

29/184



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

ELECTROQUIMICA ANALITICA DE LA REDUCCION DEL ACIDO  
BENZOICO: DISEÑO DEL MEDIO REACCIONAL EN ELECTRO-  
SINTESIS Y ELECTROANALISIS

T E S I S

Que para obtener el Título de  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

Presenta

JOSE ISAIAS RUIZ FIERRO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1989



## **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.

## C O N T E N I D O

Antecedentes.

Objetivos.

1.0	<u>GENERALIDADES.</u>	
1.1	Generalidades del ácido benzóico	3
1.2	Química y electroquímica del ácido benzóico.	
1.3	Determinación del ácido benzóico.	
2.0	<u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</u>	
2.1	Principios de electroquímica analítica.	8
2.2	Voltamperometría de barrido lineal en régimen de difusión convectiva: Polarografía clásica y electrodos giratorios.	
2.3	Voltamperometría de barrido lineal y triangular en régimen de difusión pura.	
2.4	Reacciones químicas acopladas.	
2.5	Culombimetría a potencial impuesto y a intensidad impuesta.	
3.0	<u>PARTE EXPERIMENTAL.</u>	
3.1	Analitos y medios de reacción químicos.	28
3.2	Materiales y equipos.	
3.3	Domínios de electroactividad.	
3.4	Voltamperometría en régimen de difusión convectiva.	29
3.4.1	Influencia de la concentración.	
3.4.2	Influencia de la velocidad de giro del electrodo.	
3.5	Voltamperometría en régimen de difusión pura.	33
3.5.1	Influencia de la velocidad de barrido triangular de potencial.	
3.6	Culombimetría	37
3.6.1	Culombimetría a intensidad impuesta.	
3.6.2	Culombimetría a potencial impuesto.	
3.7	Electroanálisis en un producto comercial.	38
4.0	<u>DISCUSION, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.</u>	
4.1	Voltamperometría en RDC y electroanálisis.	42
4.2	Voltamperometría en RDP y caracterización del proceso de electrólisis.	
4.3	Culombimetría y electrosíntesis.	
4.4	Conclusiones y perspectivas.	46
5.0	<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	

## ANTECEDENTES.

El análisis y la obtención de nuevos compuestos por vía electroquímica no es una idea nueva ya que existe una basta cantidad de trabajos de síntesis electroquímica tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial (1, 2, 3, 4). Efectivamente ya desde la la época de los años cuarenta se encuentra en la literatura trabajos de obtención de compuestos orgánicos por vía electroquímica. Actualmente existen procesos de obtención electroquímica industrial de cloro, álcalis, hidrógeno, oxígeno. Recientemente se ha incursionado en la posibilidad de realizar electrosíntesis de compuestos de coordinación en Química Inorgánica.

Cabe mencionar que el electroanálisis de compuestos orgánicos está muy poco desarrollado ya que se ha puesto mas énfasis en el electroanálisis inorgánico, sobre todo de cationes metálicos de transición. Aún en el estudio electroquímico de estos cationes, no hay un estudio sistemático de las reacciones electroquímicas y de los procesos reaccionales colaterales a ellas. En general la mayoría de los trabajos se concretan al uso de uno o dos métodos de diagnóstico electroquímico para ensayar la puesta a punto de los métodos o bien para arrojar información muy cualitativa en la caracterización de moléculas.

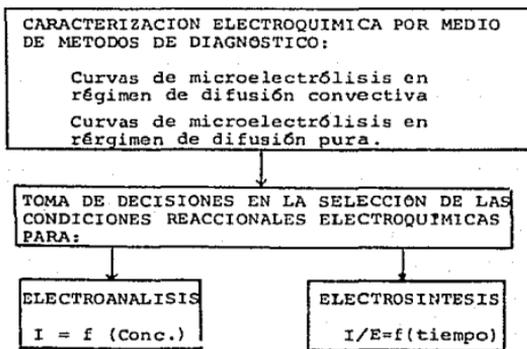
La electroquímica analítica permite abordar de manera integral un proceso reaccional dado y deducir de ese estudio todas las consecuencias que lleven a resolver el problema o problemas que rodean a un compuesto o serie de compuestos. El problema que una muestra representa puede ser su cuantificación selectiva, su caracterización estructural, su reactividad frente a otras especies químicas o sus propiedades cinéticas y termodinámicas. Un problema colateral lo representa su reactividad en cuanto a su papel como precursor y/o producto final en una secuencia de síntesis.

Pues bien un primer estudio electroquímico sistemático lleva a sentar las evidencias para resolver un problema químico dado (5).

OBJETIVOS.

El objetivo general de este trabajo es estudiar al ácido benzoico desde un esquema general en cuanto a su comportamiento electroquímico para poder obtener la información necesaria para proponer un método de electroanálisis y electrosíntesis. Se ha seleccionado al ácido benzoico dado su amplio uso industrial tanto como ácido benzoico directamente como precursor en la síntesis de otros compuestos de interés. Este ácido ha sido estudiado muy poco desde el punto de vista electroquímico ya que las reacciones electroquímicas en las que está involucrado no son de fácil estudio si no se efectúa éste de manera sistemática.

Tal estudio sistemático puede representarse según el diagrama siguiente:



Pues bien los objetivos particulares son:

- a) Obtener los parámetros de corriente-potencial en régimen convectivo para diseñar curvas de calibración que permitan cuantificar ácido benzoico en un producto comercial.
- b) Obtener los parámetros de corriente-potencial en régimen de difusión pura para detectar las mejores condiciones de síntesis y/o sus posibles interferencias.

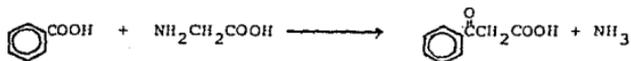
**1.0 GENERALIDADES.**

### 1.1 Generalidades del ácido benzóico.

El ácido benzóico se utiliza ampliamente como antimicrobiano y está presente en forma natural en la canela y otros vegetales. La forma no disociada es la forma con actividad antimicrobiana y tiene su mayor efecto en el intervalo de pH de 2 a 4, lo cual establece su uso en jugos de frutas, bebidas carbonatadas, etc. Generalmente se usa la sal sódica por ser más soluble en agua. Ya en el producto parte de la sal tiende a formar la parte protonada activa. El ácido benzóico es más activo contra levaduras y bacterias que contra hongos. Frecuentemente se usa el ácido benzóico en combinación con ácido sórbico o parabenos y la concentración usual va de 0.05 a 1% en peso.

El ácido benzóico no causa efectos indeseables en el organismo humano, cuando se usa en pequeñas cantidades. Se elimina del organismo después de su conjugación con la glicina y formar así, el ácido hipúrico (9, 10), e incluso esta propiedad se utiliza para observar el buen funcionamiento del hígado, ya que en éste es donde se lleva a cabo la combinación, y la eliminación del ácido hipúrico en orina indica el buen funcionamiento del hígado.

Este paso de desintoxicación previene la acumulación del ácido benzóico en el cuerpo:



Los parabenos son derivados del ácido benzóico, alquil ésteres del ácido p-hidroxibenzoico y se utilizan igualmente como antimicrobianos en alimentos, productos farmacéuticos, y cosméticos. Imparten un ligero sabor y son más activos contra hongos y levaduras.

Se establece un límite de 800 ppm en cuanto al contenido de ácido benzóico en alimentos y aún en extractos de café se permite un contenido de 450 ppm (11).

El mecanismo de acción del ácido benzóico como conservador ha sido investigado indicando que previene el uso de los componentes ricos en energía por parte de los microorganismos. También se ha visto que cuan

do las bacterias forman esporas en presencia de benzoatos, la espora puede tomar agua y germinar al punto de estallar y aflojar la pared de la espora y el crecimiento y maduración de la célula vegetativa con división celular no ocurre (12).

Sorprendentemente hay una gran falta de información de como la actividad antimicrobiana se lleva a cabo, pero lo mas probable es que el sitio de acción es la membrana celular donde estas moléculas puedan formar asociaciones con la parte polar de los lípidos de la membrana por lo que interfieren los procesos normales de transporte activo de la célula (13).

### 1.2 Química y electroquímica del ácido benzóico.

El ácido benzóico, ácido bencencarboxílico,  $C_7H_6O_2$ , tiene un peso molecular de 122.12 g/mol y en forma pura se encuentra en forma de agujas monoclinicas. Tiene un punto de fusión de 122.4°C y sublima cerca de los 100°C. es soluble en agua, 3.4 g/l a 25°C. Es ligeramente irritante a la piel, a los ojos y membranas mucosas.

Como todos los ácidos carboxílicos presenta una acidez relativa en agua correspondiente a ácidos débiles a concentración 1M pero es más ácido que los alcoholes y el acetileno (6, 8). El ácido benzóico se prepara a partir del alquitrán de donde se obtiene el tolueno el cual con calor y  $Cl_2$  produce el tricloro fenil metano que en presencia de agua en medio alcalino produce al ácido benzóico. Dentro de las reacciones químicas en solución sobresalen sus propiedades ácidas frente a bases fuertes para formar sus correspondientes sales y la reacción de reducción para generar alcohol benzóico por medio de reducción con  $LiAlH_4$ .

Con respecto a las reacciones electroquímicas en general la reducción de un grupo carboxílico puede conducir a dos tipos de productos, así un intercambio de 2 electrones lleva a la formación de un aldehído, mientras que un intercambio de 4 electrones lleva a la formación de un alcohol.

Es difícil detener la reducción en el estado de aldehído ya que estos se reducen a un potencial menos negativo que los ácidos carboxílicos. Los ácidos alifáticos y aromáticos que no están fuertemente activados

por grupos electrodonadores y no tienen grupos mas fácilmente reducibles dan una onda polarográfica bien desarrollada en disolventes acuosos y no acuosos, pero ésta generalmente se debe a la reducción de protones hidrógeno. Así tenemos la onda de reducción del hidrógeno del ácido acético en acetonitrilo que aparece a  $-2.3$  v/ECS y en medio acuoso en una región intermedia de pH a  $-1.76$ v/ECS. Es posible reducir el ácido benzóico y algunos otros ácidos para producir el aldehído teniendo ácido bórico en el medio de reacción y teniendo en contacto una fase extractora para efectuar la separación de los productos. El ácido bórico bloquea al aldehído para protegerlo. En un medio alcohólico fuertemente ácido, la reducción de ácidos carboxílicos aromáticos no activados, en electrodos de plomo o mercurio da excelentes resultados correspondientes a la obtención de alcohol benzílico. El mecanismo todavía no es conocido pero se podría decir que se reduce en su forma protonada que forma un éster siendo éste mas fácilmente reducible.

