

39  
Reg



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE REACCIONES EN  
ELECTROQUIMICA ORGANICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
LUIS ARTURO GODINEZ MORA TOVAR



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 está 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.

I N D I C E.	PAGINA
I. - INTRODUCCION.	1
II. - BOSQUEJO HISTORICO DE LA INDUSTRIA DE ELECTROSINTESIS ORGANICA.	5
III. -REVISION DE ALGUNOS TEMAS FUNDAMENTALES EN ELECTROQUIMICA.	17
III.1. -Electroquimica.	18
III.2. -Celdas galvanicas y celdas electroliticas.	19
III.3. -La interfase.	20
III.3.1. -El potencial de interfase.	20
III.3.2. -El modelo de Helmholtz de la doble capa electroquimica.	23
III.3.3. -El modelo de Gouy-Chapman.	24
III.3.4. -El modelo de Stern.	25
III.3.5. -Otros modelos de la doble capa electroquimica.	26
III.4. -Cinetica electroquimica.	28
III.4.1. -Procesos de electrodo.	28
III.5. -Electrodos.	32
III.5.1. -Materiales semiconductores	33
III.5.1.1. -Nivel de Fermi.	36
III.5.1.2. -Semiconductores intrinsecos y extrinsecos.	37

	PAGINA
III.5.1.3.-La Electroquímica de los electrodos semiconductores.	38
III.5.1.4.-Fotoelectroquímica.	41
III.6.-Solventes.	44
III.6.1.-Actividad de los protones.	44
III.6.2.-Intervalo de potencial para el cual el solvente es estable.	46
III.6.3.-Solubilidad, intervalo de temperatura para el cual el solvente es estable y otros factores.	46
III.7.-Electrolitos.	47
IV.- DESCRIPCION DE LA TECNICA Y DEL EQUIPO UTILIZADOS.	49
IV.1.-Técnica empleada.	50
IV.1.1.-Variables en una reacción electroquímica.	50
IV.1.2.-Metodos de estudio de reacciones en Electroquímica.	51
IV.1.2.1.-Metodos estacionarios.	52
IV.1.2.2.-Metodos no estacionarios.	53
IV.1.2.2.1-Voltametría cíclica.	54
IV.1.2.2.1.1.-El sistema electro- químico experimental.	60
IV.1.2.2.1.2.-Circuito exterior de polarización.	62

	PAGINA
IV. 2. -Equipo utilizado.	62
V. - DESARROLLO EXPERIMENTAL.	64
V. 1. -Variable a estudiar.	66
V. 1. 1. -El material del electrodo.	68
V. 2. -La solución electrolítica.	68
V. 2. 1. -Voltametrías cíclicas con la solución electrolítica.	69
V. 3. -La solución electrolítica con reactivo.	70
V. 3. 1. -Voltametrías cíclicas con la solución electrolítica que contiene reactivo.	71
V. 3. 1. 1. -Voltametría cíclica con diferente intervalo de barrido.	71
V. 3. 1. 2. -Voltametría cíclica con sustancia patrón.	72
V. 3. 1. 3. -Voltametría cíclica con modificación en el contenido de agua de la solución electrolítica con reactivo.	72
VI. - RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	76
VI. 1. -Resultados de la etapa de voltametría cíclica con la solución electrolítica	77
VI. 1. 1. -Resultados de la etapa de voltametría	

ciclica con la solución electrolítica para electrodos no semiconductores.	77
VI.1.2.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con la solución electrolítica para electrodos semiconductores.	82
VI.2.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con la solución electrolítica que contiene reactivo	87
VI.2.1.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con la solución electrolítica que contiene reactivo para electrodos no semiconductores.	87
VI.2.2.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con la solución electrolítica que contiene reactivo para electrodos semiconductores.	87
VI.3.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con diferente intervalo de potencial de barrido.	93
VI.4.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con substancia patrón.	93
VI.5.-Resultados de la etapa de voltametría ciclica con solución de reactivo diluida con agua.	102
Conclusiones.	108
BIBLIOGRAFIA.	112

## INDICE DE FIGURAS.

FIGURA	PAGINA
1--Modelo de la doble capa electroquímica de Helmholtz y perfil de la variación del potencial con la distancia.	27
2--Modelo de la doble capa electroquímica de Gouy-Chapman y perfil de la variación del potencial con la distancia.	27
3--Modelo de la doble capa electroquímica de Stern y perfil de la variación del potencial con la distancia.	27
4--Comportamiento de la ecuación de Butler-Volmer para un factor de simetría de 0.5.	32
5--Bandas de energía como función de la distancia interatómica.	36
6--Nivel de Fermi en el modelo de bandas para semiconductores intrínsecos, extrínsecos tipo "p" y tipo "n".	39
7--Doblamiento en el modelo de bandas para electrodos semiconductores tipo "p" y tipo "n".	41
8--Comportamiento de electrodos semiconductores tipo "p" y tipo "n" bajo iluminación en el modelo de bandas.	43
9--Características de los métodos estacionarios, no estacionarios ptencioestáticos y no estacionarios galvanostáticos.	55
10--Señal de excitación potencial contra tiempo utilizada en voltametría cíclica.	58
11--Voltamograma para un par redox reversible.	58
12--Voltamograma para un par redox irreversible.	60

13-Disposición experimental de los tres electrodos utilizados en voltametría cíclica.	61
14-Configuración del equipo experimental.	63
R.1-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Au y con oxígeno disuelto.	88
R.2-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Au.	78
R.3-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de C <sub>6</sub> vitreol.	79
R.4-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Pt.	80
R.5-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Cu.	81
R.6-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de TiO <sub>2</sub> .	83
R.7-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de TiO <sub>2</sub> bajo iluminación.	84
R.8-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
R.9-Voltamograma de BTEA 0.1M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bajo iluminación.	86
R.10-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Au.	89
R.11-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de C <sub>6</sub> vitreol.	90



## FIGURA

## PAGINA

R.12-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Pt.	91
R.13-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Cu.	92
R.14-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de TiO <sub>2</sub> .	94
R.15-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de TiO <sub>2</sub> bajo iluminación.	95
R.16-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	96
R.17-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bajo iluminación.	97
R.18-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Au y diferente intervalo de barrido.	98
R.19-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y diferente intervalo de barrido	99
R.20-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Pt y diferente intervalo de barrido.	100
R.21-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Cu y diferente intervalo de barrido.	101
R.22-Voltamograma de BTEA 0.1M, NA 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Au.	104
R.23-Voltamograma de BTEA 0.1M, NA 0.01M. en CH <sub>3</sub> CN con electrodo de Pt.	105

FIGURA	PAGINA
R.24-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M en CH <sub>3</sub> CN con H <sub>2</sub> O (90/10)V/V con electrodo de Au.	106
R.25-Voltamograma de BTEA 0.1M, NN 0.01M en CH <sub>3</sub> CN con H <sub>2</sub> O (50/50)V/V con electrodo de Au.	107

DONDE: BTEA-- Bromuro de tetraetilamonio.

NN -- 1-nitro-naftaleno.

NA -- 1-naftil-amina.

#### INDICE DE TABLAS.

TABLA	PAGINA
1--Procesos industriales de síntesis vía Electroquímica Orgánica.	12
2--Algunas características electroquímicas de soluciones de sales cuaternarias de amonio en acetonitrilo.	45
3--Parámetros que se mantuvieron fijos durante la experimentación y parámetros que se modificaron.	67

#### INDICE DE ALGORITMOS.

ALGORITMO	PAGINA
1--Desarrollo experimental.	73

## RESUMEN.

En el capítulo uno, se pretende básicamente señalar las ventajas que tiene la electrosíntesis de compuestos orgánicos sobre los procesos químicos convencionales de síntesis, en el marco de los nuevos requerimientos de la etapa de desarrollo tecnológico que enfrenta nuestro país. Como consecuencia directa de lo anterior, en este capítulo también se busca justificar la importancia que tienen, la realización del trabajo experimental y los resultados a los que este lleve, de tal forma, que funcionen como soporte para presentar una metodología que pueda seguirse en la investigación básica de Electroquímica Orgánica. Cabe subrayar también, que se presta especial atención a la novedad en el uso de electrodos semiconductores para este tipo de síntesis.

En el capítulo dos, se presenta una breve reseña sobre la historia de la Electroquímica Orgánica y se señala la importancia de algunos procesos industriales que utilizan esta técnica. En la última parte del capítulo, se muestra una tabla que contiene más de cien procesos de electrosíntesis orgánica incluyendo información sobre los países o las empresas que los trabajan y sobre la etapa de desarrollo en la que se encuentran dichos procesos.

En el capítulo tres, se presenta el fundamento teórico con el que se sustentó el trabajo experimental. Se dedica una gran parte a la teoría sobre electrodos semiconductores pues se pretende profundizar en la diferencia que existe entre los electrodos semiconductores y los que no lo son.

En el capítulo cuatro, se describen a grandes rasgos las técnicas más comunes para el estudio de las reacciones en Electroquímica. Se presta especial atención en esta parte a la técnica de voltametría cíclica, pues fue la empleada en este trabajo de tesis. En este capítulo también, se describe el equipo con el que se contó en el laboratorio para el análisis efectuado experimentalmente.

En el capítulo cinco, se desarrolla el procedimiento experimental para conocer la influencia que ejerce el material del electrodo en la reacción de reducción del 1-nitro-naftaleno. De esta forma, se propone una metodología de estudio básico para reacciones de este tipo de compuestos orgánicos. Es importante señalar que entre los seis materiales estudiados se encuentran dos semiconductores (Dioxido de titanio y Oxido férrico).

En el capítulo seis, se muestran los resultados a los que se llegó mediante los voltamogramas más representativos del estudio realizado y se presenta la interpretación de dichos resultados. En este mismo capítulo, se encuentran las conclusiones a las que llevó el trabajo de investigación realizado.

Finalmente, se presenta una sección dedicada a las referencias bibliográficas con las que se sustenta el trabajo.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

## INTRODUCCION.

El desarrollo y el empleo de nuevas y cada vez mejores tecnologías en la Industria Química, es uno de los elementos indispensables para que nuestro país elimine la dependencia tecnológica y para que pueda conquistar un lugar importante en los mercados internacionales.

En este sentido, los procesos de obtención de productos terminados e intermedios de importancia industrial, deben ajustarse a características cada vez más estrictas integrando aspectos tales como seguridad, rentabilidad y particularmente cuidado del medio ambiente.

La optimización de estos parámetros en los procesos de producción se hará de forma integral y comenzará precisamente en los centros de investigación básica donde, la utilización de técnicas y materiales novedosos en los procesos de síntesis se verá reflejada en una mayor competitividad de la Industria Química Nacional, elemento, que será de suma importancia en el desarrollo futuro de México.

Es aquí, donde la Electroquímica en general, así como las áreas de Electroquímica Orgánica y de Fotoelectroquímica, juegan un papel muy importante.

Los procesos de síntesis vía electroquímica, han sido usados desde hace aproximadamente cien años para producir a nivel industrial sustancias inorgánicas. El funcionamiento que han tenido estos procesos durante su historia, asegura que dada su limpieza y eficiencia, permanecerán vigentes muchos años más.

La historia de la electrosíntesis de compuestos orgánicos, es igualmente amplia, pero su contribución a los procesos de síntesis industrial se ha dado en una escala menor.

En los últimos cincuenta años, se ha avanzado mucho en la comprensión de la Electroquímica Orgánica. de hecho, la década de los sesenta fue testigo del arribo de algunos procesos de electrosíntesis orgánica a gran escala.

En la actualidad, la síntesis de sustancias muy características se realiza vía Electroquímica Orgánica.

La Electroquímica Orgánica ha cobrado recientemente mucha importancia tanto a nivel de ingeniería como de investigación básica. Esto obedece a las características intrínsecas del proceso electroquímico entre las que se pueden mencionar las siguientes:

La energía puede ser proporcionada a los reactivos en una forma muy selectiva, con sólo controlar el potencial de electrodo, lo cual representa que algunas reacciones de naturaleza difícil, puedan ser llevadas a cabo selectivamente y con la mínima pérdida de energía.

Es importante señalar que al ser el electrón el reactivo principal, se elimina la práctica común de usar grandes cantidades de agentes oxidantes y/o reductores -costosos y difíciles de conseguir- en los procesos químicos convencionales.

Por otro lado, en las reacciones de tipo electroquímico es posible aislar intermediarios que son inaccesibles en las reacciones de Química Orgánica tradicional, de esta manera, se tiene la posibilidad de llevar a cabo reacciones poco usuales partiendo de estos intermediarios.

El rasgo más relevante de este tipo de procesos es quizá, que la cantidad de efluentes generados es mínima como consecuencia de la selectividad de este tipo de reacciones.

No se trata de decir con esto, que el desarrollo de procesos vía electroquímica resolverá en el futuro todos los problemas relacionados con la eficiencia de producción. Lo que se pretende enfatizar es que la Electroquímica es una excelente alternativa para mejorar procesos industriales, y que, en nuestro país es necesario apoyar la creación de este tipo de tecnologías, para las cuales sin embargo, se requerirá de la investigación de las reacciones Electroquímicas en general, y en particular de las reacciones de la Electroquímica Orgánica.

Es en este marco de requerimientos, que este trabajo de tesis presenta un estudio de investigación básica sobre la reacción de reducción electroquímica del 1-nitro-naftaleno. Este estudio, se enfoca principalmente a la metodología de investigación exploratoria sobre la variable material del electrodo, y al uso de materiales semiconductores como cátodos.

Los resultados obtenidos demuestran que bajo las condiciones de estudio -que se consideran como preliminares- los electrodos semiconductores no funcionan como cátodos, a diferencia de los electrodos no semiconductores, por los cuales se sigue aparentemente la misma ruta de reducción electroquímica.

La investigación a distintos niveles en reacciones con diferentes electrodos, hará factibles rutas químicas de síntesis industrial que, además de ser eficientes y baratas, obedecerán a criterios más concientes sobre el medio ambiente.



CAPITULO II.

BOSQUEJO HISTORICO DE  
LA INDUSTRIA  
DE  
ELECTROSINTESIS ORGANICA

## LA INDUSTRIA DE ELECTROSINTESIS ORGANICA.

Hoy en día, algunas universidades y compañías dedicadas a la síntesis orgánica, canalizan en todo el mundo grandes cantidades de recursos a la investigación en el desarrollo de procesos de síntesis electroquímica.

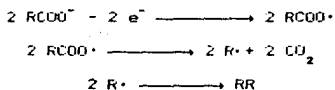
Esta tendencia se ha incrementado en los últimos años, y es consecuencia básicamente de la búsqueda de procesos alternativos que requieran menos energía y que obedezcan a criterios más concientes sobre seguridad y contaminación.

Sin embargo, la razón principal es quizá, que la síntesis electroquímica ofrece ventajas únicas e inherentes a su naturaleza. Por ejemplo, la posibilidad de evitar el uso de fuertes agentes oxidantes y/o reductores que, además de caros son difíciles de manejar y la gran selectividad en las reacciones que se puede lograr controlando el potencial aplicado, son importantes características electroquímicas. Por esta vía, se pueden también regenerar cantidades importantes de agentes oxidantes y/o reductores "in situ", evitando de esta manera la contaminación que estos producen una vez que han sido utilizados.

El acelerado desarrollo de la ciencia de los materiales en los últimos veinte años, es en parte responsable del renacimiento de la Electroquímica Orgánica: hoy en día se dispone de muchos materiales susceptibles de ser utilizados como electrodos, electrocatalizadores, partes de celdas, membranas, etc.

En 1834, Michael Faraday observó, que introduciendo una carga de aproximadamente 96500 Coulombs, en una solución de sulfato de

cobre, se depositaba en el electrodo un peso equivalente de cobre metálico. Fué entonces cuando Faraday enunció sus famosas leyes electroquímicas, las cuales sin embargo, no resultaron aplicables en todos los casos. Por ejemplo las sales de ácidos carboxílicos no se ajustaron a sus predicciones. Alguna otra reacción se llevaba a cabo. Hermann Kolbe estudió el problema en 1849 descubriendo la famosa "Síntesis de Kolbe".(1)

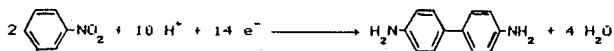


Estos estudios marcaron de hecho el nacimiento de la Electroquímica Orgánica. Hoy en día, la síntesis de Kolbe se lleva a cabo en procesos a escala industrial en países como: URSS, India, Japón y Alemania y sigue siendo considerada además, como una poderosa herramienta para sintetizar moléculas de longitud de cadena larga.

