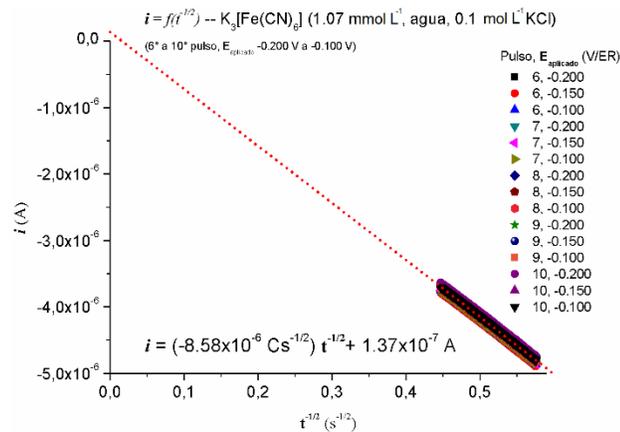


Figura 35. Curva de Cottrell, $i = f(t^{1/2})$ para ferricianuro de potasio en agua. Se consideran datos de los 5 pulsos finales de reducción (de 10 pulsos totales), a tres potenciales donde la corriente depende sólo de la difusión. En los intervalos de tiempo considerados la corriente prácticamente es faradaica.

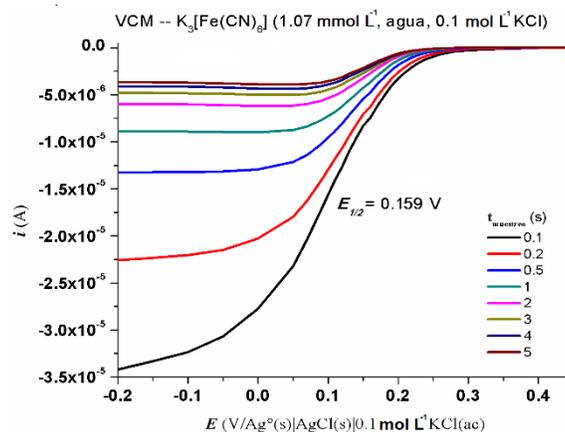


Figura 36. Voltamperogramas de corriente muestreada obtenidos para ferricianuro de potasio en agua. Se consideraron tiempos de muestreo de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 s.

Es recomendable realizar la determinación del área efectiva del electrodo en las mismas condiciones en las cuales fue medido el coeficiente de difusión de la especie electroactiva a emplear. En el caso de los iones ferrocianuro y ferricianuro se reportan coeficientes de difusión de $6.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $7.20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, en disoluciones acuosas conteniendo 1.0 mmol L^{-1} de las especies electroactivas, y 0.1 mol L^{-1} de cloruro de potasio como electrolito soporte, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

4.2 Estudios a realizar y obtención de datos relevantes.

4.2.1 Estudio a realizar: Voltamperometría Cíclica.

Para la caracterización de una quinona en específico se deben realizar dos estudios principales: uno por voltamperometría cíclica y otros de cronoamperometría de doble pulso. Es muy importante tomar en cuenta los siguientes detalles operacionales:

- Emplear disoluciones con la quinona a una concentración de 1 mmol L^{-1} .
- Mantener constante la temperatura del sistema ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Realizar una compensación por caída óhmica en todos los registros obtenidos.

El estudio por VC se realiza a diferentes velocidades de barrido, en el intervalo más amplio posible. Se propone sea entre 0.001 y 10 V s^{-1} , con al menos 4 puntos por década. Los datos de interés de este estudio son:

- Velocidades de barrido.
- Potenciales de pico (anódico y catódico).
- Corrientes de pico.
- Potenciales de medio pico (anódico si se estudia a una especie reductora y catódico si se estudia a una especie oxidante).

A partir de estos datos se puede calcular:

- Inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.
- Relación de corrientes de pico (i_{pa}/i_{pc})
- Diferencia de potenciales de pico (ΔE_p).
- Diferencia de potencial de pico y potencial de medio pico ($|E_p - E_{p/2}|$).

En algunos casos se conoce previamente el tipo de reacción electroquímica que sufre la quinona (o molécula) estudiada, y por tanto, el número de electrones intercambiados. Sin embargo, en caso de que se desconozca este valor o se quiera confirmar, se puede usar el registro de VC obtenido a una velocidad de barrido específica (por ejemplo, 0.1 V s^{-1}) y compararlo con un voltamperograma cíclico de una especie de la que se conozca el número de electrones intercambiados (por ejemplo, los iones ferrocianuro y ferricianuro, que intercambian un electrón). Para que el comparativo sea más claro, se puede graficar la corriente normalizada (corriente dividida entre la corriente de pico menor y concentración) en función de la diferencia del potencial aplicado menos el potencial de media onda (figura 37).

