

00577
3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

24

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES
AZOICOS DE LA FAMILIA DE LOS SUDANES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN QUÍMICA ANALÍTICA

P R E S E N T A :

NORMA ELISA GASCON ORTA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN MEXICO, D.F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Ing. Fernando Jauregui Zavala
Primer Vocal: Dra. Josefina de Gyves Marciniak
Secretario: Dra. Martha Aguilar Martinez.
Primer Suplente: Dr. Octavio Reyes Salas.
Segundo Suplente: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.


Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica,
División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química, U.N.A.M.

SUSTENTANTE:


Q. Norma Elisa Gascón Orta.

ASESORA DE TESIS:


Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez

El presente trabajo lo dedico con respeto y cariño:

A mi esposo Humberto Jasso.

A mis hijos Norma Elisa, Humberto y Luz María.

A mis padres Miguel y Luz María Gascón.

A mis tías Elisa, Bertha y Teodelinda.

**A mis hermanos, Luz María, Bertha Patricia,
Martha Elena y Miguel**

Agradezco a la Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez sus valiosos consejos, colaboración y amistad, sin los cuales no hubiera sido posible terminar este trabajo.

A mis maestros

A mis compañeros de estudio.

A mis amigos.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

A la Facultad de Ciencias Químicas.

A mis compañeros de trabajo.

RESUMEN

La gran importancia comercial de los colorantes azoicos, y en particular de los Sudanes, da como resultado que se requiera contar con métodos confiables de identificación y cuantificación para los mismos.

Los métodos descritos actualmente en la bibliografía requieren, con frecuencia, tiempos de análisis largos y son muy poco selectivos. Por sus características particulares, la electroquímica surge como una opción importante para desarrollar métodos de análisis más específicos.

En este trabajo se estudió el comportamiento químico y electroquímico del colorante Sudán I en medio hidroetanólico.

Para determinar la pureza del producto comercial de este colorante se realizaron diversas valoraciones, ácido base y redox, utilizando como métodos indicadores diferentes técnicas analíticas. Se propone un nuevo método espectrofotométrico, basado en la reducción del colorante, que permite su determinación cuantitativa.

Se presentan por primera vez los espectros del UV-V, IR en pastilla de KBr, RMN y EM, obtenidos para este colorante.

Se estudió el comportamiento del Sudán I empleando las siguientes técnicas electroanalíticas: Polarografía, Voltamperometría con electrodo sólido giratorio, Culombimetría y Voltamperometría Cíclica en medio hidroetanólico. El análisis de los resultados obtenidos permitió evaluar las constantes electroquímicas más importantes: potencial de media onda ($E_{1/2}$), parámetros cinéticos (constante heterogénea (k^0), αn , etc.) y termodinámicos (potenciales normales condicionales).

Se propone un mecanismo para la reducción del Sudán I en diferentes medios (ácido y básico), que permite vislumbrar interesantes perspectivas para el desarrollo de síntesis de nuevos colorantes.

Por otra parte, los resultados globales de este estudio permiten inferir la inmediata puesta a punto de métodos de análisis para es colorante y la posibilidad de ampliar la utilización de estas técnicas para el estudio de otros colorantes de la Familia de los Sudanes.

ÍNDICE

	Página
Resumen	I
Índice	II
Capítulo 1. Generalidades	1
1.1 Colorantes	1
1.2 Sudán I	4
1.2.1 Fórmula Química y Peso Molecular.	
1.2.2 Propiedades Físicas y Químicas del Colorante.	
1.2.3 Producción.	
1.2.4 Usos.	
1.2.5 Análisis	
1.2.6 Importancia de la Caracterización del Sudán.	
Capítulo 2. Técnicas Electroquímicas	8
2.1 Reacción Electroquímica.	8
2.2 Celdas Electroquímicas.	9
2.3 Voltamperometría.	10
2.3.1 Principios.	
2.3.2 Factores que afectan la velocidad de la reacción electroquímica.	
2.3.3 Polarografía.	
2.3.4 Sistemas rápidos y lentos.	
2.3.5 Cálculo de la corriente. Ecuación de Ilkovic.	
2.3.6 Voltamperometría con electrodo giratorio sólido.	
2.4. Culombimetría.	20
2.4.1 Tipos de técnicas culombimétricas.	
2.4.2 Culombimetría directa a potencial constante.	
2.5 Voltamperometría Cíclica.	24
Capítulo 3. Parte Experimental	29
3.1 Reactivos, material y equipo.	29
3.1.1 Reactivos y productos.	

3.1.2	Material.	
3.1.3	Equipo y Accesorios.	
3.2	Determinación de la pureza del Sudán I.	30
3.2.1	Espectroscopia del Sudán I.	
3.2.1.1	Espectro de UV-V.	
3.2.1.2	Espectro de Infrarrojo.	
3.2.1.3	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear.	
3.2.1.4	Espectro de Masas.	
3.3	Valoración del Sudán I.	33
3.3.1	Valoración del Sudán I con biftalato de potasio.	
3.3.2	Valoración potenciométrica con diversos reductores	
3.3.3	Valoración espectrofotométrica.	
3.4	Estudio Electroquímico del Sudán I.	38
3.4.1	Polarografía clásica.	38
3.4.1.1	Estudio del dominio de electroactividad.	
3.4.1.2	Polarograma del Sudán I.	
3.4.1.3	Verificación del régimen de difusión.	
3.4.1.4	Estudio del efecto del pH en la reducción del Sudán I.	
3.4.2	Voltamperometría (Electrodo giratorio de oro).	42
3.4.2.1	Estudio del dominio de electroactividad.	
3.4.2.2	Estudio del comportamiento electroquímico del Sudán I.	
3.4.2.3	Verificación del régimen de difusión.	
3.4.3	Culombimetría a potencial impuesto sobre un electrodo de mercurio.	
3.4.3.1	Determinación de la corriente residual.	
3.4.3.2	Reducción culombimétrica a pH=5.1	
3.4.3.3	Reducción culombimétrica a pH 1.1	
3.4.4	Voltamperometría Cíclica.	49
3.4.4.1	Sudán I en medio ácido.	
3.4.4.2	Productos de la culombimetría del Sudán I.	
3.4.4.3.1	En medio neutro.	

3.4.4.3.2 En medio ácido.	
Capítulo 4. Resultados y Discusión.	53
4.1 Valoración Potenciométrica con Reductores Diversos.	
4.2 Valoración Espectrofotométrica.	
4.3 Técnicas Electroanalíticas	54
4.3.1 Polarografía Clásica.	55
4.3.1.1 Dominio de electroactividad	
4.3.1.2 Verificación del régimen de difusión.	
4.3.1.3. Estudio del efecto del pH en la reducción del Sudán I.	
4.3.2 Voltamperometría (Electrodo Giratorio de Oro).	62
4.3.2.1 Dominio de Electroactividad.	
4.3.2.2 Estudio del comportamiento electroquímico del Sudán I.	
4.3.3 Reducción Culombimétrica del Sudán I.	64
4.3.3.1 Reducción Culombimétrica a pH=5.1.	
4.3.3.2 Reducción Culombimétrica a pH=1.1	
4.3.4 Voltamperometría Cíclica.	72
4.3.4.1 Sudán I en medio ácido.	
4.3.4.2 Productos de las culombimetrías del Sudán en ambos medios.	
Conclusiones	74
Apéndice 1	78
Apéndice 2	90
Apéndice 3	92
Apéndice 4	96
Literatura Citada	99

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1. COLORANTES^(1,2)

Como su nombre lo indica, los colorantes son sustancias que dan color al unirse o mezclarse de alguna manera con algún sustrato. El empleo por el hombre de este tipo de materiales se remonta a las primeras civilizaciones; en efecto, los pigmentos colorante -tanto orgánicos como inorgánicos- provenían de la naturaleza y eran empleados para teñir vestidos, pintar pieles y fabricar objetos artísticos con fines recreativos y religiosos.

Sin embargo, el verdadero principio de la industria de los colorantes tiene lugar a mediados del siglo XIX cuando Perkin⁽²⁾ logra obtener el colorante púrpura por oxidación de la anilina con ácido crómico; esta reacción es la primera síntesis comercial de colorantes. A partir de ese momento y hasta la Primera Guerra Mundial, los colorantes constituyeron la base de la industria de la química orgánica.

La guerra dió como resultado la necesidad de que se desarrollaran otro tipo de industrias químicas; sin embargo, sigue existiendo una gran demanda de materiales colorantes la cual favorece el uso de los materiales sintéticos o artificiales que se obtienen por medio de reacciones químicas.

Los colorantes se clasifican por dos sistemas diferentes: 1) el que se refiere a sus estructuras químicas y 2) el que toma como base para su clasificación la forma de aplicación a las fibras textiles. Este último es el que generalmente se emplea debido a la gran importancia que tiene el determinar la utilidad de un colorante.

En efecto, para que un colorante sea útil, debe ser capaz de unirse fuertemente a la fibra de manera que ésta no pierda su color en el lavado; además, debe ser relativamente estable químicamente, en especial para soportar la acción de la luz.

Desde este punto de vista, los colorantes pueden ser clasificados en:

1. Colorantes directos: Los colorantes directos se pueden aplicar a la fibra de un modo directo usando una solución acuosa. Este método se aplica principalmente a la lana y a la seda, ya que estas fibras son proteínas capaces de incorporar grupos ácidos y básicos que

luego se combinan, respectivamente, con colorantes básicos y ácidos. Un ejemplo de ello es el color malva, una tintura que puso en marcha la industria sintética moderna de los colorantes y que ya no se utiliza en la actualidad.

2. Colorantes mordentes: Los colorantes mordentes (del latín, *mordere*, morder) se emplean en combinación con un producto que se adiciona a la fibra y es absorbido por ella. Este producto o mordente puede después atraer al colorante y es casi siempre una sal metálica que forma un complejo insoluble -o laca- con el colorante. Uno de los ejemplos conocidos en el mundo antiguo era el extracto de raíz de rubia que daba lugar al color conocido como rojo turco, al usar como mordente sales de aluminio. El agente complejante que se coordina con el metal es la alizarina, compuesto que se sintetizó por primera vez en 1869 y expulsó al producto natural del mercado, con repercusiones económicas importantes.

3. Colorantes a la tina: Los colorantes a la tina son sustancias insolubles que se pueden reducir a materiales alquil-solubles. El colorante se aplica en su forma reducida y se reoxida en presencia de la fibra. El índigo es un ejemplo típico de este tipo de colorantes; se trata de un compuesto azul muy insoluble conocido desde tiempos remotos que equivale al *glasco* o *isátida* de la Gran Bretaña antigua. En ese tiempo se acostumbraba usar una suspensión tibia de indigo con otros materiales, que luego se dejaban fermentar durante varios días. Este procedimiento generaba un compuesto "leuco" reducido y soluble en el que se sumergía el material que iba a teñirse y luego se exponía al aire para reoxidar la base de leuco. En la actualidad, el índigo se produce en forma sintética y se reduce a la forma leuco con hidrosulfito de sodio. Se puede oxidar utilizando un agente oxidante, como por ejemplo el perborato de sodio. El pigmento azul insoluble producido de esta manera queda "encerrado" dentro de la fibra.

4. Tinturas dispersas: Este tipo de colorantes se emplea como dispersiones acuosas de tinturas finamente divididas o suspensiones coloidales que forman soluciones sólidas de la tintura dentro de la fibra y se usan sobre todo para fibras sintéticas de poliéster. Estas fibras no tienen grupos ácidos o básicos que puedan utilizarse con tinturas directas y son sensibles a la hidrólisis en las condiciones fuertemente alcalinas que predominan en los teñidos de tina. Los colorantes dispersos tienden a manifestar limitaciones importantes, a menudo carecen de

resistencia al lavado, tienden a sublimarse durante el planchado y sufren decoloración cuando hay óxido nítrico y ozono en la atmósfera, condición conocida con el nombre de *decoloración gaseosa*.

Clasificación química de los colorantes.

En esta clasificación los colorantes se agrupan en familias que cuentan con grupos funcionales comunes; estos grupos tienen orbitales moleculares n y π , y son los que dan origen al color al participar en transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. A continuación se mencionan algunas de las principales clases químicas de colorantes.

Los **colorantes de trifenilmetano** son sales del catión trifenilmetilo, que lleva siempre como sustituyentes grupos amino o hidróxido con el fin de estabilizar la carga. Son tinturas básicas que se utilizan para tratar lana o seda, o bien, algodones empleando mordentes adecuados. El verde malaquita es un ejemplo típico que se prepara condensando benzaldehído con dimetilaminilina y oxidando la base leuco intermedia.

Los **colorantes de antroquinona** son por lo común tinturas de tina de los cuales un ejemplo típico es la alizarina.

Los **colorantes indigoides** son también tinturas de las llamadas de tina, representadas por el indigo propiamente dicho.

Los **colorantes azúnicos** son derivados de la fenoxacina, la fenotiocina o la fenacina. El azul de metileno es un derivado de la tiacina que se emplea como colorante bacteriológico.

Las **ftalocianinas** sirven como pigmentos más que como colorantes. Un miembro importante de esta clase es la ftalocianina de cobre, un pigmento azul brillante que se prepara calentando ftalonitrilo con cobre.

Los **colorantes azoicos** forman la clase más numerosa y de más variadas aplicaciones entre todos los colorantes. Es un grupo bien definido de compuestos caracterizados por la presencia de uno o varios grupos azo ($-N=N-$). A este tipo de compuestos pertenece el colorante Sudán I, en el cual se centra el estudio del presente trabajo.

1.2. SUDÁN I.

1.2.1. FÓRMULA QUÍMICA Y PESO MOLECULAR.

El nombre comercial de Sudán I corresponde, de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC al 1-fenilazo-2-naftol, cuya estructura química es:

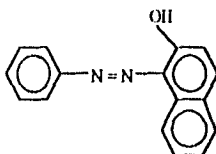


Figura 1.1 Sudán I

Su fórmula química condensada es $C_{16}H_{12}N_2O$ y su peso molecular es 248.29 g/mol.

Este colorante está catalogado en el Index Color con el número 12055 y bajo el nombre de C.I. Solvent Yellow 14. Su número de serie en el Chemical Abstracts es 842-07-9.

1.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL COLORANTE.

El Sudán I está constituido por cristales rojo ladrillo. Es insoluble en agua y soluble en etanol, acetona, éter y benceno. Posee un punto de fusión de $134^{\circ}C$ y, en espectroscopia de absorción, una disolución etanólica presenta un máximo de absorción en 476 nm.⁽³⁾

1.2.3. PRODUCCIÓN.

El Sudán I fue sintetizado por primera vez, por C. Liebermann en 1883⁽⁴⁾, por una reacción de copulación entre el cloruro de bencendiazonio con 2-naftol.

A la fecha, éste parece ser el único proceso utilizado para obtener el Sudán I.

Sin embargo, algunos autores⁽²⁾ exponen que es posible obtener este colorante por condensación de fenilhidrazina con o-naftoquinona y fundamentan, con base en esta reacción, que la estructura del colorante es la que aparece en la figura 1.2 y no la que aparece en la figura 1.1.

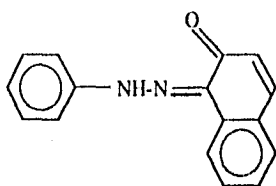


Figura 1.2 Sudán I

Otro argumento utilizado para proponer esta estructura, es el hecho que la forma de la figura 1.1. debiera ser soluble en álcali cáustico, mientras que el colorante no lo es.

1.2.4. USOS.

El Sudán I se utiliza para colorear disolventes hidrocarbonados, aceites, grasas, ceras, pulmentos de zapatos y pisos, barnices de celulosa-éter, resinas de estireno, petróleo, jabones industriales y humos⁽²⁾. También se le emplea en la fabricación de pigmentos y lacas, pinturas al aceite y al agua, estampados, tintas litográficas y de imprenta, papel linóleo, caucho, etc.

En 1955, la Sociedad de Investigación Alemana (DFG)⁽³⁾, notificó que el Sudán I había sido aprobado para ser utilizado como colorante de alimentos en Bélgica, Egipto, Italia, Noruega, Polonia, Portugal, Rumania, Sudáfrica, Suiza y Turquía. En una edición posterior (DFG, 1957)⁽⁶⁾ se menciona que tal aprobación fue subsecuentemente retirada en Bélgica, Noruega, Portugal y Sudáfrica.

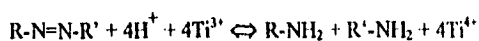
El Joint FAO/WHO Expert Committee⁽⁷⁾ de aditivos para alimentos, que es el organismo que provee la información para todo aquello que concierne a la reglamentación del uso de sustancias químicas en los alimentos, considera, por evidencias toxicológicas, que el Sudán I es una sustancia peligrosa en alimentos.

1.2.5. ANÁLISIS

Para la determinación cuantitativa de algunos azo compuestos, la literatura recomienda efectuar una titulación con cloruro de titanio, utilizando la muestra como

autoindicador en una disolución convenientemente amortiguada ⁽⁸⁾. En algunas ocasiones, estas titulaciones requieren utilizar un indicador oxidorreductor para determinar el punto final de la valoración; generalmente este indicador está constituido por una mezcla de sustancias con propiedades oxidorreductoras de uso poco común en el laboratorio.

La reacción química que consideran se lleva a cabo en estas valoraciones es la siguiente:



La validez de esta consideración será discutida posteriormente.

Cerma ⁽⁹⁾ describe la determinación cualitativa y cuantitativa de diferentes clases de colorantes por polarografía; sin embargo, los potenciales polarográficos de media onda de colorantes de alimentos son muy similares y no es factible que sean diferenciados por polarografía clásica.

El método más utilizado para la determinación cuantitativa de colorantes azoicos es la espectrofotometría. Woidich ⁽¹⁰⁾ da una lista detallada de datos espectrofotométricos. La espectrofotometría IR ha sido también aplicada a mediciones cuantitativas.

Los colorantes pueden extraerse utilizando columnas de polianida. Hayes et al ⁽¹¹⁾, describen un método de separación e identificación de colorantes por cromatografía en placa fina y dan una lista detallada de los valores de R_f obtenidos para 14 colorantes en diferentes disolventes cromatográficos y placas. Takeshita et al ⁽¹²⁾, presentan en su artículo un método rápido y simple para la detección de colorantes ácidos aislados de productos alimenticios, especialmente cuando los colorantes están presentes en bajas concentraciones.