La reacción de Kolbe se define como cualquier proceso anódico en el que la especie electroactiva es un carboxilato y los intermediarios formados son predominantemente radicales catiónicos en su carácter. Las reacciones de Kolbe se llevan a cabo en un potencial de media-onda de aproximadamente  $2.5$  v/ENH. Si el electrodo se adsorbe, bloquea la reacción a potenciales bajos. A altas densidades de corriente se favorece la copulación entre radicales libres (2). En medio acuoso solo el platino y el iridio como ánodos soportan la descarga de carboxilatos. La formación de productos de copulación se favorece por soluciones ligeramente ácidas, mientras que electrolitos alcalinos tienden a promover el mecanismo del ión. El uso de disolventes no acuosos favorece la formación de productos de copulación.

Con respecto a la reducción en particular del ácido benzóico se ha reportado en un solo trabajo (1) la reducción electrolítica del ácido benzóico a alcohol benzílico sobre catodos de Cd, Sn, Pb, Hg, Zn, Al, Ni, Cu y Fe. Los mejores rendimientos se obtienen con catodos de plomo y cadmio. Se utiliza un medio de alcohol con un 40% de ácido. El rendimiento es del 85% con un electrodo de plomo. Se utiliza una corriente de electrólisis de  $10$  mA a una temperatura de  $20$  a  $30^{\circ}\text{C}$ . El producto de la electrólisis se extrae posteriormente con éter dietílico, se seca con sulfato de sodio anhidro, después se destila el -

eter quedando 30 g de alcohol bencílico que se destila a 195°C lo que corresponde a un rendimiento del 85%.

En este trabajo se concluye que el mejor cátodo para la reducción es un cátodo de cadmio o de plomo. Sin embargo la electroreducción no es fácil ya que el electrodo de plomo pierde su actividad por - formación de sulfato de plomo en su superficie.

En este único trabajo la reducción se efectúa con un buen rendimiento pero no pone de manifiesto los fenómenos que ocurren en el transcurso de la electrólisis y en consecuencia no pueden generalizarse los eventos que ocurren.

### 1.3 Determinación del ácido benzoico.

Normalmente el ácido benzoico se extrae de los alimentos por una destilación por arrastre de vapor o también por extracción con - eter dietílico. También se ensayan métodos colorimétricos de análisis, aunque interfieren algunos compuestos de los alimentos, en todos los casos debe extraerse el ácido.

También puede analizarse por cromatografía de gases. Una técnica es extraer el ácido con cloroformo y hacer la cromatografía en 2,2-dimetilpropano-1,3-diol isoftalato como fase estacionaria. Antes que todo se debe hacer una digestión ácida, extraer con eter dietílico y reextraer con cloroformo y posteriormente efectuar la cromatografía de gases. Por este método se pueden detectar hasta 11 ppm (14).

Se encuentra también en la literatura (15) que el esquema a seguir es el siguiente: extraer con eter o cloroformo, dividir el extracto en dos partes, la menor de ellas se le evapora la mayor parte del disolvente, se hace reaccionar con amoníaco y a la sal obtenida como benzoato de amoníaco se le hace la siguiente prueba :

1.- Prueba de  $\text{FeCl}_3$ : se evapora hasta  $\text{pH}=7$  en prueba de papel, el residuo se agrega a unas gotas de agua caliente, se añaden unas gotas de  $\text{FeCl}_3$  en medio amoniacal y en presencia de ácido benzoico se produce un precipitado de benzoato férrico de color rosado.

Una vez corroborada la presencia del ácido benzoico se procede a la determinación. Según el método de Wall y Bradshaw se muele el sólido si lo es y se homogeneiza. Se transfieren 150 g a un matraz de 500 ml

se añade suficiente NaCl para saturar el medio para ello se lleva al aforo con solución saturada de cloruro de sodio. Se toma una alícuota de 100 ml y se lleva a pH muy ácido con HCl. Se extrae con cloroformo usando porciones de 70, 50 y 40 ml de extractante. Se juntan las fracciones y se lleva a sequedad hasta que no haya olor apreciable de cloroformo. El precipitado se redisuelven en 30 ml de etanol neutro a la fenoftaleína. Se agrega agua y 1 o 2 gotas de fenoftaleína y se titula con NaOH 0.2 N.

La AOAC (16) propone un método similar pero recomienda que al precipitado obtenido después de las extracciones se le deje reposar toda la noche en ácido sulfúrico. Establecen que 1 ml de NaOH 0.05N equivale a 0.072 g de ácido benzoico.

Como puede deducirse de los métodos mencionados a modo de ejemplo - la cuantificación posterior a la extracción aprovecha las propiedades ácidas del ácido benzoico pero con todo rigor otros componentes ácidos extraíbles también se cuantifican haciendo tales determinaciones poco específicas. Por otro lado la cuantificación cromatográfica puede presentar el mismo problema aunque su especificidad es mayor.

En la literatura no se encuentra ningún método de electroanálisis - para el ácido benzoico.

**2.0 FUNDAMENTOS.**

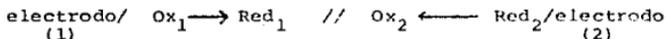
---

## 2.1 Principios de electroquímica analítica.

Se puede definir a la electroquímica analítica como el estudio de los procesos reaccionales que ocurren en las interfases electrodo-disolución. Bajo esta definición, el definir los procesos reaccionales que ocurren y el definir las condiciones en que ocurren lleva necesariamente a establecer las condiciones para efectuar operaciones químicas de electroanálisis y/o electrosíntesis dependiendo al problema químico a resolver.

### Los procesos reaccionales:

En un sistema electroquímico, cuya constitución se mencionará en el apartado siguiente, los procesos reaccionales son la serie de eventos que ocurren cuando un conductor eléctrico intercambia electrones con una especie en disolución. Con fines prácticos puede decirse que el evento principal es pues las reacciones redox que se verifican de esta manera. A diferencia de las reacciones redox químicas las cuales se verifican por el intercambio de electrones entre especies químicas en medio homogéneo o heterogéneo, las reacciones redox electroquímicas requieren de este conductor eléctrico para que se lleven a cabo:



Del esquema anterior se observa que la interfase electrodo (1)-disolución de  $\text{Ox}_1$  está separada de la interfase electrodo (2)-disolución de  $\text{Red}_2$  lo cual se representa por una doble diagonal y que experimentalmente se logra de diversas maneras como se indicará posteriormente.

El evento principal en la interfase (1) es pues la reducción de  $\text{Ox}_1$  a  $\text{Red}_1$  y el evento principal de la interfase (2) es la oxidación de  $\text{Red}_2$  a su oxidante conjugado  $\text{Ox}_2$ . En este ejemplo el electrodo (1) se dice que actúa como cátodo y el electrodo (2) como ánodo aunque pueden actuar de manera indistinta. En efecto el que ocurra oxidación o reducción en el sistema global depende de la naturaleza fisicoquímica del electrodo y de la especie en solución.

Las reacciones electroquímicas en un par de interfases electrodo-diso-

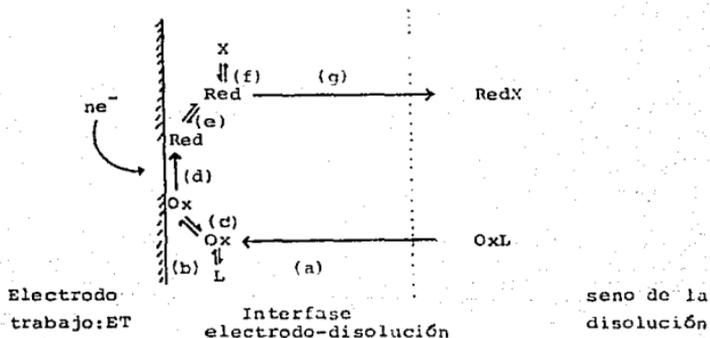
lución pueden ser espontáneas o no dependiendo de las características cinéticas y termodinámicas de cada interfase. Lo que si ocurre invariablemente es que las reacciones espontáneas producen corriente eléctrica utilizable la cual cambia con el tiempo hasta llegar a cero cambio acompañado de la variación del potencial de cada electrodo - hasta que también se alcanzan los potenciales eléctricos de equilibrio. En las reacciones electroquímicas no espontáneas por el contrario las interfaces se encuentran en estado de equilibrio (corriente nula y - potenciales de electrodo invariables con el tiempo) por lo que para - que ocurran las reacciones es necesario imponer externamente una diferencia de potencial e inducir la oxidación en una interfase y en consecuencia una reducción en la otra. En este caso las reacciones ocurren mientras se mantenga la imposición de potencial externa.

En resumen se puede decir que los procesos reaccionales electroquímicos están constituidos por la serie de eventos que ocurren en las interfaces electrodo-disolución donde el evento principal es la transformación redox de dos especies químicas. Estas reacciones redox electroquímicas se diferencian de todas las demás reacciones en Química por las siguientes características:

- a) Son reacciones fuera del equilibrio. Los eventos ocurren de un estado de potencial eléctrico y corriente eléctrica iniciales a un estado final. El potencial, la corriente y las concentraciones en solución cambian con el tiempo.
- b) Son unidireccionales. En una interfase ocurre una donación de electrones de una especie en solución al electrodo y en la otra ocurre el intercambio contrario.
- c) Son compartimentalizadas. Es necesario que las interfaces sean independientes para mantener la unidireccionalidad.
- d) Son eventos que ocurren en fase heterogénea. El electrodo puede ser un conductor metálico o no, puede ser líquido o sólido; la disolución puede ser acuosa, no acuosa, sales fundidas o disoluciones gaseosas; pero siempre habrá una - interfase.

En la práctica solamente se estudian los procesos reaccionales que ocurren en una de las interfases electrodo disolución. Al electrodo donde ocurren los fenómenos de interés se le conoce como electrodo indicador o de trabajo; al electrodo que sirve para completar al sistema electroquímico se le conoce como contraelectrodo o electrodo auxiliar. Finalmente se monitorea solamente el potencial del electrodo midiendo este potencial con un electrodo externo de referencia. Un sistema en electroquímica analítica consta pues de tres electrodos.

Hasta este punto se han hablado solamente de las características experimentales que caracterizan al evento principal en un proceso reaccional electroquímico, es decir la reacción electroquímica. Sin embargo la aparición de corriente eléctrica debida a esta reacción está condicionada a que ocurran simultáneamente otros eventos como puede verse en el siguiente esquema:



- (a) transferencia de OxL de la disolución a la cercanía del electrodo.
- (b) Disociación de OxL para liberar a Ox al electrodo.
- (c) Adsorción de Ox al electrodo antes de su reducción.
- (d) Reacción electroquímica de reducción de Ox + Red.