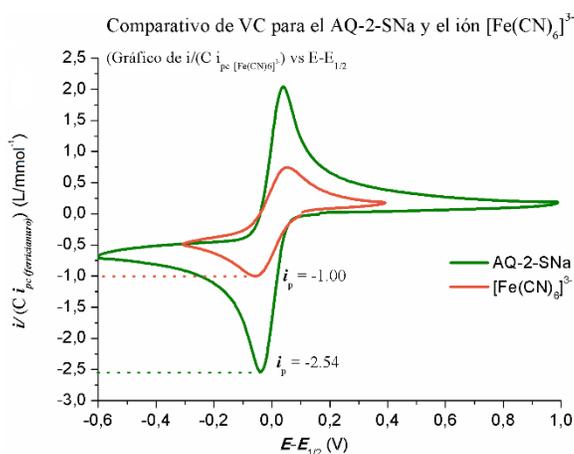


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos del AQ-2-SNa (1.02 mmol L^{-1}) y ion ferricianuro (0.98 mmol L^{-1}) normalizados respecto a sus respectivas concentraciones y a la corriente de pico catódica para el ion ferricianuro.

En el ejemplo del ferricianuro, y suponiendo que su coeficiente de difusión es muy similar a la de la quinona o molécula modelo, las corrientes de pico normalizadas según el número de electrones se muestran en la tabla XV. Estos valores han sido calculados de acuerdo con la ecuación teórica que modela la corriente de pico en VC [2].

Tabla XV. Valores de corriente de pico normalizada para cada número de electrones intercambiados por una especie electroactiva comparada con el ion ferricianuro. Se ha supuesto que los coeficientes de ambas especies son muy similares.

n	i_p (normalizada)
1	1.00
2	2.83
3	5.17
4	8.00
5	11.18

4.2.2 Estudio a realizar: Cronoamperometría de doble pulso.

Un segundo estudio consiste en realizar una cronoamperometría de doble pulso para la quinona o molécula bajo caracterización. Las recomendaciones operacionales son las mismas que las mencionadas en el apartado anterior. Los datos de interés de este estudio son:

- Datos de corriente.
- Datos de tiempo de muestreo.

Se pueden emplear voltamperogramas de corriente muestreada (tal como en el ejemplo del ion ferricianuro, figura 36) para elegir los potenciales aplicados y los tiempos a partir de los cuales se obtiene ya una corriente límite. Con los resultados obtenidos se puede calcular lo siguiente:

- El inverso de la raíz cuadrada del tiempo de muestreo.
- La pendiente de la recta de ajuste en la curva de Cottrell, obtenida al graficar los datos de corriente en función de la raíz cuadrada del tiempo de muestreo (figura 38).

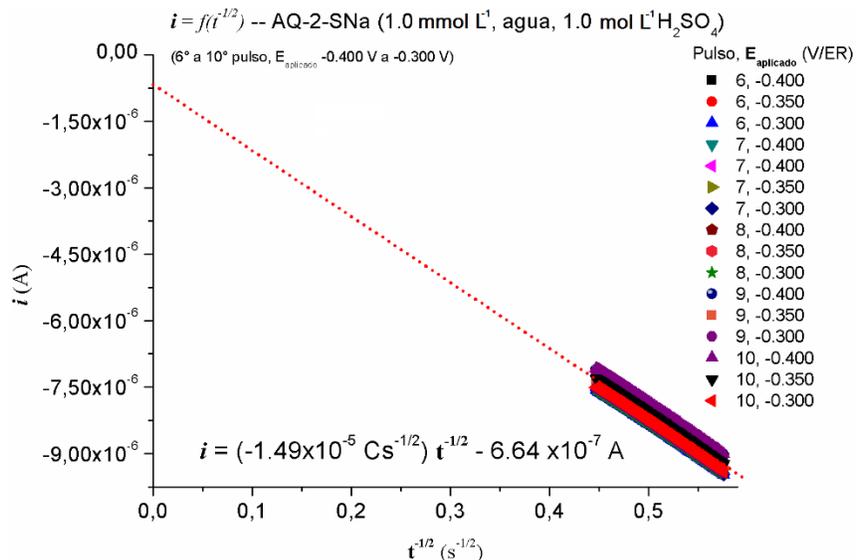


Figura 38. Curvas de corriente en función de $t^{-1/2}$ (Cottrell) para el AQ-2-SNa en agua

Se puede aprovechar la información obtenida por VC para poder elegir valores de potencial adecuados para realizar la CADP. En el caso de caracterizar una especie

oxidante, la CADP se puede realizar aplicando potenciales inferiores al potencial de pico catódico. En el caso de un reductor, los potenciales a aplicar deben ser superiores al potencial de pico anódico.