1.2.6. IMPORTANCIA DE LA CARACTERIZACIÓN DEL SUDÁN I.

Como se puede observar en la sección anterior, la mayoría de los métodos de análisis del Sudán I, implican una separación cromatográfica o extracción. El método volumétrico que se recomienda no es muy confiable debido a la poca selectividad y al escaso soporte teórico que lo sustenta. En efecto, es de llamar la atención la poca información existente en

la bibliografía relativa a los valores de las constantes termodinámicas o condicionales (tales como pKa, potencial de media onda, etc.) y a estudios de las sustancias interferentes que impurifiquen este colorante.

Como ya se mencionó en la sección 1.2.3. el Sudán I se obtiene a partir de la copulación de una sal de diazonio con 2-naftol. Por tanto, como impurezas pueden encontrarse materias primas que no reaccionaron y/o los productos secundarios de la reacción de copulación. Estos productos pueden tener propiedades ácido base, óxidorreductoras y coeficientes de absorción muy semejantes a los del colorante, lo cual dificulta la determinación de la pureza del mismo.

La necesidad de contar con métodos confiables para la cuantificación y caracterización del Sudán I está directamente relacionada con sus usos.

Industria alimentaria: El Sudán I es uno de los colorantes que producen efectos tóxicos, es por esto que su uso se encuentra controlado. El comité conjunto de la FAO/WHO, no autoriza la utilización de este colorante en los alimentos. Sin embargo se tiene conocimiento de que esta sustancia se agrega al alimento de los pollos con el fin de teñir la yema del huevo que producen estos animales y así obtener la calidad visual deseada por los consumidores.

Estudios publicados en la bibliografía indican que el Sudán I, administrado oral o intramuscularmente puede ser carcinogénico.⁽¹³⁻¹⁶⁾

Debido a la gran cantidad de subproductos que se obtienen en la síntesis del Sudán I, cabe la posibilidad de que los efectos cancerígenos puedan deberse precisamente a estas impurezas o bien a productos del metabolismo.

Industria textil: En esta rama de la industria, así como en la del papel, se requiere determinar la pureza del Sudán I, ya que cuando se tiene éste muy impuro, se tapan las plumillas con las que se tiñe la tela o el papel.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.1 REACCIÓN ELECTROQUÍMICA⁽¹⁷⁻¹⁹⁾.

Una reacción electroquímica es un proceso en el cual, al igual que en una reacción redox, se realiza un intercambio de electrones. En este caso, el intercambio se efectúa en una interfase constituida por un electrodo y una disolución que contiene especies iónicas.

De una manera muy elemental, los fenómenos electroquímicos se pueden poner en evidencia mediante el siguiente montaje simple:

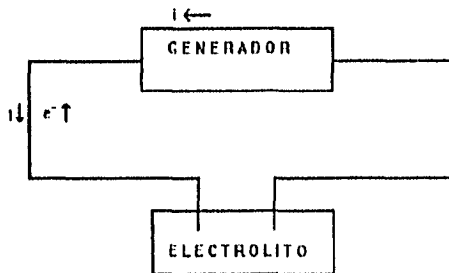


Figura 2.1 Montaje Eléctrico

El generador asegura la circulación de la corriente eléctrica a través del conductor metálico y de la solución (que se vuelve conductora por la adición de una sal fuertemente disociada).

El paso de corriente de intensidad i se asegura:

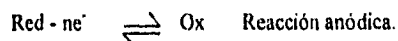
- Por el desplazamiento de los electrones en los conductores metálicos.
- Por el desplazamiento de los iones en la solución. Los aniones circulan en el mismo sentido que los electrones y los cationes en el sentido inverso. A esto se le conoce como fenómeno de migración de iones.

-Por el intercambio en la interfase metal/solución de los electrones (libres en los conductores) entre el metal y ciertas especies en solución; a este intercambio característico es al que se le denomina reacción electroquímica. La electroanalítica se interesa por los fenómenos de migración y por las reacciones electroquímicas; los primeros dan lugar a los

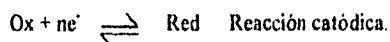
métodos conductimétricos y los segundos a los métodos electroquímicos propiamente dichos.

2.2 CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Una celda electroquímica es un sistema constituido por dos electrodos, los cuales se encuentran separados por una disolución iónica. En ella se llevan a cabo siempre dos reacciones electroquímicas. Una de ellas corresponde a la oxidación de una especie al electrodo (ánodo):



El segundo electrodo (cátodo) actúa como soporte de los electrones que son cedidos a la especie en disolución de acuerdo a la reacción:



Si se deja a la celda sin un instrumento externo de control, ésta mostrará una diferencia de potencial, E , entre sus electrodos, indicando la tendencia de los electrones a circular fuera de la celda. Generalmente, desde el punto de vista analítico, interesa conocer el fenómeno que ocurre como consecuencia de imponer un potencial a uno de los dos electrodos. Uno de estos dos electrodos se denomina electrodo de trabajo, y es aquel en donde se realiza la reacción electroquímica de interés. El otro electrodo se denomina electrodo de referencia, cuya característica es su potencial constante (no polarizable durante el paso de corriente).

El potencial del electrodo se impone con respecto al electrodo de referencia y se rige por la siguiente relación:

$$E_{\text{apl}} = E + iR_a = E_{\text{eq}} + \eta + iR_a$$

En donde iR es la caída de potencial, el cual se debe a las características de la disolución en donde se sumergen los electrodos. La contribución de éste término al potencial medido puede minimizarse utilizando una celda con tres electrodos. En esta celda la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. El electrodo auxiliar puede ser cualquier electrodo cuyas propiedades electroquímicas no afecten el comportamiento del electrodo de trabajo. Frecuentemente, el electrodo auxiliar se coloca en

compartimento separado al electrodo de trabajo. El potencial del electrodo de trabajo se mide con relación a un electrodo de referencia colocado en posición cercana al electrodo de trabajo.

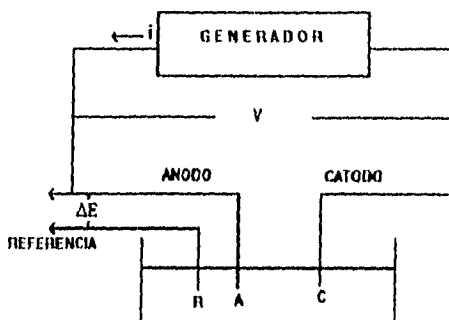


Figura 2.2 Montaje Eléctrico a Tres Electrodos

2.3. VOLTAMPEROMETRÍA

2.3.1 PRINCIPIOS

Todo fenómeno electroquímico depende de cuatro variables, que se pueden relacionar matemáticamente y cuya forma implícita es:

$$f(i, E, C, t) = 0$$

Estas variables son el potencial, la intensidad de corriente eléctrica, la concentración de la especie electroactiva y el tiempo.

Si los fenómenos electroquímicos tienen lugar de forma independiente del tiempo y si la concentración de la especie electroactiva no cambia sensiblemente a lo largo de la electrólisis, la ecuación anterior se convierte en una relación entre dos variables: la intensidad de corriente eléctrica que circula por el electrodo y el potencial aplicado al mismo, es decir:

$$f(i, E) = 0 \quad \text{ó} \quad i = f(E)$$

La medida de las intensidades de corriente en función del potencial aplicado constituyen la voltamperometría.

2.3.2 FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

La velocidad de la reacción electroquímica es el número de electrones intercambiados por unidad de tiempo y éste es igual a la intensidad de corriente eléctrica que circula uniformemente por el circuito de electrólisis.

La velocidad de la reacción electroquímica, y por tanto la intensidad de corriente, puede ser afectada por diversos factores capaces de ejercer un control sobre la misma.

-La velocidad de transferencia de masa. Al empezar la electrólisis, la especie electroizable se encuentra en la superficie del electrodo. A medida que la electrólisis continúa se observa un empobrecimiento de ésta en las cercanías del mismo y un enriquecimiento de la especie formada. El movimiento de las especies en la proximidad del electrodo se realiza por difusión (pura o convectiva). Las especies iónicas, pueden también llegar al electrodo por migración, debido a la influencia del campo eléctrico creado. Este movimiento ocasiona un flujo de corriente parásita en el sistema electroquímico. Para evitar que las especies que toman parte en la reacción electroquímica lleguen al electrodo por migración, se opera en presencia de una sal no electroactiva (electrólito soporte) cuya concentración sea 50 a 100 veces superior a la de la sustancia a electrolizar (especie electroactiva).

-La velocidad de la transferencia electrónica: Esta tiene lugar en la interfase comprendida entre el electrodo y la disolución.

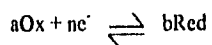
-Las reacciones químicas: Son aquellas en las que pueden estar involucradas las diversas especies presentes, ya sea antes o después de la reacción electroquímica.

-Fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo: Tanto algunas de las especies que tienen parte en la reacción electroquímica como algunas otras sustancias extrañas pueden adsorberse y provocar fenómenos diferentes (pasivación, desplazamiento de $E_{1/2}$, etc.).

2.3.3 POLAROGRAFÍA.

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, el término voltamperometría se usará para caracterizar los métodos en los cuales el trazo de las curvas intensidad-potencial se realice con cualquier electrodo sólido y el término polarografía se reservará para aquellos que utilizan el electrodo de gota de mercurio. La polarografía es una técnica particularmente importante para el estudio de reacciones electroquímicas de reducción debido al gran dominio de electroactividad obtenido con este electrodo hacia valores de potencial negativos.

Se denomina polarograma a la curva de intensidad-potencial obtenida con un electrodo de gota de mercurio cuya superficie se renueva en un tiempo predeterminado. Si consideramos, por ejemplo, la reducción de una especie en su forma oxidada:



Para trazar esta curva se fija (a un electrodo de gota de Hg de superficie constante) un valor de potencial E y se mide la corriente de reducción obtenida en un valor determinado de tiempo t , por ejemplo, para $t = \tau$. El polarograma se obtiene al repetir la medida para diversos valores de E . Así pues, se trata de una serie de medidas a potenciales constantes. La mayor parte de los polarogramas se registran automáticamente, mientras se varía el potencial de manera lenta.

El procedimiento a seguir en el caso de un electrodo sólido sería el mismo, sólo que en este caso la curva obtenida se denomina voltamperograma.

Cuando la velocidad de difusión de la especie hacia el electrodo es mayor a la velocidad de la transferencia electrónica, la sustancia se consume a medida que llega al electrodo y la intensidad de corriente observada depende de la velocidad de la reacción electroquímica. Sin embargo, a medida que ésta aumenta, y como la velocidad de difusión no puede sobrepasar un determinado valor, será esta última la limitante de la corriente observada. Se llega entonces a mesetas con un valor de corriente máximo (i_l) que depende de la concentración en disolución de la especie que la produce y que está estrechamente ligado con los fenómenos electroquímicos en régimen de difusión estacionaria o convectiva. Un parámetro importante es el potencial de media onda; se define como el potencial

obtenido para $i = i_p/2$. El potencial de media onda puede variar en función de la concentración de las especies en disolución, pH, pL, etc.

$$i_p = -nFAm_0C_0^*$$

$$E = E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(m_r)^b}{(m_o)^a}$$

en donde m_o y m_r corresponden a los coeficientes de masa del reductor y oxidante respectivamente.

En polarografía, las condiciones se eligen de manera tal que los movimientos de convección de la solución se eliminen.

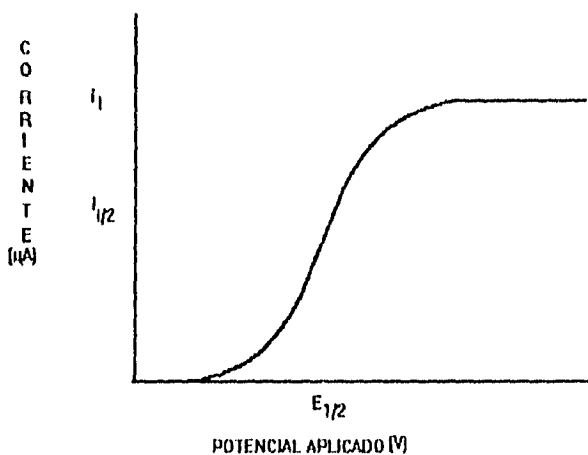


Figura 2.3 Características de las ondas polarográficas.

2.3.4 SISTEMAS RÁPIDOS Y SISTEMAS LENTOS.

Cuando el intercambio de electrones para un mismo sistema redox se inicia a un potencial muy cercano al potencial de equilibrio, se dice que el sistema es reversible. Esto no siempre sucede así, ya que es común que la parte anódica y catódica se ubiquen en dominios de potencial distintos al potencial de equilibrio. A este tipo de sistemas óxido-reductores se

les denomina sistemas lentos o irreversibles, ya que hay que aplicar una sobretensión con respecto al potencial de equilibrio (fig. 2.4).

El potencial de equilibrio para los sistemas rápidos depende de las especies en disolución y de su concentración y se rige por la Ley de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|_{(x=0)}}{|Red|_{(x=0)}}$$

ECUACIÓN DE NERNST

Reemplazando las concentraciones al electrodo por sus valores correspondientes en función de las intensidades de corriente:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_r}{m_o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{l,c}}{i_{l,a} - i}$$

en donde $i_{l,c}$ e $i_{l,a}$ representan las corrientes límites de difusión catódica y anódica.

Para el caso de sistemas lentos, la ecuación de corriente-sobrepotencial de Butler-Volmer, describe los componentes de corriente anódica y catódica para todo potencial.

$$i = i_0 \left[\frac{C_{O(0,t)}}{C_0} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_{R(0,t)}}{C_r} e^{(1-\alpha) f \eta} \right]$$

en donde $\eta = E - E_{eq}$, α es el coeficiente de transferencia y f es igual a la relación F/RT .

La relación exponencial de Butler-Volmer puede transformarse en logarítmica cuando uno de los términos de la suma de exponenciales es despreciable frente al otro. Esta relación logarítmica se conoce como la "relación de Tafel":

$$\eta = A + B \log |i|$$

en donde η puede ser la sobretensión anódica o catódica, A y B los valores de constantes que incluyen los parámetros cinéticos i_0 y α (corriente de intercambio y coeficiente de transferencia, respectivamente).

Tanto en el caso de procesos reversibles como irreversibles, se alcanzan los valores de corrientes límites de difusión.

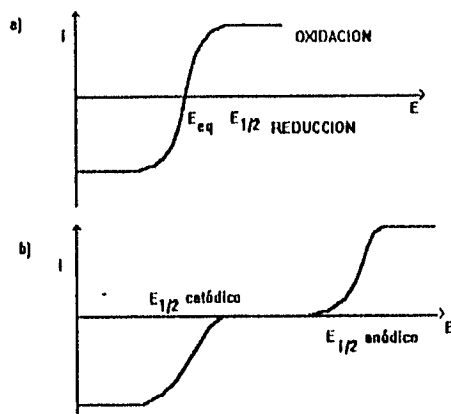


Figura 2.4 a) Sistema rápido (reversible)
 b) Sistema lento (irreversible)

2.3.5 CÁLCULO DE LA CORRIENTE. ECUACIÓN DE ILKOVIC.⁽²⁰⁾

El fundamento de la polarografía cuantitativa es la proporcionalidad directa entre la corriente de difusión y la concentración de la especie reactiva en la masa de la disolución. Sin embargo existen otras variables distintas de la concentración, que influyen sobre la magnitud de esta corriente cuando se usa un electrodo de gotas de mercurio.

Como una primera aproximación del valor de la corriente puede utilizarse la ecuación de Cottrell. Esta ecuación es para la electrólisis en un microelectrodo plano en donde la corriente está limitada sólo por difusión:

$$i_D = nFSD^{1/2}C^*(\pi t)^{-1/2}$$

Si se considera que la velocidad del flujo del mercurio en el electrodo es m y que la densidad del mercurio es d_{Hg} , la masa de la gota al tiempo t es:

$$m_t = \frac{4}{3}\pi r_0^3 d_{Hg}$$

El radio y área de la gota están dados por:

$$r_0 = \left[\frac{3m_t}{4\pi d_{Hg}} \right]$$

$$S = 4\pi \left[\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}} \right]^{1/3}$$

y, al sustituir en la ecuación de Cottrell:

$$i_D = \left[4\pi^{1/2} F \left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}} \right)^{2/3} \right] \pi D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}$$

Al sumar el efecto del cambio de área, que aumenta progresivamente el campo de difusión, se obtiene una segunda consideración, llamada efecto convectivo. Esto es, a todo tiempo t , el crecimiento de la gota provoca la existencia de una capa de difusión que se extiende hacia una esfera alargada. Esto tiene el efecto de hacer la capa más delgada de lo que sería de otra manera, el gradiente de concentración en la superficie del electrodo aumenta y el flujo de corriente es mayor. Esto hace que el resultado sea el mismo si el coeficiente de difusión efectivo fuera $(7/3) D_0$; por lo tanto, la ecuación anterior debe multiplicarse por $(7/3)^{1/2}$:

$$i_D = \left[4 \left(\frac{7\pi}{3} \right)^{1/2} F \left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}} \right)^{2/3} \right] \pi D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}$$

Evaluando las constantes entre paréntesis, tenemos:

$$i_D = 708\pi D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}$$

donde i_D está en amperes, D_0 en cm^2/s , C_0 en mol/cm^3 , m en mg/s y t en segundos.

El producto $m^{2/3} t^{1/6}$ en la ecuación de Ilkovic, llamado constante capilar, describe la influencia de las características del electrodo de gotas sobre la corriente de difusión; puesto que m y t son fácilmente evaluadas experimentalmente, es por tanto posible la comparación de corrientes de difusión a partir de capilares diferentes.

Dos factores, además de la geometría del propio capilar, juegan un papel en la determinación de la magnitud de la constante capilar. Uno de estos es la altura de la columna de mercurio que provoca una fuerza sobre el mercurio a través del capilar. Esto influye sobre m y t de tal manera que la corriente de difusión es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la altura del mercurio.

El tiempo de gota t de un electrodo dado es afectado también por el potencial aplicado, puesto que la tensión interfacial entre el mercurio y la disolución varía con la carga de la gota. Sin embargo, afortunadamente la corriente de difusión varía solamente con la potencia un sexto del tiempo de la gota por lo que, durante pequeños intervalos de potencial, es muy pequeña la disminución en corriente debida a esta variación.

La ecuación de Ilkovic indica que las corrientes de difusión para varias especies difieren como la raíz cuadrada de sus coeficientes de difusión D . Esta cantidad da una medida de la velocidad a la cual una especie dada se difunde a través de un gradiente de concentración unidad; esto depende de factores tales como el tamaño del ion o molécula, su carga, si la tiene, y la viscosidad y composición del disolvente. El coeficiente para un ion metálico sencillo hidratado es a menudo totalmente diferente del de sus complejos; como consecuencia la presencia de un agente complejante puede afectar tanto la corriente de difusión como el potencial de media onda.