- (e) desadsorción de Red una vez producido al electrodo.
- (f) formación del complejo RedX posterior a la reducción electroquímica.
- (g) transporte de RedX de la interfase al seno de la disolución.

Por supuesto no todos los eventos ocurren siempre acompañando y condicionando al evento principal (d), no siempre hay adsorción aunque para muchos compuestos orgánicos es frecuente que esta ocurra, la formación de complejos puede no ocurrir pero en su lugar puede pensarse en formación de compuestos de copulación, dimerización, isomerización, descomposición, etc., reacciones muy comunes en disolventes - no acuosos.

En consecuencia la reacción electroquímica se verificará en la medida en que se controlen y detecten todos estos eventos.

Para estudiar un proceso reaccional de manera controlada y reproducible es necesario mantener ciertos requisitos experimentales:

- 1) La electrólisis debe efectuarse en medio iónicos concentrados. Esto se logra por la disolución de una o varias sales totalmente ionizadas en el disolvente de trabajo que no sea electrolizable en la zona de potenciales de trabajo. A esta disolución se le conoce como electrolito soporte o indiferente. La finalidad de tal electrolito es llevar a un mínimo valor la resistencia de la disolución al paso de corriente y también mantener mínimo el aporte de la corriente de migración de la especie a analizar a la corriente total.
- 2) Se debe de trabajar con separaciones de los electrodos apropiadas (vidrio poroso, puentes de agar, etc.) o bien eliminar esta separación por medio del uso de microelectrodos. Lo anterior evita el potencial de unión líquida que se introduce por tales membranas.
- 3) Debe trabajarse con microelectrodos para evitar corrientes eléctricas residuales muy grandes, para evitar la membrana porosa, para garantizar la validez de las ecuaciones que relacionan corriente con concentración.

- 4) Debe mantenerse un régimen de agitación constante y garantizar su reproducibilidad. Lo anterior se logra por medio del uso del electrodo de goteo de  $Hg^0$  o por el uso de electrodos giratorios de disco. Por su puesto se usa también el hecho de no agitar en lo ab soluto.

Por supuesto las condiciones anteriores son necesarias para efectuar estudios en microelectrolisis en los métodos electroanalíticos de diagnóstico para caracterizar el proceso reaccional previamente a un análisis o con fines preparativos. Con fines de electrólisis con fines de síntesis algunas condiciones arriba mencionadas no son posibles.

La última condición referente al tipo de régimen de agitación determina el tipo de método electroanalítico que se usa en un estudio de caracterización de un sistema. En efecto son dos tipos de métodos - los útiles:

- a) Métodos en régimen de difusión pura: RDP.
- b) Métodos en régimen de difusión convectiva: RDC.

Ambos grupos de métodos arrojan información diferente de un sistema electroquímico pero esta información se complementa y apoya. En general los métodos en RDP se usa para caracterizaciones ya que proporciona información sobre los productos de la electrólisis así como evidencia la reactividad y estabilidad de los productos. Por otro lado los métodos en RDC se usan por su simplicidad y reproducibilidad sobre todo en electroanálisis y control analítico. Los métodos al equilibrio (es decir a corriente nula) no requieren de una definición del régimen de agitación y representan un grupo de métodos particulares de los métodos electroanalíticos. Tales métodos están representados por la pHmetría, potenciometría iónica selectiva y la conductimetría.

En la práctica los métodos más utilizados son aquellos en los cuales se impone un potencial y se registra la corriente eléctrica de difusión en las condiciones ya establecidas arriba. Tales técnicas se conocen como voltamperométricas ya que se registra a la corriente como función de la corriente de electrólisis (voltamperogramas). En el siguiente cuadro se muestran varios de los métodos electroanalíticos comunes:

método	régimen	variables
voltamperometría con electrodo giratorio	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría con electrodo goteante de Hg <sup>0</sup> : Polarografía clásica y moderna.	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría de barrido lineal de potencial.	RDP	$i = f(E)$
voltamperometría de barrido triangular de potencial: Voltamperometría cíclica.	RDP	$i = f(E)$
Cronoamperometría	RDP	$i = f(t)$
Cronopotenciometría	RDP	$E = f(t)$
Culombimetría	RDC	$C = f(N_{\text{electr.}})$
Conductimetría	-	$Q = f(\text{Conc.})$

Dependiendo del método y de la forma en que se obtienen las variables experimentalmente, será la información que permita caracterizar todo el proceso electroquímico (número de electrones involucrados, adsorciones posibles, rapidez de electrólisis, reacciones químicas acopladas, etc.) y en consecuencia se pueden proponer las condiciones para efectuar un electroanálisis o una electrosíntesis inorgánica u orgánica.

2.2 Voltamperometría de barrido lineal en régimen de difusión convectiva: Polarografía clásica y electrodos giratorios.

Una de las técnicas electroanalíticas más conocidas es la polarografía clásica la cual puede definirse con base a lo visto en la sección anterior como voltamperometría de barrido lineal en régimen de difusión convectiva con el electrodo goteante de mercurio.

En esta técnica se requiere de la imposición de un potencial por medio de un potencióstato sobre un electrodo goteante de  $Hg^0$ . Se mide el potencial del electrodo con respecto a un electrodo de referencia y se cierra el circuito por medio del uso de un electrodo auxiliar - inerte.

En 1934 D. Ilkovic (18) estudió las variables involucradas en los voltamperogramas obtenidos por polarografía clásica y encontró la relación funcional entre las variables involucradas en esta técnica:

$$i_d = 708 n D_0^{1/2} C^* m^{2/3} t^{1/6}$$

donde:

$i_d$  = corriente de difusión límite.

$n$  = número de electrones intercambiados.

$D_0$  = coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

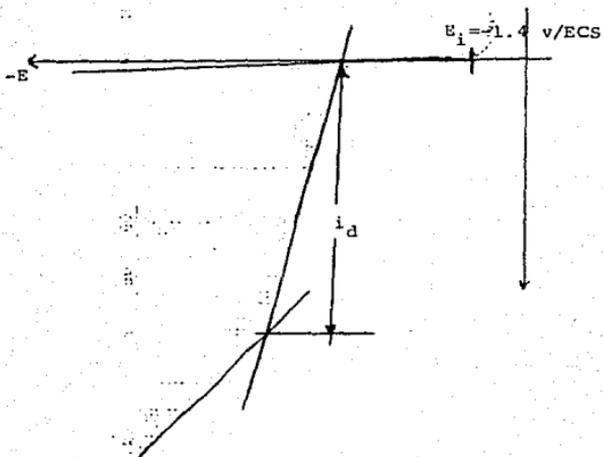
$C^*$  = concentración en solución de la especie electroactiva.

$m$  = flujo de mercurio.

$t$  = tiempo de goteo.

El factor de 708 considera la esfericidad de la gota de  $Hg^0$  y su densidad así como el valor del faradio.

La figura 2.2.a muestra un polarograma típico donde se muestra el tipo de registro que se obtiene debido al goteo de mercurio. De igual manera la figura 2.2.b muestra un típico arreglo polarográfico.



tiempo de goteo 0.5 s  
 velocidad de barrido de  
 potencial 5 mV/s.

1 cm: 6  $\mu\text{A}$ ; 1 cm: 75 mV.

Figura 2.2.a Polarograma de una disolución de ácido nalidíxico 1 mM en medio alcalino acuoso (25).

$i_d$  es la corriente límite de difusión predicha por la ecuación de Ilkovic.

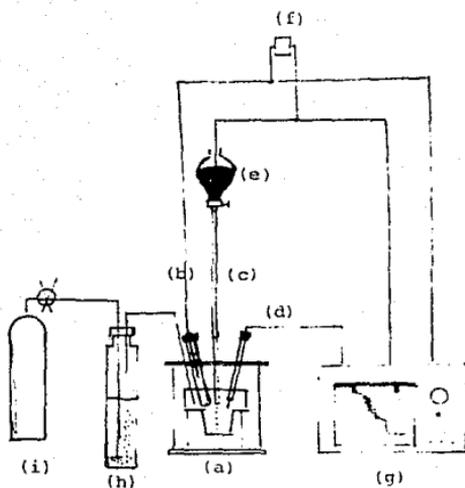


Figura 2.2.b Esquema de un sistema polarográfico:

- (a) celda de electrólisis con capacidad de 10 ml.
- (b) electrodo de referencia: ER.
- (c) electrodo de goteo de  $\text{Hg}^0$ : ET.
- (d) electrodo auxiliar: EA.
- (e) fosa de  $\text{Hg}^0$  para el goteo.
- (f) potenciometro externo para medir E del ET.
- (g) polarografo con graficador.
- (h) humedecedor de  $\text{N}_2$  en el disolvente de trabajo.
- (i) fuente de nitrógeno.

En el estudio polarográfico de un sistema se puede establecer que su utilidad estriba en los siguientes puntos (3, 4):

- **caracterización:** muestra el número de reducciones que una especie tiene en un intervalo de potenciales negativos muy grande (aproximadamente de 0.8v/ENH hasta -2.0 v/ENH). No es una técnica adecuada para estudios de oxidación ya que el  $Hg^0$  se oxida rápidamente cerca de 0.8v/ENH.  
El potencial donde se tiene la mitad de la  $i_d$  se conoce como  $E_{1/2}$  y se puede usar como un criterio de selectividad para caracterizar a un compuesto o familia de compuestos en un disolvente y electrolito soporte dado.  
La forma de los polarogramas evidencia la presencia de adsorciones previas (aparición de una preonda de adsorción) o bien de la adsorción del producto obtenido (se obtienen picos en vez de ondas polarográficas).
- **cuantificación:** Es una técnica adecuada para electroanálisis ya que es reproducible. En condiciones controladas (tiempo de goteo constante, condiciones en solución constantes, etc.) la ecuación de Ilkovič garantiza, si no hay reacciones químicas acopladas, una proporción directa con la concentración en solución. Se pueden realizar curvas de calibración, adiciones estándar, valoraciones amperométricas, etc. El límite de detección viene dado por la corriente residual de origen eléctrico y es aproximadamente del orden de  $10^{-5}M$  en condiciones óptimas. La polarografía exige trabajar con disoluciones libres de  $O_2$  ya que este interfiere debido a su reducción a  $H_2O_2$ . Las técnicas modernas polarográficas disminuyen electrónicamente la corriente residual bajando los niveles de detección.
- **diagnóstico y control:** Una vez establecida la electroactividad en polarografía, ésta se vuelve un método de control durante una síntesis química o electroquímica. Por otro lado el valor de  $E_{1/2}$  está relacionado con las propiedades químicas de la especie que se electroliza poniendo de manifiesto su comportamiento ácido/base o de complejación permitiendo calcular los valores de  $pK$  asociados.

de los párrafos anteriores se puede observar que el electrodo de Hg° es excelente para estudiar reducciones pero no así para estudiar oxidaciones debido a la limitación impuesta por la oxidación misma del Hg°. Este problema se resuelve por el empleo de electrodos diferentes al de mercurio como lo son los electrodos de platino, carbón, oro, cadmio, etc. Dado que el platino y el carbono son inertes en muchos medios éstos se han empleado en métodos de diagnóstico electroquímico. El problema del régimen convectivo constante se elimina si el electrodo mismo se hace girar por medio de motores bien calibrados.