4.3 Tratamiento de datos y obtención de las variables de caracterización.

4.3.1 Coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión está directamente relacionado con la rapidez con la que llega la especie electroactiva es transportada hacia el electrodo por medio de difusión. Para estimar su valor se debe conocer lo siguiente:

- Pendiente de la recta de ajuste, m (curva de Cottrell) obtenida por CADP.
- Concentración de la especie, C^* .
- El área efectiva del electrodo de trabajo, A .
- Número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, n .

Se sustituyen las cantidades anteriores en la siguiente ecuación para obtener el valor del coeficiente de difusión.

$$D = \frac{m^2 \pi}{(nFA C^*)^2} \quad \text{(Ec. 10)}$$

Al reportar el resultado es muy recomendable indicar la siguiente información complementaria:

- Disolvente empleado.
- Electrolito soporte empleado, con su concentración.
- Temperatura de trabajo durante la determinación.

4.3.2 Relación de corrientes de pico

La relación de corrientes de pico es un parámetro que permite conocer la reversibilidad química del sistema bajo estudio. Se calcula directamente con las corrientes de pico obtenidas por VC. Se recomienda que el cociente se calcule como i_{pa}/i_{pc} cuando se estudia una especie reductora, y a la inversa para una especie oxidante.

4.3.3 Constante heterogénea estándar de velocidad.

La constante heterogénea estándar de velocidad es un indicador de la velocidad a la que ocurre una reacción electroquímica. Entre mayor sea su valor, más rápida es la reacción. Para evaluarla, es necesario conocer previamente dos parámetros:

- El coeficiente de transferencia de electrones (α)
- El parámetro de transferencia de carga (ψ)

4.3.3.1 Coeficiente de transferencia de electrones.

Para el cálculo de α se requiere conocer:

- Potenciales de pico y medio pico.
- Número de electrones intercambiados.

Posteriormente se emplea la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{47.7 \text{ mV}}{n|E_p - E_{p/2}|} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. 15})$$

Dado que en el estudio de VC se obtienen registros a diferentes velocidades de barrido, se puede calcular el coeficiente de transferencia para cada velocidad de barrido. Posteriormente se puede calcular un promedio con aquellos valores que se obtienen a las menores velocidades de barrido (preferentemente menores a 0.1 V s^{-1}).

4.3.3.2 Parámetro de transferencia de carga.

Para la evaluación de este parámetro es necesario calcular previamente el parámetro $n\Delta E_p$ para cada velocidad de barrido. Cuando $n\Delta E_p$ sea menor a 0.2 V (sistema semi rápido), el parámetro de transferencia se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$\psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 n\Delta E_p)}{(1 - 0.017 n\Delta E_p)} \quad (\text{Ec. 5})$$

y en caso de que $n\Delta E_p$ sea mayor a 0.2 V , la ecuación a usar es:

$$\psi = 2.18 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{\left(-\frac{\alpha^2 F n \Delta E_p}{RT}\right)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Debe obtenerse el valor de ψ para todas las velocidades de barrido.

4.3.3.3 Cálculo de la constante heterogénea estándar de velocidad.

Finalmente se debe trazar un gráfico del parámetro de transferencia de carga (ψ) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Se consideran los puntos donde se observe una tendencia lineal y con ellos se realiza el ajuste correspondiente (figura 39).