La temperatura tiene un efecto sobre algunas de las variables que gobiernan la corriente de difusión para una especie dada y, por lo tanto, es complejo el efecto total de esta variable. El factor de la ecuación de Ilkovic más sensible a la temperatura es el coeficiente de difusión, el cual, en la mayoría de los casos, cambia, cerca de un 2.5 por ciento por grado. Como consecuencia, es necesario para un análisis polarográfico exacto el control de la temperatura a unas pocas décimas de grado.

Hay casos en los que las corrientes polarográficas límites son controladas no solamente por la velocidad de difusión de la especie reactiva sino también por la velocidad de alguna reacción química relacionada con el proceso electroquímico. Estas corrientes no son ya predecibles por la ecuación de Ilkovic y están anormalmente influidas por la temperatura, características capilares, y composición de la disolución. Son conocidas como corrientes cinéticas.

Las corrientes catalíticas representan otro tipo de corrientes límites que dependen de la velocidad de una reacción química. Aquí la especie reactiva es regenerada por una reacción química que implica algún otro componente de la disolución.

Tanto las corrientes cinéticas como las catalíticas pueden ser usadas para fines analíticos. Las últimas son particularmente útiles para determinar concentraciones muy

pequeñas de ciertas especies. Ambas son totalmente sensibles a las variables que influyen sobre la velocidad de las reacciones químicas.

En la tabla 2.1 se presentan en forma resumida las características que tienen las diferentes ondas polarográficas; en ella puede observarse que salvo en el caso de procesos de adsorción al electrodo, existe una relación lineal entre la corriente límite de difusión y la concentración.

2.3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CON ELECTRODO GIRATORIO SÓLIDO.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

La principal característica de este método electroquímico es que el electrodo de trabajo está en movimiento. Este tipo de métodos que involucran un transporte de masa por convección de los reactivos y de los productos son llamados algunas veces métodos hidrodinámicos.

La principal ventaja de estos métodos es que el estado estacionario se alcanza más rápidamente, lo que permite que se puedan hacer mediciones con mayor precisión.

Una de las mayores desventajas en estos métodos, es la dificultad para resolver completamente las ecuaciones hidrodinámicas a que dan lugar.

El electrodo giratorio sólido es un sistema electródico convectivo, para el cual se han resuelto las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de difusión convectiva en el estado estacionario.

Al resolver las ecuaciones hidrodinámicas correspondientes a la intensidad de la corriente en este tipo de electrodos se obtiene la ecuación de Levich:

$$i_{l,c} = 0.620nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*$$

en donde ω es la velocidad angular en s^{-1} y ν es la viscosidad cinemática del medio en cm^2/s . Cabe hacer notar que la ecuación de Levich predice que la intensidad de la corriente límite varía con $\omega^{1/2}$. Una desviación en la gráfica de i contra $\omega^{1/2}$ de una línea recta que intercepta en el origen, sugiere que la reacción de transferencia de carga involucra algún paso cinético. Cuando esto requiere ser considerado, se debe utilizar la forma más compleja de la ecuación de Levich que se indica a continuación:

$$i_{l,c} = nFAD_0C_0^* / \left\{ (1.61D_0^{2/3}\nu^{1/6} / \omega^{1/2}) + (D/k_s) \right\}$$

NATURALEZA DE LA ONDA	RELACIÓN DE i CON h^x	COEFICIENTE DE CONCENTRACIÓN TEMPERATURA	
I DIFUSIÓN:			
a) Reversible			
En todo lo largo de la onda.	$x = \frac{1}{2}$	2%/ C	Proporcional
b) Irreversible			
Al pie de la onda	$x = 0$		
En la cima de la onda	$x = \frac{1}{2}$	2%/ C	Proporcional
II CINÉTICA	$x = 0$	5 a 10%/ C	Proporcional
III ADSORCIÓN	$x = 1$	< 0	Independiente a partir de la saturación.

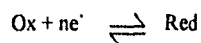
TABLA 2.1 Características de las ondas polarográficas.

La ecuación del potencial de media onda para una reacción reversible para el electrodo giratorio es la misma que ya se revisó anteriormente.

En cuanto al aspecto de trabajo práctico o experimental podemos decir que es muy importante evitar fugas de la solución entre el material del electrodo y el material aislante para así aumentar la vida de trabajo eficiente de estos electrodos.

2.4 CULOMBIMETRÍA. ^(17-19,24)

La culombimetría consiste en la medida de la cantidad de electricidad involucrada en una reacción electroquímica. La culombimetría utiliza las leyes de Faraday, que fueron enunciadas en 1833-1834, y que señalan, que cuando tiene lugar una reacción electroquímica, tal como:



debe cumplirse que la masa de Ox reducida sea directamente proporcional a la cantidad de electricidad consumida en la electrólisis, al peso del átomo-gramo (o ion-gramo), e inversamente proporcional al número de electrones intercambiados por ion y a la constante de Faraday.

La expresión matemática de la Ley de Faraday es:

$$m = A \frac{Q}{nF}$$

donde m es la masa del elemento (g), A es el peso del átomo gramo (g/mol), n es el número de electrones intercambiados por ion y F es la constante de Faraday (96484.56 C).

Como F es una constante cuyo valor es conocido, la medida de Q permite obtener m, A o n cuando se conocen las otras dos. Esto hace que la culombimetría sea el único método absoluto de análisis, de gran utilidad también para elucidar mecanismos de reacción.

2.4.1 TIPOS DE TÉCNICAS CULOMBIMÉTRICAS. ^(17-19,24)

La culombimetría tiene por objeto la transformación exhaustiva de la especie electroactiva, por medio de una reacción electroquímica de oxidación o de reducción que se realiza en el electrodo de trabajo. La transformación puede ser directa o indirecta:

TRANSFORMACIÓN DIRECTA: A la vista de la curva $i = f(E)$, se dispone de dos medios para efectuar la reacción electroquímica:

a) Imponer un potencial al electrodo; en este caso los valores de i y C varían hasta anularse cuando la reacción termina.

b) Fijar un valor de i , en este caso los valores de E y C varían y la concentración, C , se anula al final de la transformación.

TRANSFORMACIÓN INDIRECTA: Una sustancia reacciona químicamente con un reactivo intermediario producido in situ por un reacción electroquímica (método más preciso cuando el reactivo producido in situ no es estable). Para que esto ocurra se impone una corriente o un potencial constante.

La transformación indirecta necesita el empleo de un método que permita la detección del punto final de la reacción de química.

2.4.2 CULOMBIMETRÍA DIRECTA A POTENCIAL CONSTANTE.

En el presente trabajo se utilizó la técnica de coulombimetría a potencial constante, razón por la cual se darán únicamente los fundamentos de la misma.

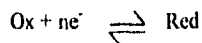
Este método permite determinar la cantidad de sustancia que, electroactiva o no, participa en un proceso de oxidación o reducción; por otra parte, también es posible, a partir de una cantidad conocida de la sustancia deseada, determinar el número de electrones involucrados en el proceso.

La relación entre la superficie del electrodo y el volumen de la disolución debe ser lo más grande posible (a fin de que la electrólisis no se prolongue indefinidamente). Es indispensable que el rendimiento de la corriente sea del 100% (es decir, que sólo se efectúe la electrólisis deseada). La transferencia de las diversas especies al electrodo debe realizarse en forma masiva, lo que se consigue mediante agitación continua de la disolución. Considérese como ejemplo la disolución de una sustancia N reducible (en concentración C).

Si en la disolución se sumerge un macroelectrodo de la misma naturaleza que el utilizado para trazar la curva $i = f(E)$, y si a éste se le impone un potencial E constante, la intensidad de corriente que circule por él disminuirá en función del tiempo, ya que la

concentración de la sustancia N decrece constantemente llegando a hacerse prácticamente nula al final de la electrólisis

Para la reacción simple:



y de acuerdo a las leyes de Faraday

$$Q = it = nFN_0$$

durante un corto intervalo de tiempo dt, la cantidad de corriente que atraviesa la celda y causa la disminución (dN₀) del oxidante electrolizado es:

$$dQ = idt = -nFdN_0$$

a su vez

$$i_{(t)} = nFAm_0C_{0(t)}$$

en donde m₀ es el coeficiente de transferencia de masa del oxidante (expresado en cm²/seg), C_{0(t)} representa la concentración de oxidante en la disolución en el tiempo t; n y F tienen los significados habituales. Igualando:

$$\begin{aligned} nFAm_0C_{0(t)} &= -nFdN_0 = -nFVdC_0^* \\ -\frac{Am_0}{V}C_{0(t)} &= \frac{dC_0^*}{dt} = -pC_{0(t)} \end{aligned}$$

La solución a esta ecuación diferencial es

$$C_{0(t)}^* = C_{0(0)}^* e^{-pt}$$

y, como $i \propto C$

$$i_{(t)} = i_0 e^{-pt}$$

en donde i₀ representa el valor de la corriente de electrólisis en el tiempo cero.

Si τ es el tiempo necesario para obtener una disminución de corriente en un factor de 1000, es decir, el tiempo al cabo del cual la corriente de electrólisis se hace 0.1% de la inicial, se obtiene

$$\begin{aligned} 10^{-3}i_0 &= i_0 e^{-pt} \\ \tau &= 6.9/p \end{aligned}$$

se observa que τ es más pequeño cuanto menor sea el volumen y mayor el área del electrodo y el valor del coeficiente de transferencia de masa de la especie (ésto último se logra con mayor agitación).

Para que el rendimiento de la corriente sea del 100%, y puesto que la corriente residual se incrementa también con el área del electrodo, es necesario restar ésta a la corriente total.

La forma usual de proceder experimentalmente es la siguiente: se sumerge el macroelectrodo en una celda que contiene únicamente el electrólito soporte y se le impone el potencial de trabajo seleccionado. Cuando la corriente alcance un valor constante y conocido se añade un volumen de la disolución de la sustancia a determinar. Se aprecia un aumento de la corriente, que pasa por un máximo para luego decrecer exponencialmente hasta llegar al valor de la corriente residual.

La determinación de la cantidad de electricidad es el principal problema que se plantea en la utilización de las técnicas coulombimétricas a potencial constante; para ello, deberá integrarse la expresión $i dt$ entre los límites 0 y t .

$$Q_{(t)} = \int_0^t i dt = \int_0^t i_0 e^{-pt} dt$$

$$Q_{(t)} = \frac{i_0}{p} [1 - e^{-pt}]$$

$$\text{Si } t \rightarrow \infty \quad Q_{(t)} = Q_{(\infty)} = nFN_0$$

Esta expresión demuestra que Q varía exponencialmente con el tiempo y que $Q_{(t)}$ tiende a i_0/p a un tiempo infinito.

La cantidad de electricidad que pasa por el circuito eléctrico puede ser medida directamente (integrador electrónico), o calculada por la integración del área de la curva i vs. t .

En estos casos será necesario realizar la electrólisis exhaustiva hasta que $i \rightarrow 0$, lo que ocurre cuando $t \rightarrow \infty$.

Cuando se trata de una sola reacción es posible suspender la electrólisis después de un cierto tiempo y calcular el valor de Q a partir de los valores de i_0 y p , obtenidos de la recta:

$$\ln i = \ln i_0 - pt$$

También es posible calcular Q a partir del trazo de las curvas $i=f(E)$ obtenidas al suspender la electrólisis exhaustiva en tiempos predeterminados (Fig 2.5). De esta forma es posible relacionar las corrientes límites con la concentración de la especie aún no electrolizada, la cantidad de culombios que han pasado a través del circuito durante este tiempo y deducir a partir de estos datos la cantidad de corriente que pasaría si la electrólisis se efectuara al 100%.

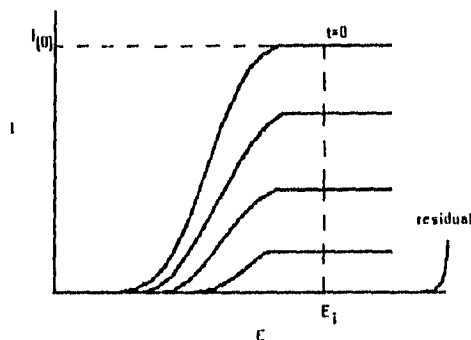


Figura 2.5. Curvas de I vs. E durante el transcurso de la electrólisis.

2.5 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.⁽²³⁾

En los últimos cincuenta años la voltamperometría cíclica ha llegado a ser una de las herramientas más populares para el estudio los mecanismos de las reacciones electroquímicas. Esta técnica se ha aplicada en diferentes áreas de la Química (Química Orgánica, Química Inorgánica, Fisicoquímica, Bioquímica, etc.) y de otras ciencias.

En voltamperometría cíclica el estado estacionario se alcanza más rápidamente debido a las velocidades de barrido que se emplean. Durante el experimento, el electrodo se mantiene inmóvil lo que ocasiona que las sustancias electroactivas lleguen al electrodo únicamente por difusión.

En esta técnica electroanalítica el potencial aplicado al electrodo de trabajo se barre linealmente a partir de un valor inicial, E_i , hasta un límite predeterminado de potencial, $E_{\lambda 1}$, (conocido como potencial de inversión). A partir de este valor, $E_{\lambda 1}$, la dirección del barrido se invierte hasta regresar al valor de E_i . También es posible realizar barridos sucesivos.

Generalmente, se observan ligeras diferencias entre el primer ciclo y los subsecuentes. Estos cambios proveen información importante acerca de los mecanismos de reacción.

La intensidad de corriente es la respuesta que se grafica como una función del potencial aplicado. Esta intensidad de corriente es una medida de la velocidad de electrólisis de una especie al electrodo y su valor, a un potencial dado, estará determinado por la cinética de transferencia de carga (reacción electroquímica, propiamente dicho) y por la velocidad de difusión de la especie (transferencia de materia). La figura 2.6 muestra el aspecto general que presentan los voltamperogramas obtenidos por esta técnica. Estos voltamperogramas están caracterizados por las intensidades de los picos anódico y catódico, así como los potenciales de pico correspondientes para un sistema oxidorreductor dado.

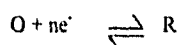
La ecuación de Randles y Sevcik expresa el valor máximo de la intensidad de corriente (intensidad de pico) en función de diversos parámetros: la velocidad de barrido (v , V/s), la concentración en disolución de la especie electroactiva (C^* , mol/cm³), el número de electrones intercambiados, la superficie del electrodo (A , cm²) y el coeficiente de difusión (D , cm²/s) de la especie considerada. Para un sistema reversible esta ecuación se expresa como:

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

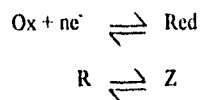
En 1965, R.S. Nicholson e I. Shain⁽²¹⁻²²⁾ analizaron los parámetros de i_p y E_p anódicos y catódicos, en función de la velocidad de barrido, de donde obtuvieron los diagramas representados en la Fig. 2.7.

Cada uno de estos comportamientos identifica o caracteriza un mecanismo electroquímico; los más comunes son los siguientes:

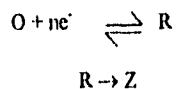
I. Transferencia de electrones reversible, sin reacción química acoplada.



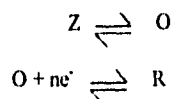
II. Transferencia electrónica reversible seguida de una reacción química reversible
Mecanismo ErCr.



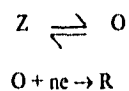
III. Transferencia electrónica reversible seguida por una reacción química irreversible.
Mecanismo ErCi:



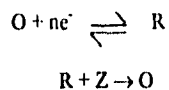
IV. Reacción química reversible precediendo una transferencia electrónica reversible.
Mecanismo CrEr.



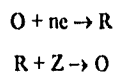
V. Reacción química reversible precediendo una transferencia electrónica irreversible.
Mecanismo CrEi



VI. Transferencia electrónica reversible seguida por una regeneración del material inicial.
Mecanismo catalítico.

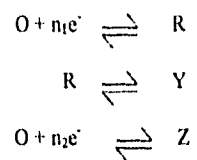


VII. Transferencia electrónica irreversible seguida por una regeneración irreversible del material inicial.



VIII. Transferencia electrónica múltiple con intervención de una reacción química.

Mecanismo ECE



A partir de los coeficientes de difusión del oxidante y del reductor, así como de la diferencia de potenciales y la velocidad de barrido es posible calcular la constante heterogénea de velocidad de transferencia de carga, k^0 .

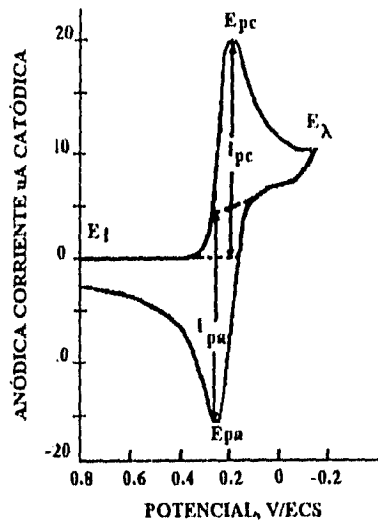


Figura 2.6. Voltamperograma cíclico.

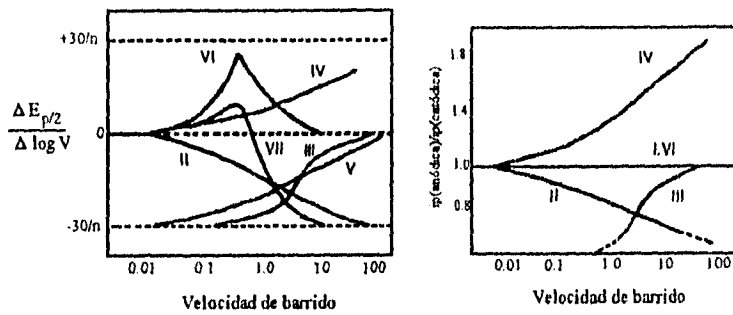


Figura 2.7. Representaciones gráficas de los criterios de Nicholson and Shain para analizar las curvas obtenidas en Voltamperometría Cíclica.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

3.1.1 REACTIVOS Y PRODUCTOS.

- Sudán I (producto comercial).
- Acido acético glacial, con adición de anhídrido acético, Reactivos Monterrey, r.a.
- Bifalato de potasio, Reactivos Monterrey, r.a.
- Disolución de tiosulfato de sodio 0.01 N en etanol al 95%.
- Acido clorhídrico al 36%, Merck, r.a.
- Yoduro de potasio, Merck, r.a.
- Disolución de oxalato de sodio 0.01 N en etanol al 95%.
- Disolución de cloruro estanoso 0.01 N en etanol al 95% valorada con yodato de potasio.
- Cloruro estanoso, Técnica Química S.A., r.a.
- Nitrato de potasio, Merck, r.a.
- Nitrato de amonio, Merck, r.a.
- Hidróxido sódico, Merck, r.a.
- Acido nítrico, Merck, r.a.
- Acetato de etilo, Merck, r.a.
- Amoniaco, Merck, r.a.
- Benceno, Merck, r.a.
- Eter etílico, Merck, r.a.
- Cloroformo, Merck, r.a.
- Etanol al 95%, Merck, r.a.
- Etanol absoluto, Merck, r.a.
- Agua destilada.
- Agua desionizada.
- Mercurio, Merck, para polarografía.