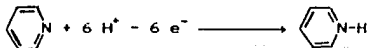
Las décadas de los veinte y los treinta, fueron testigos de la introducción de un número importante de rutas electroquímicas de importancia industrial, incluyendo la reducción de nitrobenzeno a benzidina, de piridina a piperidina y de glucosa/manosa a sorbitol/manitol(14). Estas reacciones pueden observarse en la siguiente página.

Sin embargo, la hidrogenación catalítica y el acelerado desarrollo de la Industria Petroquímica, gradualmente hicieron que estos procesos dejaran de ser competitivos. En 1937, Atlas Powder

NITROBENCENO  $\longrightarrow$  BENZIDINA



PIRIDINA  $\longrightarrow$  PIPERIDINA



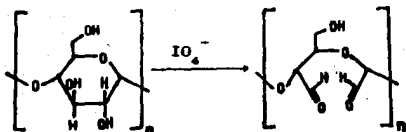
GLUCOSA/MANOSA  $\longrightarrow$  SORBITOL/MANITOL



producía tres millones de libras por año de sorbitol/manitol vía electroquímica(4). Sin embargo en 1948 el proceso ya había dejado de ser rentable y tuvo que ser sustituido por una síntesis catalítica.

Los ejemplos de oxidaciones en los principios de la Electroquímica Industrial, son mucho más escasos. Esto fue consecuencia principalmente, de que los materiales usados entonces como electrodos, no resistían las condiciones de oxidación y presentaban problemas serios de corrosión. Lo que se tenía entonces, era un problema básicamente de materiales. Sin embargo, algunas reacciones sí funcionaban eficientemente e incluso siguen utilizándose. Por ejemplo, hoy en día se practica la oxidación del ácido crómico para obtener cromo (VI).

Un evento importante en el desarrollo de la Electroquímica Orgánica, se dió cuando en 1960 los Laboratorios Miles desarrollaron un proyecto para construir una planta cuya capacidad era de 250000 libras por año, para regenerar electroquímicamente el periodato que se utilizaba a su vez en la siguiente reacción:(4)



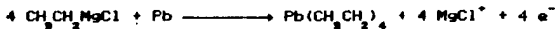
El diseño de la celda, fue realizado por Charles L. Mantelli de Newark College. Se esperaba que el proceso disminuyera el precio del almidón oxidado, de \$30.0/lb, a \$0.3/lb, pero el mercado del negocio no se pudo desarrollar en la medida en que se esperaba. Los derechos del proceso fueron posteriormente adquiridos por Hexcel Corp.(44)

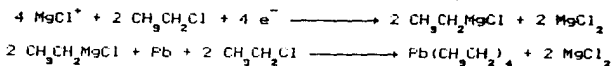
La situación cambió radicalmente para la Electroquímica a mediados de 1960, cuando Monsanto introdujo su famoso proceso de síntesis de adiponitrilo.



Este trabajo comenzó en 1959 cuando Manuel M. Baizer propuso una ruta para obtener adiponitrilo a partir de acrilonitrilo. Después de dos años de probar materiales y de trabajar en el diseño de la celda industrial, se comenzó a construir la primera planta con una capacidad de 32000000 de lb/año, que, finalmente comenzó a operar en 1965. Esta misma planta fue ampliada hasta una capacidad de aproximadamente 200000000 de lb/año en el periodo comprendido entre 1972 y 1979. En el Reino Unido, una planta de la misma compañía y con una capacidad similar, fue construida y comenzó a operar en 1978. Hoy, en muchos países procesos similares (vía electroquímica) se utilizan para obtener adiponitrilo.

Al mismo tiempo, Química Nalco introdujo su proceso electroquímico de obtención de tetraetilo de plomo:





La planta de Nalco, produjo inicialmente 32000000 de lb/año de tetraetilo de plomo y aunque la toxicidad y el alto grado de contaminación ambiental que produce la sustancia han provocado que esta se utilice cada vez con menor frecuencia, la tecnología electroquímica de Nalco que utiliza ánodos consumibles tiene hoy un gran potencial en la manufactura de sustancias organometálicas.(14)

La importancia fundamental de la aparición de estos procesos electroquímicos a gran escala, radica en que llamaron la atención de las empresas dedicadas a la síntesis, hacia la investigación y el desarrollo tanto de la Electroquímica, como de la Ingeniería Electroquímica.

Los años setenta, vieron aplicaciones más específicas de la Electroquímica Industrial, particularmente en Europa, India y Japón.

Muchos procesos se han estudiado desde entonces y se encuentran hoy en distintas etapas de desarrollo. Compañías como BASF, Química Hoescht, Dupont y otras, trabajan simultáneamente tanto en la investigación de reacciones de Electroquímica Orgánica como en materiales y en la concepción de equipos que las hagan industrialmente factibles.

En la tabla 1, se listan algunos de los procesos en los que se trabaja indicando quién lo hace y la etapa de desarrollo en que se encuentran.

El grado de desarrollo está codificado de la siguiente manera:

- B- Investigación básica.
- P- Planta piloto.
- C- Nivel de producción comercial.



PROCESOS INDUSTRIALES DE SINTESIS VIA ELECTROQUIMICA ORGANICA.

PRODUCTO	REACTIVO	GRADO	PATENTE
N,O-Acetales de N-etilcarboxil-amidas.	N-Etilcarboxil amidas.	P	Hoescht.
Acido acetilendicarboxilico.	2-Butino-1,4-diol.	P,C	BASF.
Adiponitrilo.	Acrilonitrilo.	C	Monsanto, Asahi Chemical.
o-Alquilacetanilida.	Sulfato bencílico.	P	Monsanto.
Acidos aminobenzoicos.	Nitrotoluenos.	B,P	Electricidad de Francia.
Alcohol-o-amino-bencílico.	Acido antranílico.	P,C	BASF.
Acido p-amino-benzoico.	Acido p-nitrobenzoico.	C	India.
Aminocapronitrilo.	Adiponitrilo.	P	URSS.
3-amino-p-cresol.	3-nitro-p-cresol	P,C	India.
1-amino-4-metiloxinaftalenos.	Nitronaftalenos	P	BASF.
3-aminometilpiridina.	3-cianopiridina	P,C	India, URSS.
o-aminofenol.	o-nitrofenol.	C,P	India.

PRODUCTO	REACTIVO	GRADO	PATENTE
p-aminofenol.	p-nitrofenol.	C	India.
p-aminofenol.	Nitrobenceno.	P,C	Bayer, Miles.
Sales de amino- guanadina.	Nitroguanadina.	C	India.
Sulfato de ani- lina.	Nitrobenceno.	C	India.
p-anisidina.	Nitrobenceno.	P,C	BASF.
Antraquinona.	Antraceno.	C	Holliday.
Benzaldehido.	Tolueno.	P,C	India, Alemania
Bencidina.	Nitrobenceno.	C	India.
Bromoformo.	Etanol.	C	India.
4-ter-butoxi- benzaldehido.	4-ter-butoxi- tolueno.	P,C	BASF.
4-ter-butil- benzaldehido.	4-ter-butil- tolueno.	P,C	BASF.
Alcohol p-carbo- metiloxibencilico.	Tereftalato de dimetilo.	P	Hoescht.
Cloral.	Etanol.	P,C	Schering.
1,4-ciclohexadieno	Benceno.	P	Exxon.
2,4-diaminofenol.	m-dinitrobenceno	C	India.
Dianisidina.	o-nitroanisol.	C	India.
2,2'-diclorohi- drazobenceno.	o-cloronitro- benceno.	B	India.
1,4-dinitronaf- taleno.	Naftaleno.	P	Hoescht.
Etilenglicol.	Formaldehido.	B,P	Electrsyn.Co.

PRODUCTO	REACTIVO	GRADO	PATENTE
1,4-dihidronaftil eteres.	Naftileteres.	P	Hoescht.
Acido dihidroftalico.	Anhidrido ftalico.	C	BASF.
Alcohol m-dimetilaminobencilico.	Acido m-dimetilaminobenzolico.	P,C	BASF.
N,N-dimetilamino-etiltetraclorosoindol.	N,N-dimetilamino-etiltetraclorofalamida.	P,C	Ciba-Geigy.
2,5-dimetoxidihidrofurano.	Furano.	C	BASF.
Dimetilsulfóxido	Sulfuro de dimetilo.	C	Glanzstoff.
$\alpha$ -etilhidroindol	$\alpha$ -etilindol.	P,C	BASF.
Acidos carboxilicos fluorados.	Fluoruros de ácidos alcanolicos.	C	3M.
Alcanos y cloroalcanos fluorados y parcialmente fluorados.	Alcanos y cloroalcanos.	B,P	Phillips petroleum.
Acido glioxilico	Acido oxálico.	C	Steetly.
Ester hexadecano-dioico.	Azelato monometilico.	P,C	Soda aromatic.
Hexahidrocarbazol.	Tetrahidrocarbazol.	C	BASF
Hidroquinona.	Benceno.	P	Eastman, otros.

PRODUCTO	REACTIVO	GRADO	PATENTE
Oxido de hexafluoropropileno.	Hexafluoropropileno.	C	Hoescht.
1,6-hexanodiamina.	Adiponitrilo	P,C	URSS.
Iodoformo	Etanol	P,C	Schering.
Acido isobutirico	Isobutanol.	P,C	URSS.
Isocianatos	Oxalato etilico.	B,P	Royal Dutch.
Isoindol	Ftalamida	P,C	Ciba-Geigy.
Maltol/Etil maltol	Alcohol furfurilico.	C	Otsuka.
Melamina	Acido cianhidrico	P	Sohio.
Acido metánilico.	Acido m-nitrobenzen sulfónico.	P,C	Holliday
p-metoxibenzaldehído.	p-metoxitolueno.	C	BASF,India.
metiletilcetona.	buteno.	P	Exxon.
Alcohol p-metoxibencilico.	p-metoxitolueno.	C	BASF.
2-metilindoleno.	2-metilindol.	C	Holliday.
2-metilnaftaquinona.	2-metilnaftaleno.	P	Holliday.
Naftaquinona.	Naftaleno.	P,C	Holliday,otros
α-naftol.	Naftaleno.	P,C	BASF,Eastman.
Acido nicotínico.	Quinolina.	P	URSS.
Acido p-nitrobenzoico.	p-nitrotolueno.	C	India.
Pinacol.	Acetona.	P	BASF.

PRODUCTO	REACTIVO	GRADO	PATENTE
Acido oxálico.	Dióxido de carbono.	B,P	Dechema.
p-fenetididina.	Nitrobenzoceno.	P,C	India.
Fenilhidracina.	Diazoaminobenzoceno.	P,C	Hoescht.
Dialquileteres perfluorados.	Dialquileteres.	C	3M.
Piperidina.	Piridina.	C	Robinson.
Oxido de propileno	Propileno.	P	Kellogg/Bayer.
Quinona.	Benceno.	P	Stavely.
Salicilaldehído.	Acido salicilico	C	URSS, India.
Acido sórbico.	Butadieno/Acido acético.	B	Monsanto.
Sorbitol/Manitol.	Glucosa.	C	India, Atlas P.
Acido succínico.	Acido maléico.	C	India.
Tetraquilatos de plomo.	Alcanos, Plomo.	C	Nalco Ch.
Tetrahidroquinolina.	Quinolina.	P	URSS.
o-tolidina.	o-nitrotolueno.	B,P	Eindhoven.
Tolualdehído.	Xileno.	P,C	India.
o-Toluidina.	o-nitrotolueno.	C	India.
1-hidroxil-naftilamina.	1-nitronaftaleno	B	UNAM.

Ref (4).

**CAPITULO III.**

**REVISION DE ALGUNOS TEMAS  
FUNDAMENTALES EN  
ELECTROQUIMICA**

## FUNDAMENTO TEORICO.

### III.1. --ELECTROQUIMICA.

Cuando se ponen en contacto dos sustancias con distinto potencial químico (con diferente energía química), se observa que se lleva a cabo una reacción química, que, provoca estados de menor energía libre en los productos. Es importante señalar, que la rapidez con que se lleva a cabo este proceso no es función únicamente de la diferencia del potencial químico, sino también del mecanismo con que se efectúa la reacción y de las resistencias propias de dicho mecanismo.

Entre las reacciones químicas, las de importancia fundamental para la Electroquímica, son las reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox. En una reacción de este tipo, siempre se llevan a cabo dos procesos. En uno de ellos, alguna especie pierde electrones, mientras que en el proceso complementario, alguna otra especie reaccionante acepta dichos electrones.

Al proceso de pérdida de electrones de un átomo o molécula se le conoce como proceso de oxidación, mientras que cuando un átomo o molécula acepta electrones, lo que se tiene es un proceso de reducción. Tanto el fenómeno aislado de oxidación como el de reducción, se denominan semireacciones, pues la suma de ambas da lugar a la reacción redox total.

Cuando los sistemas que contienen las sustancias propias de ambas semireacciones se separan mediante algún conductor, lo que se tiene es una celda electroquímica.

Puede decirse entonces, que una reacción electroquímica a diferencia de una reacción química redox, es aquella en donde se tiene la presencia de una interfase. El estudio de la Electroquímica se centra justamente en el estudio de la interfase y el concepto de esta última se desarrollará posteriormente.

Una celda electroquímica típica consta básicamente de las siguientes partes:

- 1- Electrodo.
- 2- Electrolito.
- 3- Conductor metálico.
- 4- Conexión al exterior.
- 5- Conexión iónica. (puente salino o pared porosa)

Esta última puede existir o no, siempre y cuando el circuito este cerrado.

En cada interfase electrodo-electrolito, se lleva a cabo una semireacción (en una de ellas la oxidación y en la otra la reducción) y aunque el signo de cada electrodo no está definido convencionalmente de un modo preciso, todos los electroquímicos están de acuerdo en denominar cátodo al electrodo donde se lleva a cabo la reducción, y ánodo en el cual se lleva a cabo la oxidación.<sup>(12)</sup>

### III.2. --CELDAS GALVÁNICAS Y CELDAS ELECTROLÍTICAS.

Las celdas galvánicas, son aquellos sistemas electroquímicos en los cuales la diferencia de potencial que existe entre los



potenciales de las interfases electrodo-electrolito, se aprovecha para generar una corriente eléctrica que se extrae del sistema. En otras palabras, en una celda galvánica se extrae energía eléctrica del sistema electroquímico. Un buen ejemplo de una celda galvánica, es el de una pila comercial no recargable.

Por el contrario, en una celda electrolítica se realiza la operación inversa, pues la energía es ahora inyectada al sistema electroquímico en forma de una diferencia de potencial, para promover de esta forma reacciones químicas. La energía introducida a la celda electrolítica, puede ser controlada de una forma muy precisa logrando en alguno de los electrodos semi-reacciones muy selectivas. Este tipo de celdas son las que se utilizan a nivel industrial en la síntesis de productos químicos.

### III.3.--LA INTERFASE.

#### III.3.1.--EL POTENCIAL DE INTERFASE.

Se ha dicho que un sistema electroquímico, se caracteriza básicamente por la existencia de interfases, y que el estudio de esta, puede decir mucho sobre el comportamiento de una reacción de síntesis electroquímica.

Cuando se ponen en contacto dos fases distintas, en la interfase se genera una redistribución de cargas eléctricas de los componentes de cada una de ellas con objeto de equilibrarse en la nueva situación. Esta redistribución espacial, que provoca una diferencia de potencial en la zona límite que separa las fases, se

llama "doble capa electroquímica". Este fenómeno ocurre por ejemplo, cada vez que un metal se pone en contacto con una disolución electrolítica. (12)

El fenómeno también ocurre cuando un metal sin carga eléctrica inicial se sumerge en una solución de piridina en agua. Aquí la diferencia de potencial metal-disolución se debe al proceso de adsorción de la piridina sobre el metal. Esta es una molécula polar y en este caso se orienta con un extremo de su dipolo hacia la superficie del metal. Se tiene de esta forma, una capa de dipolos orientados en una misma dirección. (12)

En el primer ejemplo, la diferencia de potencial metal-disolución se genera por la aparición de cargas superficiales libres o inducidas en exceso (o en defecto) respecto al seno de la fase, en cada una de las fases (el metal y la disolución). Cuando el potencial generado en una fase  $\alpha$  se debe a un exceso o defecto de cargas libres, se denomina potencial externo o de Volta y se representa por  $\Psi(\alpha)$ .