En efecto el uso de electrodos giratorios permite emplear materiales inertes diferentes al Hg° y garantiza el establecimiento de un régimen convectivo reproducible.

En montaje experimental es exactamente igual al empleado en polarografía clásica mostrado en la figura 2.2.b pero se sustituye el electrodo goteante de Hg° por el electrodo giratorio de superficie conocida. La figura 2.2.c muestra un ejemplo de este tipo de electrodos. Ya en 1942 V.G. Levich determinó la relación funcional de los parámetros involucrados en la técnica de los electrodos giratorios:

$$i_d = 0.620 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^*$$

donde:

- $i_d$  = corriente límite de difusión
- $n$  = número de electrones intercambiados.
- $F$  = valor del faradio (96500 culombios/mol)
- $A$  = área del electrodo
- $\omega$  = velocidad de giro del electrodo.
- $\nu$  = viscosidad cinemática del disolvente.
- $C^*$  = concentración en solución de la especie electroactiva.

el factor 0.620 es un factor que se obtiene de aplicar las condiciones de frontera para la resolución de la ecuación diferencial involucrada en un régimen hidrodinámico del tipo del electrodo giratorio (18).

La figura 2.2.d muestra un ejemplo típico de un voltamperograma obtenido con el electrodo giratorio de disco.

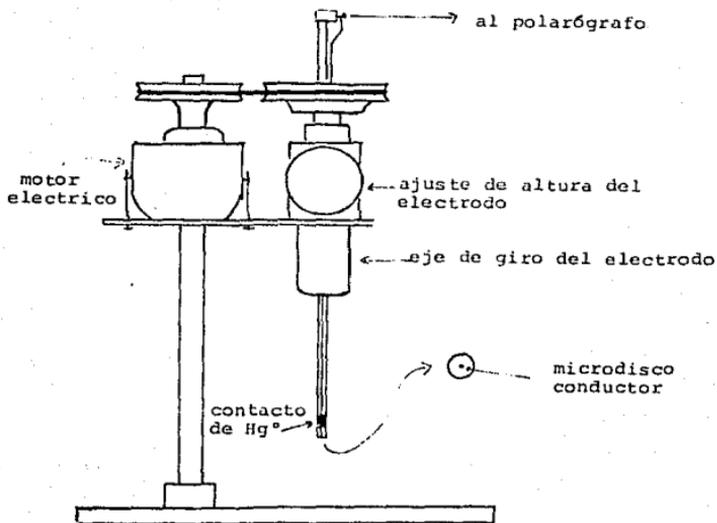


Figura 2.2.c Esquema de un electrodo giratorio de microdisco de construcción local.

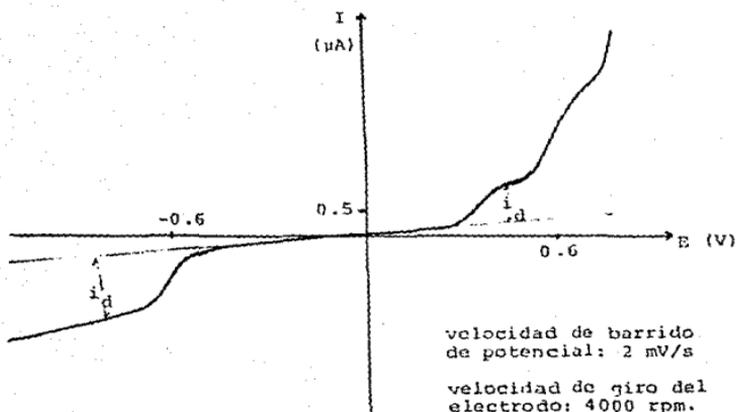


Figura 2.2.d Voltamperograma de una disolución de un complejo de Ru(III) en un disolvente aprótico trazado con un microelectrodo giratorio de Pt<sup>o</sup> (25). La concentración del complejo es de  $2 \times 10^{-4}$  M.

La utilidad del estudio con el electrodo giratorio estriba en los siguientes puntos:

- **caracterización:** Muestra el comportamiento de la especie electroactiva en valores de potencial muy altos (1.5V en  $H_2O$ ) aunque su uso es restringido en medios ácidos acuosos. La rapidez de giro del electrodo permite poner de manifiesto más fácilmente que la polarografía las posibles reacciones químicas acopladas. Este tipo de electrodos es muy susceptible a contaminarse en su superficie debido a adsorciones del compuesto que se analiza o a impurezas por lo que representa una gran desventaja frente a la polarografía en la cual el Hg° se renueva por el goteo. El potencial de media onda,  $E_{1/2}$ , también puede ser útil en la caracterización de un compuesto o familia de compuestos.
- **cuantificación:** Los electrodos giratorios no son muy usados en electroanálisis debido a su susceptibilidad de pasivación lo cual afecta a la reproducibilidad de las mediciones. Sin embargo si se caracteriza el medio reaccional es útil en la cuantificación de compuestos orgánicos oxidables. Su sensibilidad es del mismo orden que la que se obtiene por polarografía.
- **diagnóstico y control:** de igual manera a la polarografía una vez establecida la electroactividad sobre estos electrodos es posible su empleo de control en electrosíntesis. El  $E_{1/2}$  también está relacionado con las propiedades químicas en solución por lo que es utilizable esta técnica para el estudio del equilibrio químico de las especies en el disolvente de trabajo.

Tanto en polarografía como en voltamperometría con electrodos giratorios se efectúa una imposición de potencial desde un valor de  $E_{inicio}$  y se hace variar con una velocidad de barrido constante hacia valores más negativos (barrido catódico) o más positivos (barrido anódico). Las velocidades de barrido no deben exceder a los 5 mV/s para garantizar la reproducibilidad de los voltamperogramas o polarogramas.

La información útil en la caracterización de sistemas se logra por variación del tiempo de goteo en la polarografía o por variación de la velocidad de giro. La variación de la velocidad de barrido no arroja información útil en estas técnicas en RDC.

### 2.3 Voltamperometría de barrido lineal y triangular en régimen de difusión pura.

En estas técnicas el régimen convectivo se elimina manteniendo a la disolución en reposo. La voltamperometría en RDP de barrido lineal se efectúa al igual que en las técnicas en RDC descritas en la sección anterior, partiendo de un potencial de inicio y deteniéndose en un potencial final que será más positivo o más negativo que el inicial dependiendo si el barrido que se efectúa es catódico o anódico. A diferencia de los métodos convectivos, estos métodos se efectúan a velocidades de barrido usualmente altas, arriba de 10 mV/s - hasta llegar inclusive a velocidades por arriba de los 1000 mV/s.

La instrumentación es la misma que en las técnicas en régimen convectivo si la velocidad de barrido no sobrepasa a los 500 mV/s, la diferencia ahora estriba en que el electrodo de Hg<sup>0</sup> se mantiene en gota pendiente o los electrodos giratorios se mantienen sin girar. La figura 2.3.a muestra un voltamperograma de barrido lineal típico.

En 1948 A. Sevcik y J.E. Randles (18) encontraron la relación funcional de los parámetros involucrados en la voltamperometría de barrido lineal en RDP:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C^*$$

donde:

$i_p$  = corriente de pico

$n$  = número de electrones intercambiados.

$A$  = área del electrodo

$D_o$  = coeficiente de difusión

$v$  = velocidad de barrido de potencial.

$C^*$  = concentración de la especie electroactiva en solución.

La voltamperometría en régimen de barrido triangular se refiere a que también se impone un potencial con velocidad de barrido catódica o anódica a partir de un potencial de inicio, pero al llegar a un valor de potencial definido como  $E_\lambda$  en lugar de detener el registro se cambia el sentido de barrido de potencial y se barre el potencial hasta llegar al potencial de inicio de tal manera que se completa un ciclo

el cual se puede repetir varias veces por lo que a esta técnica suele llamarse voltamperometría cíclica. La figura 2.3.b muestra la variación de la imposición del potencial en voltamperometría de un ciclo así como la forma típica de un voltamperograma de un ciclo.

La voltamperometría de barrido lineal y triangular es útil ya que:

- caracterización: A diferencia de las técnicas en RDC, los voltamperogramas cíclicos aportan información no solo de las etapas de oxidación o reducción de un compuesto sino que también arroja información sobre el comportamiento de los productos generados al electrodo lo cual representa una poderosa herramienta en estudios de estabilidad y/o reacciones químicas acopladas. Se puede sondear un proceso electroquímico haciendo barridos parciales, cambiando el sentido del barrido o variar las velocidades de ida y de vuelta con respecto a  $E_A$
- cuantificación: a diferencia de los métodos en RDC ya que no se controla la transferencia de masa por agitación, los registros de corriente de electrólisis son muy sensibles a pequeños cambios que ocurren en la solución por lo que no hay una reproducibilidad en la corriente de pico como para garantizar una satisfactoria relación de  $i_p = f(\text{Conc.})$  garantizada por la ecuación de Randles-Sevcik. Sin embargo en casos muy particulares es posible proponer curvas de calibración para monocómpoentes.
- diagnóstico y control: El trazo de los voltamperogramas en RDP cíclica son muy rápidos a comparación de un trazo polarográfico lo que permite usar los voltamperogramas de barrido lineal como un método de seguimiento de especies en solución en una reacción química de síntesis, estabilidad o de electrosíntesis. Debido a la facilidad de registros rápidos la voltamperometría cíclica es muy útil en el estudio de la cinética de las reacciones en solución.

Como puede observarse efectivamente las técnicas en RDP y RDC se complementan y la aplicación de ambas permite analizar un proceso reaccional electroquímico dado para diseñar la operación química de análisis, síntesis o caracterización para resolver un problema de alguna muestra en particular.