3.1.2. MATERIAL.

Material volumétrico.

Micropipetas.

Placas cromatográficas de alúmina (Merck características) y se utilizó material de uso común en el laboratorio.

3.1.3. EQUIPO Y ACCESORIOS.

Potenciómetro MINISIS.

Agitador y barra magnética.

Electrodo de vidrio combinado.

Electrodo de gota de mercurio, superficie $A=0.0209 \text{ cm}^2$.

Electrodo de oro $A = 3.1416 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Electrodo de platino.

Electrodo de calomel saturado con KCl en etanol al 95%.

Conjunto TACUSSEL PRG5.

Graficador YEW 3036X.

Integrador TACUSSEL IG5.

Tanque de nitrógeno INFRA equipado con manómetro.

Espectrómetro de masas FINNIGAN-MAT, MOD. INCOS XL CON SONDA.

Equipo de Resonancia Magnética Nuclear VARIAN, MOD. EM 390.

Equipo de Infrarrojo Perkin Elmer.

Equipo Fisher Johns para la determinación del punto de fusión.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DEL SUDÁN I.

En general, los productos comerciales de los colorantes no son puros y no indican el grado de pureza por lo que, antes de iniciar el estudio electroquímico del Sudán, era necesario valorarlo.

Como operación previa a la valoración cuantitativa, se determinó el punto de fusión y se realizó un estudio cualitativo en cromatografía de placa fina. Se obtuvo que el reactivo

fundía en un intervalo de un solo grado y con un valor de 134°C; este valor coincide con el dato que se encuentra publicado en la bibliografía para el producto puro.

Sin embargo los resultados obtenidos por cromatografía en placa fina utilizando alúmina como soporte y diversas fases móviles de polaridad diferente (la mejor resolución se obtuvo con la mezcla de etanol al 95%-ácido acético glacial 19:1), mostraron la presencia clara de dos sustancias en diferente proporción y con valores de R_f diferentes (en forma cualitativa pudo apreciarse que una de ellas correspondía al producto principal y la otra a una impureza presente en pequeñas cantidades y detectable únicamente con luz ultravioleta).

Cabe señalar que, en general, los métodos recomendados en la bibliografía⁽⁸⁾ para la valoración de colorantes se basan en el consumo de reactivos poco selectivos (generalmente reductores) que pudieran reaccionar también con las impurezas dependiendo de las propiedades de éstas.

Con el objeto de elegir el método de valoración más adecuado y a fin de obtener mayor información sobre la posible estructura de la impureza, se procedió a efectuar un estudio espectroscópico del producto comercial del Sudán I.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA DEL SUDÁN I.

3.2.1.1. ESPECTRO DE UV-V.

El espectro de absorción en el UV-V (registrado utilizando como blanco etanol al 95%) muestra dos máximos de absorción en el UV (228.6 nm y 310 nm) y uno en la región del espectro visible (480 nm), que justifica el color anaranjado que presentan las disoluciones de Sudán I. (Apéndice 1)

En este último máximo se calculó una absorptividad molar de 11,899.4 L. mol⁻¹ cm⁻¹ (valor aproximado puesto que para el cálculo se consideró al producto como 100% puro); se verificó además que la ley de Beer se cumple dentro del intervalo de concentraciones comprendido entre 10⁻³ y 5x10⁻⁴ M.

3.2.1.2. ESPECTRO DE INFRARROJO.

Se determinó el espectro de absorción en el IR (pastilla de KBr) que se muestra en el Apéndice I. En este espectro se observan las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales principales de la molécula de Sudán I que pueden asignarse de la siguiente manera:

Vibración de estiramiento O-H	3420 cm^{-1}
Vibración de estiramiento -N=N-	1620 cm^{-1}
Vibraciones de los aromáticos	1600 cm^{-1}
	1500 cm^{-1}
	1450 cm^{-1}

Cabe señalar que en la literatura ⁽²⁵⁾, sólo se encuentra el espectro en nujol y que, en este medio, la definición de las bandas de vibración características de los grupos funcionales es muy deficiente por lo que no es posible realizar una comparación entre ambos.

3.2.1.3. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

El espectro de resonancia magnética nuclear obtenido se muestra en el Apéndice I. En él podemos observar las señales de protones aromáticos en el lugar teóricamente previsto, o sea, en valores de delta entre 7 y 9 (a campos bajos). Estas señales son sumamente complicadas debido a la gran cantidad de acoplamientos espín-espín. El doblete observado a $\delta=6.8$ es el único distinguible y presenta una constante de acoplamiento $J=3\text{cps}$, lo que nos indica que proviene de un acoplamiento meta del hidrógeno marcado como Ha en el espectro, ya que es éste el más protegido por la presencia del grupo -OH.

La señal del protón hidroxílico se puede observar a campo alto entre $\delta=1.0$ y $\delta=2.0$.

Los resultados obtenidos confirman la presencia de una impureza presente en el colorante, pero no permiten identificarla (señales a campos más altos).

3.2.1.4 ESPECTRO DE MASAS

El espectro de masas se obtuvo por exposición directa (DEP) a la cámara de ionización; el espectro obtenido se muestra en el Apéndice I.

En el espectro se observa el ion molecular (M') dispuesto a $m/z=248.15$; la contribución isotópica obtenida en $m/z=249$ es congruente con la fórmula $C_{16}H_{12}N_2O$. Los iones más sobresalientes aparecen a $m/z = 115, 77, 143, 51, 65$ y 171 , que corresponden con el espectro No. 28458, reportado en la biblioteca NIST (ver Apéndice 1).

El patrón de fragmentación para el Sudán I se presenta en el Apéndice I.

El conjunto de los resultados espectroscópicos de los estudios del Sudán I no permitieron llegar a conclusiones precisas acerca de la naturaleza de la impureza presente.

3.3 VALORACIÓN DEL SUDÁN I.

Con base en las diferencias de reactividad del Sudán I debidas a los diversos grupos funcionales presentes en la molécula y ante la escasa información relativa al tipo de impurezas que pudieran estar presentes en el producto comercial se pensó en efectuar valoraciones diferentes.

En efecto, la presencia del grupo azo permite inferir la posibilidad de efectuar una valoración redox basada en la reducción de este grupo y las características de ácido débil, conferidas por el grupo hidroxilo, hacen posible el efectuar una valoración ácido-base. En esta forma, al establecer un sistema de ecuaciones simultáneas, sería potencialmente posible determinar la pureza del Sudán I e identificar el carácter de los posibles grupos funcionales de las impurezas.

Para efectuar las valoraciones, se preparó una disolución de 24.83 g/L en ácido acético para la valoración ácido-base y de 0.2483 g/L en etanol al 95% para las valoraciones redox del producto comercial del Sudán I.

3.3.1 VALORACIÓN DEL SUDÁN I CON BIFTALATO DE POTASIO.

Aunque el valor del pKa en medio ácido acético del Sudán I no se encuentra en la literatura, la similitud de su estructura con la del Sudán III (cuyo valor de pKa en ácido acético es igual a 2.95) permitan suponer que el Sudán I tendría un comportamiento similar y, que por tanto, la reacción de valoración con el biftalato de potasio, base fuerte en este medio, sería cuantitativa.

Para detectar el punto final de la valoración se trató de utilizar al propio Sudán I como autoindicador visual pero se encontró que al modificarse el valor del pH, la coloración del Sudán I varía paulatinamente del naranja al rojo y la detección visual no es posible.

Se realizó entonces la valoración utilizando la potenciometría como método indicador del punto final, sin que diera resultado esto, ya que el potencial no se modificó durante la titulación.

3.2.2 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON DIVERSOS REDUCTORES.

Para la reducción del grupo funcional azo (-N=N-), la bibliografía recomienda el cloruro de titanio ⁽⁶⁾. Como este reductor presenta algunas dificultades de manejo en el laboratorio, se intentó la reducción del Sudán I con otros reactivos involucrados en sistemas redox con potenciales ⁽²⁶⁾ cercanos a los del sistema de titanio.

Ti^{3+}/Ti^{2+}	$E_0 = 0.12 \text{ V/ENH}$
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$E_0 = 0.14 \text{ V/ENH}$
$CO_2/C_2O_4^{2-}$	$E_0 = -0.49 \text{ V/ENH}$
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$E_0 = 0.09 \text{ V/ENH}$

NOTA: Estos potenciales corresponden a los sistemas en medio acuoso.

Cabe señalar que la literatura marca también al cloruro de estaño como reductor de compuestos azoicos para su fragmentación. Esta reacción es utilizada para la determinación de la estructura del azo compuesto ⁽²⁷⁾.

Se efectuaron las valoraciones con tiosulfato de sodio, oxalato de sodio y cloruro estano que se describen a continuación.

A) VALORACIÓN CON TIOSULFATO Y OXALATO DE SODIO.

Se prepararon 100 ml. de $Na_2S_2O_3$ 0.01 N y el mismo volumen de otra de $Na_2C_2O_4$ de igual concentración. Con cada una de estas disoluciones en medio ácido se valoró una alícuota de 15 mL de la disolución de Sudán I. No se observó ningún cambio de potencial ni de coloración a lo largo de las valoraciones, por lo que no fue posible determinar el punto final de las mismas.

B) VALORACIÓN CON CLORURO ESTANOSO.

Se prepararon 250 ml. de una disolución de SnCl_2 0.01 N que fueron valorados con KIO_3 0.1 N. Con esta disolución de SnCl_2 se valoraron potenciométricamente 15 mL de la disolución de Sudán I anteriormente preparada. Cabe señalar que debido a la inestabilidad del cloruro de estaño, que hace que el Sn^{2+} se oxide fácilmente a Sn^{4+} , es necesario que la valoración del colorante se realice inmediatamente después de la del cloruro estanoso. Cuando se efectuó la valoración del Sudán I con SnCl_2 , no se observó cambio de potencial ni de coloración en el transcurso de la misma, (ni siquiera en presencia de un exceso de HCl concentrado, como se recomienda en la literatura). Sin embargo, al calentar la disolución valorada con un exceso de HCl, se observa la desaparición del color del Sudán I (anaranjada) quedando una disolución transparente.

Inicialmente, se había pensado realizar esta valoración a una mayor temperatura, pero esto no fue posible realizarse ya que la volatilidad del etanol daba como resultado que en el tiempo requerido para que se alcanzaran los equilibrios, se modificaban notablemente las concentraciones de las especies.

Por lo anterior, se decidió efectuar esta valoración en forma espectrofotométrica para poder así corregir estos efectos de concentración.

3.3.3. VALORACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

En una serie de matraces Erlenmeyer de 25 mL se añadieron, con el mismo orden de adición de los reactivos: una cantidad de cloruro estanoso exactamente pesada y cercana a 1.38 mg, 1 mL de HCl concentrado y cantidades variables de una disolución de Sudán I de concentración igual a 0.2484 g/L. Para evitar la oxidación del cloruro estanoso con el oxígeno del aire, se procuró realizar la operación de pesarlo lo más rápidamente posible y se mantuvo tapado el matraz Erlenmeyer donde se colocó.

Una vez añadidos todos los reactivos, se calentaron los matraces durante un minuto directamente sobre una parrilla y se les agitó. Ya fríos, se traspasó su contenido a matraces volumétricos de 20 mL y se completó el volumen hasta el aforo con etanol al 95%. A las disoluciones resultantes se les determinó su absorbancia efectuando la medida en el

espectrofotómetro a la longitud de onda de 480.4 nm. y utilizando como blanco HCl concentrado (1 mL) diluido con etanol al 95% (19 mL).

Los valores experimentales de absorbancia obtenidos se representaron gráficamente contra la relación molar Sn^{2+} /Sudán I correspondiente.

El punto estequiométrico se determinó a partir de la intersección de las dos ramas de la función representada (fig. 3.1) y se obtuvo un valor de relación Sn^{2+} /Sudán I igual a 2.3.

Se obtuvieron también los espectros de UV-Visible registrados en diversas etapas de la valoración (Apendice 2).

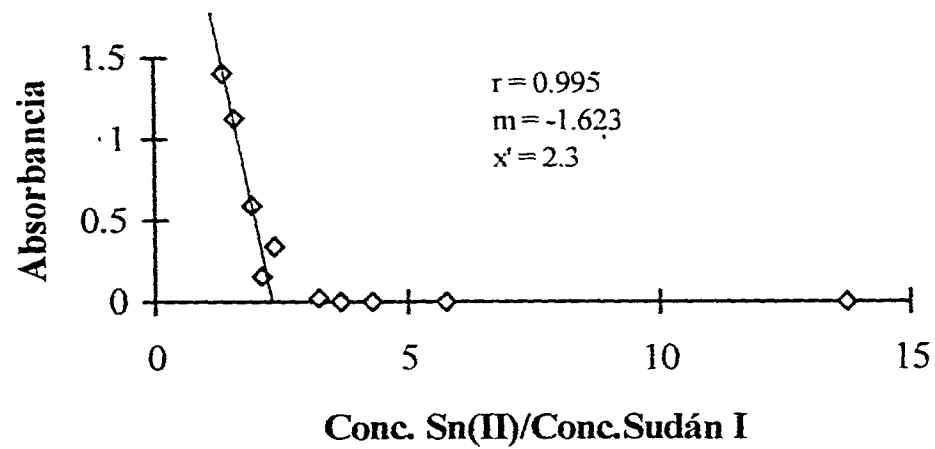


Fig. 3.1 Curva de valoración espectrofotométrica del Sudán I con $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en medio hidroetanólico

3.4 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SUDÁN I.

3.4.1 POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

Para los estudios de polarografía se efectuó el montaje clásico de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia el de calomel saturado con KCl en etanol al 95% y como electrodo auxiliar el de platino.

3.4.1.1. ESTUDIO DEL DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

En una celda polarográfica se colocaron 20 mL de la disolución del electrólito indiferente: NH_4NO_3 0.1 M. Se trazó el polarograma correspondiente al electrólito soporte; el dominio de electroactividad se determinó efectuando las medidas de potencial en las barreras correspondientes a la oxidación del Hg^0 y a la reducción de catión del electrólito soporte (para valores de intensidad de corriente iguales a 1 μA). Es importante señalar que los cambios de pH en las disoluciones de electrólito indiferente -producidos por adiciones de HCl ó NaOH- no modifican notablemente la ubicación de la barrera en reducción. Se observó, que a pesar de burbujear nitrógeno durante intervalos de tiempo bastante prolongados, no fue posible observar la desaparición total de la segunda señal de reducción del oxígeno.

3.4.1.2. POLAROGRAMA DEL SUDÁN I.*

En la celda polarográfica se colocaron 20 mL de una solución de Sudán I, en concentración 3.6×10^{-4} M (0.01791 g del colorante en 200 mL de una disolución de NH_4NO_3 0.1 M en etanol al 95%). El polarograma se trazó dentro del intervalo del dominio de electroactividad, partiendo del potencial de la barrera anódica y efectuando el barrido hacia potenciales menores. El resultado se muestra en la figura 3.2. En él se puede observar una sola onda de reducción con un $E_{1/2}$ igual a -0.576 V/ECS.

*Todas las técnicas electroanalíticas que serán descritas a continuación, requieren que el oxígeno disuelto en el agua sea eliminado por medio de burbujeo de un gas inerte. En el presente trabajo, todas las disoluciones se burbujearon con nitrógeno saturado con etanol al 95% durante 15 minutos y los polarogramas se trazaron manteniendo una atmósfera de nitrógeno saturada en etanol al 95% sobre la disolución. Con el objeto de no ser repetitivos, se omitirá esta aclaración en la descripción de los procedimientos.

3.4.1.3 VERIFICACIÓN DEL RÉGIMEN DE DIFUSIÓN.

Para efectuar este estudio se utilizó una disolución de Sudán I, de concentración $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$. Se trazaron los polarogramas a diferentes alturas (h) de la columna de mercurio y se midieron los valores de la intensidad de corriente límite (i_l). Se estudió la variación de la función i vs. h^x (para valores de $x = 0, 1$ y $1/2$).

3.4.1.4 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH EN LA REDUCCIÓN DEL SUDÁN I.

Para realizar el estudio del efecto de la acidez del medio en la reducción del Sudán I, se prepararon disoluciones alcohólicas de Sudán I ($9 \times 10^{-4} \text{ M}$) en las cuales se añadieron volúmenes variables y conocidos de HCl (2M) y NaOH (0.1 M), haciendo variar el pH en el intervalo comprendido entre 1 y 10.

Después de cada adición y antes de trazar el correspondiente polarograma, se midió el pH de la disolución (el pHmetro se estandarizó con disoluciones reguladoras de pH en agua).

Se observó que el Sudán I presenta un comportamiento diferente según que su reducción se lleve a cabo en un medio o en otro. Dicho comportamiento se puede resumir en 3 intervalos de pH:

- 1) Zona 1: $\text{pH} < 2.0$
- 2) Zona 2: $2.0 < \text{pH} < 4.0$
- 3) Zona 3: $\text{pH} > 4.0$

Los resultados obtenidos para la zona 1, permiten observar una sola onda en reducción cuyo potencial de media onda, cercano a -0.020 V/ECS , se desplaza hacia valores más positivos a medida que el pH disminuye ($60 \text{ mV/unidad de pH}$) y que la corriente límite de difusión aumenta conforme aumenta la acidez del medio. Se observa, además, la aparición de un máximo polarográfico que no pudo ser eliminado con los modificadores de tensión superficial comúnmente recomendados; esto dificultó las medidas de la intensidad de la corriente en algunos puntos.

La forma de la curva polarográfica se muestra en la figura 3.3.a.