En el segundo ejemplo, la diferencia de potencial se debe a la orientación de los dipolos en la superficie. Este tipo de potencial en una fase  $\alpha$  se denomina potencial superficial y se representa por  $X(\alpha)$ .

En la mayoría de los casos, la diferencia de potencial entre dos fases es generada por ambas contribuciones. A la suma de los potenciales anteriormente definidos, se le llama potencial interno o de Galvani  $\Phi(\alpha)$ . De esta manera se tiene que: (12)

$$\Phi(\alpha) = \Psi(\alpha) + X(\alpha).$$

Si se consideran dos fases que tengan partículas cargadas como parte de sus componentes, por ejemplo dos metales como plata y oro unidos entre sí, se observa que los electrones en cada fase se encuentran en equilibrio, es decir no existe tendencia alguna de escape de una fase a la otra. Desde el punto de vista electroestático, los electrones están en equilibrio cuando los potenciales eléctricos de cada fase son iguales. En este caso, esta condición no es suficiente porque los potenciales químicos de los electrones en los distintos metales son diferentes (por tener distinta composición). Por ello se introduce una nueva magnitud, el potencial electroquímico, que toma en cuenta ambas contribuciones a la tendencia de escape de partículas cargadas de una fase a la otra. Así el potencial electroquímico de la partícula  $i$  en la fase  $\alpha$ ,  $\mu_i(\alpha)$ , se define por la expresión:

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i + z_i F \phi.$$

- Donde:
- $z_i$  es la valencia de la partícula  $i$  incluido el signo.
  - $F$  es la constante de Faraday.
  - $\mu_i$  es el potencial químico de la partícula  $i$ .
  - $\phi$  es el potencial de Galvani.

Por lo tanto, la condición de equilibrio de una partícula cargada presente en ambas fases se expresa mediante la igualdad de sus potenciales electroquímicos. Así en el caso anterior los electrones del oro y de la plata, estarán en equilibrio si:

$$\mu_e(\text{Ag}) = \mu_e(\text{Au}).$$

Este equilibrio, indica que la composición química y eléctrica de ambas fases no cambiará (no habrá transferencia de electrones), pero es evidente que la interfase tiene presente un potencial. La evaluación de este potencial es muy importante, porque aplicando en la interfase un potencial ligeramente distinto, podremos promover reacciones específicas de acuerdo al comportamiento cinético del sistema.

La evaluación de distintos potenciales de interfase para distintos sistemas, debe hacerse con potenciómetros, para lo cual, se necesita contar con un potencial de interfase de referencia que, convencionalmente se designa como el valor constante con respecto al cual se realizarán todas las mediciones.

En el laboratorio, se utilizan diferentes electrodos de referencia con características particulares, sin embargo, todos ellos deben compartir por lo menos una, que es la más importante para los electrodos de referencia, y es que este no modifique su potencial de trabajo con el paso de la corriente eléctrica.

### III.3.2.--MODELO DE HELMHOLTZ DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA.

Este modelo fue propuesto por Helmholtz en 1879, y es el modelo más sencillo que pretende explicar el comportamiento de la doble capa electroquímica. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas del lado del metal y otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un capacitor de placas planas paralelas. El exceso de carga sobre el metal, está equilibrado por una cantidad equivalente de carga opuesta en la

disolución, situada a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas. Bajo estas condiciones, la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo solo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, con un gradiente dado por la densidad superficial, de acuerdo a la siguiente ecuación: (12)

$$E=4\pi q^M d/\epsilon$$

Donde: -E es el potencial.  
- $q^M$  es la densidad de carga en la superficie del metal.  
- $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la solución.  
-d es la distancia con respecto a la superficie metálica.

Este comportamiento así como el modelo de Helmholtz, se pueden apreciar en la figura 1.

Sin embargo los resultados experimentales sobre el comportamiento de la doble capa, demuestran que la capacidad de la misma depende de la densidad de carga superficial y, por tanto, de la concentración de la solución.

Cabe pensar que las cargas del lado de la solución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme.

### III.3.3.--MODELO DE GOUY--CHAPMAN.

Este modelo de la doble capa apareció en 1910-1913 y

propone que la distribución de los iones es análoga a la teoría postulada por Debye-Hückel, en cuanto a que considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargado, y supone que los iones son cargas puntuales.

El esquema del modelo de Gouy-Chapman, así como el perfil de la variación del potencial con respecto a la distancia, se representa en la figura 2.

Al admitir que los iones son cargas puntuales, estos pueden estar a una distancia cualquiera del metal, por pequeña que esta sea, de modo que la distribución de carga es continua hasta la misma superficie. Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto por los valores de la carga calculados por medio de este modelo, los cuales resultan ser mucho más altos que los establecidos a partir de datos experimentales. Los cálculos teóricos de capacitancias, también conducen a valores superiores a los experimentales.<sup>(1)</sup>

#### III.3.4.--MODELO DE STERN.

Este modelo, pretende salvar las dificultades de los dos anteriores y propone una combinación. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el llamado plano de máxima aproximación, determinado por el radio de hidratación de los iones (en caso de que el solvente sea agua). De este modo, la distribución continua de carga está cortada en el plano de máxima aproximación y, en consecuencia, la doble capa electroquímica queda dividida en dos regiones: la capa compacta,

llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el metal, hasta el plano de máxima aproximación, y la capa difusa, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la solución.

El modelo de Stern así como su perfil potencial contra distancia, se pueden apreciar en la figura 3.

### III.3.5.--OTROS MODELOS DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA.

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal, modificando de esta manera el modelo anterior.

Para ello, Grahame introduce un plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos, situados a una distancia del metal, menor que la distancia del electrodo hasta la que pueden llegar los cationes, que define el plano externo de máxima aproximación. Estos dos planos también se conocen como plano de Helmholtz interno, y plano de Helmholtz externo, respectivamente. El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa.<sup>(1)</sup>

Los modelos de doble capa descritos no toman en cuenta la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. Bockris, Devanathan y Muller presentaron un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente (si existen estos dipolos en el disolvente). La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero

la capa compacta está sustancialmente modificada al suponer que los cationes, con sus nubes de solvatación primaria, permanecen fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente.»

FIGURA 1

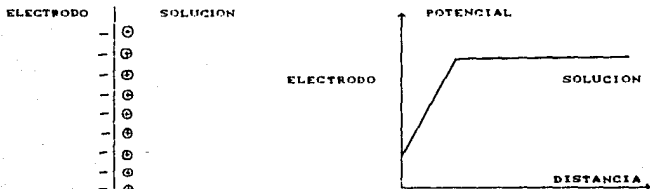


FIGURA 2

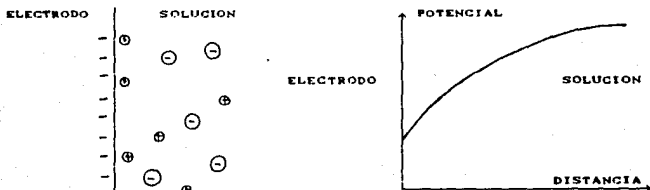
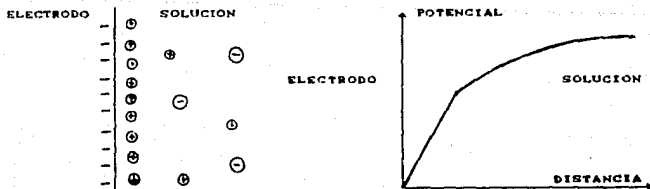


FIGURA 3





### III.4.--CINETICA ELECTROQUIMICA.

En una interfase electrodo- electrolito se tiene un potencial que se ha denominado de equilibrio, esto quiere decir que la velocidad con que se llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción en el mismo es equivalente y ningún proceso electroquímico neto se lleva cabo en el sistema. Cuando el potencial de equilibrio de este electrodo es cambiado, lo que se provoca es un exceso de cargas en la superficie del mismo, que obligará al sistema a reaccionar de alguna manera para tratar de estabilizarse. Los excesos de carga que intervienen en estos procesos, pueden ser positivos o negativos, y son generados por fuentes de poder que funcionan como bombas de electrones a través de la diferencia de potencial que generan.

Es muy importante señalar, que todas las reacciones de tipo electroquímico sin excepción, se llevan a cabo en la superficie del electrodo, es decir, que para promover una reacción de este tipo, es necesario dar suficiente energía al sistema para generar el exceso de carga en la superficie del electrodo y para vencer una serie de resistencias presentes en el proceso de conversión electroquímica. Este es precisamente el campo de estudio de la Cinética Electroquímica.

#### III.4.1.--PROCESOS DE ELECTRODO.

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor

electrónico y la otra un conductor iónico (disolución), se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan dicha transferencia.

En los procesos de electrodo existe una etapa en la cual se realiza la transferencia de carga de una fase a la otra, y es esta una resistencia. Sin embargo ocurren en el proceso de reacción global una serie de fenómenos que tienen también resistencias significativas, entre las cuales se pueden mencionar por ejemplo:

- Proceso de transferencia de carga.
- Transporte de las especies reaccionantes hacia el electrodo.
- Liberación de las especies de su nube primaria de solvatación.
- Adsorción de estas especies en el electrodo.
- Desorción de los productos de reacción del electrodo.
- Difusión de estos productos hacia el seno de la solución.
- Formación de nuevas fases.
- Reacciones químicas secundarias.

Los mecanismos de transporte de masa son, como se puede apreciar, sumamente importantes en la velocidad con que se lleva a cabo una reacción electroquímica. Estos proceden básicamente por tres mecanismos:

i) Difusión, que se da cuando existe un gradiente de concentración de los iones en la solución.

ii) Convección, que se presenta cuando existe un gradiente

de temperatura, o cuando se tiene agitación en el medio.

(ii) Migración, que se tiene cuando los iones se mueven, bajo la influencia de un campo eléctrico.

En una reacción electroquímica pueden ocurrir todos estos eventos, o solo algunos de ellos, pero su existencia se reflejará necesariamente en la cinética del proceso.

La velocidad entonces de una reacción electroquímica puede definirse como:

$$\text{Velocidad} = I/nF$$

- Donde:
- I Es la corriente registrada en el proceso.
  - n Es el número de cargas intercambiadas.
  - F Es la constante de Faraday (96500 Coul/equiv).

Como la velocidad de una reacción de electrodo es función de el área del mismo, se define entonces un parámetro que sea general para cualquier área de electrodo. Este es la densidad de corriente  $j$ , que es la corriente en el electrodo por unidad de área.

La velocidad de reacción es función también del potencial aplicado al electrodo, porque el paso de la corriente a través la interfase del mismo es consecuencia del desplazamiento del potencial de su valor de equilibrio. A este fenómeno se le conoce con el nombre de polarización del electrodo y la magnitud de este desplazamiento será función de la resistencia del sistema a la reacción.

Cuando el electrodo no sufre cambios de potencial con el paso

de la corriente (resistencia cero), lo que se tiene es un electrodo idealmente no polarizable. Por el contrario, si el cambio de potencial es muy grande cuando se verifica un paso de corriente (resistencia grande), se habla de un electrodo muy polarizable.

El potencial de electrodo y la polarización, son parámetros cinéticos que son función de la densidad de corriente, por lo que en ausencia de corriente, toman los valores de potencial de equilibrio y cero respectivamente.

Como una medida de la polarización, se define un parámetro llamado sobrepotencial: ( $\eta$ )

$$\eta = E - E_0$$

- Donde:
- $\eta$  Es el sobrepotencial.
  - $E$  Es el potencial del electrodo.
  - $E_0$  Es el potencial de equilibrio.

En Cinética Electroquímica, una ecuación fundamental relacionará la densidad de corriente, con el sobrepotencial aplicado. La ecuación de Butler-Volmer tiene esta característica:

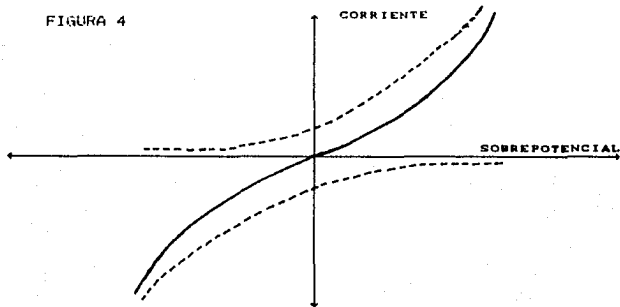
$$j = j_0 (\exp(-\beta n F \eta / RT) - \exp((1-\beta) n F \eta / RT))$$

- Donde:
- $j$  Es la densidad de corriente total.
  - $j_0$  Es la densidad de corriente de intercambio.
  - $\beta$  Es el factor de simetría.

Es muy importante señalar, que esta ecuación considera un

sobrepotencial debido a la resistencia a la transferencia de carga unicamente.

El comportamiento de la ecuación de Butler-Volmer para un factor de simetría de 0.5 se muestra en la figura 4.



La corriente total es la suma de las corrientes parciales.

Corriente total.

Corriente parcial.

### III.5. --ELECTRODOS.

La importancia de una buena elección de el electrodo cuando se pretende investigar una reacción electroquímica es fundamental, porque este funciona como electrocatalizador selectivo. La naturaleza del material con el que está constituido, podrá promover una reacción e inhibir alguna otra que se encuentre en competencia con la primera. Es por esto, que uno de los parámetros

principales en la investigación de reacciones es precisamente el material del electrodo. En una solución acuosa ácida por ejemplo, se puede observar un sobrepotencial muy alto en el proceso de reducción de protones (resistencia muy alta) si se utiliza un electrodo de mercurio, mientras que por el contrario, el sobrepotencial será prácticamente cero, si el electrodo utilizado en el mismo proceso de reducción es platino/platinado.

### III.5.1.--MATERIALES SEMICONDUCTORES.

Entre la gran variedad de materiales que pueden ser utilizados como electrodos, se encuentran los materiales semiconductores, los cuales poseen características de especial interés para la Electroquímica.

Los semiconductores son materiales o sustancias químicas, cuya conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los aislantes.

La conductividad eléctrica, es una propiedad de las sustancias que tiene magnitudes características para cada una, y que da información sobre la capacidad de los materiales para conducir la corriente eléctrica.

Esta propiedad es dependiente de la temperatura y para los metales se tiene la siguiente relación lineal:

$$\rho = \rho_0(T/T_0)$$

Donde:  $\rho$  Es la resistividad (inverso de la conductividad) a la temperatura T.

- $\rho_0$  Es la resistividad a la temperatura  $T_0$ .

Para los semiconductores sin embargo, la variación de la resistividad con la temperatura es inversa con respecto a la de los metales y se rige de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta/T)$$

Donde:  $\beta, \rho_0$  Son constantes.

Esta propiedad dependiente de la temperatura, permite el uso de los semiconductores como termistores (resistencias dependientes de la temperatura).

Sin embargo la naturaleza electrónica de los semiconductores, es la que permite el uso de estos como componentes de celdas solares, transistores, electrodos, etc.

Para describir el comportamiento electrónico de los sólidos, se utiliza el llamado modelo de bandas.

De acuerdo a la mecánica cuántica, existen para un átomo niveles energéticos donde pueden alojarse sus electrones y niveles energéticos donde no pueden hacerlo. Al considerar un número muy grande de átomos, los niveles de energía estarán tan próximos entre sí, que se podrá considerar la región de unión como un continuo. De esta manera, los estados discretos de energía para los electrones del material, son sustituidos por una banda continua que se denomina banda de energía.

Las formas de enlace de orbitales llenos forman la banda de valencia, y las formas de antienlace de orbitales vacantes forman

la banda de conducción. Estas bandas están separadas entre si por una banda de energía, para la cual por efectos de cuantización, no puede existir alojado un electrón. Esta banda recibe el nombre de banda prohibida.(2)

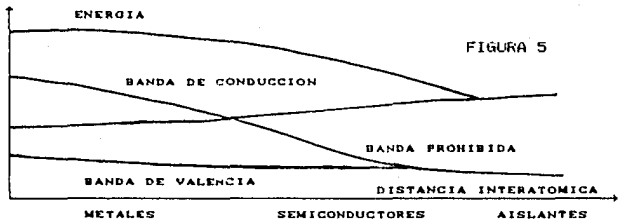
Cuando la banda de valencia y la banda de conducción se traslapan (no existe la banda prohibida, o es muy pequeña), lo que se tiene es un metal. Bajo estas condiciones existen en este material niveles de energía llenos y vacantes que tienen la misma energía.