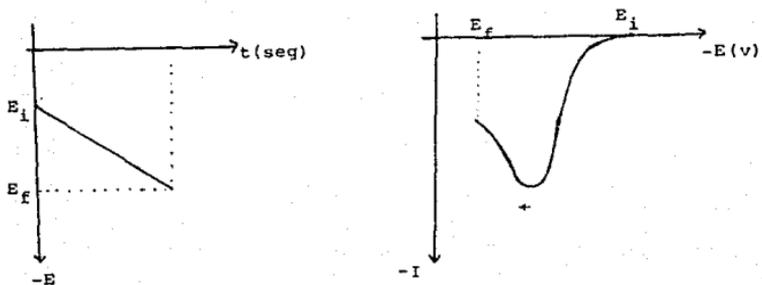


Figura 2.3.a Variación del  $E$  impuesto con el tiempo y gráfica de un voltamperograma  $I=f(E)$  de barrido lineal.

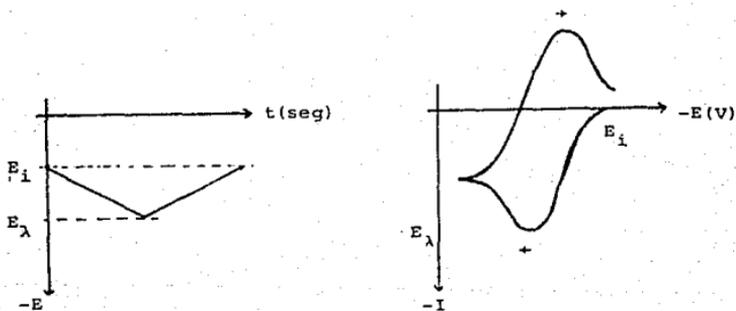


Figura 2.3.b Variación del  $E$  impuesto con el tiempo y gráfica de un voltamperograma  $I=f(E)$  de barrido triangular de un ciclo.

## 2.4 Reacciones químicas acopladas.

Como se ha mencionado en la sección anterior la voltamperometría de barrido triangular es muy útil para poner en evidencia los fenómenos que ocurren de manera colateral a la reacción electroquímica. En efecto en 1965 Nicholson e I. Shain (27) analizaron los patrones de variación de la corriente de pico anódico y catódico así como el potencial de pico anódico y catódico para diversos casos de reacciones químicas acopladas.

Los casos más comunes de reacciones químicas acopladas son:

- 1.- Sin reacción química acoplada, reacción electroquímica rápida:  $E_R$ .



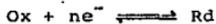
- 2.- Reacción electroquímica rápida seguida de una reacción química reversible:  $E_R C_R$ .



- 3.- Reacción electroquímica rápida precedida por una reacción química reversible:  $C_R E_R$ .



- 4.- Reacción electroquímica rápida seguida por una reacción química irreversible en un mecanismo catalítico:  $E_R C_i$ .



Por supuesto los autores reportan otros casos menos comunes. En la figura 2.4.a se muestra como varía el cociente de pico anódico con respecto al pico catódico para diferentes velocidades de barrido para los casos arriba mencionados. De igual manera se muestra en la figura 2.4.b como varía la diferencia de pico anódico y catódico para estos mismos casos.

Experimentalmente se obtiene la relación de  $i_p^a/i_p^c$  y de  $\Delta E_{1/2}$  y se compara con las gráficas reportadas para identificar el caso del que se trata.

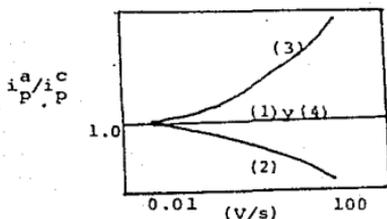


FIG. 2.4.a Variación del cociente de pico anódico y catódico para las reacciones químicas acopladas 1, 2, 3, y 4., en función de la velocidad de barrido de potencial triangular.

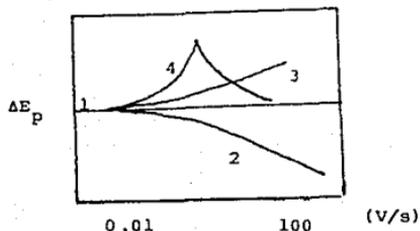


FIG. 2.4.b Variación del  $\Delta E_p$  para las reacciones químicas acopladas 1, 2, 3 y 4, en función de la velocidad de barrido de potencial triangular.

## 2.5 Culombimetría a potencial impuesto y a intensidad impuesta.

En 1833 Faraday estableció la relación entre la cantidad de electricidad y la cantidad de materia electrolizada en aquellos sistemas electroquímicos que cumplen la condición de que la relación área del electrodo-volumen de muestra,  $A/V$ , sea muy grande y la electrólisis se lleve bajo una agitación constante (28).

En un sistema culombimétrico, si la agitación es aceptablemente uniforme y estable, la corriente de electrólisis esta dada por la relación siguiente:

$$i = n F A k C^*$$

donde:

$i$  = corriente de electrólisis a  $E$  constante.

$n$  = número de electrones intercambiados.

$F$  = valor del Faradio (96500 c/mol)

$A$  = área del electrodo

$k$  = constante de transferencia de masa que depende del tipo de agitación.

$C^*$  = concentración de la especie electroactiva.

La variación de la concentración en el transcurso de la electrólisis decrece exponencialmente en el tiempo y de manera directa con la cantidad de electricidad empleada:

$$Q = n F w_{el}$$

donde

$Q$  = cantidad de culombios gastados.

$w_{el}$  = cantidad de mol electrolizada.

Si se mide la corriente límite de difusión con un microelectrodo giratorio o por el electrodo goteante de  $Hg^0$ , es posible seguir la concentración en solución de la especie que queda sin electrolizar y calcular en consecuencia la cantidad electrolizada, de esta forma la gráfica de  $Q = f(n \text{úm. mol electrolizado})$  dará una línea recta cuya pendiente es igual a  $nF$  por lo que es posible determinar el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

### 3.0 PARTE EXPERIMENTAL.

La culombimetría puede realizarse por imposición de un potencial constante con respecto a un electrodo de referencia o bien por imposición de una corriente constante de electrólisis. En ambos casos se necesita de un método que indique la cantidad de sustancia remanente en disolución o bien que indique la cantidad de producto que se forma. Por otro lado es necesario conocer la cantidad de electricidad requerida para cada paso de la electrotransformación. Con fines prácticas la cantidad de electricidad se conoce si se integra un medidor de carga en el circuito de electrólisis el cual va acumulando la cantidad de electricidad gastada durante la electrólisis a potencial impuesto. En el caso de que la culombimetría se verifique a corriente impuesta entonces se mide por medio de un cronómetro el tiempo que que se impone la corriente, el producto  $i \cdot t$  proporciona directamente la cantidad de carga utilizada.

En general se pueden usar los métodos de diagnóstico en RDP o RDC para seguir el transcurso de la culombimetría.

### 3.1 Analitos y medios de reacción químicos.

Se disuelve el ácido benzóico r.a. en dimetilsulfóxido,  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ , también r.a. cuyo contenido de agua es de origen 0.3 M aproximadamente. Se usa  $\text{LiCl}$  r.a. como electrolito soporte en una concentración de 0.1F. Eventualmente se usa perclorato de tertbutil amonio r.a. como electrolito soporte en aquellos experimentos en donde se indique.

Todas las disoluciones son burbujeadas con nitrógeno previamente humedecido en DMSO.

### 3.2 Materiales y equipos.

Se trabaja con una celda constituida por un electrodo de disco de platino de superficie aproximada de  $0.015 \text{ cm}^2$ , un electrodo auxiliar de wolframio y un electrodo de referencia de calomel saturado y en ocasiones se usa un electrodo de gran superficie de plata (electrodo de casi-referencia).

Para las electrólisis coulombimétricas se usa un electrodo de platino de gran superficie.

Se usa una celda de vidrio de 25 ml de capacidad tanto para el trazo de las curvas de microelectrólisis como para la coulombimetría.

Las curvas en régimen de difusión convectiva se obtienen haciendo girar el microelectrodo de platino con un motor diseñado para ello cuyo dibujo se muestra en la figura 2.2.c de la página 18.

El trazo de las curvas se realiza con un Polarógrafo Beckman Electroscán con un graficador acoplado Cole-Parmer lineal. La coulombimetría a potencial impuesto se realiza con una fuente de poder - Imac FP-Lab 1 y la coulombimetría a corriente impuesta se realiza con un coulombímetro Metrhom E211.

### 3.3 Dominios de electroactividad.

Se determina el intervalo de potenciales de trabajo en el DMSO empleando el LiCl así como el perclorato de terbutil amonio con el electrodo giratorio de Pt.

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 3.3.a. De estas figuras se deduce un intervalo de 4 v para el DMSO/LiCl y - de 3 v para el DMSO/PCTA.:

	$E_{\text{anod.}}$	$E_{\text{catod.}}$
DMSO/LiCl 0.1F	0.9 v	-3.3 v
DMSO/PCTA 0.1F	1.3 v	-1.8 v

### 3.4 Voltamperometría en régimen de difusión convectiva.

El ácido benzoico presenta una onda de reducción en los dos dominios de electroactividad mostrados con un  $E_{1/2} = -1.1$  v en LiCl y con un  $E_{1/2} = -1.15$  v en PCTA.

La figura 3.4.a muestra la onda de reducción obtenida en el LiCl 0.1F.

#### 3.4.1 Influencia de la concentración.

Se trazan los voltamperogramas para cantidades crecientes de ácido benzoico manteniendo la velocidad de giro de electrodo constante en 600 rpm. Se obtienen los siguientes resultados:

Co (mM)	5	10	15	20
$i_{\text{lim}}$ (uA)*	0.5	1.0	1.6	2.0

\* los resultados son promedio de 4 réplicas. Se ha corregido con respecto a la corriente residual.

La figura 3.4.b muestra la recta  $i_{\text{lim}} = f(Co)$  obtenida.