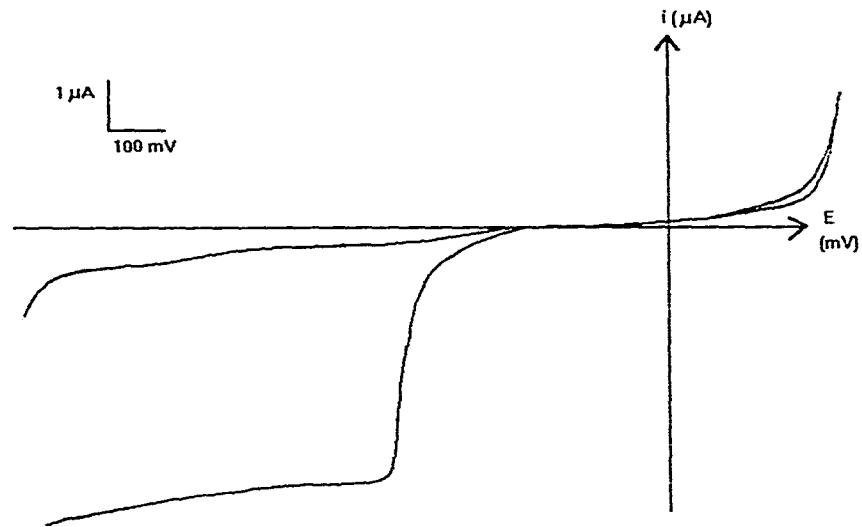
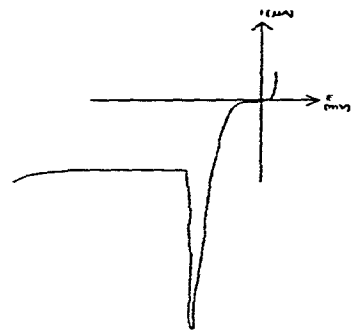
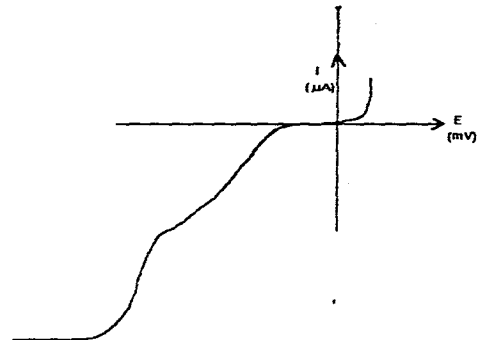


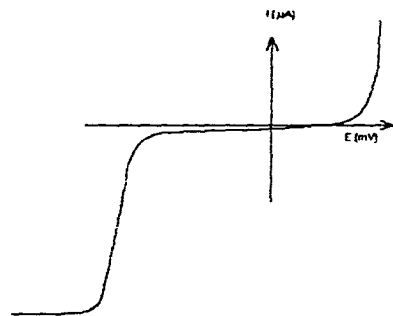
Figura 3.2. Polarograma del Sudán I, concentración $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ en medio hidroetanólico, pH 5.1. $v_b = 4 \text{ mV/s}$. Electrólito soporte NH_4NO_3 0.1M.



a) Zona 1 a pH=2.0 y $|\text{Sudán I}| = 9 \times 10^{-4} \text{M}$



b) Zona 2 a pH 2.65 y $|\text{Sudán I}| = 9 \times 10^{-4} \text{M}$



c) Zona 3 a pH=10 y $|\text{Sudán I}| = 9 \times 10^{-4} \text{M}$

Fig. 3.3 Polarogramas representativos de la reducción del Sudán I.

Los polarogramas obtenidos de disoluciones cuyo pH se encontraba en la zona 2, muestran dos ondas de reducción en valores de potenciales comprendidos entre -0.600 y -0.020 V/ECS, cuya resolución disminuye en ambos límites del intervalo de pH de la zona (fig. 3.3.b). Conforme el pH se acerca al límite de la zona 1, se observan también la aparición de máximos polarográficos de difícil eliminación.

La falta de resolución en las dos ondas y la presencia de máximos polarográficos, impidieron efectuar con precisión las medidas de potencial de media onda y de corrientes límites; sin embargo, aunque se observan variaciones en las intensidades relativas de las corrientes límites, el valor de la corriente límite total permanece prácticamente constante.

Dentro de la zona 3, se observa en los polarogramas una sola onda cuya corriente límite no varía al disminuir la acidez del medio.

La forma de la curva polarográfica se muestra en la figura 3.3.c.

3.4.2. VOLTAMPEROMETRÍA (ELECTRODO GIRATORIO DE ORO).

3.4.2.1. ESTUDIO DEL DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

Para realizar este estudio se siguió el mismo procedimiento descrito en el inciso anterior, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo giratorio de oro. Asimismo, se determinó el dominio de electroactividad para valores de intensidad de corriente igual a 2 μ A y una velocidad de giro del electrodo de 2250 rpm.

3.4.2.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL SUDÁN I.

Para efectuar el estudio del Sudán I con este electrodo, se eligieron 3 medios representativos de los comportamientos observados en el estudio polarográfico.

En las 3 zonas estudiadas no se observó ninguna onda de oxidación del Sudán I y solamente fue electroactivo en la zona I (fig. 3.4), donde se obtuvo una única onda de reducción cuyo potencial de onda media es variable (cercana a -0.300 V/ECS) y depende de la velocidad de giro del electrodo.

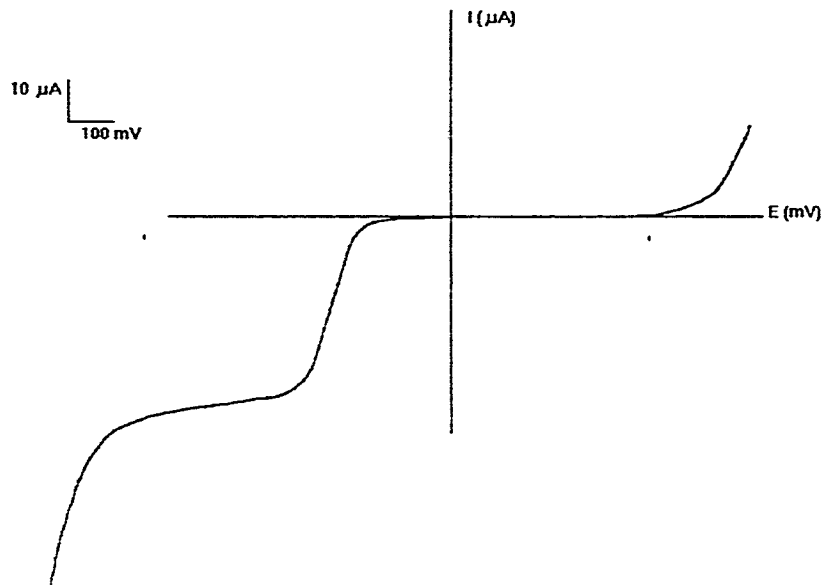


Fig. 3.4 Voltamperograma representativo de la reducción del Sudán I conc. $9.06 \times 10^{-4} M$ sobre electrodo giratorio, $\omega=2250$ rpm, electrólito soporte NH_4NO_3 0.1M, pH=1.0

3.4.2.3. VERIFICACIÓN DEL RÉGIMEN DE DIFUSIÓN.

En una celda electroquímica se colocaron 20 mL de una solución alcohólica de **Sudán I** (9.02×10^{-4} M, pH=1.0). Se trazaron diferentes voltamperogramas para las siguientes velocidades de giro: 2250, 2000, 1750, 1500, 1250 y 1000 rpm. y se midieron los valores de potencial de media onda. Se observó que éstos, variaban en función de la velocidad de giro del electrodo (en el intervalo de velocidades estudiados) desplazándose hacia valores más negativos a medida que aumentaba la velocidad de giro del electrodo.

También, se midieron las corrientes límites para cada velocidad de giro. El análisis de los resultados obtenidos muestran una relación lineal entre la corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de giro.

3.4.3. CULOMBIMETRÍA A POTENCIAL IMPUESTO SOBRE UN ELECTRODO DE MERCURIO.

La culombimetría a potencial impuesto se realizó tanto a pH 1.0 (zona 1) como a pH 5.1 (zona 3) sobre electrodo de mercurio y utilizando el montaje que se muestra en la siguiente figura:

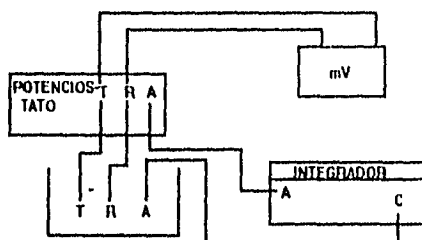


Figura 3.5. Montaje requerido para realizar la culombimetría a potencial constante.

Para poder efectuar una culombimetría (macroelectrólisis) se requiere que la relación superficie/volumen aumente. Para lograrlo, se vertieron 15 mL de mercurio seco en una celda Metrohm, el cual fungió como electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar y de referencia fueron los mismos que se utilizaron en las técnicas ya descritas. El contacto con la capa de mercurio se hizo con un alambre de platino.

Con el fin de evitar la redisolución e interferencia del oxígeno, se mantuvo durante todo el tiempo de realización de la coulombimetría un burbujeo constante de nitrógeno.

3.4.3.1. DETERMINACIÓN DE LA CORRIENTE RESIDUAL.

A fin de conocer el aporte de corriente correspondiente a la residual (corriente capacitiva) se colocaron 30 mL de electrolito soporte en la celda descrita. Se impuso al electrodo de trabajo un potencial igual a -0.900 V/ECS y se determinó la cantidad de electricidad que circula durante 5 minutos, lo que permitió tener el número de culombios por unidad de tiempo.

3.4.3.2. REDUCCIÓN CULOMBIMÉTRICA A pH = 5.1

Para seguir la evolución de la reducción exhaustiva del Sudán I se siguieron dos procedimientos diferentes:

1) Se colocaron 30 mL de una disolución 9.02×10^{-4} M de Sudán I y 0.1 M de electrolito soporte, y se impuso al electrodo de mercurio un potencial de -0.900 V/ECS. La electrólisis fue suspendida a intervalos regulares (después del paso de 1.5 culombios). En cada intervalo se trazaron los polarogramas correspondientes a cada disolución, a fin de observar la evolución de las especies consumidas y producidas durante la electrólisis exhaustiva.

Se observó que la eficiencia de la corriente no es del 100%, ya que la reducción del Sudán I da lugar a la formación de dos especies químicas: una especie reducida que da una señal en la zona de oxidación y otra que se reduce más fácilmente que el Sudán I (Fig. 3.6). Como consecuencia, en el transcurso de la electrólisis, el potencial elegido permite la reducción de ésta y del propio Sudán I.

La electrólisis se suspendió definitivamente cuando la cantidad de electricidad en el circuito fue igual a la de la corriente residual. Sin embargo, los polarogramas registrados mostraron aún la presencia de las dos especies reducibles y una concentración aproximada de Sudán I correspondiente al 10% de la concentración inicial.

Con este producto de la electrólisis se realizaron varias cromatografías en placa delgada en las mismas condiciones descritas en el inciso 3.2. Se observó una mancha

correspondiente a Sudán I no reducido y la aparición de dos sustancias (una de ellas colorida), con valores de R_f diferentes; en forma cualitativa pudo apreciarse que la especie colorida se encontraba en mayor proporción y presentaba un valor de R_f superior al del Sudán.

Asimismo, se obtuvieron los espectros de UV-V, IR, RMN y EM, de esta mezcla y se compararon con los del Sudán I comercial utilizado en el estudio.

2) Se colocaron 30 mL de la disolución anterior y se registró el valor de $i=f(t)$. Una vez que la corriente se mantuvo constante, se anotó el número de coulombios consumidos.

3.4.3.3. REDUCCIÓN CULOMBIMÉTRICA A $\text{pH} = 1.1$.

En este medio sólo se siguió el procedimiento consistente en trazar los polarogramas correspondientes a la disolución a intervalos regulares después de haber permitido pasar un número determinado de coulombios ($\approx 1.5 \text{ Cb}$).

En una celda electroquímica se colocaron 30 mL de una disolución $1.83 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Sudán I y 0.1 M de electrolito soporte. El pH de esta disolución se ajustó a un valor de 1.1 con HCl concentrado. Se efectuó la electrólisis exhaustiva imponiendo al electrodo de trabajo un potencial igual a -0.600 V/ECS .

La evolución de las curvas obtenidas permite observar la aparición de dos ondas en reducción mal definidas que se confunden con la del Sudán I y una onda en oxidación, también mal definida por encontrarse muy cercana a la barrera anódica (fig. 3.7). Cabe señalar que el dominio de electroactividad en la región anódica fue limitado debido a la oxidación del Hg^0 en presencia de los cloruros provenientes del HCl utilizado para modificar el medio. Al final de la electrólisis se observó que el valor de pH del medio había disminuido hasta un valor de $\text{pH} = 0.7$.

Por otra parte, se observa que las corrientes límites totales en reducción que al inicio de la electrólisis disminuyen, al final aumentan.

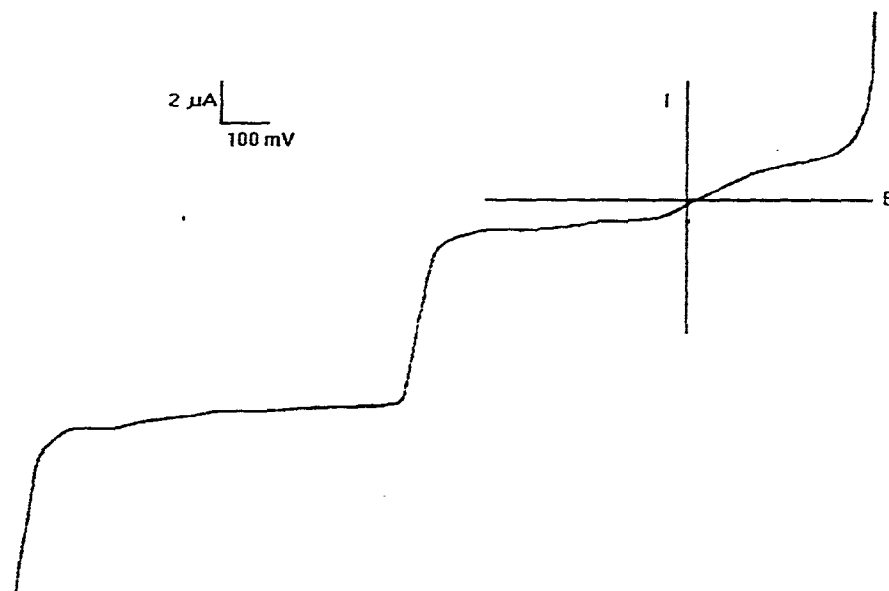


Fig. 3.6 Representación de las curvas I vs. E obtenidas en la coulombimetría efectuada a pH=5 l. $[\text{Sudán I}]_{t=0} = 9.02 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0.1 \text{ M}$, $E_{\text{imp}} = -900 \text{ mV/ECS}$, $Q = 4.55 \text{ Cb}$

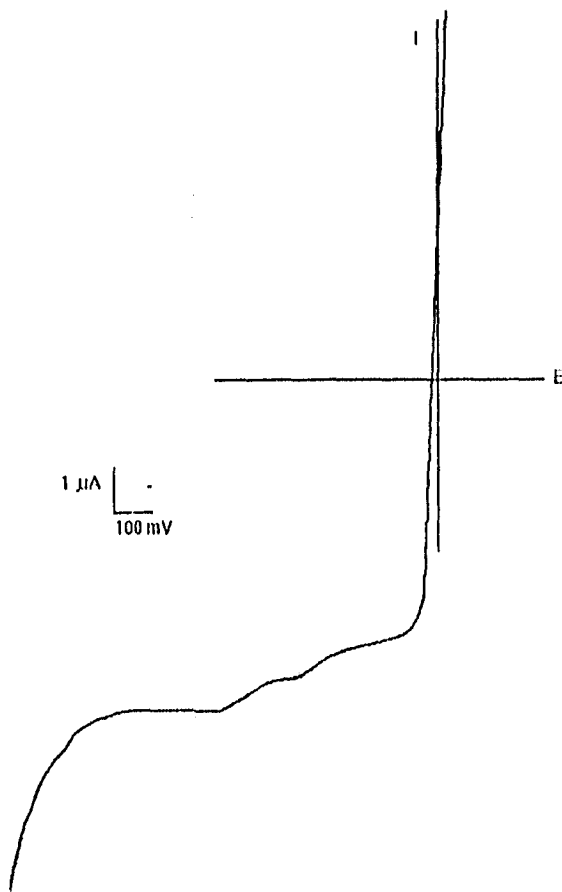


Fig. 3.7 Representación de las curvas I vs. E obtenidas durante la coulombimetría efectuada a $\text{pH}=1.1$, $|\text{Sudán I}|_{t=0} = 1.83 \times 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{NH}_4\text{NO}_3| = 0.1 \text{ M}$, pH , $E_{\text{imp}} = -600 \text{ mV/ECS}$, $Q = 17.03 \text{ Cb}$

3.4.4. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

La voltamperometría cíclica se efectuó con el montaje tradicional utilizando como electrodo de trabajo uno de oro de superficie plana, un auxiliar de platino y como referencia el de calomel saturado en etanol al 95%. Sólo se utilizó esta técnica en medio ácido ya que en los otros medios el Sudán I no es electroactivo con este electrodo.

3.4.4.1. SUDÁN I EN MEDIO ÁCIDO.

En una celda Metrohm se colocaron 20 mL de una solución de concentración 9×10^{-4} M del colorante y 0.1M de electrólito soporte. Se ajustó el pH a un valor de 1.0 con HCl concentrado. Se realizaron barridos cíclicos sucesivos a diferentes velocidades, iniciando el barrido hacia la zona de reducción, a partir de un potencial inicial de +605 mV/ECS. El potencial de inversión fue de -605 mV.

En el primer ciclo, a una velocidad de barrido de 108.9 mV/s, se observó una sola onda (fig. 3.8) en reducción con un potencial de pico (E_p) de -423 mV (picoE) y dos ondas en oxidación (picos A y B) con un E_p de 33 y 473 mV, respectivamente.

En los siguientes barridos sucesivos efectuados a la misma velocidad, se observó, además de las ya señaladas para el primer ciclo, la aparición de dos nuevas ondas en reducción (picos C y D) con E_p de 308 y 33 mV, respectivamente. En la figura 3.8 se muestra el voltamperograma obtenido en el que se observa, en barridos sucesivos, que la intensidad del pico E disminuye mientras que la del pico B aumenta; las intensidades de los picos C y D aumentan ligeramente.

Los resultados del análisis de los voltamperogramas cíclicos obtenidos a velocidades de barrido diferentes, en el mismo intervalo de potencial, se muestran en el Apéndice 3. Se observa en ellos la aparición de los mismos picos aunque los E_p están desplazados.

