

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLUCIÓN DE SOLVENTES ORGÁNICOS

Jaime Fernando Martínez Suárez¹, José A. Caram¹ y María V. Mirífico^{1,2}

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calle 64 y Diag. 113 s/n, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calles 1 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

fer18400@gmail.com

RESUMEN: Se analizaron las condiciones en que varios colorantes antraquinónicos Alizarina (ALZ), Purpurina (PP) y Ácido Carmínico (AC) pueden ser transformados electroquímicamente por voltamperometría cíclica. Se observó numerosos procesos electroreducción y electro-oxidación en condiciones neutras, ácidas y básicas en varios disolventes. Para el sistema ALZ/DMF, se propone un mecanismo probable. El número, la corriente y el potencial de los procesos observados pueden ser racionalizados sobre la base de principalmente de las posibles equilibrios que poseen los grupos fenólicos. Estos equilibrios se alteran cambiando el pH, la naturaleza del disolvente y el electrolito de soporte.

PALABRAS CLAVE: Colorantes, Reacciones Electroquímicas, Solventes Orgánicos

Los colorantes naturales se utilizan desde tiempos tan antiguos como el Neolítico de la prehistoria. Durante varios siglos este tipo de sustancias solamente se emplearon para cambiar el color de los distintos materiales. La industria de colorantes sintéticos hoy es una de los más importantes; sin embargo, debido a su alto grado de toxicidad, el uso de muchos productos químicos que se utilizan para dar color a alimentos, medicinas, cosméticos y la ropa se ha restringido. Esta circunstancia permitió un nuevo auge en el uso de ciertos colorantes naturales y sus derivados. Entre ellos los tintes naturales derivados de antraquinona tienen un papel de liderazgo debido a su abundancia relativa y posibilidades de transformaciones que ofrecen [1]. Los más comunes son la alizarina, la purpurina, y el ácido carmínico (figura 1).

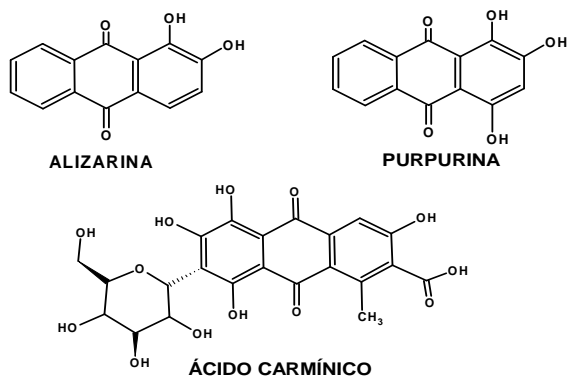


Figura 1. Fórmula estructural de la Alizarina, Purpurina y Ácido Carmínico

La preparación de las soluciones, los experimentos electroquímicos y otras manipulaciones se llevaron a cabo dentro de una caja seca en una atmósfera de nitrógeno. Los disolventes no acuosos y los compuestos inorgánicos se purificaron por métodos estándar [2]. Todos los disolventes se secaron con tamiz molecular 4A recién activado y se almacenaron en la caja seca. Se utilizó un potenciostato LYP-M2, un generador de barrido LYP de 3 módulos y un módulo de adquisición de datos digital WinPCChrom. La voltametría cíclica (VC) los experimentos

se realizaron en una celda convencional indivisa. El electrodo de trabajo era un disco de carbón vítreo de 3 mm diámetro encapsulado en Teflon, el contra electrodo era una chapa de Pt y como electrodo de referencia se utilizó Ag/Ag⁺ (0.1 M, ACN).

Los colorantes utilizados se purificaron por recristalización y su pureza se comprobó mediante cromatografía en capa fina. En todos los casos se detectó un solo mancha.

Los espectros UV -visibles se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu UV -1800

Los colorantes estudiados fueron ALZ, PP y QZ, aunque la mayoría de las experiencias se centraron en la ALZ. Los disolventes escogidos fueron los utilizados habitualmente en la electroquímica.

La ALZ presenta varios procesos catódicos y anódicos, fuertemente dependientes del disolvente y el pH de las soluciones.