En los materiales semiconductores, existe la banda prohibida, pero es posible que la energía térmica o la correspondiente a un rayo luminoso, sea suficiente para provocar que un electrón cruce la banda prohibida y pase de la banda de valencia a la de conducción, dejando de esta forma, un "hueco" en su lugar en la banda de valencia. Las propiedades del hueco son análogas a las del electrón y su concepto se utilizará más adelante.

En los materiales conocidos como aislantes, la banda prohibida también existe, pero es de tal magnitud, que la energía que necesitan los electrones para migrar de la banda de valencia a la de conducción es tan grande, que antes de que esto suceda, ocurre la descomposición del material.

El comportamiento del modelo de bandas de energía para diferentes materiales, puede apreciarse en la figura 5 de la siguiente página. Donde, se gráfica en uno de los ejes la distancia interatómica para los metales, los semiconductores y los materiales conocidos como aislantes.





Bandas de energía como función de la distancia interatómica.

### III.5.1.1.--NIVEL DE FERMI.

El nivel de Fermi, corresponde a la energía para la cual la probabilidad de encontrar un electrón es de exactamente 0.5. La distribución de probabilidades de la que se habla, obedece a la ecuación de Fermi-Dirac:

$$f(E) = 1 / (1 + \exp((E_i - E_f) / (KT)))$$

- Donde:
- f(E) Es la probabilidad de encontrar al electrón en...
  - E<sub>i</sub> Que es el nivel de energía para el que se hace el cálculo.
  - E<sub>f</sub> Es la energía del nivel de Fermi.

Cuando el número de niveles energéticos en la banda de conducción y en la banda de valencia son iguales, se tiene que el nivel de Fermi se encuentra justamente en la mitad de la banda prohibida.

### III.5.1.2.--SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS.

En un semiconductor, los electrones se encuentran normalmente en la banda de valencia, sin embargo, como consecuencia de alguna excitación energética algún electrón podrá cruzar la banda prohibida y llegar hasta la banda de conducción. Si esto sucede, dejará en la banda de valencia un hueco, que es una carga positiva con las mismas propiedades del electrón que le dió origen. (9)

Si la estructura del semiconductor es perfecta, se puede afirmar que el número de electrones que han migrado a la banda de conducción por excitación energética, es igual al número de huecos que se encuentran en la banda de valencia. Este material hipotético, se conoce como semiconductor intrínseco.

Los semiconductores que se encuentran en la naturaleza, tienen asociadas en sus redes pequeñas cantidades de impurezas y defectos estequiométricos que hacen imposible la existencia de un semiconductor intrínseco. De lo anterior, se puede deducir que la cantidad de huecos no corresponde a la cantidad de electrones removidos de la banda de valencia, por lo que este tipo de semiconductores se conocen como semiconductores extrínsecos.

En un semiconductor extrínseco, la población de huecos puede ser mayor que la de electrones, en cuyo caso, se dice que el semiconductor es de tipo "p", porque los portadores mayoritarios son las cargas positivas (los huecos). Análogamente, cuando en un semiconductor los portadores mayoritarios son los electrones (la población de estos es mayor que la de huecos), el semiconductor es de tipo "n".

A las impurezas que ceden sus electrones a la banda de valencia, se les conoce como impurezas donadoras y al átomo de la impureza donadora, que ha quedado cargado positivamente, se le llama impureza donadora ionizada.<sup>(5)</sup>

En un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra justamente en la mitad de la banda prohibida. En un semiconductor tipo "n", el nivel de Fermi se encuentra ubicado más cerca de la banda de conducción, de hecho, en los semiconductores comerciales tipo "n" donde las impurezas son grandes, el nivel de Fermi se encuentra apenas debajo de la banda de conducción. Análogamente, en un semiconductor tipo "p", la modificación del nivel de Fermi se verá reflejada en un acercamiento del mismo hacia la banda de valencia, e igual que en el caso anterior, si la impureza tiene una magnitud importante, el nivel de Fermi se encontrará apenas encima de la banda de valencia. Estos conceptos se pueden apreciar en la figura 6.

### III.5.1.3. --LA ELECTROQUIMICA DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

Como se ha dicho anteriormente, todos los sistemas electroquímicos suponen la formación de una interfase. En este caso la interfase en cuestión estará formada por el material semiconductor y el electrolito.

En el semiconductor, la energía promedio de los electrones estará dada por el nivel de Fermi, mientras que en el electrolito esta energía se representará con el potencial redox del par para el cual se llevaría a cabo la reacción.

FIGURA 6

SEMICONDUCTOR EXTRINSECO

TIPO "n".

BANDA DE CONDUCCION

-----

BANDA DE VALENCIA

SEMICONDUCTOR INTRINSECO

TIPO "p".

BANDA DE CONDUCCION

BANDA DE VALENCIA

SEMICONDUCTOR INTRINSECO

BANDA DE CONDUCCION

-----

BANDA DE VALENCIA

-----NIVEL DE FERMI

Nivel de Fermi en el modelo de bandas para semiconductores intrinsecos, extrinsecos tipo "p" y extrinsecos tipo "n".(9)

En la zona de la interfase, las energías se igualan provocando la formación de un potencial eléctrico que se conoce como barrera de potencial de Schottky. Este potencial se representa en el modelo de bandas de energía como un doblamiento de las mismas. Esta barrera de potencial, tiene la característica de que permite el flujo de carga a través de esa zona en un

sentido, y lo impide en el otro.

Al poner en contacto un semiconductor con un electrolito, puede ocurrir cualquiera de los tres fenómenos siguientes:

- i) Aumenta en la interfase la concentración de los portadores mayoritarios del semiconductor respecto a la concentración de los mismos en el seno del material semiconductor.
- ii) Disminuye en la interfase la concentración de los portadores mayoritarios del semiconductor respecto a la concentración de los mismos en el seno del material semiconductor.
- iii) Aumenta la concentración de los portadores minoritarios en la interfase, volviéndose de esta forma mayoritarios y modificando las características del material.<sup>(5)</sup>

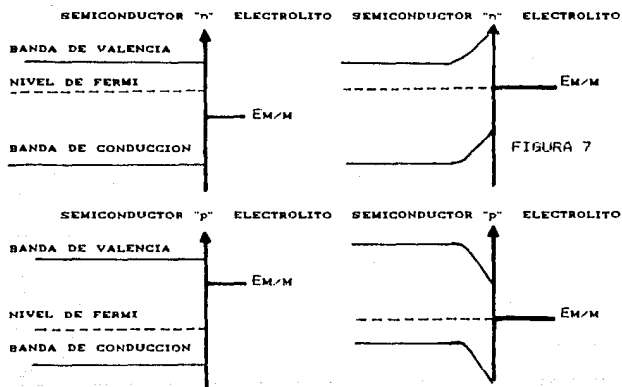
En la interfase que forman un electrolito y un electrodo semiconductor tipo "n", cuyo nivel de Fermi sea mayor que el potencial redox de la solución electrolítica con la que está en contacto, se genera un potencial para igualar en esta región la energía promedio de los electrones. La generación de este potencial se da porque el electrodo inyecta electrones a la interfase. Consecuentemente la utilización de este electrodo como cátodo se verá favorecida, mientras que su uso como ánodo será difícil.

Este fenómeno, es similar al que se presenta cuando se pone en contacto un semiconductor tipo "p" con uno tipo "n".

Análogamente, un electrodo semiconductor tipo "p" cuyo nivel de Fermi sea menor al potencial redox del par presente en la solución electrolítica, se comportará como un buen ánodo y

presentará dificultades cuando se le pretenda utilizar como cátodo. La barrera de potencial que se presenta en la interfase, de este sistema dificulta la transferencia de electrones del semiconductor al electrolito, mientras que la transferencia de huecos es favorecida.

El doblamiento en el modelo de bandas para semiconductores tipo "p" y semiconductores tipo "n" cuando están en contacto con una solución electrolítica, se representa en la figura 7:



#### III.5.1.4. --FOTOELECTROQUIMICA.

Se ha dicho que cuando un material semiconductor es iluminado con una radiación que tenga energía suficiente, se espera que los fotones sean absorbidos y promuevan efectos característicos. Estos fenómenos se conocen como Foteofectos y son los siguientes:

- El efecto Becquerel, que se refleja en la Fotoconductividad, que es, como su nombre lo indica, un aumento en la conductividad eléctrica del material cuando se encuentra bajo iluminación.

- El efecto Fotovoltaico, que se presenta en una unión metal-semiconductor o en una unión de semiconductores tipos "p" y "n" y que da lugar a una fuerza electromotriz bajo condiciones de iluminación.

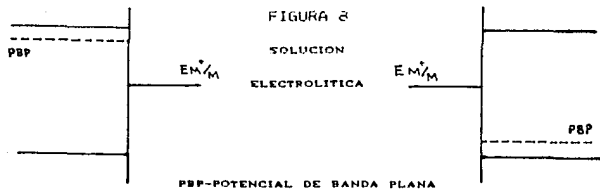
- La recombinación, que es un regreso del semiconductor a su estado de equilibrio. Así, un electrón puede recombinarse con un hueco en un centro de recombinación.

En los procesos que se estudian en Fotoelectroquímica, siempre se tiene al menos una interfase electrodo semiconductor-electrolito, que se caracteriza por la formación de una doble capa eléctrica, que genera un campo eléctrico en la región de carga espacial que se denomina barrera de potencial de Schottky. Cuando el electrodo semiconductor es iluminado, y la energía absorbida es suficiente para generar pares electrón-hueco, los pares se separan bajo la influencia del campo eléctrico presente promoviendo, si no se recombinan antes, reacciones electroquímicas características.

Bajo iluminación, el potencial del semiconductor es modificado al potencial de banda plana, que es el potencial donde el nivel de energía de las bandas es constante entre el seno de la solución y la superficie. Es el potencial entonces, donde se comienza a generar la fotocorriente. Este comportamiento se ilustra en la figura 8:

SEMICONDUCTOR TIPO "n"

SEMICONDUCTOR TIPO "p"



Comportamiento de electrodos semiconductores tipo "p" y tipo "n" en contacto con una solución electrolítica y bajo condiciones de iluminación.

En condiciones de circuito abierto, el voltaje que se mide para el sistema del electrodo semiconductor iluminado y el electrolito es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi del material semiconductor y el potencial redox del par electrolítico.

A circuito cerrado, el nivel de Fermi en el sistema es igualado y no existe una diferencia de potencial medible. Sin embargo, si existe un flujo de carga neto. Los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor son llevados a la superficie, donde son inyectados al electrolito para promover reacciones de oxidación o de reducción según sea el caso.

Así, en los semiconductores tipo "n", los huecos minoritarios son inyectados para producir una reacción de oxidación que es anódica por definición. Esto es interesante, pues como se mencionó con anterioridad los semiconductores de este tipo en condiciones de obscuridad funcionan bien como cátodos, mientras que bajo iluminación trabajan como fotoánodos.



De forma similar, un semiconductor tipo "p" que en condiciones de obscuridad trabaja como ánodo, bajo condiciones de iluminación será un fotocátodo.

### III.6.--SOLVENTES.

La síntesis electroquímica de cualquier sustancia orgánica requiere de la buena elección del solvente que se utilizará en la fase del electrolito. Factores tales como: La actividad de los protones, intervalo de potencial en el cual el solvente es estable, constante dieléctrica, solubilidad de electrolitos y sustrato, intervalo de temperaturas en el cual es estable el solvente, presión de vapor, viscosidad, toxicidad y precio, deben ser considerados en la elección adecuada del solvente.

#### III.6.1.--ACTIVIDAD DE LOS PROTONES.

La actividad de los protones es uno de los factores que alteran fuertemente el comportamiento de las síntesis en Electroquímica Orgánica. La influencia de la actividad de los protones, se ve especialmente reflejada en las reducciones, mientras que las oxidaciones son más independientes de la acidez del medio.<sup>(2)</sup>

Las reacciones electroquímicas estarán en competencia con las reacciones de protonación, o con las reacciones químicas que dependan de la actividad de los protones. Por esta razón los potenciales a los cuales ocurre una reacción electroquímica pueden

TABLA 2.

SOLUBILIDAD DE LAS SALES DE TETRALQUILAMONIO Y RESISTENCIAS  
ESPECIFICAS DE LA SOLUCION DE ACETONITRILO A 25 C.

SAL	SOLUBILIDAD (F)	RESISTENCIA ESPECIFICA $\Omega$ cm (F)
Et. $\text{NC}_{10}$	1.13	26 (0.60)
n-Bu. $\text{NC}_{10}$	2.05	37 (0.60)
Et. $\text{NBF}$	1.69	18 (1.0)
n-Bu. $\text{NBF}$	2.21	31 (1.0)
Et. $\text{NBr}$	0.37	
n-Bu. $\text{NBr}$	1.99	48 (0.60)

Ref. (29).

INTERVALO DE POTENCIAL DE ESTABILIDAD PARA MERCURIO Y PLATINO  
EN SOLUCIONES DE ACETONITRILO DE DIFERENTES SALES.

ELECTROLITO SOPORTE	ELECTRODO	INTERVALO (V)
Et. $\text{NC}_{10}$	Hg	0.6, -2.8
n-Bu. $\text{NI}$	Hg	-0.6, -2.8
Et. $\text{NBF}$	Hg	-, -2.7
	Pt	2.3, -
$\text{NaClO}_4$	Pt	1.8, -1.5

Ref. (13).

ser diferentes si la actividad protónica del medio también lo es. Un buen ejemplo de esto, es la reacción que se estudió en este trabajo de tesis.

Algunas características del solvente utilizado en este trabajo, se listan en la tabla 2.

### III.6.2.--INTERVALO DE ESTABILIDAD DEL SOLVENTE.

Este intervalo de potencial se conoce también como ventana de estabilidad del solvente y depende básicamente del material del electrodo, del solvente y del electrolito soporte. La ventana de estabilidad del solvente deberá contener en su intervalo el potencial en el cual se lleva a cabo la reacción con que se trabaja.

Para reacciones anódicas, son muy pocos los solventes polares que resisten condiciones de oxidación, pues las moléculas de estos, pierden fácilmente los electrones de sus grupos polares en los ánodos.

Algunos intervalos de estabilidad para el solvente utilizado en este trabajo se listan también en la tabla 2.

### III.6.3.--SOLUBILIDAD, INTERVALO DE TEMPERATURA PARA EL CUAL EL SOLVENTE ES ESTABLE Y OTROS FACTORES.

Las características particulares de la reacción determinarán las propiedades de solvatación que se requerirán. Se sabe que una de las partes más costosas en la Industria Química es la

concerniente a la purificación de los productos de reacción, por lo que, además de garantizar un medio de reacción óptimo, la solubilidad de los productos y de los contaminantes deberá ser tomada en cuenta para una posterior etapa de purificación que deberá de ser rentable.

Es conveniente que la presión de vapor del solvente no sea muy alta a la temperatura de trabajo, para evitar pérdidas excesivas de solvente. Este parámetro puede también controlarse agregando sales para disminuir la presión de vapor o trabajando con celdas cerradas que impidan que el vapor del solvente escape. Un buen diseño de la celda puede hacer también que la toxicidad del solvente sea un parámetro de poca importancia.

Una baja viscosidad del solvente es muy recomendable, pues además de disminuir resistencias de la reacción por problemas de difusión, disminuye los costos del bombeo del solvente en las celdas que así lo requieren.

### III.7--ELECTROLITOS.

La elección de un buen electrolito para el sistema electroquímico es muy importante, pues el paso de la corriente a través de la solución que contiene a los reactivos, se hace mediante la conducción iónica. Esta elección, se hace tomando en cuenta factores tales como la constante de disociación, la movilidad de los iones, el potencial al cual reacciona en el electrodo y sus características de comportamiento con el solvente (por ejemplo constantes de protonación).

Generalmente se prefiere una sal muy soluble que se encuentre completamente disociada, una gran movilidad de los iones y un alto potencial de descomposición. Es muy importante también la eventual adsorción de los iones en la superficie del electrodo, pues esta, se verá reflejada en un cambio en la cinética del proceso.

Estas características para un electrolito, son muy solicitadas también cuando se desea que este último transporte prácticamente toda la corriente en el sistema y que además sea electroquímicamente inerte. Cuando un electrolito reúne estas características, se habla de que es un buen electrolito soporte. Una utilización práctica de estos electrolitos se da en los métodos de análisis experimental que se revisarán en el siguiente capítulo.