Adicionalmente se trazaron barridos cíclicos sucesivos, iniciados en -330 mV y hacia la zona de oxidación, previa imposición de dicho potencial durante unos segundos. El potencial de inversión fue de 330 mV y sólo se observó la señal del pico E.

3.4.4.2. PRODUCTOS DE LA CULOMBIMETRÍA DEL SUDÁN I.

3.4.4.3.1. EN MEDIO NEUTRO.

A 20 mL de la solución de Sudán I que fue sometida a la electrólisis exhaustiva, se le efectuaron ciclos sucesivos a diferentes velocidades de barrido desde -330mV hasta +440 mV. En estos se pueden observar dos pequeñas señales: una en oxidación con un $E_p=187$ mV y otra en reducción con un $E_p=-132$ mV ($v=24$ mV/s).

También se registraron varios barridos sucesivos a diferentes velocidades que se efectuaron desde -330 mV hasta +1.32 V, en donde pudimos observar, además de las anteriores, una nueva señal anódica con un $E_p=880$ mV ($v=75$ mV/s).

3.4.4.3.2. EN MEDIO ÁCIDO

A 20 ml. de la solución de Sudán I que fue sometida a la electrólisis exhaustiva, se le efectuaron barridos sucesivos y simples a diferentes velocidades de barrido para distintos rangos de potenciales.

En la figura 3.9 se observan los voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 99 mV/s, con un potencial inicial de -605 mV y uno de inversión de +440 mV. Se observan tres señales en oxidación a $E_p=-198$ mV/ECS, $E_p=55$ mV y $E_p=275$ mV y tres señales en reducción a $E_p=330$ mV, $E_p=22$ mV y $E_p=-220$ mV.

Se realizaron otra serie de experiencias variando tanto los potenciales de inicio como los intervalos de barrido, que no proporcionaron ninguna información cuantitativa debido a la complejidad de la mezcla y a fenómenos de pasivación del electrodo que no pudieron ser completamente evitados, a pesar de que el electrodo se lijó y limpió entre cada variación de la velocidad de barrido.

Los resultados obtenidos por espectroscopia (UV-V, IR, RMN y Masas) de las soluciones provenientes de la reducción exhaustiva del Sudán I en los dos medios estudiados, confirman la presencia de una mezcla compleja cuyos componentes no pudieron ser identificados.

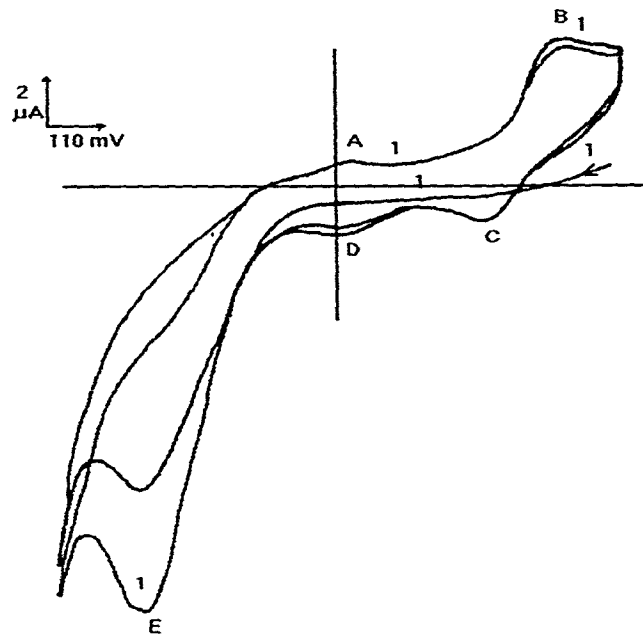


Fig. 3.8 Voltamperograma cíclico representativo del Sudán I en medio ácido.
 $[\text{Sudán I}] = 9 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.0$, $v = 242 \text{ mV/s}$.

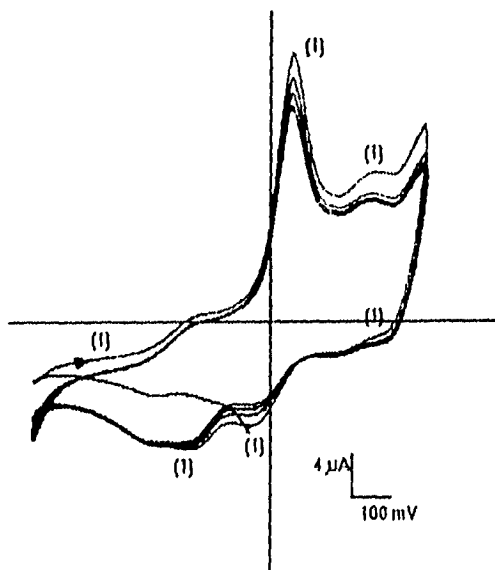


Fig. 3.9 Voltamperograma cíclico representativo de la disolución obtenida en la reducción coulombimétrica del Sudán I a $\text{pH}=1.1$, $v = 99 \text{ mV/s}$.
(1) Señal del primer barrido

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

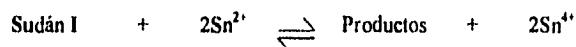
4.1 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON REDUCTORES DIVERSOS (SnCl₂, Na₂C₂O₄ Y Na₂S₂O₃).

Durante el transcurso de estas valoraciones, no se observaron cambios significativos en los valores medidos del potencial ni se pudieron distinguir variaciones de la coloración de las disoluciones. De estos resultados puede inferirse que, o bien la reacción de reducción del Sudán I no es termodinámicamente posible o su cinética es lenta; el hecho de que la reacción con SnCl₂ se efectúe en caliente demuestra que la segunda opción es la correcta.

Por otra parte, la variación en las mediciones de potencial efectuadas durante las valoraciones indica la existencia de potenciales mixtos y por tanto, la presencia de sistemas redox de cinética lenta.

4.2 VALORACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

El valor 2.3 obtenido experimentalmente para la relación molar Sn²⁺/Sudán I, permite deducir que la relación estequiométrica de la reacción efectuada es la siguiente:



Es decir, que la molécula del colorante se reduce aceptando cuatro electrones y demuestra que en estas condiciones el Sudán I se reduce hasta la amina. Este hecho se confirma por los espectros obtenidos (ver sección 3.2.3) y concuerda con los datos señalados en la bibliografía para la reducción con Ti³⁺.

A partir de estos datos y tomando en cuenta que la pureza del estaño es del 78.4% (valorado con KIO₃) y efectuando los cálculos detallados en el Apéndice 2 se determinó que la pureza del producto comercial era igual a 90.2%.

Los resultados anteriores permitieron calcular el valor de la absorptividad molar del Sudán I, una vez corregida su concentración por el factor de pureza. Se obtuvo un valor de $\epsilon = 13,685.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en $\lambda = 480.4 \text{ nm}$.

Por otro lado, con este valor de ϵ y con el de la absorbancia obtenida a partir de la curva experimental y los balances de masa del Sudán I y del Sn^{2+} (Apéndice 2), permitieron calcular el valor aproximado de la constante de la reacción de reducción del Sudán I, $Kr^1 \approx 10^{3.4}$.

Este dato muestra que, en este medio, la diferencia de potenciales normales condicionales ($\Delta E_0'$) entre los dos sistemas es muy pequeña (≈ 0.110 V/ECS) y que, por tanto, termodinámicamente la cuantitatividad de la reacción en el punto estequiométrico será inferior al 1% (para una reacción con esta estequiometría se requiere una constante $\geq 10^6$ para obtener un error $\leq 1\%$). Este hecho es independiente de la cinética de la reacción que fue acelerada por el calentamiento.

Cabe señalar que en el método fotométrico se realizan las medidas experimentales en condiciones en el que el equilibrio se encuentra desplazado por exceso de reactivo. Esto permite realizar las titulaciones con constantes de reacción menores.

En el caso particular del Sudán I, la inestabilidad del reactivo obligó a realizar la titulación en forma no usual y el tratamiento de los datos fue también diferente (3.2.3).

En efecto, y aunque los otros métodos utilizados no permitieron llegar a valores con los cuales establecer el sistema de ecuaciones inicialmente proyectado para conocer el tipo de impurezas, éstas sólo podrían provenir de subproductos que tuvieran también grupos azo. Sin embargo, dado que el estudio cromatográfico cualitativo previo había indicado que el producto comercial utilizado sólo tenía una impureza que carecía de color, es evidente que ésta no pudo inferir en la zona del visible en la que se realizó la determinación.

4.3 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS.

Los resultados obtenidos en las valoraciones redox del Sudán I nos demuestran la existencia de equilibrios de cinética lenta; por tanto, se considera que es poco confiable valorar volumétricamente este colorante determinando su punto de equivalencia por autodecoloración o utilizando indicadores como los que se citan en la bibliografía ⁽⁸⁾.

En estas condiciones las técnicas electroanalíticas surgen como una técnica alternativa tanto para la determinación cuantitativa del Sudán I como para elucidar los mecanismos de las reacciones involucradas en las valoraciones antes descritas.

4.3.1. POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

4.3.1.1. DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

El dominio de electroactividad del electrodo de gota de mercurio en una disolución 0.1 M de NH_4NO_3 en etanol al 95% (determinado para un valor absoluto de corriente de 1 μA), comprende el intervalo de +0.230 V/ECS hasta -0.970 V/ECS y corresponde, respectivamente, a la oxidación del electrodo y a la reducción del medio.

La imposibilidad de lograr la desaparición total de la segunda onda de reducción del oxígeno en los polarogramas, puede atribuirse a la gran solubilidad de este gas en el medio.

4.3.1.2. VERIFICACIÓN DEL RÉGIMEN DE DIFUSIÓN.

Al representar la función $i = f(h)^x$ los resultados mostraron una relación lineal entre i y la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio, con un valor de coeficiente de correlación $r = 0.998$, lo que permite inferir el predominio del régimen de difusión en el sistema electroquímico y por lo tanto la aplicabilidad de la ecuación de Ilkovich.

4.3.1.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH EN LA REDUCCIÓN DEL SUDÁN I.

Los resultados obtenidos y detallados en el apartado (3.3.1.4) muestran la evidencia de la influencia del pH en la reducción electroquímica del Sudán I. Este hecho es también evidente en la valoración redox realizada por reacción química (que sólo se efectúa en medio ácido). Por otra parte, la información encontrada en la literatura para la reducción polarográfica del grupo azo en compuestos aromáticos ⁽²⁴⁾ señala que dependiendo de la concentración protónica, la transferencia electrónica se puede llevar a cabo dando lugar a compuestos de tipo amino o hidrazo que involucran un número de protones y electrones diferentes.

Los resultados obtenidos señalan que la función $E_{1/2}$ vs. pH en la zona I varía con una pendiente de -0.06 pH, lo cual significa que la reducción involucra un número de protones igual al de electrones:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.06}{n} pH$$

de donde $x = n$.

En la zona 3 no existe variación de la función $E_{1/2}$ vs. pH , lo que significa que la reducción no requiere protones para llevarse a cabo o indica la presencia de una reacción química acoplada.

En la zona 2, la falta de resolución de las 2 ondas y la variación de la intensidad relativa de las mismas impiden el tratar de llegar a ninguna conclusión. Una primera consideración permitiría suponer que las 2 ondas pudieran deberse a la reducción del Sudán I y la impureza presente. Sin embargo, es importante señalar que el valor de la corriente límite total permanece prácticamente constante y es igual al valor obtenido en la zona 3, lo que significa que esta corriente se debe a la difusión de la misma especie.

Este hecho, unido a que el estudio cromatográfico cualitativo mostró que la impureza presente no tiene color, nos permite suponer que esta especie no contiene el grupo azo y que, por tanto, las posibilidades de que se reduzca en la misma zona de potencial son limitadas. En esta forma, es lógico inferir que la corriente límite de difusión se debe exclusivamente al Sudán I y, por tanto, estimar a partir de la ecuación de Ilkovich, el orden de magnitud del coeficiente de difusión de esta sustancia (cuyo valor puede variar ligeramente dependiendo del número de electrones intercambiados).

En efecto, como $i_l = 708nD^{1/2}t^{1/6}m^{2/3}C^*$ se calculó $n^2D = 6.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, por lo que el orden de magnitud de $D \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

El aumento en la intensidad de la corriente límite en la zona 1 parece indicar la presencia de una onda catalítica.

Para analizar las curvas de intensidad potencial representativas de las zonas 1 y 3, se efectuó el estudio logarítmico de cada una de ellas utilizando, como primera aproximación, un criterio nernstiano.

En efecto, cabe recordar que para sistemas reversibles, la función

$$E \text{ vs. } \log \left[\frac{i_{i,c} - i}{i - i_{i,a}} \right]$$

es lineal, que el valor de la pendiente es cercano a $2.3RT/nF$ y que el valor de la ordenada al origen corresponde al E_0' del sistema estudiado.

Los resultados obtenidos al estudiar esta función con los valores experimentales obtenidos en curvas representativas de las zonas 1 y 3, se resumen en la siguiente tabla:

ZONA	1	3
pH	2.0	10.0
E_0' (V/ECS)	-0.201	-0.599
m	0.042	0.068
r	0.997	0.998

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en el estudio logarítmico para la onda de reducción polarográfica del Sudán I (Ecuación de Nernst).

El valor de la pendiente obtenida para valores de pH = 2.0, permite inferir que la cinética de reducción del Sudán I en estos medios es lenta y que requiere de por lo menos 2 electrones para llevarse a cabo.

El valor de la pendiente obtenido a pH=10.0 nos lleva a realizar dos consideraciones:

a) Que la reducción del Sudán I en este medio es quasi reversible con una cinética que involucra 1 sólo electrón,

b) O bien que la reducción se efectúa con una cinética más lenta que en medio ácido y que involucra como mínimo 2 electrones.

Estos resultados no permiten llegar a conclusiones definitivas en ninguna de las 2 zonas estudiadas y se requiere del tratamiento riguroso para sistemas no reversibles conocido comúnmente como gráfica de Tafel.

Esta representación, que proviene de la forma simplificada de la ecuación de Butler-Volmer (que traduce el comportamiento de sistemas irreversibles) es la siguiente:

$$\eta = A + B \log |i|$$

En la práctica se debe representar gráficamente el valor del logaritmo de la intensidad de corriente medida en función del sobrepotencial (η) impuesto al electrodo para los valores de corriente en donde se empieza a observar la transferencia de carga.

Sin embargo y debido a que comúnmente se desconoce el potencial normal condicional (E_0') de los sistemas que se estudian, los datos de sobrepotencial (η) son sustituidos por los valores de potencial (E) obtenidos de los polarogramas, ya que se considera que i tiende a cero y el $\log i$ a infinito cuando E se acerca a E_0' .

Al proceder así, se obtuvieron las gráficas mostradas en las figuras 4.1 y 4.2. En ellas, el valor de la pendiente de las rectas obtenidas corresponde a la relación $-\alpha nF/2.3RT$ y el valor de $\log i_0$ se calcula a partir del valor de E_0' estimado.

La tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos en la gráfica de Tafel para la onda de reducción del Sudán I en las curvas representativas de las zonas 1 y 3 (pH 2.0 y 10.0). Cabe señalar que al efectuar este estudio en la curva correspondiente a pH 5.1 (dentro de la zona 3) y aunque en ella sólo se observa la aparición de una onda, la curva de Tafel demuestra la existencia de dos sistemas electroquímicos no completamente definidos (fig. 4.3), razón por la cual no fue posible determinar los parámetros de Tafel en esta curva.

ZONA	1	3
pH	2.0	10.0
r	0.997	0.999
m	-10.27	-9.57
E_0' (V/ECS)	-0.110	-0.483
αn	0.60	0.56
i_0 (A)	8.3×10^{-7}	3.98×10^{-7}

Tabla 4.2. Resultados obtenidos en las gráficas de Tafel para la reducción del Sudán I.

Tomando en consideración que a partir del valor de i_0 , es posible calcular el de k_0 (constante intrínseca de transferencia de carga) se tiene una indicación aproximada de que los sistemas en ambos casos corresponden a sistemas lentos ($k_0 \approx 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$).

Aún cuando estos cálculos son aproximaciones al valor de k_0 , éstos son válidos ya que una desviación de $\pm 20 \text{ mV}$ en el valor de E_0' representa en el de k_0 solamente una pequeña diferencia.