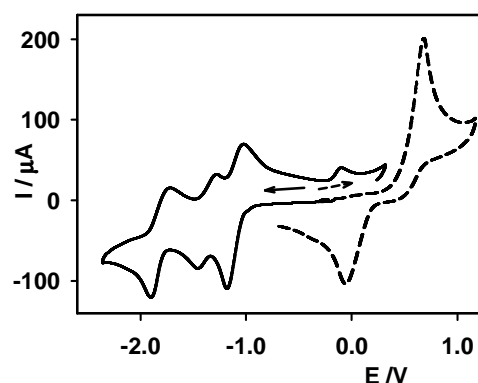


Figura 2. VC de una solución de ALZ 5,04 mM en DMF. Electrolito soporte: NaClO₄. Velocidad de barrido: 200 mV/s. Barrido: catódico (—) y anódico (---)

La ALZ en soluciones de DMF (Figura 2) presenta tres picos reversible a -1,19; -1,47 y -1,91 V en un barrido catódico, mientras que un solo pico se observa a 0,68 V en un barrido anódico. Este comportamiento cambia drásticamente cuando se añade ácido o base a una solución de ALZ.

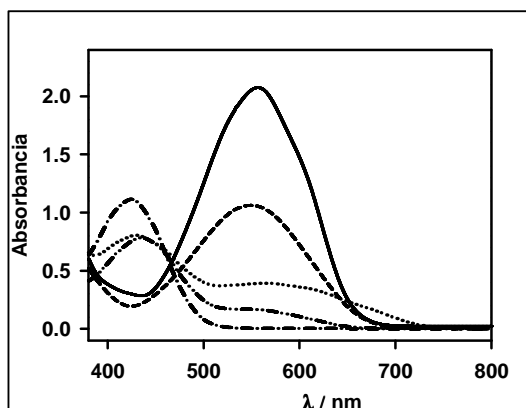
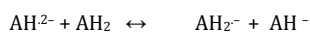
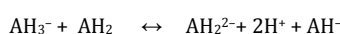
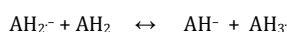
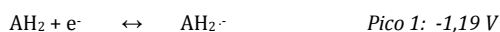


Figura 3. UV-vis de una solución de ALZ en: $1,9 \cdot 10^{-4}$ M FM (—); $1,9 \cdot 10^{-4}$ M NMF (---); $2,0 \cdot 10^{-4}$ M DMF (···); $2,0 \cdot 10^{-4}$ M ACN (-•-•-), $1,6 \cdot 10^{-4}$ M EtOH (••-••-)

La **Figura 3** se presenta los espectros UV-vis de la ALZ en diferentes solventes orgánicos. En solventes con bajas constantes dieléctricas (EtOH, ACN y DMF) se observa una sola banda a 429 nm, por otro lado, en FM y NMF (solventes con altas constantes dieléctricas) se obtiene una sola banda a 565nm.

A partir de los resultados VC y UV-vis se racionaliza una posible ruta para electro-reducción de ALZ en medio neutro:



El comportamiento catódica de ALZ en soluciones de DMF en medio neutro, se deben considerar varios hechos para analizar los mecanismos implicados en los procesos electroquímicos de colorantes de fenol-

quinónicos. En primer lugar, está el hecho de que estas moléculas poseen varios protones ácidos, los que están involucrados en los equilibrios presentes en la electro-reducción en medio neutro. Los principales procesos que se produce en medio neutro es las dos transferencias electro sucesivas para generar el anión radical y el dianión correspondiente.

La caracterización electroquímica de una serie de derivados de colorantes de antraquinona revela que estos compuestos tienen una amplia variedad de respuestas que incluyen electro-reducciones y oxidaciones electro-en zonas de potenciales relativamente accesibles. Para la comparación con compuestos relacionados (antraquinona y fenoles), es posible inferir que los productos obtenidos proceden de la electro-reducción del grupo quinona y electro-oxidación de grupos fenólicos. Debido a que en estos procesos participar protones y OHS fenólico, las reacciones están fuertemente influenciados por el entorno en el que incluye el pH y el disolvente. Como era de esperar, la disminución del pH dificulta la electro-oxidación, debido a la disminución de la concentración de aniones. Y, en consecuencia, el aumento de pH también impide la electro-reducción de carbonilos mediante el aumento de la concentración de estos aniones. La naturaleza del disolvente modifica la respuesta electroquímica a través de sus propiedadesceptoras de carga. Estas propiedades alteran el equilibrio ácido-base de los grupos OHS fenólica y ácidos añadidos y por lo tanto también alteran las condiciones en que los colorantes reaccionan. Solventes con fuertes propiedadesceptoras favorecen la disociación de los grupos fenólicos, aumentando así la concentración de aniones y facilitar electro-reducción.

REFERENCIAS

- [1] T. Bechtold, R. Mussak (Eds), *Handbook of Natural Colorant*, John Wiley & Sons, Ltd. **2009**.
- [2] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Oxford, Pergamon Press, **1988**.