#### 3.4.2 Influencia de la velocidad de giro del electrodo.

Se trazan los voltamperogramas para velocidades crecientes de giro del electrodo manteniendo la concentración fija en 5 mM. Se ob-

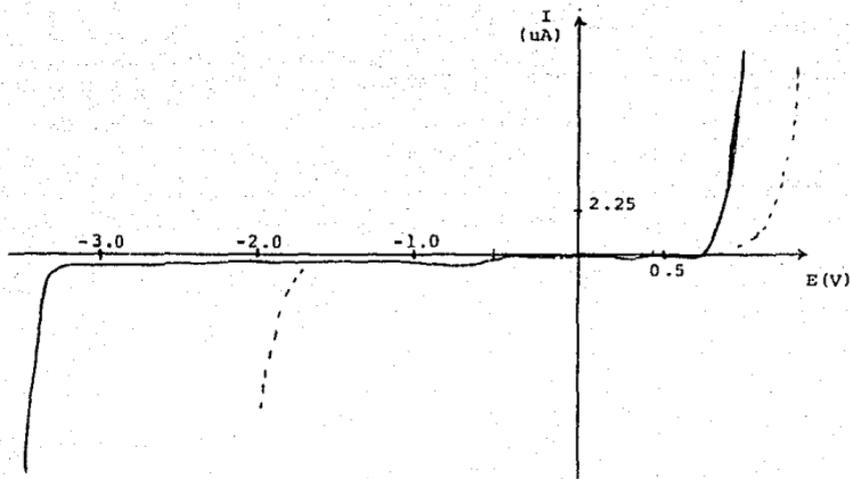


FIG. 3.3.a Dominios de electroactividad en RDC trazados con un microelectrodo giratorio de  $\text{Pt}^0$  para (—) DMSO/LiCl 0.1F y (---) DMSO(PCTA 0.1F. velocidad de giro del electrodo 3000 rpm; velocidad de barrido de potencial 10 mV/s.

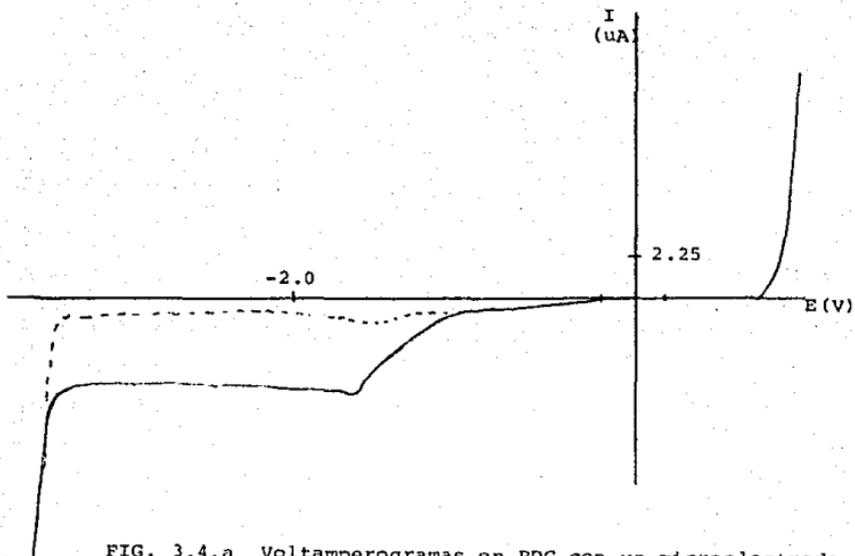


FIG. 3.4.a Voltamperogramas en RDC con un microelectrodo giratorio de  $Pt^{\circ}$  de (---) DMSO/LiCl 0.1F y (—) DMSO/LiCl 0.1F + Ac. Benzóico aprox. 5 mM. Velocidad de giro del electrodo  $w = 3000$  rpm; velocidad de barrido de potencial  $v=10$  mV/s.

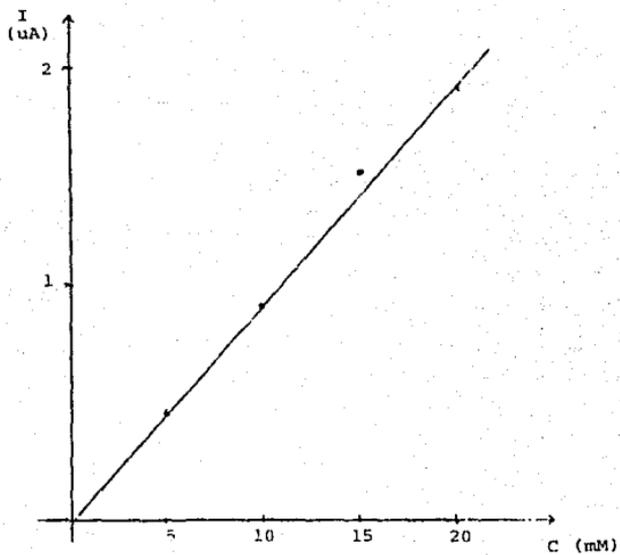


FIG. 3.4.b  $i_{lim} = f(C_{Benz\acute{o}ico})$  en DMSO/LiCl 0.1F  
en RDC con un microelectrodo de  $Pt^{\circ}$ .  
 $w = 600$  rpm;  $v = 10$  mV/s.

Se obtienen los siguientes datos:

w (rpm)	600	650	700	750	800
$i_{lim}(\mu A)$	0.5	0.6	0.62	0.5	0.45

De estos datos se observa que hasta una velocidad de 700 rpm se puede observar que la corriente límite de difusión del benzóico aumenta con la velocidad de giro del electrodo.

### 3.5 Voltamperometría en régimen de difusión pura.

Se trazan los voltamperogramas con el microelectrodo sin girar de una disolución 5 mM de ácido benzóico en DMSO/LiCl 0.1F. Se observa que aparecen dos picos asociados al ácido benzóico al efectuar barridos triangulares de potencial. A 25 mV/s se observa que aparece un pico de reducción en  $E_P^C = -0.431$  V y un  $E_P^A = -0.24$  V. y  $i_P^A = 0.22$   $\mu A$ ;  $i_P^C = -1.24$   $\mu A$ . La corriente de pico anódica y catódica aumentan con la concentración del ácido benzóico en solución.

#### 3.4.1 Influencia de la velocidad de barrido triangular de potencial.

Se trazan los voltamperogramas de barrido triangular de la disolución de ácido benzóico 5 mM variando la velocidad de barrido desde 25 mV/s hasta 500 mV/s. La figura 3.5.a muestra la evolución de los voltamperogramas con la velocidad de barrido para la reducción y oxidación asociadas al ácido benzóico.

De estos voltamperogramas se obtiene la siguiente información

v(mV/s)	$I_P^C(\mu A)$	$E_P^C(V)$	$I_P^A(\mu A)$	$E_P^A(V)$
25	-1.24	-0.431	0.23	-0.24
50	-1.69	-0.480	0.34	-0.27
100	-2.42	-0.510	0.51	-0.24
250	-2.70	-0.543	0.56	-0.18
500	-4.29	-0.600	1.80	-0.22

La figura 3.5.b muestra la evolución de  $i_P^C = f(v^{1/2})$  de igual manera la figura 3.5.c muestra la misma evolución para  $i_P^A$ . Las figuras 3.5.d y 3.5.e muestran la variación de  $E_P^C$  y  $E_P^A$  con v respectivamente.

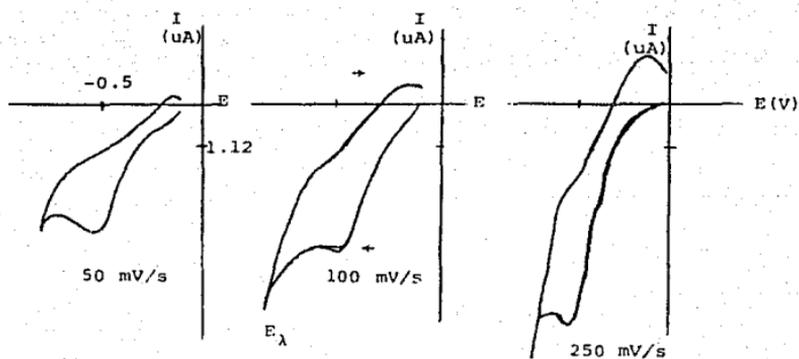


FIG. 3.5.a Evolución de los voltamperogramas en RDP con la velocidad de barrido triangular con microelectrodo de Pt<sup>o</sup> de ác. benzóico 5 mM en DMSO/LiCl 0.1F.

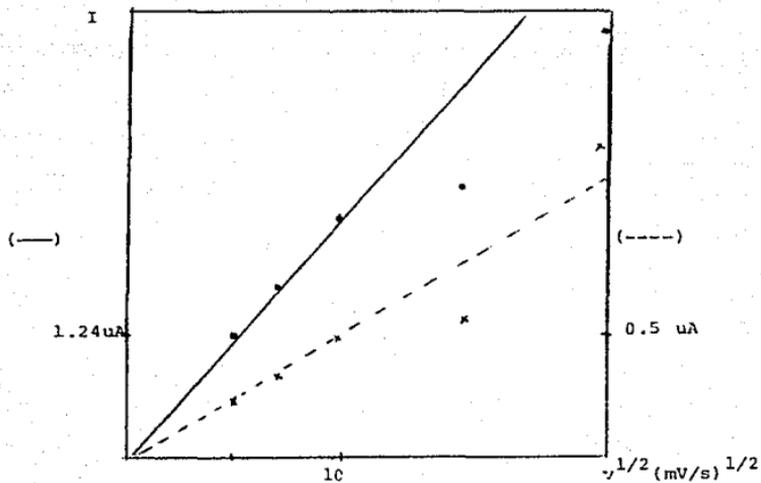


FIG. 3.5.b (—)  $i_p^c = f(v^{1/2})$  y FIG. 3.5.c (---)  $i_p^a = f(v^{1/2})$   
 del ácido benzóico 5 mM en DMSO/LiCl 0.1F con Pt<sup>o</sup>.

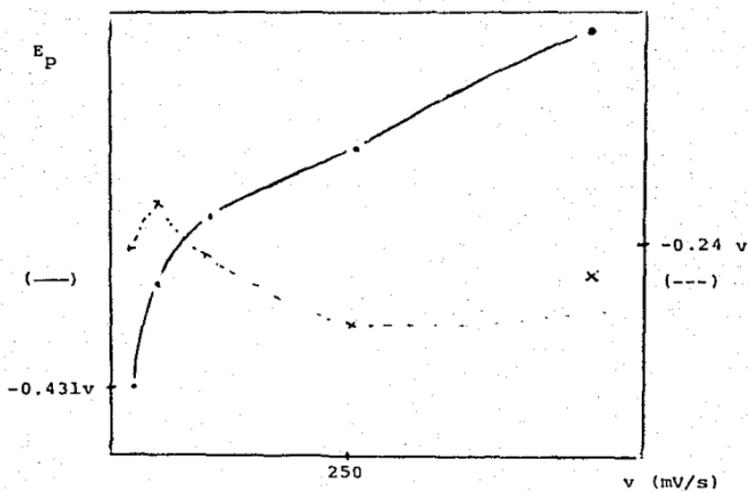


FIG. 3.5.d (—)  $E_p^C = f(v)$  y FIG. 3.5.e (---)  $E_p^A = f(v)$   
 del ácido benzoico 5 mM en DMSO/LiCl 0.1F con Pt°.