En el diseño completo de un proceso industrial de Electrosíntesis Orgánica, se deben tomar en cuenta muchos otros aspectos, tales como membranas, celdas, equipos de agitación, equipos de control e instrumentación, etc. Todo esto, solo para el diseño del reactor electroquímico. Aquí, se han presentado solo aspectos concernientes a lo que se considera como la investigación básica en Electroquímica Orgánica, aspectos que serán ejemplificados en el siguiente capítulo.

## CAPITULO IV.

### DESCRIPCION DE LA TECNICA Y DEL EQUIPO UTILIZADOS

## DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES.

### IV.1--TECNICA EMPLEADA.

#### IV.1.1--VARIABLES EN UNA REACCION ELECTROQUIMICA.

Como se ha enfatizado anteriormente, una reacción electroquímica proporciona ventajas importantes en cuanto a la selectividad que se puede manejar en un proceso de síntesis. Sin embargo, el número de variables que intervienen en este tipo de reacciones es mayor y el estudio en el desarrollo de un proceso de síntesis industrial es más complejo.

En el siguiente párrafo, se listan las variables que generalmente se consideran en el diseño de equipo para reacciones químicas convencionales y aquellas variables que se estudian además en el diseño de un reactor electroquímico.

Las variables que generalmente se estudian en el diseño de un reactor químico convencional son:

Concentración de los reactivos.

Solvente.

Temperatura.

Presión.

PH.

Tiempo de residencia.

Presencia de reacciones secundarias.

Material del reactor.

Además de estas variables, el diseño de un reactor electroquímico deberá contemplar el estudio de:

Potencial de electrodo al cual ocurre la reacción de interés.

Material del electrodo.

Densidad de corriente.

Fenómenos de adsorción en el electrodo.

Conductividad de la solución electrolítica.

Configuración de la celda (uso de membrana o no, régimen del proceso, agitación, etc.).

El estudio completo de investigación de una reacción de síntesis electroquímica, deberá incluir una matriz que refleje la influencia de todos estos parámetros.

En una primera etapa de este trabajo de tesis, se estudió la influencia que ejerce el material del electrodo en la reacción de reducción electroquímica del 1-nitro-naftaleno, mientras, que el resto de las variables involucradas se mantuvieron fijas. Posteriormente, se modificó ligeramente el medio de reacción con el fin de justificar la proposición de un mecanismo de reducción en dos etapas.

#### IV.1.2.--METODOS DE ESTUDIO DE REACCIONES EN ELECTROQUIMICA.

La determinación del comportamiento cinético de un sistema reaccionante en Electroquímica, se obtiene mediante relaciones experimentales de corriente-potencial. Estos métodos de estudio, se fundamentan en el análisis de la respuesta que tiene un sistema



electroquímico, cuando intencionalmente es estimulado mediante alguna perturbación que lo aparta de su estado de equilibrio. La forma en que el estímulo es aplicado al sistema y la consecuente forma de su registro, son las características que diferencian a los distintos métodos de estudio en Electroquímica.

Los métodos más comunes de estudio de reacciones en electroquímica se dividen en estacionarios y no estacionarios, sin embargo todos relacionan corriente, potencial y tiempo. (1)

#### IV.1.2.1.--METODOS ESTACIONARIOS.

En los métodos estacionarios, la aplicación del estímulo es constante y estacionaria con respecto al tiempo y la respuesta obtenida también lo es. Así, dependiendo de la variable de estímulo se tienen dos métodos:

- Método potencioestático.
- Método galvanostático.

En el método potencioestático, el potencial del electrodo de trabajo se fija y su valor permanece constante durante el ensayo, de esta forma, se puede registrar la corriente correspondiente a este estado estacionario. La curva obtenida con una serie de valores del potencial de trabajo y la intensidad resultante se conoce como curva potencioestática.

De forma similar en el método galvanostático, se opera a corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto a un electrodo de

referencia. La curva de polarización correspondiente se denomina curva galvanostática.

Es importante señalar que este tipo de métodos puede conducir a errores significativos si la superficie del electrodo de trabajo cambia durante el curso del ensayo.

#### IV.1.2.2.--MÉTODOS NO ESTACIONARIOS.

En los métodos no estacionarios se sigue la variación de un parámetro eléctrico con el tiempo, mientras que el otro ha sido programado para variar de acuerdo a alguna función respecto al tiempo. Los métodos no estacionarios para el estudio de los procesos de electrodo son más numerosos que los métodos estacionarios y solo serán mencionados: (1)

- Métodos potencioestáticos.
- Métodos galvanostáticos
- Métodos periódicos.

Los métodos potencioestáticos, consisten en la aplicación de un potencial programado al electrodo de trabajo con respecto al tiempo y el registro simultáneo de la corriente como respuesta a este. Existen entre estos métodos muchas técnicas que difieren básicamente unas de otras en cuanto al programa de aplicación de voltaje.

Análogamente, los métodos galvanostáticos suponen la imposición de una corriente al electrodo y la posterior determinación del potencial con respecto al tiempo.

En cuanto a los métodos periódicos, se tiene que estos utilizan corriente alterna para el estudio de los procesos de electrodo. La corriente alterna, puede pasar a través de la interfase electrodo-solución, como consecuencia de la reacción electródica (corriente Faradaica) o debido a la carga o descarga de la doble capa electroquímica (corriente no Faradaica); la suma de ambas corrientes representa la corriente total. En los métodos periódicos, se pretende explicar el comportamiento de la interfase mediante el modelo de algún circuito equivalente. Los métodos periódicos han tenido notable éxito en el estudio de cinética de reacciones de transferencia de carga controladas por la propia reacción, por reacciones químicas, homogéneas o heterogéneas, o por fenómenos de adsorción.

Las características básicas de los métodos estacionarios y de algunos no estacionarios se muestran en la figura 9:(a)

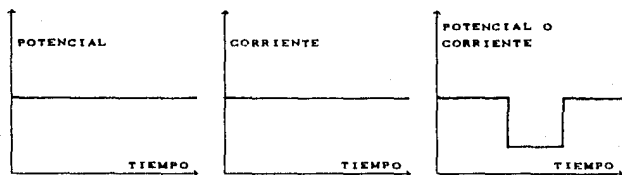
La técnica de estudio que se utilizó en el presente trabajo de tesis, fue la Voltametría cíclica, que es un método no estacionario potencioestático muy utilizado por los investigadores en reacciones electroquímicas. En la siguiente sección, se presentará un análisis detallado de este método.

#### IV.1.2.2.1.--VOLTAMETRIA CICLICA.

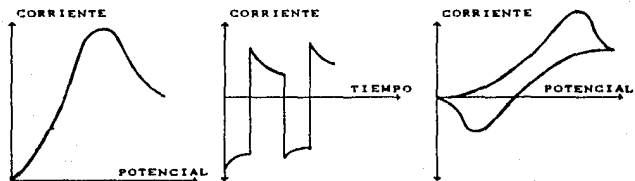
La voltametría cíclica, es quizá la técnica electroquímica más utilizada para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad, combinada con la facilidad de medida ha resultado en un uso extensivo de la voltametría cíclica en los campos de la

FIGURA 9

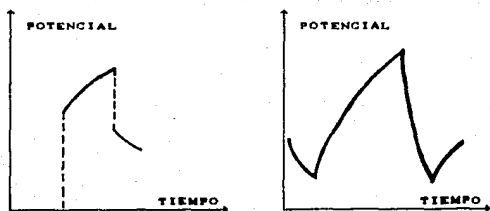
Características de los métodos estacionarios



Características de los métodos no estacionarios potencioestáticos



Características de los métodos no estacionarios galvanostáticos.



Ref (1)

electroquímica, química orgánica y bioquímica.

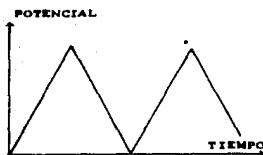
La Voltametría Cíclica, es frecuentemente el primer experimento realizado en el estudio electroquímico de un compuesto o una superficie de electrodo. Su efectividad, resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox sobre un amplio rango de potencial.

El voltamograma resultante, es análogo a un espectro convencional, en el cual este último lleva información de respuesta del sistema a un estímulo de barrido de energía.

La Voltametría Cíclica, consiste en el ciclaje del potencial en un electrodo inmerso en una solución sin agitar y en medir la corriente resultante durante todo el proceso. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado por un electrodo de referencia, que frecuentemente es el de calomel o el de Ag-AgCl.

El potencial aplicado en los estudios de Voltametría Cíclica, corresponde a un barrido lineal de potencial que equivale a la señal de excitación. Esta señal de excitación se puede representar como una onda triangular que se muestra en la figura 10.

FIGURA 10



En este dibujo, un triángulo representa un ciclo. En la voltametría cíclica se pueden hacer uno o más ciclos.

En el voltamograma lo que se registra en la gráfica es el potencial en un intervalo de barrido contra la corriente que circula por la interfase del electrodo de trabajo. Como el barrido de potencial se realiza con una velocidad previamente programada, es posible graficar el tiempo en la ordenada correspondiente al potencial. De cualquier manera, la convención más utilizada es que un voltamograma típico tiene una escala de potencial en el eje horizontal (estímulo) y una escala de corriente en el eje vertical (respuesta). La dirección de barrido en el proceso es importante y los voltamogramas deben indicarla.

En la técnica de voltametría cíclica se pretenden medir dos parámetros fundamentalmente. Uno de ellos es el potencial al cual se lleva a cabo una reacción electroquímica y el otro es la corriente que se implica en este proceso (este parámetro indica de forma indirecta la velocidad de reacción). Sin embargo estos valores dan mucha información adicional sobre el proceso que se lleva a cabo en la interfase electrodo-electrolito.

Cuando en el sistema electroquímico comienza el barrido de potencial, la respuesta de corriente que se registra como consecuencia sigue un comportamiento más o menos continuo hasta que se registra alguna reacción. En este punto (que en realidad es un pequeño intervalo de potencial) la corriente aumenta pues en la interfase se lleva a cabo una transferencia de electrones.

Las especies electroactivas reaccionantes pueden viajar por la solución por tres mecanismos que ya se han mencionado. Por la convección, que se elimina evitando la agitación o el calentamiento del medio, por la migración, que se evita agregando

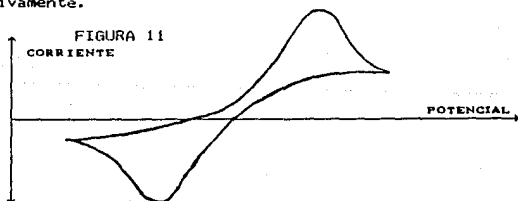
un electrolito soporte y por la difusión que no es evitada pero cuya influencia no es muy fuerte.

De esta forma, las especies que han reaccionado en la interfase del electrodo-electrolito no se alejan demasiado permaneciendo en esta zona hasta que reaccionan en el proceso electroquímico inverso, cuando el potencial de electrodo por medio del ciclaje es el adecuado para la reacción.

De esta forma un voltamograma nos indica potenciales selectivos en los cuales se pueden tener reacciones de oxidación y de reducción de la misma especie, así como la cinética de esa reacción para las condiciones del sistema, cuando la cinética es controlada solo por la resistencia a la transferencia de carga.

La forma de un voltamograma típico para una especie que se oxida y que se reduce en el intervalo de potencial se muestra en la figura 11.

Los picos con cavidades hacia arriba y hacia abajo, corresponden a las reacciones de oxidación y reducción respectivamente.



Voltamograma para un par redox reversible.

En esta figura, los parámetros importantes son las magnitudes

del pico de corriente anódica ( $i_{pa}$ ), el pico de corriente catódica ( $i_{pc}$ ), el pico de potencial anódico ( $E_{pa}$ ) y el pico de potencial catódico ( $E_{pc}$ ). (estos parámetros se encuentran señalados en el dibujo).

Una pareja redox. en que ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo, es llamada una pareja electroquímicamente reversible. Entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ , se puede calcular el potencial del par de acuerdo al la fórmula:

$$E_o' = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

De forma similar, el número de electrones transferidos en el electrodo ( $n$ ), para una pareja reversible se puede determinar de la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.06/n$$

El pico de corriente para un sistema reversible, se describe por la ecuación de Randles-Sevcik para el barrido del primer ciclo de la siguiente manera:

$$i_p = (2.69E5)n AD C v$$

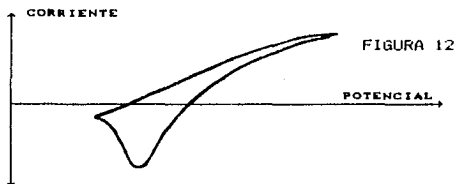
- Donde:
- $i_p$  es el pico de corriente.
  - $A$  es el área del electrodo.
  - $n$  es el número de electrones.
  - $D$  es el coeficiente de difusión.
  - $C$  es la concentración.



$v$  es la rapidez de barrido.

La irreversibilidad electroquímica, es causada por el intercambio lento del electrón de las especies redox con el electrodo de trabajo, o, por la reacción de algún producto electroquímico con especies del medio iónico.

Un ejemplo de voltamograma que muestre el comportamiento de un par irreversible, se tiene en el siguiente dibujo:



Voltamograma para un par redox irreversible.

#### IV.1.2.2.1.1.--EL SISTEMA ELECTROQUIMICO EXPERIMENTAL.

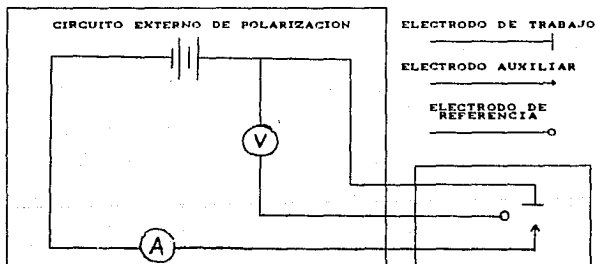
Como se ha mencionado, el método de estudio consiste en medir la respuesta del sistema a una señal impuesta, donde el sistema del que se habla consiste únicamente en una interfase electrodo-electrolito, que es, el lugar donde se lleva a cabo la reacción de interés.

La celda experimental, consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en un recipiente que contiene al electrolito y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de

trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable que se denomina electrodo auxiliar. Es muy importante que el electrodo auxiliar no modifique su potencial por el paso de la corriente, pues las mediciones de potencial aplicado no serían exactas. Sin embargo a densidades de corriente altas, la polarización de este electrodo se presenta. De ahí surge la necesidad de incorporar a la celda un nuevo electrodo que tenga estas características. Este electrodo se conoce precisamente como electrodo de referencia.

La disposición de estos tres electrodos y del circuito externo de polarización, que más adelante será identificado como potenciostato, se puede apreciar en la figura 13:

FIGURA 13



De esta forma, el potencial aplicado es controlado mediante el par electrodo de trabajo-electrodo de referencia, mientras que la corriente es registrada por un amperímetro en el circuito electrodo de trabajo-electrodo auxiliar.

#### IV.1.2.2.1.2. --CIRCUITO EXTERIOR DE POLARIZACION.

Este dispositivo se encuentra conectado al sistema electroquímico descrito en el párrafo anterior. Consiste básicamente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo de trabajo el valor deseado de la variable controlada, y un instrumento de medida que permite el registro de la variable eléctrica de respuesta. Este dispositivo se denomina en su conjunto potenciostato.

El potencial que se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, está conectado a la entrada de un amplificador operacional, cuya salida alimenta al circuito que contiene a los electrodos de trabajo y de medida con el registro de la corriente en este último. El potenciostato controla de esta manera el voltaje programado y ajusta su valor en cualquier desviación mediante el ajuste de la corriente.

#### IV.2. --EQUIPO UTILIZADO.

En el estudio experimental que se realizó por voltametría cíclica, se utilizó el siguiente equipo:

Un potenciostato-galvanostato PAR-123.

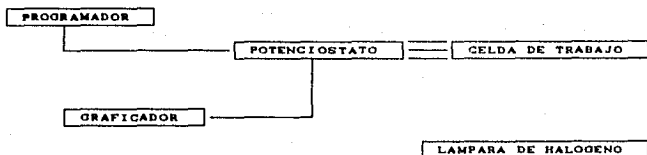
Un programador universal PAR-175.

Un registrador graficador BAS X-Y recorder.

Con el programador universal se eligieron los límites de barrido, la dirección del mismo, el potencial inicial y la

velocidad del barrido. El programa pasó entonces al potencióstato-galvanostato, que envió la señal programada de potencial a la celda de trabajo, provocando una respuesta, que a la par que el estímulo fueron graficados en el registrador X-Y. El arreglo del equipo utilizado en el laboratorio fue el mostrado en la figura 14:

FIGURA 14



Configuración del equipo experimental.