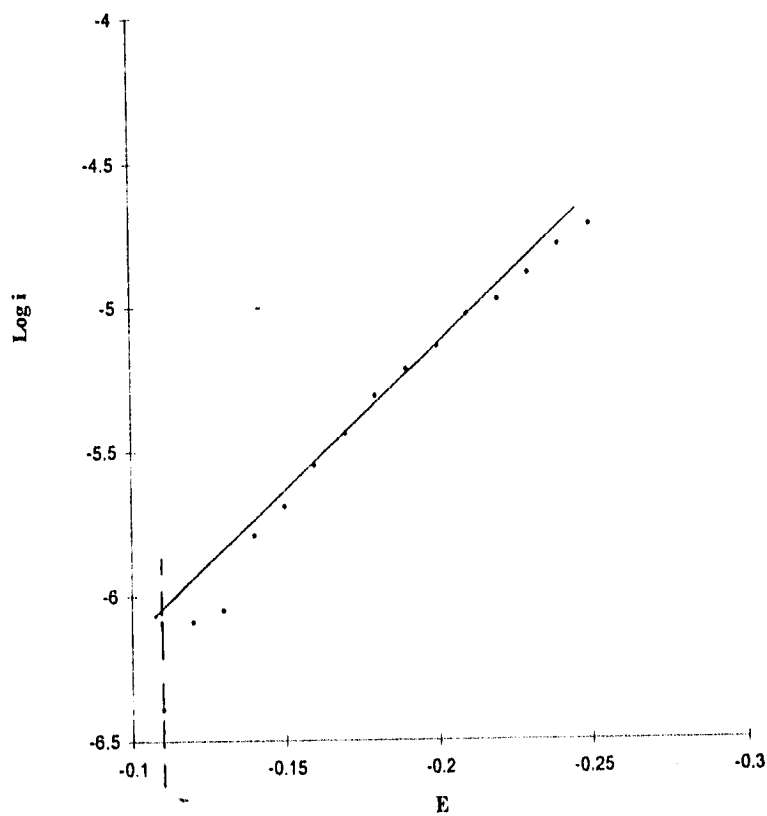


Fig. 4.1 Curva de Tafel (polarografía) Sudán I pH=2.0

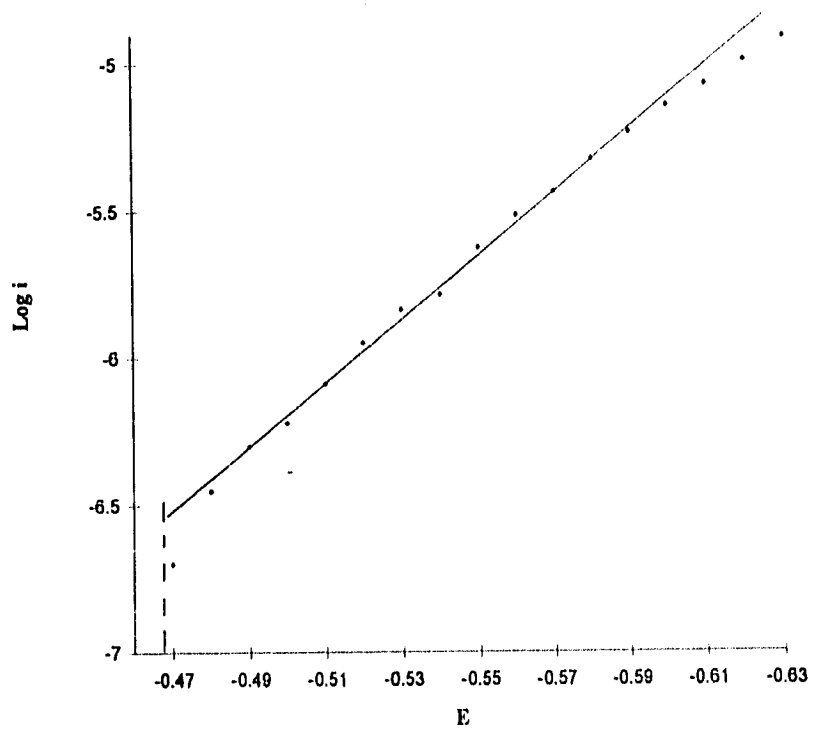
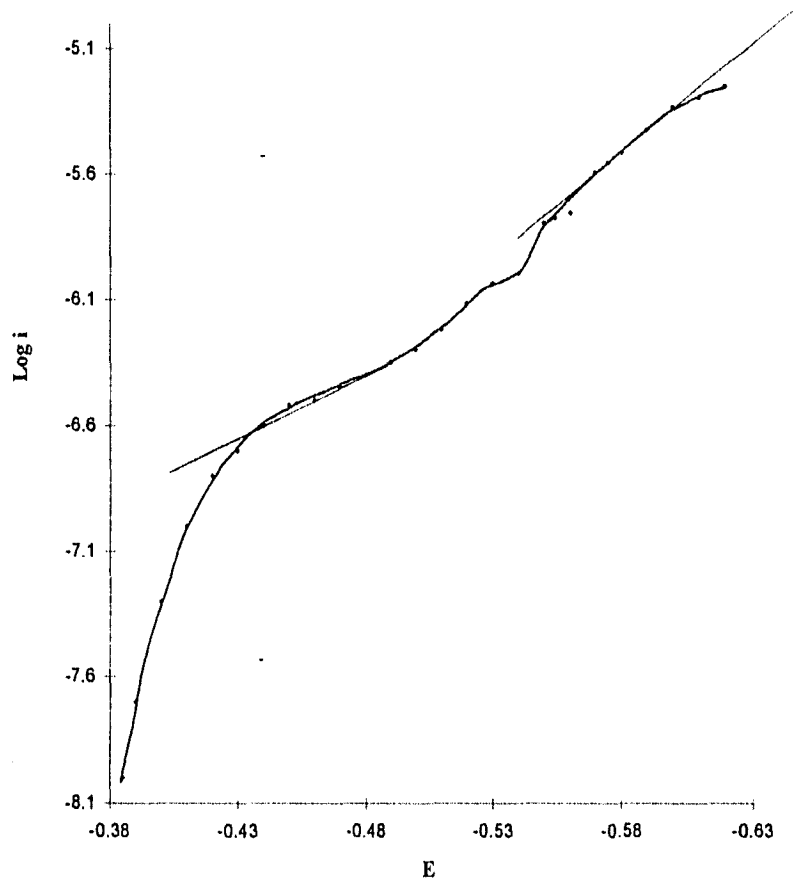


Fig. 4.2 Curva de Tafel (polarografía) Sudán I pH=10.0



**Fig.4.3 Representación gráfica de la ecuación de Tafel
(polarografía) Sudán I pH=5.1**

Por otro lado, y aún cuando este estudio no permite conocer el valor de n , éste no altera el orden de magnitud de la constante.

4.3.2. VOLTAMPEROMETRÍA (ELECTRODO GIRATORIO DE ORO).

4.3.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

El dominio de electroactividad, obtenido con el electrodo giratorio de oro en una disolución 0.1 M de NH_4NO_3 en etanol al 95%, comprende el intervalo desde -0.730 hasta 1.100 V/ECS para un valor absoluto de corriente igual a $2\mu\text{A}$.

4.3.2.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL SUDÁN I.

Como se mencionó en las secciones 3.3.2.2. y 3.3.2.3., la reducción del Sudán I sólo es observable en las disoluciones cuyo pH se encuentre en la zona 1 ($\text{pH} < 2$), ya que la reducción del medio impide que sea electroactivo en medios de pH mayores.

En este medio el estudio de la relación entre la corriente límite y la velocidad de giro del electrodo permiten verificar la ecuación lineal y, por tanto, la existencia de un régimen de difusión convectivo. Sin embargo, la ecuación de la recta i_l vs. $\omega^{1/2}$ que se obtiene ($i_l = -2.58 \times 10^{-6} + 3.04 \times 10^{-6} \omega^{1/2}$) y el coeficiente de correlación de la misma ($r=0.9947$) sugieren la presencia de fenómenos de cinética de transferencia de carga que requieren utilizar la forma más compleja de la ecuación de Levich (con un término de corrección que justifica que la recta no pase por el origen y que involucre la relación de velocidades de transferencia de masa y carga).

A partir de la pendiente de la recta obtenida y conociendo el valor de la viscosidad cinemática del medio ($\nu=0.014 \text{ cm}^2/\text{s}$) es posible estimar el orden de magnitud del coeficiente de difusión. Se obtiene que éste tiene un valor del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor que concuerda con el obtenido en polarografía.

Los resultados obtenidos del análisis logarítmico de los voltamperogramas trazados a diferentes velocidades de giro, se encuentran resumidos en la tabla 4.3.

Las ligeras variaciones en los valores de pendiente obtenidos no siguen un patrón constante que permita inferir fenómenos limitantes de la velocidad de transferencia de carga (procesos de adsorción al electrodo, reacciones químicas acopladas, etc.).

f (rpm)	m	E _{1/2} V/ECS	r
2250	0.062	-0.308	0.987
2000	0.065	-0.299	0.998
1750	0.076	-0.327	0.997
1500	0.068	-0.319	0.994
1250	0.063	-0.307	0.997
1000	0.061	-0.297	0.995

Tabla 4.3. Resultados obtenidos en el estudio logarítmico de la onda de reducción del Sudán I por voltamperometría con electrodo giratorio de oro.

f (rpm)	i ₀ (A)	αn	E ₀ ' (V/ECS)	nk ₀
2250	2.39x10 ⁻⁶	0.676	-0.210	8.74x10 ⁻⁴
2000	2.08x10 ⁻⁶	0.627	-0.210	7.96x10 ⁻⁴
1750	1.51x10 ⁻⁶	0.736	-0.220	5.78x10 ⁻⁴
1000	1.54x10 ⁻⁶	0.687	-0.210	5.89x10 ⁻⁴

Tabla 4.4. Resultados obtenidos en el estudio de Tafel para la onda de reducción del Sudán I en Voltamperometría con electrodo giratorio de oro.

Por tanto, considerando que son causadas por errores de medición, es posible considerar que la pendiente es prácticamente la misma y que a partir de ella es posible suponer:

1) Que la reducción del Sudan I en este medio se lleva a cabo con una cinética lenta e involucra por lo menos 2 electrones, o bien,

2) Que la reacción de reducción electroquímica del colorante es rápida e involucra un solo electrón.

Las diferencias en los valores de potenciales de media onda obtenidos sugieren la presencia de fenómenos de adsorción o de reacciones químicas acoplados que afectan la velocidad del proceso global; sin embargo estos datos no son suficientes para obtener conclusiones definitivas.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el estudio de Tafel, se encuentran resumidos en la tabla 4.4. Los valores obtenidos de i_0 , αn y nk^0 en este estudio nos permiten inferir que la reducción del Sudán I en estas condiciones se produce con una cinética no reversible e involucra un mínimo de 2 electrones para llevarse a cabo.

Los valores de las corrientes límites obtenidas para diferentes velocidades de giro del electrodo permitieron, mediante la ecuación de Levich, estimar el orden de magnitud del coeficiente de difusión. Se obtuvo que éste tiene un valor del orden de 10^{-4} cm²/s.

Al comparar los resultados obtenidos en la zona 1, con los electrodos giratorio de oro y el de gota de mercurio se observa que se llega a conclusiones similares. De acuerdo con ellos, la reducción del Sudán I en medio ácido se lleva a cabo con una cinética lenta sobre los dos electrodos e involucra dos electrones en ambos casos. Al parecer, la velocidad global de transferencia electrónica es más lenta sobre el electrodo de oro.

4.3.3 REDUCCIÓN CULOMBIMÉTRICA DEL SUDÁN I

4.3.3.1 REDUCCIÓN CULOMBIMÉTRICA A pH = 5.1.

Como se mencionó en la sección 3.3.3.2, la reducción exhaustiva del colorante se siguió por dos procedimientos diferentes.

Del primero de ellos, realizado a través del registro de polarogramas, se obtuvieron los valores de corriente límite para cada una de las especies electroactivas (una en oxidación

y dos en reducción). Estos valores y el valor total de la corriente límite catódica se representaron gráficamente contra la cantidad de corriente (Q) que había circulado en el circuito en el momento de suspender la electrólisis.

En esta forma, se obtuvieron las gráficas que aparecen en la figura 4.4. Se puede observar que las pendientes de las rectas obtenidas en las primeras etapas de la electrólisis mostradas en la fig. 4.4.a y 4.4.c son prácticamente iguales, así como la cantidad de coulombios extrapolados a $i=0$ (concentración de Sudán I igual a cero). La desviación observada en los puntos experimentales finales sugiere la presencia de reacciones químicas y/o electroquímicas acopladas.

Aunque la pendiente de la recta que corresponde a la oxidación del producto obtenido en la reducción del colorante, fig. 4.4.b, es aproximadamente dos veces menor que las anteriores, el número de coulombios por mol es prácticamente igual en los tres casos. El hecho de que la pendiente sea menor puede indicar entonces ya sea que el coeficiente de difusión de esta sustancia sea mucho más pequeño que el del Sudán, que se forme otra especie no electroactiva adicional, o bien que la reducción del Sudán de lugar a un producto de condensación.

Con este primer procedimiento, y una vez considerados los coulombios correspondientes a la corriente residual, se calculó la cantidad de electricidad total debida a la reducción del Sudán I, que resultó ser en promedio de 11.51 C; este valor concuerda con el obtenido en el integrador cuando se suspendió definitivamente la electrólisis. A partir de este valor puede inferirse que el número de electrones totales intercambiados por mol es alrededor de 4.

Esta cantidad de electrones es la cantidad teóricamente requerida para reducir el grupo azo ($-N=N-$) de una molécula de Sudán I y producir las aminas correspondientes. Sin embargo, y como ya se mencionó anteriormente en la sección 3.3.3.2, la eficiencia de la corriente no fué del 100 %, por lo que esta cantidad de electrones no puede asignarse de manera total a esta reacción electroquímica.

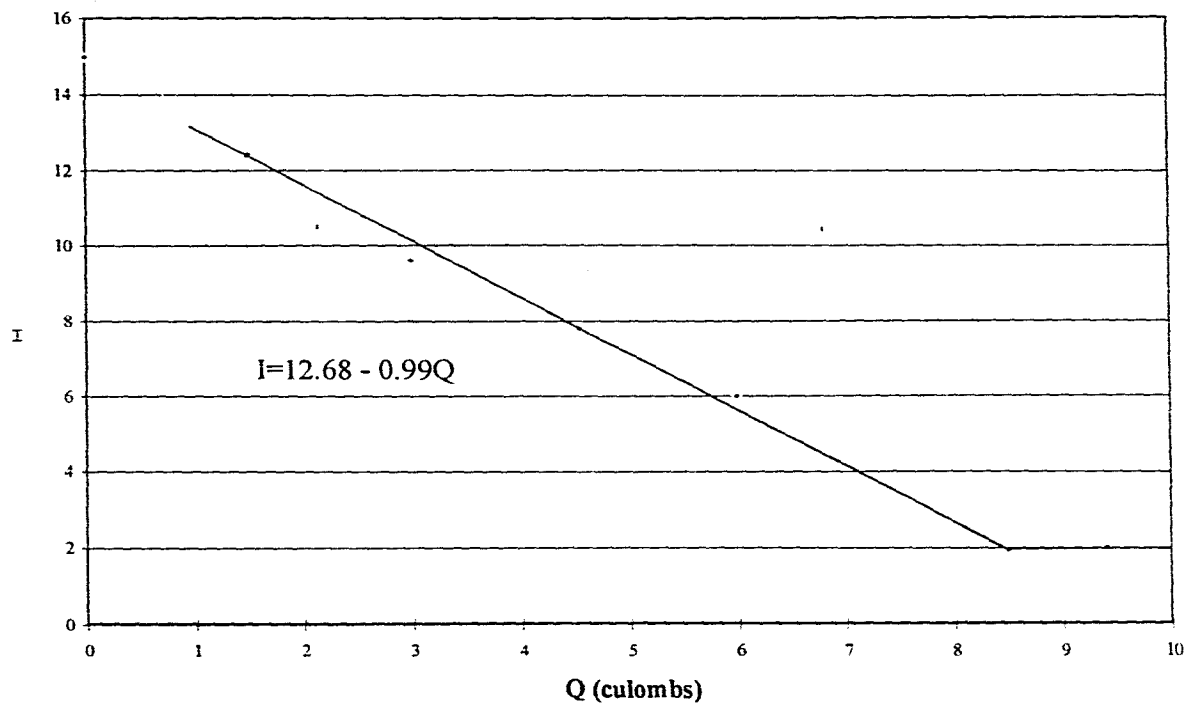


Fig. 4.4a Gráfica de I límite (Sudán I) contra Q

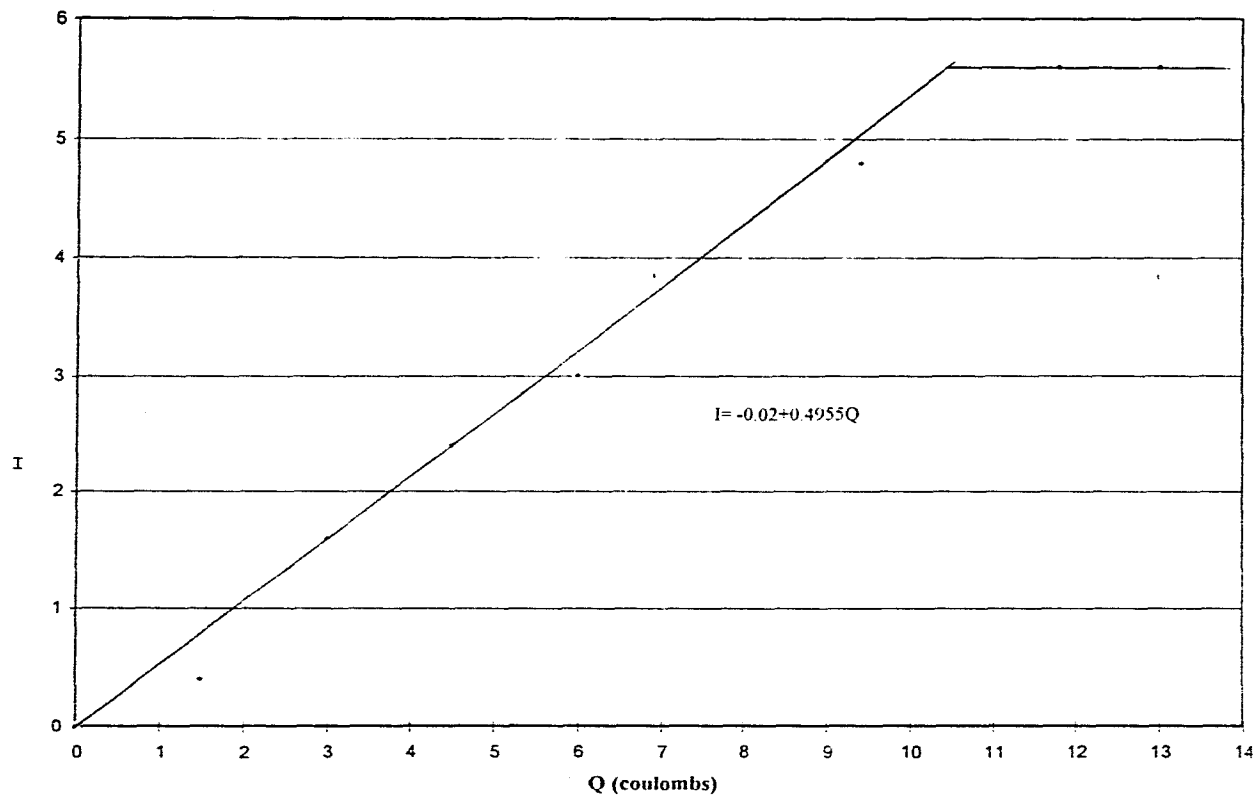


Fig. 4.4b Gráfica de I Límite oxidación contra Q

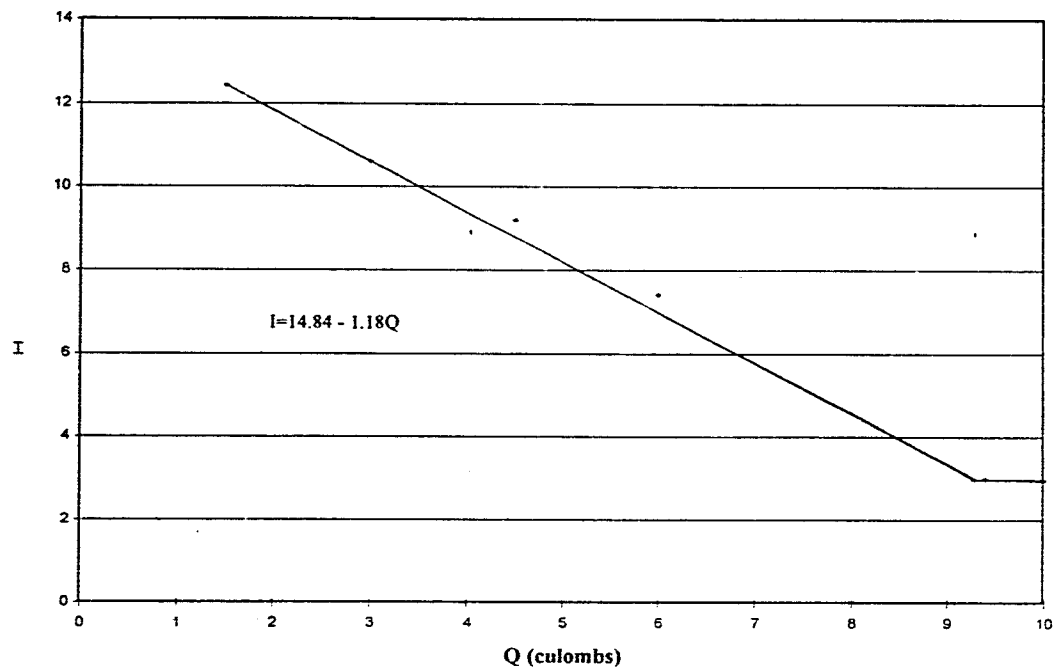


Fig. 4.4c I Limite (Sudán+R) contra Q

Para confirmar lo anterior se realizó un cálculo detallado que involucra la concentración inicial del colorante (C_0) con el valor de corriente límite inicial ($i_{l,0}$) y los culombios registrados después de cada suspensión temporal de la electrólisis. Este cálculo muestra que el número de electrones intercambiados al inicio de la electrólisis (aproximadamente 2 e⁻), no es el mismo que al final de la misma (aproximadamente 4 e⁻). El cálculo se basó en la siguiente relación:

$$n = \frac{\Delta Q}{\left(1 - \frac{i_{l,t}}{i_{l,0}}\right) F C_0 V}$$

Los resultados anteriores parecen indicar que la reducción electroquímica del Sudán no corresponde a un sistema electroquímico sencillo y que va acoplada al menos con una reacción química que da lugar a una o dos especies electroactivas: una que se oxida y otra que se reduce en el mismo valor de potencial aplicado para la reducción del Sudán. Esta suposición se confirma por los resultados obtenidos en cromatografía en placa delgada que demuestran que la reducción del Sudán I no es exhaustiva, que la eficiencia de la corriente no es del 100% y que no se forman las aminas pese al valor de aproximadamente 4 electrones obtenido.