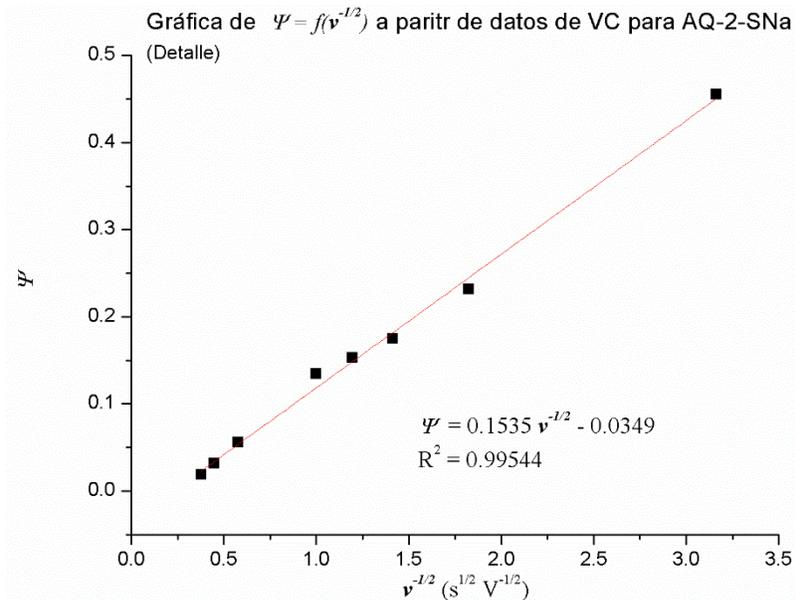


Figura 39. Curvas de corriente en función de $t^{1/2}$ (Cottrell) para el AQ-2-SNa en agua

Para el cálculo de la constante heterogénea estándar de velocidad se requieren los siguientes datos:

- Coeficientes de difusión de la especie en estudio y su par conjugado, D_O y D_R .
- Número de electrones intercambiados, n .
- Coeficiente de transferencia de electrones, α .
- Temperatura de trabajo, T .
- Pendiente del ajuste lineal de la curva ψ en función de $v^{-1/2}$, m .

Por último, se sustituyen los valores antes mencionados en la siguiente ecuación:

$$k^{\circ} = m \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{\alpha/2} \left(\frac{\pi n D_O F}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2})$$

4.4 Notas y recomendaciones finales.

El enfoque del presente trabajo ha sido la caracterización de quinonas con posible aplicación en celdas de flujo. Como ya se ha comentado en el primer capítulo, dentro de este tipo de dispositivos en funcionamiento, se encuentran tanto la forma oxidada y reducida de la quinona. Por tanto, es muy importante que la caracterización sea efectuada para ambas especies.

Puede haber el caso donde se disponga tanto la especie oxidada y reducida y llevar a cabo la caracterización directamente; sin embargo, en ocasiones puede disponerse sólo de una especie, por lo que se debe buscar una estrategia para poder generar el par conjugado. Algunas propuestas son la síntesis química o la generación *in situ* por medio de electrólisis (tal como se describió en la sección 3.2 del presente trabajo para el AQ-2-SNa).

Con un trabajo cuidadoso y limpio, además de un adecuado mantenimiento al electrodo de trabajo (pulido), se puede determinar una sola vez su área efectiva y emplearlo para la caracterización de varias quinonas.

Finalmente, es importante señalar de nueva cuenta que los parámetros aquí considerados sirven como criterios para seleccionar a la quinona o compuesto orgánico con características aceptables para ser empleada en una celda de flujo. Sin embargo, las condiciones en el proceso de caracterización son diferentes a las que se tienen dentro de la celda de flujo en funcionamiento. Por tanto, dentro del dispositivo las especies redox pueden presentar un rendimiento distinto al deseado debido a las condiciones y parámetros propios de la celda, las cuales escapan de la caracterización electroquímica propuesta en este trabajo.

4.5 Bibliografía.

- [1] S. J. Konopka, B. McDuffie, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 1741-1746.
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, United States, 2001.

5. CONCLUSIONES

El desarrollo experimental realizado en este trabajo ha permitido obtener parámetros de interés para una quinona modelo (AQ-2-SNa) y su hidroquinona correspondiente ($H_2AQ-2-SNa$). A través de la aplicación de técnicas electroquímicas se pudo estimar variables como el coeficiente de difusión, la relación de corrientes de pico y la constante de transferencia de carga, que son de gran interés dada su estrecha relación con las características que se buscan para los compuestos que se emplean en celdas de flujo.

La sistematización del procedimiento experimental empleado para la quinona modelo permitió proponer un protocolo de caracterización electroquímica, el cual puede ser aplicado a otras quinonas o moléculas orgánicas que hayan sido propuestas como candidatas a ser aplicadas en celdas de flujo. Con este tipo de desarrollo experimental se podría construir, incluso, una especie de catálogo de compuestos orgánicos, donde se registren aquellos parámetros determinados por medio del protocolo desarrollado en este trabajo. Así, se pueden tener una buena cantidad de especies químicas, que se puedan comparar de manera sencilla dado que todas serían caracterizadas basándose en el mismo protocolo. Además, la información podría ser útil también para otro tipo de aplicaciones o desarrollos experimentales, no solamente para el uso en celdas de flujo.