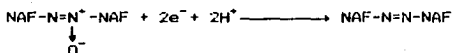
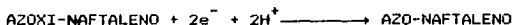
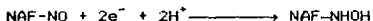
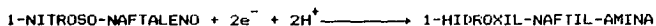
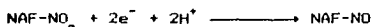
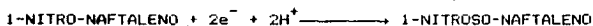
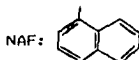
## CAPITULO V.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

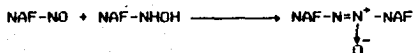
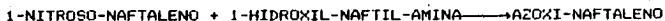
DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Como se mencionó con anterioridad, este trabajo de tesis consiste en un estudio parcial de la reducción electroquímica del 1-nitro-naftaleno.

Este proceso de reducción se describe en la siguiente secuencia de reacciones:



Las cuales compiten con reacciones químicas características del medio: (2)



Es de esperar, que si se tiene un sistema electroquímico óptimo las distintas reacciones descritas se darán a potenciales bien definidos, dando de esta manera la posibilidad técnica de desarrollar un programa de adaptación de este estudio a una reacción específica a nivel industrial, que sea, además de costeable poco contaminante.

El problema sin embargo de la Electroquímica Orgánica consiste precisamente en hallar este sistema electroquímico óptimo y en manejarlo de tal manera que logre sintetizar selectivamente productos de interés.

#### V.1.--VARIABLE A ESTUDIAR.

Como se mencionó antes, el estudio completo de una reacción de este tipo involucra muchas variables, y el análisis de la influencia que ejerce cada una de ellas es la esencia de la investigación básica en Electroquímica Orgánica.

En este trabajo de tesis, la variable a estudiar fue la del material del cátodo, el cual, como se mencionó en el fundamento teórico, es de suma importancia pues es la llave de la electro-catálisis.

La forma en que se desarrolló el trabajo en esta tesis se puede apreciar en el algoritmo 1 al final del capítulo, mientras que los valores que tomaron las variables se muestran en la tabla 3 en la siguiente página.

Los criterios para elegir las condiciones, fueron los recomendados por la literatura. (10)

TABLA 3.

PARAMETROS QUE SE MANTUVIERON FIJOS DURANTE LA EXPERIMENTACION.

PARAMETRO.	CARACTERISTICA/VALOR.
TEMPERATURA.	298k.
AGITACION.	Ninguna.
SOLVENTE.	Acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).
ELECTRODO DE REFERENCIA.	Electrodo de Ag.
CONTRA-ELECTRODO.	Pt. ( $A=1.138 \text{ cm}^2$ ).
CONCENTRACION DE ELECTROLITO SOPORTE.	$C=0.1\text{M}$ .
CONCENTRACION DE 1-NITRO-NAFTALENO.	$C=0.01\text{M}$ .
CONCENTRACION DE 1-NAFTIL-AMINA.	$C=0.01\text{M}$ .
DIRECCION INICIAL DE BARRIDO.	Potenciales negativos

PARAMETROS MODIFICADOS EN ESTE ESTUDIO

- MATERIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO.
- VELOCIDAD DE BARRIDO.
- CONDICIONES DE ILUMINACION (SOLO ELECTRODOS SEMICONDUCTORES).
- INTERVALO DE POTENCIAL DE BARRIDO.
- CANTIDAD DE AGUA EN LA SOLUCION ELECTROLITICA.



### V.1.1.--EL MATERIAL DEL ELECTRODO.

Los materiales estudiados como cátodos, fueron los siguientes:

Area del electrodo experimental.

1.- Cobre (Cu).	A=1.131 cm <sup>2</sup>
2.- Oro (Au).	A=0.126 cm <sup>2</sup>
3.- Carbón vitreo (C vit).	A=0.126 cm <sup>2</sup>
4.- Platino (Pt).	A=1.138 cm <sup>2</sup>
5.- Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	A=4.154 cm <sup>2</sup>
6.- Óxido Férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	A=3.017 cm <sup>2</sup>

El estudio para los dos electrodos semiconductores que son de tipo "n", se hizo en condiciones de obscuridad y de iluminación. Para las condiciones de estos últimos experimentos, la fuente de luz utilizada fué una lámpara de halógeno.

Por otro lado, es muy importante señalar que el estudio cinético concerniente a esta variable se llevó a cabo por voltametría cíclica, es decir, la cinética correspondió a una reacción controlada únicamente por la resistencia a la transferencia de carga.

### V.2.--LA SOLUCION ELECTROLITICA.

De esta manera, se preparó primero una solución 0.1 M de Bromuro de tetraetilamonio en acetonitrilo. Esta solución electrolítica es la correspondiente a la del electrolito soporte.

Es importante señalar, que el contenido de agua de la solución electrolítica es mínimo y debido únicamente a la humedad ambiental, que, por otro lado, es necesaria pues la presencia de protones es importante en el medio reaccionante.

#### V.2.1.--VOLTAMETRIAS CICLICAS CON LA SOLUCION ELECTROLITICA.

Una vez preparada la solución electrolítica, se construyeron sistemas electroquímicos con cada uno de los electrodos estudiados, y se procedió a eliminar el contenido de oxígeno disuelto en cada sistema mediante el burbujeo de nitrógeno seco durante aproximadamente cinco minutos. Esto se debe, a que en algunas ocasiones el oxígeno disuelto puede reducirse en el cátodo ocasionando confusión en la interpretación de los resultados del mecanismo de reacción.

Una vez eliminado el oxígeno disuelto, los sistemas electroquímicos se sometieron a voltametría cíclica tratando, de obtener de esta manera sistemas electroquímicamente inertes en el rango de potencial estudiado, mismo, que se fijó con base en los resultados de estas pruebas para identificar aproximadamente la ventana de estabilidad del solvente (en este caso corresponde a la ventana de estabilidad de la solución electrolítica) que se pudiese aplicar a todos los sistemas en cuestión.

En todos los experimentos, el electrodo auxiliar consistió en un alambre de platino y el electrodo de referencia utilizado fué un electrodo de plata de pseudo-referencia.

En todas las pruebas se estudiaron por lo menos dos

velocidades de barrido de potencial (100 y 50 mV/seg.). En los electrodos semiconductores, el estudio se hizo a velocidades muy lentas (5 mV/seg.) para dar tiempo a que, si se espera una reacción, esta pueda suceder.

Para este tipo de electrodos, se hicieron pruebas adicionales en condiciones de iluminación.

Las voltametrías realizadas bajo estas últimas condiciones, utilizaron una fuente de iluminación que consistió en una lámpara de halógeno. Con esta, se iluminó la superficie del electrodo sumergido en la solución electrolítica.

### V.3--LA SOLUCION ELECTROLITICA CON REACTIVO.

Esta solución, se preparó calculando el peso de 1-nitro-naftaleno necesario para tener una concentración 0.01 M. Sin embargo, la cantidad pesada no se aforó con el disolvente puro. Para esta operación, se utilizó la solución electrolítica que ya se había preparado. Se considera que el error por la variación del volumen molar parcial con respecto al volumen del disolvente puro es despreciable.

De esta manera, la solución resultante tenía una concentración de Bromuro de tetraetilamonio de 0.1M, una concentración de 1-nitro-naftaleno de 0.01M, y una concentración de agua debida únicamente a la humedad ambiental.

De la misma manera que con la solución electrolítica de la fase anterior, esta debía ahora someterse a voltametría cíclica para observar la secuencia de reducción del reactivo.

### V.3.1.--VOLTANETRIAS CICLICAS CON LA SOLUCION ELECTROLITICA QUE CONTIENE REACTIVO.

Estas Pruebas se hicieron con los mismos criterios y Procedimientos que se emplearon en la fase anterior de voltanetriás.

Uno de los puntos en que se tuvo especial cuidado, fue la eliminación del oxígeno disuelto en la solución, pues la interpretación de los voltamogramas de sistemas reaccionantes pudo haber sido seriamente afectada. La magnitud del error que puede presentarse incurriendo en este descuido, puede apreciarse comparando los voltamogramas de reducción del 1-nitro-naftaleno con el electrodo de oro en las figuras R.1 y R.10.

#### V.3.1.1.VOLTAMETRIA CICLICA CON DIFERENTE INTERVALO DE BARRIDO.

Es interesante señalar, que las pruebas hechas a partir de este momento, fueron producto de las suposiciones que se hicieron para intentar explicar la forma de los voltamogramas de la fase anterior.

Para los sistemas que indicaron secuencia de reducción en la fase anterior (todos los electrodos no semiconductores), se procedió a cortar el barrido en el potencial entre la primera onda de reducción y la segunda, con el fin de identificar los pares redox de posibles reacciones reversibles, y con base en ello, tratar de deducir la naturaleza de la reacción irreversible.

### V.3.1.2. VOLTAMETRIA CICLICA CON SUSTANCIA PATRON.

Este tipo de experimentos, se hizo con el fin de comprobar si el último producto de reducción del grupo nitro (la amina), se formaba en alguno de los potenciales del intervalo estudiado.

Para ello, se corrieron voltametrías cíclicas con dos de los sistemas (los electrodos de estos sistemas fueron oro y platino), con una solución de 1-naftil-amina 0.01M. disuelta en la misma solución electrolítica que se manejó durante todo el trabajo.

### V.3.1.3. VOLTAMETRIA CICLICA CON MODIFICACION EN EL CONTENIDO DE AGUA DE LA SOLUCION ELECTROLITICA CON REACTIVO.

Con base en los resultados del punto anterior, se propuso un mecanismo de reducción en dos etapas. En la primera, el 1-nitro-naftaleno se reduce al 1-nitroso-naftaleno. En la segunda, este compuesto se reduce a la 1-hidroxil-naftil-amina junto con el producto de condensación del nitroso y la hidroxil-amina formando el azo-naftaleno.

Para justificar esta secuencia de reducción, y apoyandose en rutas de reducción publicadas para otros electrodos, se aumentó el contenido de agua de la solución reaccionante en dos proporciones (10% de agua en volumen en un sistema, y 90% de agua en volumen en el otro).

Así, se corrieron voltametrías cíclicas en estas condiciones para el electrodo de oro con la solución de 1-nitro-naftaleno 0.01M. en la solución electrolítica diluida con agua.

#### ALGORITMO 4.1.

##### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En forma general, los pasos seguidos en este trabajo fueron los siguientes:

- 1.- Se armaron los sistemas electroquímicos experimentales con cada uno de los materiales de cátodo y con la solución electrolítica.
- 2.- Se corrieron voltametrías cíclicas para todos los sistemas con soluciones libres de oxígeno bajo los siguientes criterios:
  - diferente velocidad de barrido.
  - condiciones de obscuridad y de iluminación para los electrodos semiconductores.
- 3.- Con base en los resultados, se estableció el intervalo de potencial de estudio.
- 4.- Se armaron los sistemas electroquímicos con la solución electrolítica y el reactivo (1-nitro-naftaleno) para todos los electrodos estudiados.
- 5.- Se corrieron voltametrías cíclicas para todos los sistemas con soluciones libres de oxígeno bajo los siguientes criterios:

- diferente velocidad de barrido.
- condiciones de obscuridad y de iluminación para los electrodos semiconductores.

6.- Se identificaron potenciales y se analizaron resultados, concluyendo en este punto, que para las condiciones impuestas los electrodos semiconductores no funcionaron como cátodos.

A partir de este momento, las pruebas fueron hechas de acuerdo a los resultados obtenidos en el punto seis.

Con base en este criterio, las experimentos que a continuación se listan no fueron aplicados a los electrodos semiconductores.

7.- Se corrieron voltametrías cíclicas para todos los sistemas que se componen con electrodos no semiconductores, construidos de acuerdo al punto cuatro con soluciones libres de oxígeno y bajo el siguiente criterio:

- diferente intervalo de potencial de barrido, el cual, se estableció para identificar posibles pares redox.

8.- Se identificaron potenciales y se analizaron resultados. Se propuso en este punto que el último producto de reducción del 1-nitro-naftaleno participaba en alguna reacción de condensación.

10.-Para dos electrodos (oro y platino), se construyeron sistemas electroquímicos de acuerdo al punto siete, pero se utilizó, una solución de 1-naftil-amina en lugar de 1-nitro-naftaleno. Después, se corrieron voltametrías cíclicas con estas soluciones libres de oxígeno bajo el siguiente criterio:

- intervalo de barrido de acuerdo al punto tres.

11.-Con base a los resultados obtenidos, se propuso un mecanismo de reducción electroquímica del 1-nitro-naftaleno en dos etapas, con un producto de condensación que se reduce al ser formado y que finalmente se oxida irreversiblemente.

12.-Para justificar este mecanismo, se argumentó que el comportamiento de la reacción dependía fuertemente del medio reaccionante. Así, se corrieron voltametrías cíclicas para uno de los sistemas electroquímicos (con el electrodo de oro) del punto cuatro bajo el siguiente criterio:

- diferente cantidad de agua en el medio de reacción.

13.-Se analizaron resultados y se elaboraron las conclusiones.



CAPITULO VI.

RESULTADOS  
Y  
CONCLUSIONES

## RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Cabe aclarar que en todos los voltamogramas que se hicieron, el punto de inicio del barrido correspondió al de cero Volts de potencial aplicado, y que la dirección de barrido inicial en todos los casos fue hacia potenciales negativos.

Adicionalmente, es recomendable señalar que los voltamogramas presentados en este trabajo, podrán ser comparados solo con voltamogramas que utilicen el mismo electrodo de trabajo. Esto se debe a que los electrodos tienen diferentes áreas superficiales y que consecuentemente la magnitud de la corriente es distinta para cada sistema.

### VI.1.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA


#### VI.1.1.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA PARA ELECTRODOS NO SEMICONDUCTORES

Los resultados de esta primera fase de la experimentación para los electrodos de oro, carbón vítreo, platino y cobre, pudieron apreciarse en las figuras R.2 a R.5. De ellos, puede generalizarse diciendo que los cuatro sistemas electroquímicos presentan comportamiento inerte durante el intervalo de potencial de -1.6 a cero Volts aplicados respecto al electrodo de pseudo-referencia de plata.

Aunque estas voltametrías fueron repetidas a diferentes

Figura R.2

0.02 mA.

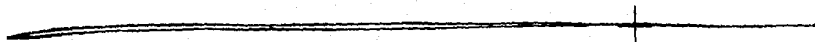


$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Au.  
VELOCIDAD: 100mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

Figure R.3



0.2 mA.



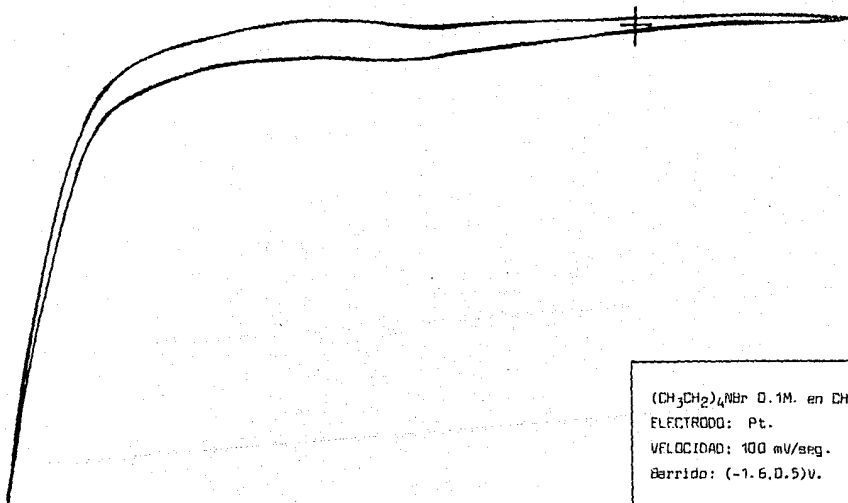
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: C (vítreo).  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

Figura R.4



0.2 mA.

60



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO: Pt.

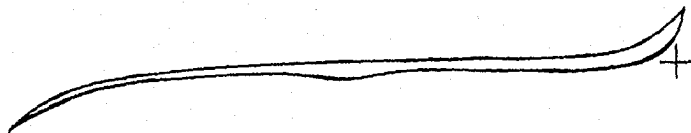
VELOCIDAD: 100 mV/seg.

Barrido: (-1.6, 0.5)V.