De estas últimas figuras se puede deducir la relación de  $i_p^a/i_p^c$  y de  $\Delta E_p$  en función de la velocidad de barrido de potencial.

### 3.6 Culombimetría.

#### 3.6.1 Culombimetría a intensidad impuesta.

Se electrolizan 44.9  $\mu\text{mol}$  de ácido benzoico por imposición de una corriente constante de 20 mA bajo burbujeo de nitrógeno y agitación regulada, durante 900 segundos. De acuerdo a las leyes de Faraday se estima que el número de electrones intercambiados es:

$$Q = it = nFw$$

$$(20 \times 10^{-3} \text{ C/S})(900 \text{ s}) = n (96500 \text{ C/mol})(4.45 \times 10^{-5} \text{ mol})$$

$$n = 4.15 e^- = 4e^-$$

La determinación se efectúa por triplicado manteniendo en todo momento la superficie del electrodo limpia. La cantidad de ácido benzoico electrolizada se sigue por voltamperometría en RDP de barrido lineal.

Es necesario hacer notar que antes de trazar el voltamperograma correspondiente es necesario limpiar el electrodo así como a intervalos regulares de 60 s durante la culombimetría ya que de lo contrario se presenta una adsorción acumulativa que dispara la corriente de electrólisis y los resultados no son reproducibles.

#### 3.6.2 Culombimetría a potencial impuesto.

La macroelectrólisis se efectúa con un electrodo de Pt<sup>o</sup> de gran superficie colocando en 25 ml de DMSO/PCTA 0.05F, 250 mg de ácido benzoico bajo constante burbujeo de nitrógeno y agitación - separando el electrodo auxiliar de W<sup>o</sup>. Se sigue la culombimetría por voltamperometría de barrido lineal en RDP. Se opera con una diferencia de potencial en exceso para vencer la resistencia del medio y acelerar la electrólisis.

La figura 3.6.a muestra la evolución del pico catódico del ácido benzóico durante la coulombimetría.

Para la identificación del y de los productos de electrólisis después de 3 h de coulombimetría, se destiló el medio de reacción junto con el compuesto electrotransformado. Se obtuvieron 3 diferentes líquidos y un sólido recristalizado en las paredes. El tercer destilado se redestiló y se obtuvo nuevamente un cristal en las paredes, el cual se recristalizó en etanol, y el destilado de la tercera fracción se guardó. El cristal tiene un punto de fusión de 70-80°C y el líquido es sumamente volátil.

De las técnicas espectroscópicas usadas para la identificación de los compuestos se concluye que la RMN no es útil para este fin; el IR solo sugiere la obtención de alcohol benzílico por aparición de una banda a 825 que no se observa en el ác. benzóico en disolución antes de la electrólisis y que se observa para benzílico en DMSO/PCTA. Por otro lado se sometió la mezcla postelectrólisis a una cromatografía acoplada a EM obteniéndose un pico pequeño cuyo tiempo de retención es muy diferente al del DMSO (6.5 min) y del ác. benzóico (14.52 min) ya que se encuentra en un tiempo de 9.89 min. La columna utilizada es de carbowax. El espectro de masas del pico correspondiente al nuevo producto difiere notablemente del espectro correspondiente al ácido benzóico y sugiere la producción de un compuesto de 6 carbonos y un  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2$  como sustituyente.

La posible pasivación del electrodo durante la electrólisis provoca que los resultados no sean reproducibles. El empleo de DMSO como medio de reacción dificulta la separación e identificación de los productos de electrólisis.

### 3.7 Electroanálisis en un producto comercial.

Se toma una alícuota de 50 ml de un refresco comercial y se colocan en un embudo de separación previo ajuste a  $\text{pH}=0$  con ácido clorhídrico. Se efectúan 3 extracciones con benceno o cloroformo empleando volúmenes de 5 ml cada vez. Se juntan las fases orgánicas y se lleva a sequedad. Se resuspende en 20 ml de DMSO/LiCl 0.1F en presencia de cantidades crecientes de ácido benzóico estándar (0, 5, 15 y 20 mg/20 ml). Se traza la curva intensidad potencial manteniendo fija la velocidad de giro y se registra la  $i_{\text{lim}}$  debida a la reducción del compuesto. La figura 3.7.a muestra la gráfica obtenida.

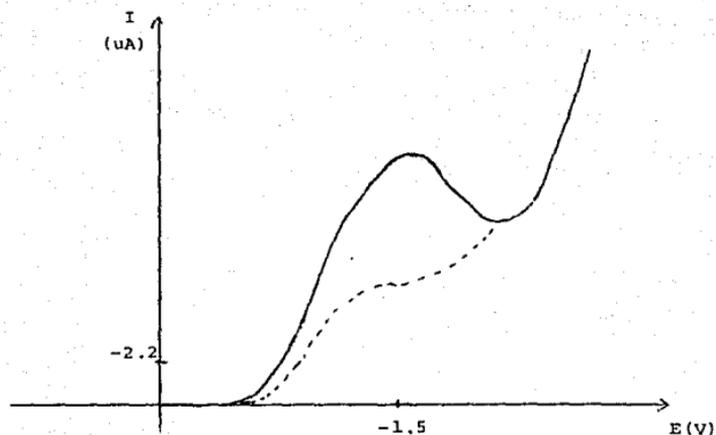


FIG. 3.6.a Curva I/E den RDP de la reducci3n del 3cido benz3ico al inicio (—) y despu3s de 1.5 h (---) de coulombimetr3a a potencial impuesto con un electrodo de  $\text{Pt}^0$  de gran superficie en DMSO/PCTA 0.05 F. El potencial impuesto es mayor a  $-1.5$  v/ECS.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

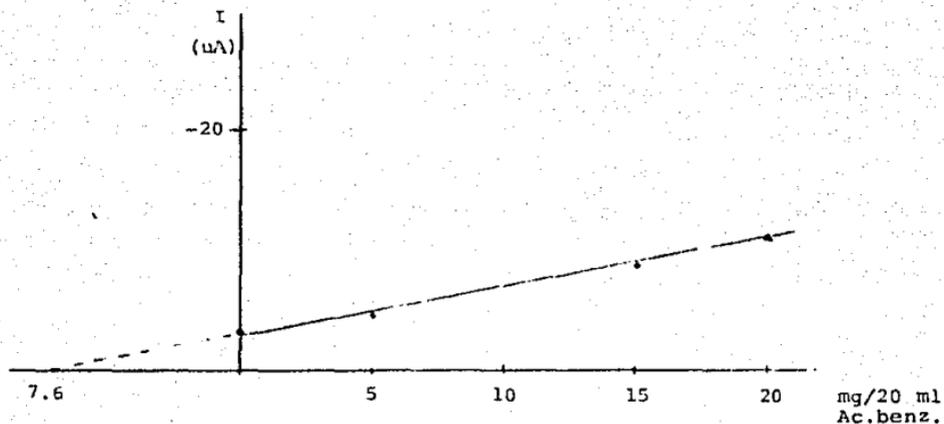


FIG. 3.7.a Curva de calibración por adiciones estándar para cuantificación de ácido benzoico en un refresco por amperometría con microelectrodo giratorio de Pt° en DMSO/LiCl 0.1F.

De la figura 3.7.a se observa que la muestra contiene 7.6 mg de ácido benzoico que provienen de 50 ml de muestra de refresco lo cual representa un 0.015% de benzoico lo cual representa la mitad reportada por el fabricante (0.034% como ácido benzoico).

Los experimentos de cuantificación en el producto comercial se realizaron en réplicas de 4 y son repetibles.

4.0 DISCUSION, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

#### 4.1 Voltamperometría en RDC y electroanálisis.

De los resultados obtenidos se desprende que hay una relación proporcional entre la corriente límite de difusión y la concentración del ácido benzóico en solución como lo predice la ecuación de Levich para los microelectrodos giratorios. Sin embargo si la concentración del ácido benzóico sobrepasa al nivel de 20 mM se observa una fuerte adsorción al electrodo. Lo anterior también se evidencia al aumentar la velocidad de giro del electrodo. En ambos casos la corriente deja de ser proporcional a la concentración del ácido benzóico.

La linealidad de la corriente límite con la concentración permite utilizar la medición de ésta para utilizarla en la cuantificación del ácido benzóico como lo muestran los resultados de la curva de calibración por adiciones estándar. Debe hacerse notar que es necesario mantener la concentración del analito por debajo de 20 mg/20 ml de medio de reacción en el electroanálisis y cuidar la limpieza del electrodo para asegurar la reproducibilidad de las lecturas.

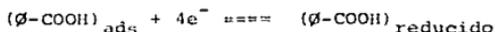
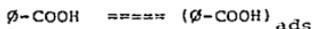
Con respecto a la cantidad detectada que representa la mitad reportada por el fabricante es necesario puntualizar que la cantidad que se agrega como conservador no es rigurosamente controlada y los intervalos de tolerancia exceden muy frecuentemente al doble de lo especificado por el comerciante por lo que la cantidad reportada en este trabajo cae dentro de los límites permitidos en la fabricación de los productos.

#### 4.2 Voltamperometría en RDP y caracterización del proceso de electrólisis.

Del estudio propuesto por voltamperometría cíclica se desprende como conclusión que las relaciones de  $i_p^a/i_p^c$  y  $\Delta E_p$  de acuerdo a los criterios reportados por Nicholson y Shain (ver página 24) evidencian una reacción química acoplada que ocurre antes de la reducción del ácido benzoico. Las figuras 4.2.a y 4.2.b muestran estas relaciones de cociente de corriente y de incremento de potencial de pico.

De acuerdo a la dificultad de obtener resultados poco reproducibles y considerando que el ácido benzóico en particular y de los compuestos orgánicos en general son muy propensos a adsorberse sobre Pt°, se su-

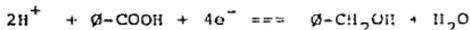
giere una reacción de adsorción precedente a la reducción:



El hecho de que la ecuación de Levich no se cumpla a concentraciones altas o velocidades de giro del electrodo altas apoya el hecho de la adsorción del ácido benzóico. Por otro lado se observa durante el desarrollo de las electrólisis que efectivamente el electrodo se recubre de compuesto si las concentraciones son altas o la electrólisis se mantiene por mucho tiempo en potenciales negativos.