Además de establecer una serie de experimentos de caracterización, el presente trabajo permitió obtener más información sobre la quinona modelo empleada. Se pudo obtener valores de coeficiente de difusión y constante de transferencia y compararlos con los ya reportados. De igual manera se pudo obtener y caracterizar la forma reducida del AQ-2-SNa, y se pudieron obtener valores que son muy complicados de encontrar reportados en la literatura.

ANEXO A. POSTER

Parte del trabajo desarrollado para esta tesis fue presentado dentro de un póster (que se presenta en la siguiente página) en el **XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica**, que se celebró del 05 al 08 de junio de 2017, en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato, México.

Después de exponerlo frente al público y el jurado asignado, el trabajo fue considerado dentro de los galardonados y fue reconocido con el **Primer Lugar a nivel Maestría**.

Caracterización electroquímica de quinonas para su empleo en celdas de flujo.

Z. Padilla-Gómez¹, V. M. Ugalde-Saldívar^{1*}

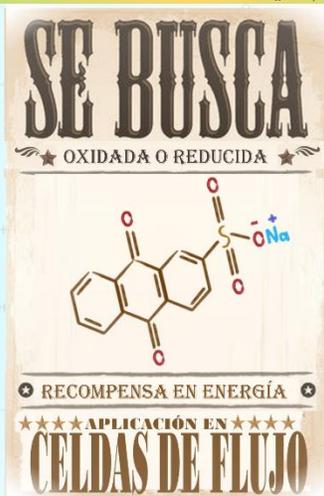
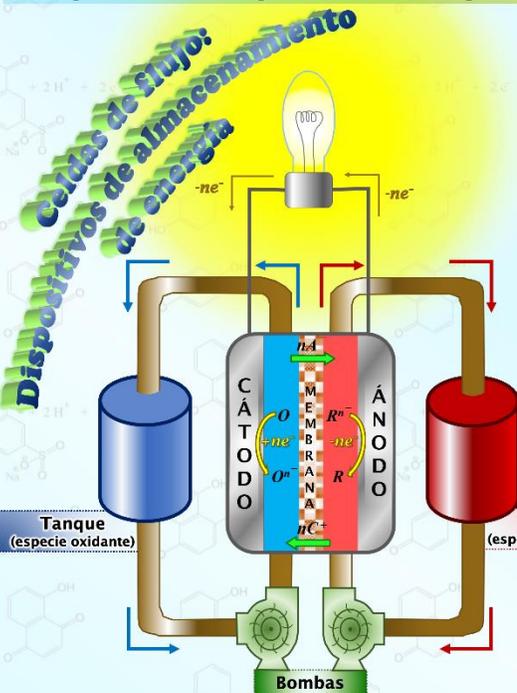
¹Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

*E-mail: ugaldesvm@gmail.com

Sociedad Mexicana de Electroquímica

RESUMEN.

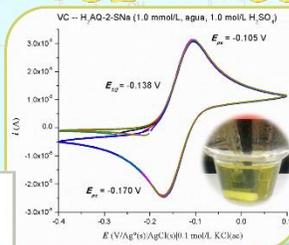
En el presente trabajo se aplican diferentes técnicas electroquímicas para la caracterización de compuestos quinoides, los cuales tienen posibilidad de ser aplicados dentro de dispositivos de almacenamiento de energía (celdas de flujo).



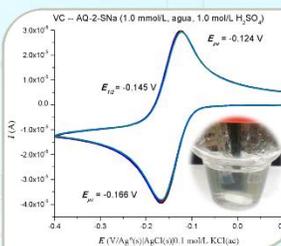
Técnicas electroquímicas para la caracterización



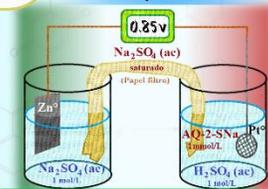
RESULTADOS



Se logró la reducción del AQ-2-SNa en agua por vía química y electroquímica



Reducción química del AQ-2-SNa



Oxidantes (O)		Reductores (R ⁺)		VENTAJAS
Reactivo	DL _m (mg/kg)	Reactivo	DL _m (mg/kg)	
VOSO ₄	145	VCl ₂	540	✓ Alto número de ciclos de carga y descarga.
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2000	CrCl ₃	1870	
NaBr	3500	Zn	5000	
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	2000	Zn	5000	

DESVENTAJAS
 ✗ Moderada Alta toxicidad.
 ✗ Disponibilidad limitada.