Figura R.5



2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO: Cu.

VELOCIDAD: 100 mV/seg.

BARRIDO: (-1.7, 0)V.

velocidades de barrido de potencial, los resultados no se muestran pues la única diferencia consistió en la magnitud de los picos de corriente.

#### VI.1.2.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA PARA ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

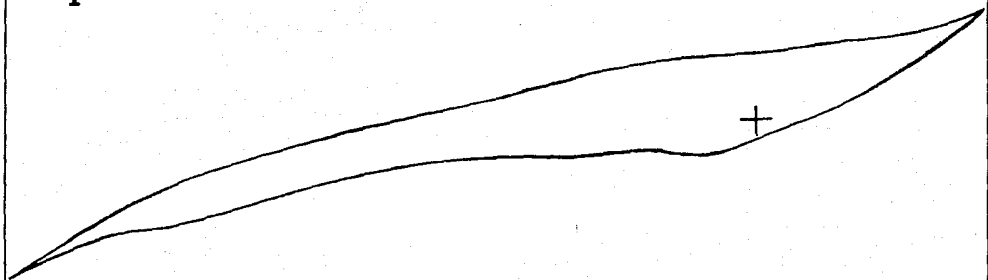
Las voltametrías aplicadas en esta fase a los sistemas con electrodos semiconductores mostraron resultados que se pueden apreciar en las figuras R.6 a R.9. De estas, se incluyen dos para el electrodo de dióxido de titanio y dos para el electrodo de óxido férrico.

Las velocidades de barrido con que fueron hechos estos voltamogramas, se puede observar, es notablemente más baja que la velocidad con que se hicieron los voltamogramas de los sistemas con los electrodos no semiconductores. Esto se debe, a que a un electrodo semiconductor, necesita dársele tiempo suficiente para reaccionar, pues la conductividad no es tan alta a temperatura ambiente como la de los electrodos no semiconductores. Una prueba de esto, es que en voltamogramas de electrodos semiconductores inertes, la forma de la gráfica corriente potencial puede observarse como una resistencia simple.

Cuando los electrodos semiconductores son sometidos a iluminación con lámpara de halógeno, los resultados son interesantes. Es posible así, observar un aumento en la magnitud de la corriente, aunque esto no indique la presencia de alguna reacción. Este comportamiento se conoce como fotoconductividad

Figura R.6

2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO:  $\text{TiO}_2$

VELOCIDAD: 5 mV/seg.

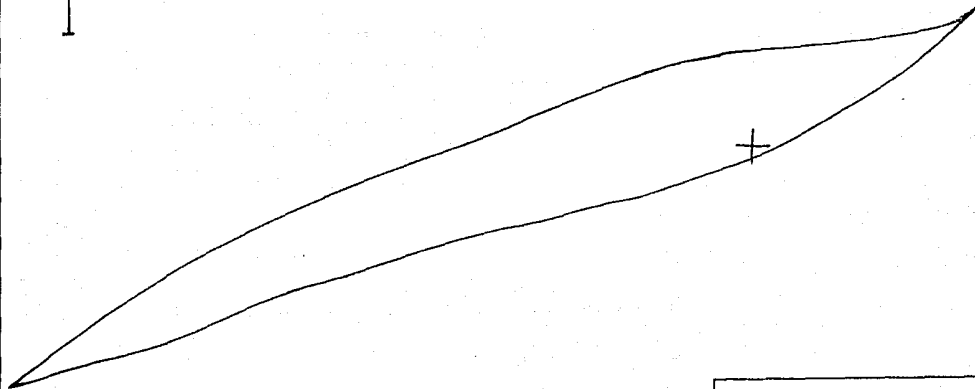
BARRIDO:  $(-1.7.0.5)\text{V}$ .



Figura R.7



2 mA.



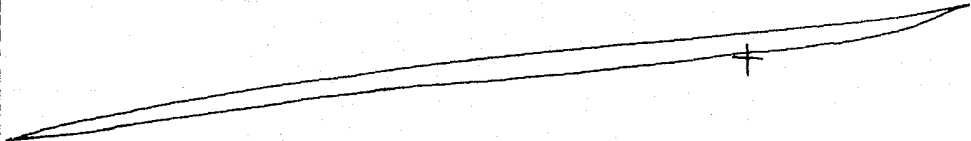
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO:  $\text{TiO}_2$ .  
VELOCIDAD: 5 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7, 0.5)V.  
¡¡BAJO ILUMINACION!!

Figura R.8

2 mA.



85



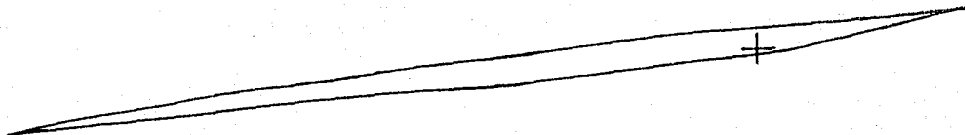
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
VELOCIDAD: 5 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

Figura R.9

2 mA.



95



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

VELOCIDAD: 5 mV/seg.

BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

!!BAJO ILUMINACION!!

(aumento en la conductividad del sistema bajo condiciones de iluminación).

#### VI.2--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA QUE CONTIENE REACTIVO.

##### VI.2.1--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA QUE CONTIENE REACTIVO PARA ELECTRODOS NO SEMICONDUCTORES.

En todos los voltamogramas obtenidos en esta fase de la experimentación, se pueden observar dos picos de reducción y tres picos que corresponden a reacciones de oxidación (figuras R.10 a R.13).

En todos los potenciales donde se supone existe una reacción, se ha tratado de identificar el potencial de pico con respecto al electrodo de plata de la forma más exacta posible.

##### VI.2.2.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON LA SOLUCION ELECTROLITICA QUE CONTIENE REACTIVO PARA ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

Para los electrodos semiconductores, el comportamiento fue, como era de esperarse, distinto al del resto de los electrodos.

En condiciones de obscuridad, para el electrodo de dióxido de titanio (figura R.14) pudo observarse que existían dos picos de reducción y tres de oxidación muy ligeramente marcados, mientras

Figura R.1

0.02 mA.

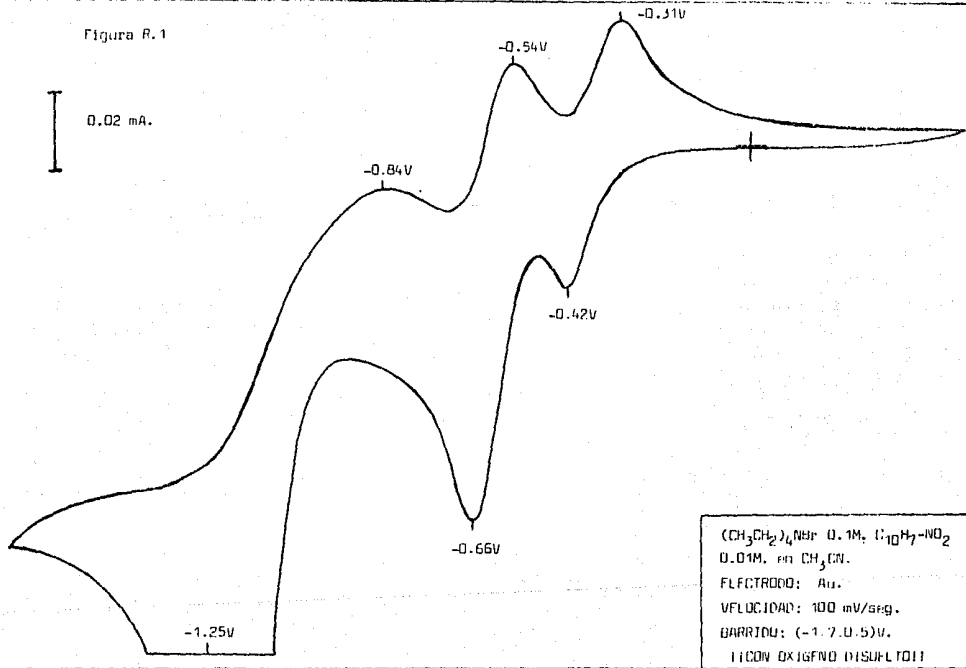
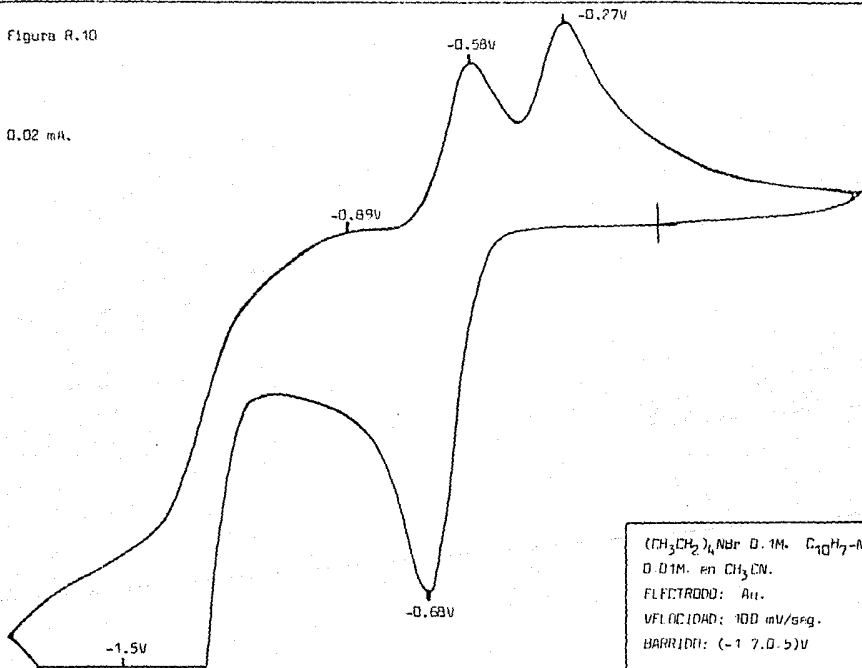


Figura R.10

0.02 mA.

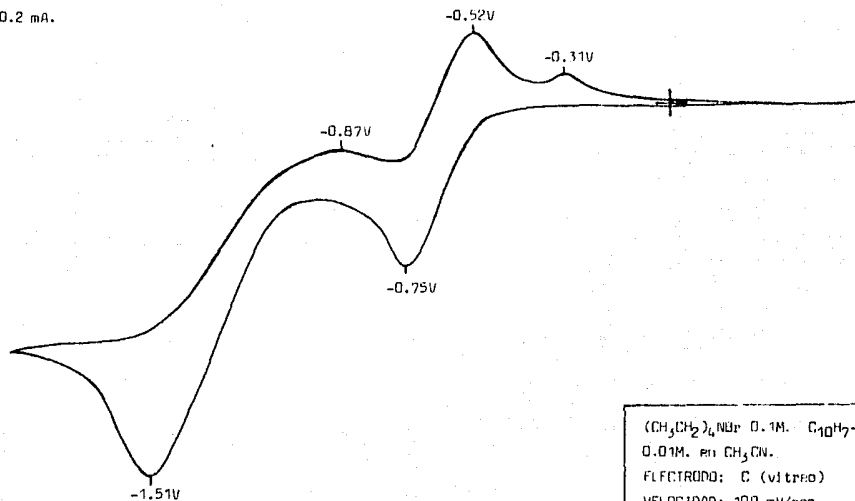


$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Au.  
VELOCIDAD: 100 mV/sig.  
BARRIDO: (-1 7.0.5)V

Figura R.11



0.2 mA.

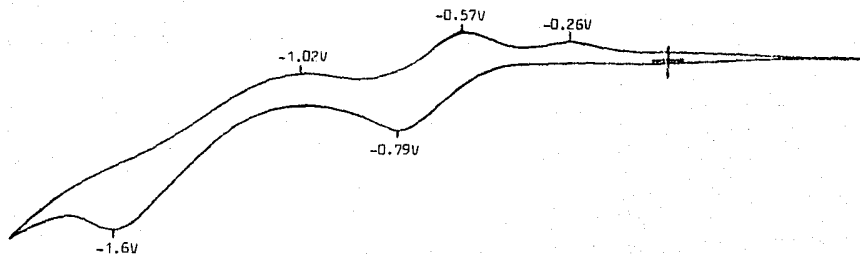


$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: C (vitreo)  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7, 0.5)V.

Figura R.12



2 mA.



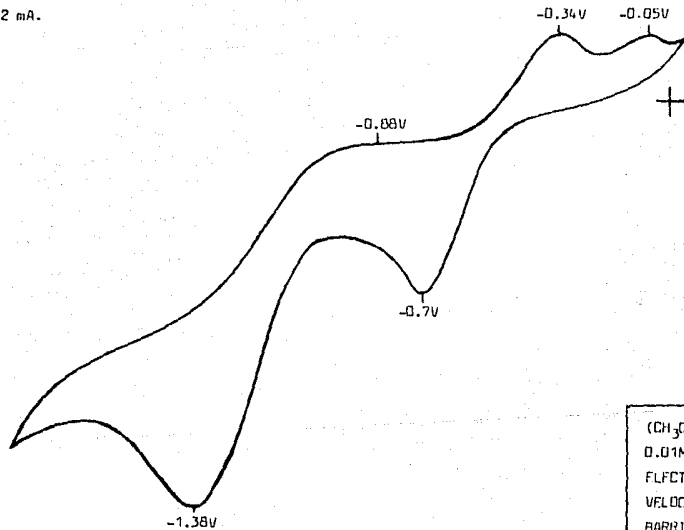
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Pt.  
VELOCIDAD: 100 mV/sng.  
BARRIDO: (-1.7, 0.5)V.



Figura R. 13



2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Cu.  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.05)V.

que para el electrodo férrico, no se observó ningún cambio significativo (figura R.16).

Bajo iluminación como en la fase anterior, se observó para ambos electrodos un aumento de conductividad. En estas condiciones también, pudo observarse que mientras el sistema con el electrodo de óxido férrico (figura R.17) era completamente inerte, en el electrodo de titanio se observa un presumible par redox (figura R.15).

### VI.3.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON DIFERENTE INTERVALO DE POTENCIAL DE BARRIDO.

Estos experimentos, dieron el mismo resultado para los cuatro electrodos no semiconductores con los que se hizo la prueba (figuras R.18 a R.21).

Así, puede decirse que la primera onda de reducción es reversible, y que su correspondiente onda de oxidación es la intermedia de las ondas de oxidación que aparece en los voltamogramas de la sección VI.2.1.

Por lo que, el o los productos de la segunda onda de reducción, tienen asociadas dos ondas de oxidación en el intervalo de potencial de estudio.

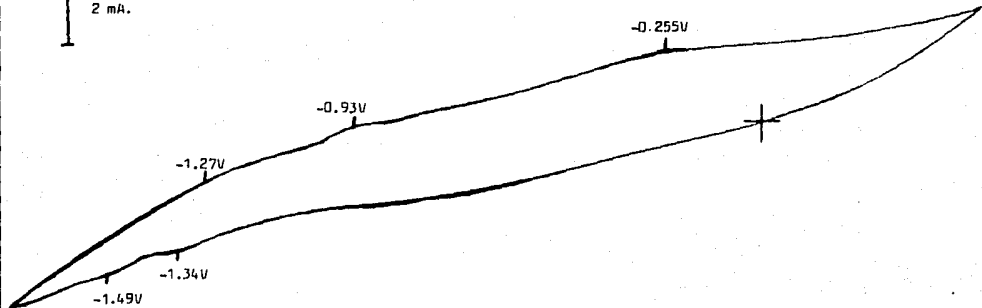
### VI.4.--RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON SUBSTANCIA PATRON.

Como se mencionó antes, la sustancia utilizada en estas

Figura R.14

2 mA.