#### 4.3 Culombimetría y electrosíntesis.

Una vez caracterizada la reacción electroquímica por los métodos en RDC y RDP se explica el hecho de la poca reproducibilidad de resultados y la necesidad de mantener limpio el electrodo durante los experimentos. De acuerdo a la culombimetría a corriente impuesta el número de electrones intercambiados es de 4 lo cual corresponde a la reducción de ácido benzoico a alcohol benzílico:



Cabe hacer notar que la reacción de adsorción baja en gran medida la eficiencia de la electrotransformación a gran escala como lo muestra el bajo rendimiento obtenido. Por otro lado la reacción de adsorción puede desviar a otros subproductos la reacción. Se hace notar también que el medio de trabajo es aprótico lo cual tampoco favorece la electrosíntesis y puede eventualmente favorecer la adsorción. Las pruebas espectroscópicas son pobres y no concluyentes en cuanto a la naturaleza del producto de reducción por lo que el número de electrones intercambiados solo sugieren la obtención del alcohol. Cabe hacer hincapié que el equipo utilizado para la electrotransformación no es del todo eficiente por carecer de un control de potencial auxiliar por lo que se sugiere el empleo de fuentes de poder con tres electrodos.

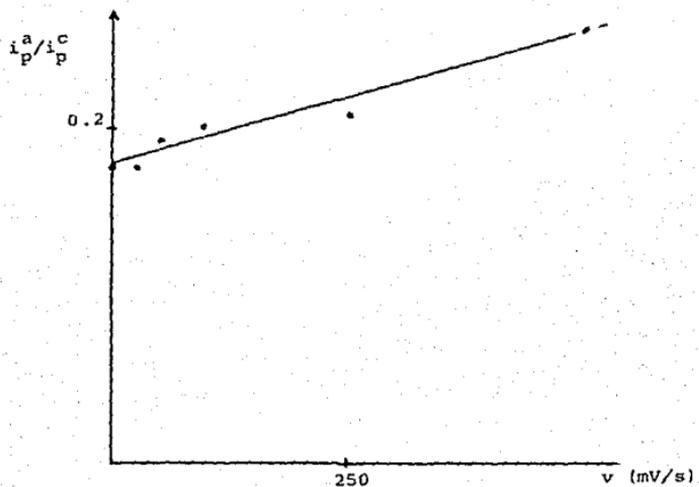


FIG. 4.2.a Cociente de pico anódico/catódico obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de la reducción del ácido benzóico en DMSO/LiCl 0.1F y un microelectrodo de Pt°.

La tendencia sugiere un mecanismo CE.

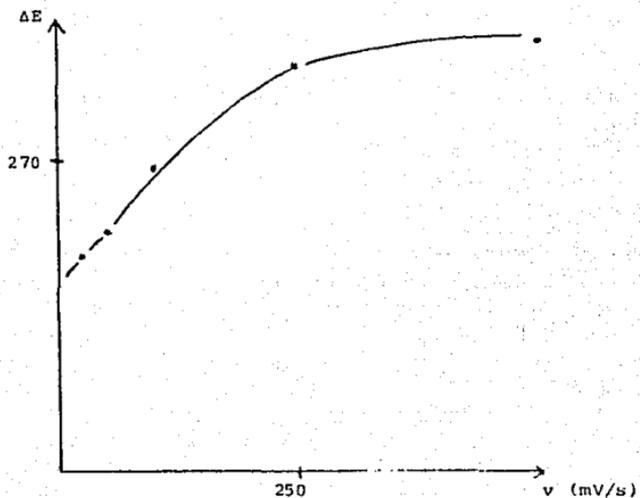


FIG. 4.2.b Incremento de potencial de pico anódico y catódico de los voltamperogramas cíclicos de la reducción del ácido benzoico en DMSO/LiCl 0.1F con un microelectrodo de Pt°.

La tendencia sugiere un mecanismo CE.

#### 4.4 Conclusiones y perspectivas.

De este trabajo se concluye que:

- a) Efectivamente los métodos de diagnóstico electroquímico permiten explicar los fenómenos que ocurren en la reducción del ácido benzóico ya que predicen la pasivación del electrodo por una adsorción previa del compuesto antes de su reducción.
- b) Después del estudio electroquímico previo se proponen las condiciones de operación para cuantificar al ácido benzóico en un producto comercial por medio de una curva de calibración por adiciones estándar.
- c) El estudio de la reacción permite proponer un medio ácido para mejorar la eficiencia de la reacción a gran escala y corroborar la obtención del alcohol benílico. Se asegura la interferencia de la adsorción en electrosíntesis con fines preparativos.

Con base a lo anterior se puede asegurar que el presente trabajo sienta las bases para posteriores estudios en cuanto a la puesta a punto formal del electroanálisis del ácido benzóico por curvas de calibración amperométricas así como la posible obtención de alcohol benílico en medios ácidos. Por otro lado la presencia de la reacción química acoplada de adsorción representa todo un campo de estudio en cuanto al comportamiento de las isotermas de adsorción de ácidos carboxílicos en platino lo cual puede ser aprovechable con fines de separación selectiva en mezclas complejas.

Por supuesto la metodología presentada es perfectamente aplicable a otros compuestos que presenten interés en electroanálisis orgánico o con fines de síntesis.

5.0 BIBLIOGRAFIA.

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Sherlock, Swan, Jr.; Lucker, G. D. : The electrolytic reduction of benzoic acid to benzil alcohol.-- A paper presented at the seventy fifth General Meeting, held at Columbus, Ohio, April 29, 1939; H. Jermain Creighton Presiding.
- 2.- Baizer, Manuel, M. : "Organic electrochemistry : An introduction and a guide.-- Dekker, New York, 1973.
- 3.- Charlot, G., Badoz-Lambling, J., Tremillon, H. : "Las reacciones electroquímicas" -- Toray Mason, S.A., Barcelona, España, 1969.
- 4.- H. Vassos, E., W. Ewing, Galen, : "Electroquímica analítica"-- Primera edición ; Noriega editores, Editorial Limusa, Balderas 95, 1<sup>er</sup> piso, México, D.F., 06040, 1987.
- 5.- Kuwana, Theodore : "Physical Methods in Modern Chemical Analysis", vol. 3 -- Academic Press; New York, 1983.
- 6.- T. Morrison, R. & N. Boyd, R. : "Organic Chemistry"-- 2<sup>nd</sup> edition, 10<sup>th</sup> reprint; Allyn & Bacon, Inc., 470 Atlantic Avenue, Boston, U.S.A., 1971.
- 7.- J. Fessenden, Ralph & S. Fessenden, Joan : "Organic Chemistry"-- 2<sup>nd</sup> edition, Willard Grant Press; Boston, Massachusetts, 1982.
- 8.- Pine, Stanley H.; Hendrickson, J. B. : "Química Orgánica"-- 2<sup>a</sup> edición en español de la 4<sup>a</sup> edición en inglés; trad. de Javier Mendoza S. -- México, Mc Graw Hill, 1980.
- 9.- Fennema, Owen R. : "Food Chemistry"-- 2<sup>nd</sup> edition, revisado y expandido; Ed. Marcel Dekker Inc.; 270 Madison, New York, N. Y., 1989.
- 10.- Goodman, G. Alfred y colaboradores : "Las bases farmacológicas de la terapéutica"-- Séptima edición; Editorial Médica Panamericana; Herschel 153/ México, D. F., 1986.
- 11.- Fox, Brian A. & Cameron, Allan G. : "Food Science - A chemical approach"-- 3<sup>rd</sup> ed. 1977; Hodder and Stoughton Educational, London, Sydney, Auckland, Toronto, Printed in Great Britain, 1979.
- 12.- Nicherson, J. T. R. : "Elementary Food Science"-- Avi Publishing Company inc., Westport Connecticut, 1976.
- 13.- Coultate, T. P. : "Food, the chemistry of its components"-- London: The Royal Society of Chemistry, 1984.

- 14.- Dickes, G. J. et. al. : "Gas Chromatography in Food Analysis"--- Butterworths, London, Boston, 1976.
- 15.- Leach, Albert E., 1864-1910 : "Food inspection and analysis: for the use of public analysts, Health officers, Sanitary chemists, and Food economists; revised and. ent. by Andrew L. Winton.--- 4<sup>th</sup> ed., New York; Wiley, 1920.
- 16.- "Official methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists" --- William Horwitz editor, 20<sup>th</sup> ed., published by the association of official analytical chemists, Washington, D. C., 1975.
- 17.- "Apuntes del curso de química analítica IV, prof. A. Baeza."
- 18.- Bard, A.J.: "Electrochemical methods- Fundamentals and applications."--- New York; J. Wiley, C. 1980.
- 19.- Schenk, G. H.; Hahn, R. B. y colaboradores : "Química analítica cuantitativa- principios y aplicaciones a las ciencias de la vida."--- Trad. Garduño, G.; 1<sup>a</sup> edición, editorial C.E.C.S.A., México, D. F., 1984.
- 20.- Skoog, D. A. y West, D. M. : "Análisis instrumental" --- Trad. por Vicente Agut A.; 1<sup>a</sup> edición, editorial interamericana, México, D. F., 1983.
- 21.- Mabbolt, Gerry: "An introduction to cyclic voltammetry"; Journal of chemical education: 60 n- 9 september 1983.
- 22.- Dick, J. G. : "Química analítica"--- Trad. de B. S. Hill, supervisado por A. Hill; Editorial, el manual moderno, S. A., México, D. F., 1979.
- 23.- Windholz, Martha, et. al. : "The Merck- Index, an encyclopedia of chemicals and drugs" --- 9<sup>th</sup> ed., Edit.: Merck And Co., Inc.; Roahway, N. J., U.S.A., 1976.
- 24.- LeDemezet, Maurice : "These : Contribution a l'etude des reactions en solution dans le dimethylsulfoxyde."--- Présentée a la faculte Des Sciences de L'Université de Brest pour obtenir le grade de Docteur des Des Sciences Physiques; Soutenué le 17 Fevrier, 1970, France.
- 25.- Villaseñor R. , Francisco : "Propuesta para valorar ácido nalidixico por polarografía clásica en una forma farmacéutica completa" --- Tesis, Licenciatura, U.N.A.M. , Facultad de Química, C. U. México, 1988.
- 26.- Baeza Reyes, Alejandro: "Electroquímica analítica del complejo Ru(III) Salen P<sub>2</sub>, Cl en el Dimetilsulfóxido"--- Tesis, Maestría en Ciencias Químicas (Química analítica) U.N.A.M., Facultad de Química, D.E.P., C. U., México, D. F. 1987.

- 27.- S. Nicholson, Richard and Shain, Irving.  
Theory of stationary electrode polarography.  
Analytical chemistry, Vol. 36: 707 (1964).
- 28.- Plambeck, J.A.: Electroanalytical chemistry.  
John Wiley and sons, N.Y. 1982.