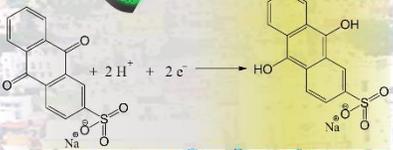
Los compuestos quinoides son una buena alternativa



CARACTERÍSTICAS

- ✓ Propiedades redox
- ✓ Menor toxicidad.
- ✓ Degradación más rápida.
- ✓ Amplia disponibilidad.

Reactivo	DL _m (mg/kg)
C ₁₄ H ₈ NaO ₆ S	21000



¿Qué se busca en una quinona?

SOLUBILIDAD

(En el disolvente empleado en la celda de flujo)

REVERSIBILIDAD

(de la reacción electroquímica)

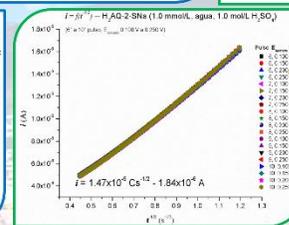
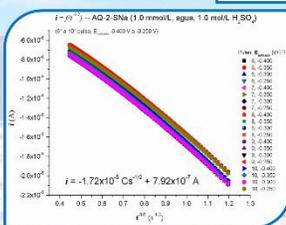
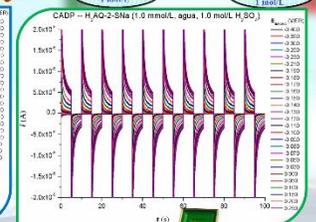
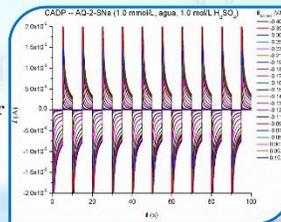
TRANSFERENCIA DE CARGA RÁPIDA

(para facilitar la reacción electroquímica)

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN ALTO

(para facilitar el transporte de masa)

Estudios por cronoamperometría permiten determinar el coeficiente de difusión



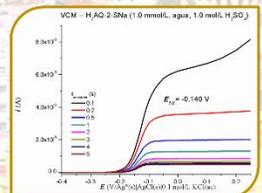
$$i_d = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

$$\rightarrow m = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\rightarrow D = \left(\frac{m\sqrt{\pi}}{nFAC}\right)^2$$

$n = 2$
 $A_{geom} = 7.06 \times 10^{-6} \text{ m}^2$
 $C^* = 1 \text{ mol/m}^3$

De lo anterior se obtienen voltamperogramas de corriente muestreada...



Especie

Especie	D (m ² /s)
AQ-2-SNa	5.01 × 10 ⁻¹⁰
H ₂ AQ-2-SNa	3.66 × 10 ⁻¹⁰

CONCLUSIONES.

La aplicación de técnicas electroquímicas permite caracterizar quinonas con posibles aplicaciones en celdas de flujo. Su sistematización puede generar protocolos de caracterización que sirvan para otros compuestos orgánicos.

FUENTES CONSULTADAS.

- C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, et al., *Journal of Power Sources*, **160**, 716 (2006).
- S. J. Konopka, B. McDuffie, *Analytical Chemistry*, **42**, 1741 (1970).
- B. Iluskinson, M. P. Marshak, et al. *Nature*, **505**, 195 (2014).

AGRADECIMIENTO.

Al CONACYT por la beca otorgada para los estudios de maestría y el desarrollo del presente trabajo. (Nº de becario 596945).

... que junto con estudios de voltamperometría lineal brindan información acerca de la transferencia de carga

La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga el presente

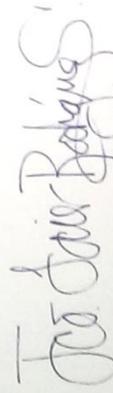
Reconocimiento

a

Z. Padilla Gómez, V. M. Ugalde Saldivar

Por haber obtenido el **PRIMER LUGAR** en el Concurso de Cartel 2017, **Nivel Maestría.**
En el XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica
y el 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

Caracterización electroquímica de quinonas para su empleo en celdas de flujo



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Presidente

Sociedad Mexicana de Electroquímica

2015-2017



Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Presidente

Comité Organizador

Guanajuato, Gto.

Del 5 al 8 de Junio de 2017