76

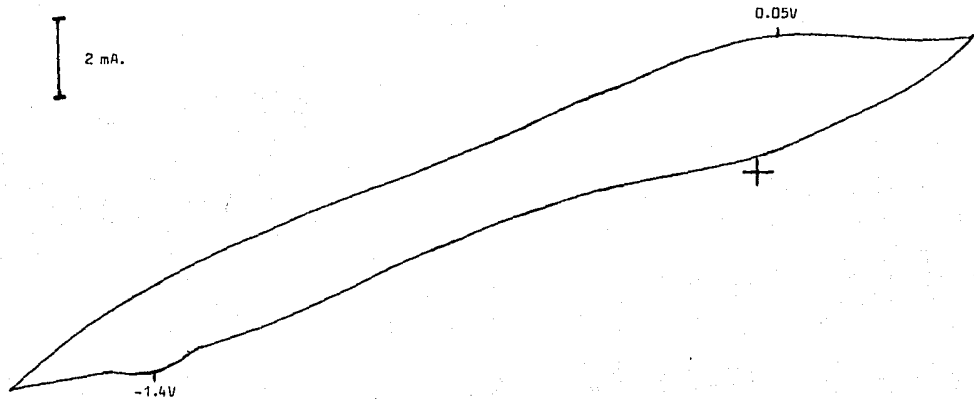


$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO:  $\text{TiO}_2$ .  
VELOCIDAD: 5 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

Figura R.15



2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO:  $\text{TiO}_2$   
VELOCIDAD: 5 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7,0.5)V.  
[BAJO ILUMINACION]

Figura R.16

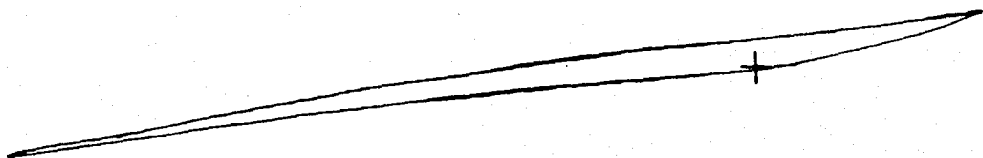
2 mA.

96

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en:  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
VELOCIDAD: 5 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

Figura R.17

2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO:  $\text{F}_2\text{O}_3$ .

VELOCIDAD: 5mV/sPg.

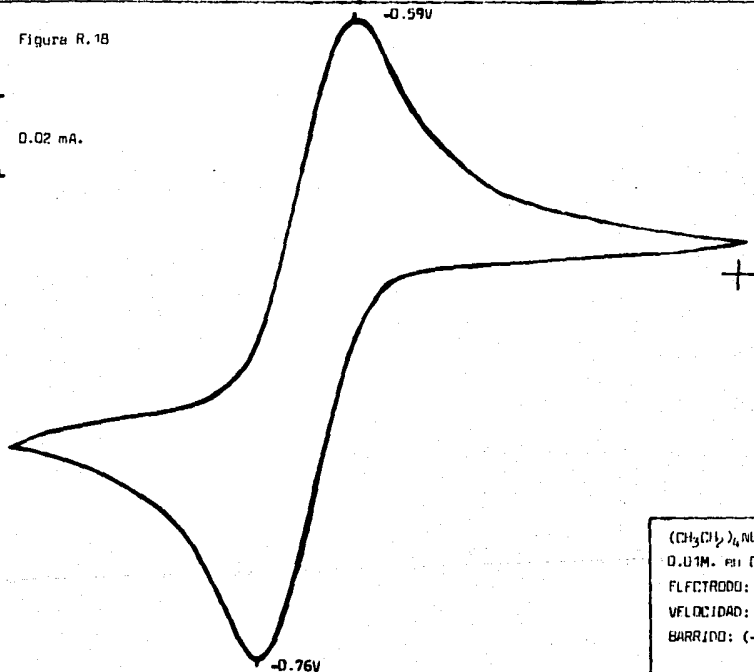
BARRIDO: (-1.7.0.5)V.

!!BAJO ILUMINACION!!

Figura R. 18



0.02 mA.

 $(\text{CH}_3\text{Cl})_2\text{NNO}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$ 0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

ELECTRODO: Au.

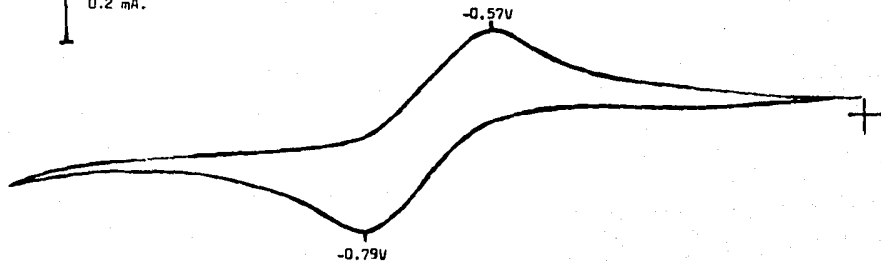
VELOCIDAD: 100 mV/sig.

BARRIDO:  $(-0.95, 0.05)\text{V}$ .

Figura R.19



0.2 mA.



66

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRUDO: C (vidreo)  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.1.0)V.



Figura R.20



0.2 mA

-0.78V

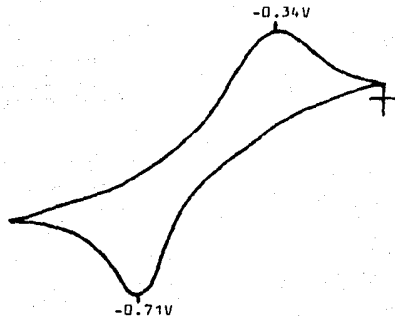
-0.97V

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Pt.  
VLOCUIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.1.0)V.

Figura R.21



2 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M em:  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
FLF:TRDD:  $\text{Cu}$ .  
VFLOCI:DAU: 100 mV/sig.  
BARRIDO: (-1.1,0)V.

voltametrías fué la 1-naftil-amina, y los sistemas electroquímicos estudiados fueron construidos con electrodos de oro y de platino. Los resultados de esta fase pueden apreciarse en las figuras R.22 y R.23.

La conclusión que se puede extraer de esta fase, es que la 1-naftil-amina no corresponde a un producto de reducción de los registrados en los voltamogramas del punto VI.2.1.

#### VI.5. --RESULTADOS DE LA ETAPA DE VOLTAMETRIA CICLICA CON SOLUCION DE REACTIVO DILUIDA CON AGUA.

Esta prueba se hizo, para apoyar la hipótesis de la reducción del grupo nitro en dos etapas. En la primera onda de reducción, el grupo nitro se reduce al nitroso compuesto. En la segunda onda de reducción, el nitroso compuesto se reduce a la hidroxilamina junto con el azoxi-naftaleno que es producto de condensación del nitroso-naftaleno y de la 1-naftil-hidroxilamina. Este mecanismo explica la presencia de tres ondas de oxidación.

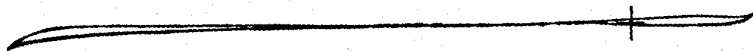

Dado que la reducción en medio aprótico se lleva a cabo via formación de aniones con adiciones progresivas de electrones aislados y, que en medio prótico, la primera etapa de reducción forma directamente la 1-naftil-hidroxilamina, etc. El acercamiento de los picos de reducción de la reacción aquí estudiada en un medio contaminado con agua, apoya la hipótesis mencionada en el párrafo anterior (figuras R.24 y R.25).

Este trabajo, propone un mecanismo de reducción electroquímica que no ha sido del todo comprobado con la

experimentación aquí presentada. Para corroborarlo, deberán hacerse identificaciones de los productos presentes en el medio reaccionante a potenciales definidos, mediante técnicas como espectroscopia o cromatografía en capa fina.

Figura R.22

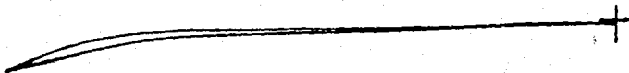

0.02 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Au.  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.7.0.3)V.

Figure R.23

0.2 mA.

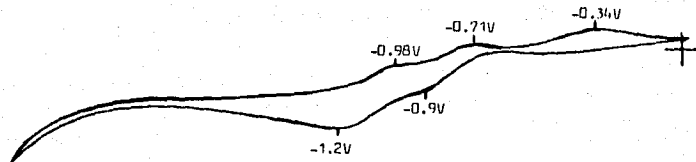


$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2$   
0.01M. en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
ELECTRODO: Pt.  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.5.0)V.

Figura R.24



0.2 mA.



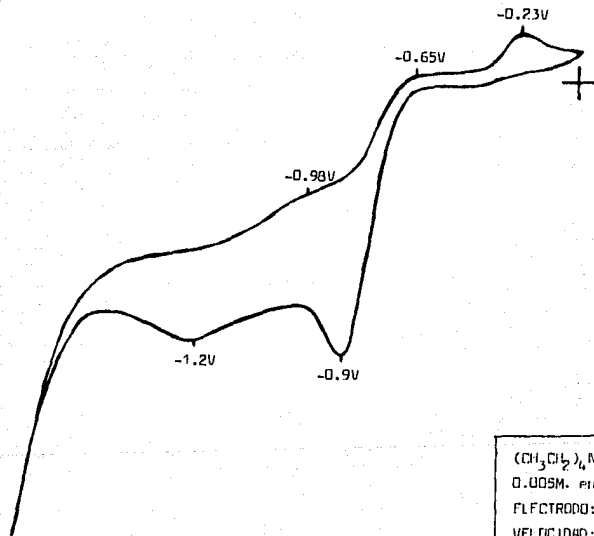
106

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.1M,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.01M. em  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}_2\text{O}$  (90/10).  
ELECTRODO: Au.  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-7.3.0)V.

Figura R.25



0.02 mA.



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  0.05M.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NO}_2$   
0.005M. en  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}_2\text{O}$  (50/50)  
ELECTRODO: Au.  
VELOCIDAD: 100 mV/seg.  
BARRIDO: (-1.9,0)V.



## CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el laboratorio y conforme a los criterios utilizados en su interpretación, se pueden concluir en general los siguientes puntos:

-- Se demostró la efectividad del uso de un pseudo-electrodo de referencia que elimina la necesidad de utilizar electrodos acuosos como el de calomel saturado. Esto es importante, ya que muchas reacciones en Electroquímica Orgánica se llevan a cabo en solventes no acuosos que, en algunas ocasiones requieren de condiciones anhidras.

Por lo que se refiere a los electrodos utilizados, es conveniente separar las conclusiones relativas a los materiales semiconductores y a los que no lo son.

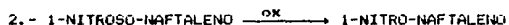
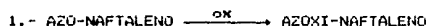
### ELECTRODOS NO SEMICONDUCTORES.

De los electrodos no semiconductores (Cobre, Oro, Carbon vitreo y Platino), puede decirse que:

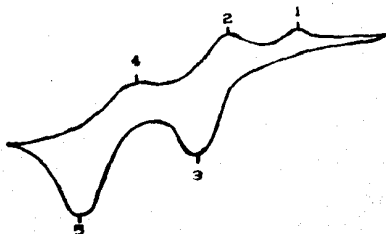
-- El sistema de solución electrolítica estudiado, demostró ser inerte para los electrodos de oro, platino y carbon vitreo en el intervalo de potencial de (-1.7,0.5)v, mientras que el sistema con el electrodo de cobre fue inerte en el intervalo de (-1.7,0)V. Ambos intervalos con se refieren al electrodo de plata de pseudo-referencia.

-- La solución de electrolito soporte con reactivo (1-nitro-naftaleno 0.01M), presenta para estos cuatro electrodos dos picos de reducción y tres picos de oxidación bien definidos en el intervalo de potencial estudiado.

-- De acuerdo a los resultados obtenidos y a la argumentación que se presenta en el el capítulo cinco, puede asumirse que estos picos corresponden en orden decreciente de potencial aplicado a:



De acuerdo al siguiente esquema para todos los electrodos no semiconductores:



## ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

De los electrodos semiconductores (dioxido de titanio y oxido ferrico), puede decirse que:

-- En el estudio por voltametría cíclica de este tipo de electrodos la velocidad de barrido debe ser muy pequeña. Esto se hace con el fin de dar suficiente tiempo al sistema para que se verifique la reacción en el potencial específico.

-- En condiciones de iluminación, este tipo de electrodos presenta un aumento de conductividad que no se puede relacionar con alguna reacción de tipo electroquímico.

-- Bajo las condiciones de estudio, el electrodo de Dioxido de titanio fue el único que presentó indicios de alguna reacción, mientras que el electrodo de Oxido ferrico fue aparentemente inerte para todas las pruebas.

-- Para estos electrodos puede asumirse que no se verifica la reacción de reducción del 1-nitro-naftaleno en ninguna de sus etapas.

Sin embargo, una de las características más importantes de este trabajo consiste en que se emplea en él, una metodología que puede hacerse extensiva a cualquier reacción de tipo electroquímico. La investigación básica realizada de esta manera,

tratará de elucidar mecanismos de reacción para diferentes materiales de electrodo y para distintos medios electrolíticos.

Así, los puntos anteriores, conciben la primera etapa en la investigación básica en Electroquímica Orgánica y pretenden ser la pauta para que el desarrollo de rutas de síntesis industrial contemple en su estudio a los materiales semiconductores.

La canalización de recursos que se dé para el desarrollo de este tipo de procesos, se reflejara en una industria química nacional más versátil en cuanto a tecnologías de producción y sobre todo menos contaminante.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA.

### LIBROS:

- 1.-Costa, J.M.; Fundamentos de Electroquímica, Alhambra, España, (1981).
- 2.-Baizer, M.M.; Organic Electrochemistry, Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., (1983).
- 3.-Castro, M.A.; Rius, M.R.; La Química hacia la conquista del sol, F.C.E., México, (1986).
- 4.-Atkins, P.W.; Fisicoquímica, F.E.I., México, (1985).
- 5.-Ramos, A.M.; Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, (1985).
- 6.-Tomilov, A.P., et. al.; Electrochemistry of organic compounds, Halsted Press, John Wiley & Sons, N.Y., (1972).
- 7.-Villareal, E.D.; Bello, S.; Electroquímica Parte 1, Edicol, México, (1975).
- 8.-Allinger, N.L.; Química Orgánica, Reverté, España, (1976).
- 9.-Eberson, L.; Schafer, H.; Topics in current chemistry. #21. 1. Springer-Verlag, (1971).
- 10.-Khun, A.; Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, Amsterdam, (1971).
- 11.-Fry, A.J.; Synthetic Organic Electrochemistry, Harper & Row, New York, N.Y., (1972).
- 12.-Posadas, D.; Introducción a la Electroquímica, S.G.O.E.A., Washington D.C., (1980).
- 13.-Sawyer, D.T.; Experimental electrochemistry for chemists, John Wiley & sons, U.S.A. (1974).

ARTICULOS.

- 14.-Jansson,R.;Chem. & Eng. news,62,43,(1984).
- 15.-Weinberg,N.L.;Chemtec,184,(1974).
- 16.-Uijh,A.K.;Conway,B.E.;Chemical reviews,67,623,(1967).
- 17.-Haber,F.Z.;Electrochem.,4,197,506,(1898).
- 18.-Parker,V.D.;Chem. Commun.,848,(1969).
- 19.-Faita,G.;Fleischmann,M.;Pletcher,D.;J. of Electroanal. Chem.,25,455,(1970).
- 20.-Weinberg,N.L.;J. of Organic Chem.,33,4326,(1968).
- 21.-Baizer,M.M.;J of Electrochem. Soc.,111,215,(1964).
- 22.-Prescott,J.H.;Chem. Engineering,238,(1965).
- 23.-Fitzjohn,J.L.;Chem. Eng. Progress,71,85,(1975).
- 24.-Emery,A.T.;Parker,J.;J. of Electrochem. Soc.,120,321,(1973).
- 25.-Ebersson,L.E.;Weinberg,N.L.; Chemical & Engineering news,  
,january 25,41,(1971).
- 26.-Danly,D.E.;Hydrocarbon Proc.,June,159,(1969).
- 27.-Goccione,E.;Chem. Engineering,June 21,102,(1965).
- 28.-Brown,O.R.;Harrison,J.A.;J. of Electroanal. Chem.,387,(1969).
- 29.-Wawzoneck,S.;Synthesis,#6,285,(1971).
- 30.-Wawzoneck,S.;Science,155,#3758,39,(1967).
- 31.-Baizer,M.M.;Pure & Appl. Chem.,56,#6,889,(1986).
- 32.-Geno,P.W.,et. al.;J of Electroanal. Chem.,183,155,(1985).
- 33.-Carbaniss,G.E.,et. al.;J. of Amer. Chem. Soc.,107,1845,(1985).
- 34.-Henriques,H.P.;Fogg,A.G.;Analyst (London),109,1201,(1984).
- 35.-Jasinski,R.,et. al.;J of Electrochem. Soc.,130,1634,(1983).
- 36.-Bard,A.J;Science,207,139-144,(1980).

37.-Evans,D.H.;O'Connell,A.M.;Petersen,R.E.;Kelly,M.J.,J of chem.  
education,60, (4), 290-292, (1983).