Cabe recordar que el producto de esta reducción exhaustiva, fue una disolución de color café rojizo, en lugar de la incolora que debiera haber sido obtenida por la ruptura total del grupo azo.

Como una alternativa adicional para obtener mayor información, se utilizó el procedimiento matemático de análisis de la curva I vs. t , (figura 4.5). Se realizaron medidas de intensidades de corriente para diversos tiempos de electrólisis; cabe señalar que estas medidas sólo pudieron ser efectuadas al inicio de la curva debido a que en un tiempo muy corto la corriente alcanzó un valor casi constante. Los resultados de aplicar la ecuación $\log i_0 = \log i_0 - p/2.3t$, se indican a continuación:

$b = -1.7468$	de donde	$i_0 = 0.0179 \text{ A.}$
$m = -0.1722$		$p = 0.3960.$
$r = 0.9981$		$Q = i_0/p = 4.52 \times 10^{-2} \text{ C.}$

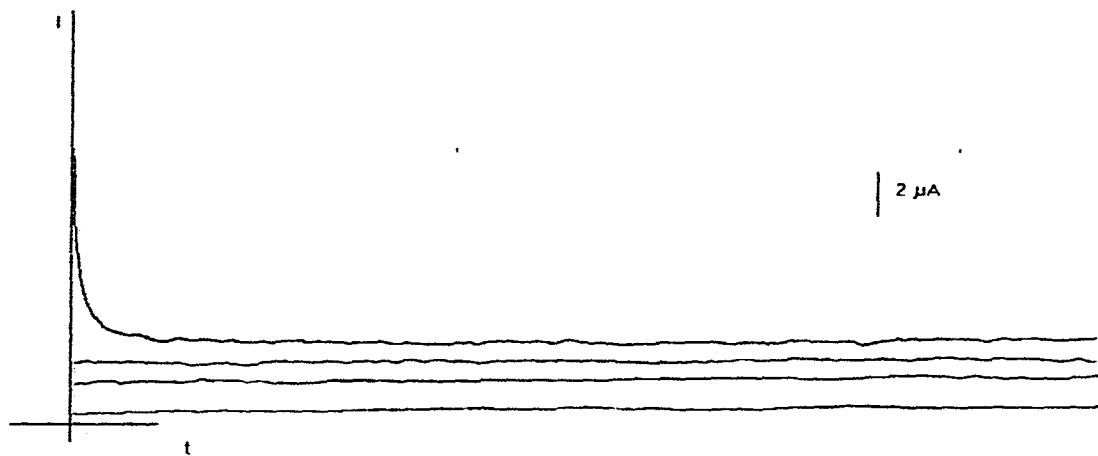


Fig. 4.5 Curva de I vs. E para la reducción exhaustiva a pH=5.1, $[\text{Sudán I}] = 9.02 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0.1 \text{M}$, $E_{\text{imp}} = -900 \text{ mV/ECS}$

La cantidad de corriente resultante es demasiado pequeña y no permite determinar el valor de n . Este hecho, unido a la forma de la curva I vs. t , demuestra también que la reducción del Sudán I no se realiza con una eficiencia del 100% y coincide con la suposición anteriormente señalada acerca de la existencia de reacciones químicas acopladas a la reacción electroquímica.

Los resultados obtenidos por las diferentes espectroscopías se compararon con los obtenidos para el Sudán I, en donde se pudo observar que las señales correspondientes al colorante ya no se encontraban; sin embargo, aparecían otras muy mal definidas y de poca intensidad que no fue posible asignar a ninguna estructura en particular.

4.3.3.2 REDUCCIÓN CULOMBIMÉTRICA A $\text{pH} = 1.1$.

Los polarogramas obtenidos durante la evolución de esta reducción culombimétrica, demuestran la presencia de tres nuevas especies electroactivas (una en oxidación y dos en reducción). Las dos nuevas ondas en reducción se traslapan con la del Sudán y esta falta de resolución, unida a la presencia de un máximo polarográfico, impide realizar medidas de corrientes límites individuales y sólo es posible medir la corriente límite de reducción total.

El procesamiento de los datos así obtenidos en este pH se realizó de manera análoga a la señalada para pH igual a 5.1 y se determinó que el número de electrones intercambiados totales es aproximadamente cuatro.

El cálculo detallado que involucra la concentración inicial del colorante (C_0) con el valor de corriente límite inicial ($i_{l,0}$) y los coulombios registrados después de cada suspensión temporal de la electrólisis, muestra que también en este valor de pH , el número de electrones intercambiados al inicio de la electrólisis, no es el mismo que al final de la misma.

La disminución del pH en la disolución final puede atribuirse a que en este medio el disolvente se oxida electroquímicamente liberando protones y formando acetaldehído. A su vez, este último, puede reducirse en el cátodo y esto podría explicar la aparición de una tercera onda que crece continuamente y la imposibilidad de llegar al valor de la corriente residual.

Los resultados anteriores parecen indicar que también en medio ácido la reducción electroquímica del Sudán no corresponde a un sistema electroquímico sencillo y que va

acoplada al menos con una reacción química y/o electroquímica que da lugar a dos o tres especies electroactivas que se reducen en valores de potenciales cercanos al del Sudán I. Esta suposición se confirma por los resultados obtenidos en cromatografía en placa delgada que demuestran que la reducción del Sudán I no es exhaustiva, que la eficiencia de la corriente no es del 100% y que no se forman las aminas pese al valor de aproximadamente 4 electrones obtenido.

4.3.4 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

4.3.4.1 SUDÁN I EN MEDIO ÁCIDO.

El análisis de los resultados de voltamperometría cíclica (Fig.3.8) correspondientes indican:

- Que el pico E corresponde a la reducción del Sudán I y que éste no puede ser oxidado directamente, ya que cuando el primer barrido se efectúa en el sentido anódico no aparece ninguna señal en oxidación.

- Que el valor de α_n para la reducción del Sudán I es igual a 0.4. Este valor se obtiene a partir de $|E_p - E_{p2}|$, tomando en consideración los resultados obtenidos en voltamperometría lineal, que indican que se trata de un sistema no reversible.

- Que el producto de la reducción del Sudán I sufre una reacción química rápida no reversible químicamente, dando lugar a una nueva especie, Z. Esto se deduce por la disminución de la intensidad del pico E en barridos sucesivos.

- Que los picos A y B corresponden a la oxidación de esta nueva especie Z, ya que aparecen únicamente cuando el Sudán I se ha reducido y no se observan cuando el barrido se inicia en el sentido anódico.

- Que los picos C y D son las correspondientes señales catódicas de A y B (lo que se demostró efectuando barridos parciales). Por otro lado, la relación entre la suma de las corrientes de pico anódicas y la suma de las corrientes de pico catódicas de éstos picos es cercana a la unidad, lo que parece indicar que se trata de sistemas reversibles. Sin embargo las intensidades de los picos C y D no son iguales y guardan una relación aproximada de 2 a 1. Esto podría indicar que la oxidación de la especie Z da lugar a dos productos diferentes

que se reducen dando las señales C y D, en donde el número de electrones intercambiados puede ser diferente.

Sin embargo, debido a las pequeñas intensidades de corrientes de estos picos no es posible medir adecuadamente los E_{p2} y calcular el $E_{1/2}$ correspondientes.

4.3.4.2 PRODUCTOS DE LAS CULOMBIMETRÍAS DEL SUDÁN I EN MEDIO NEUTRO Y ÁCIDO.

Como se mencionó en el apartado 4.3.4, las soluciones resultantes de la reducción coulombimétrica del Sudán I, están formadas por una mezcla compleja de especies electroactivas diferentes.

Por tanto, el análisis de los voltamperogramas cíclicos obtenidos en ambos medios, no proporcionó ninguna información que ayudara a elucidar el mecanismo de las reacciones electroquímicas del Sudán I.

CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. Se presentan por primera vez los espectros de UV-V, Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masas del Sudán I y se asignan las señales más importantes en cada uno de ellos.
2. A partir de este estudio espectrofotométrico se determinó que en medio hidroalcohólico, el máximo de absorción en la región del visible se encuentra en $\lambda=480.4$ nm. Se verificó que en este máximo el valor de la absorptividad molar es igual a, $\epsilon=13,685.3\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y que la Ley de Beer se cumple dentro del intervalo de concentraciones comprendido entre 1×10^{-5} y 5×10^{-4} M.
3. Se demostró que no es posible utilizar el Sudán I como autoindicador en las valoraciones ácido-base y redox del mismo, ya que los cambios de coloración no son nitidos. Además en las valoraciones redox se demostró que los sistemas que intervienen son de cinética lenta.
4. Se propone como método analítico para determinar la pureza del colorante la valoración espectrofotométrica del Sudán I con cloruro estano en medio hidroalcohólico.
5. Se determinó que la relación estequiométrica entre el Sudán y el estaño II⁺ es de 1 a 2, de donde se deduce que el número de electrones intercambiados por el colorante es de cuatro. También se evaluó la constante de esta reacción ($Kr=10^{3.4}$) y la diferencia de potenciales normales condicionales existente entre los dos sistemas redox participantes ($\Delta E_0'=110$ V).
6. El estudio polarográfico del Sudán I permitió conocer que este colorante se reduce de forma diferente dependiendo de la concentración protónica existente en el medio estudiado. De acuerdo con esto, se identifican tres zonas:
 1. Zona 1: $\text{pH}<2.0$
 2. Zona 2: $2.0<\text{pH}<4.0$
 3. Zona 3: $\text{pH}>4.0$

En la zona 1, la reducción del Sudán I depende del pH, mientras que en la zona 3 es independiente. En la zona 2 coexisten los dos sistemas.

7. El dominio de electroactividad en medio hidroalcohólico determinado por polarografía comprende desde +0.230 hasta -0.970V/ECS ($1\mu\text{A}$).
8. Se determinó que el orden de magnitud del coeficiente de difusión (D_0) del Sudán I es de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; así también se determinaron los parámetros electroquímicos que caracterizan la reducción polarográfica del Sudán I en las zonas 1 y 3, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

ZONA	1	3
pH	2.0	10.0
$E_{1/2}$ (V/ECS)	-0.201	-0.599
E_0' (V/ECS)	-0.110	-0.483
αn	0.60	0.56
i_0 (A)	8.3×10^{-7}	3.98×10^{-7}

A partir de estos datos se evaluó el orden de magnitud de la constante intrínseca de transferencia de carga, $k_0 \approx 10^4 \text{ cm/s}$, lo que confirmó que los sistemas en ambos casos corresponden a sistemas no reversibles.

9. En medio hidroalcohólico, se comprobó que la reducción del Sudán I sobre el electrodo de oro, sólo es electroactiva en la zona 1, es decir en medios ácidos. Los parámetros electroquímicos obtenidos para esta reducción se muestran en la siguiente tabla:

pH	$E_{1/2}$ (V/ECS)	$E_{1/2}$ (V/ECS)	αn	i_0 (A)
1.1	-0.309	-0.212	0.681	1.88×10^{-6}

El orden de magnitud para k_0 y D_0 es el mismo que se determinó por polarografía.

El dominio de electroactividad con este electrodo para una solución hidroalcohólica 0.1 M de NH_4NO_3 comprende el intervalo desde -0.730 hasta +1100 V/ECS.

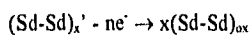
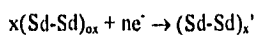
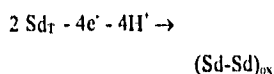
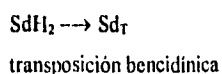
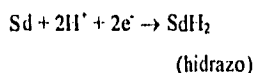
10. Los resultados obtenidos con las diversas técnicas cualitativas, espectroscópicas y electroanalíticas utilizadas, sugieren, en los medios estudiados, que la reducción del Sudán I puede ocurrir dando lugar a productos de dimerización y/o polimerización. El análisis del conjunto de resultados obtenidos en ambos medios sugieren que la reacción electroquímica va acompañada de transposiciones del tipo bencidinico o de Birch.

En base a este análisis, se propone un mecanismo posible para cada zona de pH:

1) En medio ácido:

REDUCCIÓN

OXIDACIÓN

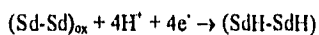
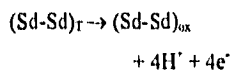
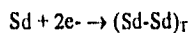


n puede variar dependiendo del grado de polimerización; la reducción se efectúa en dos etapas sucesivas.

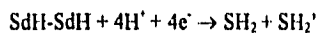
2) En medio básico:

REDUCCION

OXIDACION



y



Estos mecanismos* justifican también los resultados obtenidos en coulombimetría en donde se obtienen aproximadamente $4e^-$ por molécula de Sudán I, en los dos medios estudiados.

Cabe señalar que la oxidación del $(Sd-Sd)_T$ se obtiene en el ánodo debido a que los compartimentos anódico y catódico no fueron separados.

El mecanismo propuesto involucra la formación de polímeros del colorante vía electroquímica y sugieren la posibilidad de utilizar estas técnicas en la síntesis de nuevos materiales.

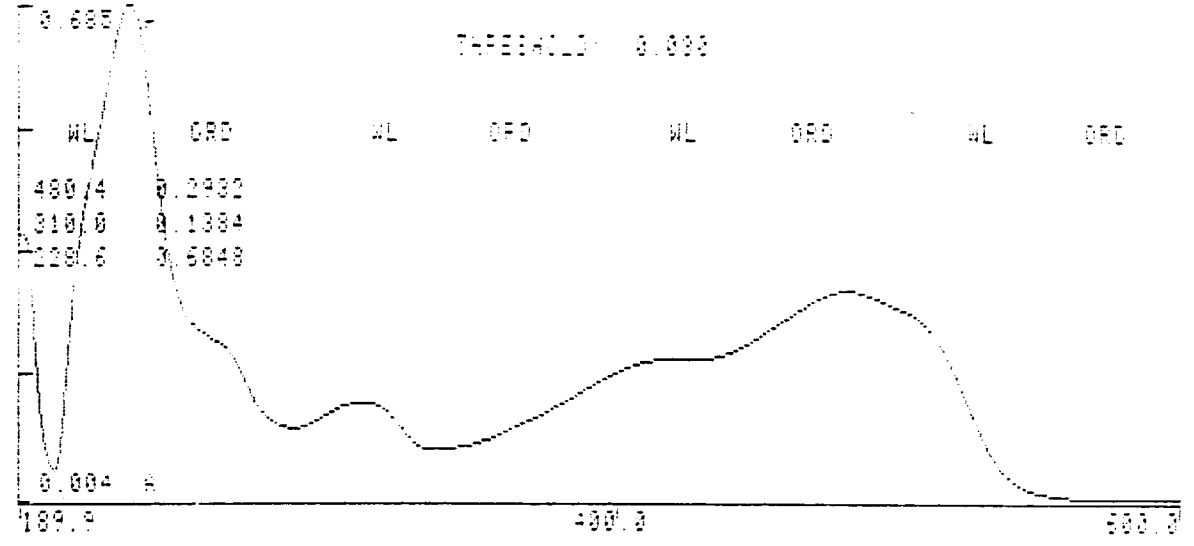
Para comprobarlo se propone confirmar esta hipótesis efectuando las siguientes experiencias a futuro:

1. Realizar una coulombimetría preparativa, separar los diversos compuestos de la mezcla obtenida y caracterizar cada uno de ellos espectroscópicamente y electroquímicamente.
2. Efectuar coulombimetrías en compartimentos separados alternando reducciones y oxidaciones sucesivas; comparar con los resultados obtenidos en 1.
3. Optimizar las condiciones de la síntesis electroquímica de nuevos colorantes.

* En el apéndice 4 se muestran las estructuras propuestas para las diversas especies involucradas en estos mecanismos.

APÉNDICE 1

LAMBDA 45-80N JUNE 10 2007 NDE A SPD 300-ELT 1
 SP710 2007 3 20-REF 5 0Y8001/TMP OFF 13MP OFF



ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig. A.1.1 Espectro de UV-V del Sudán I ($1.014 \times 10^{-5} \text{M}$ en etanol al 95%)

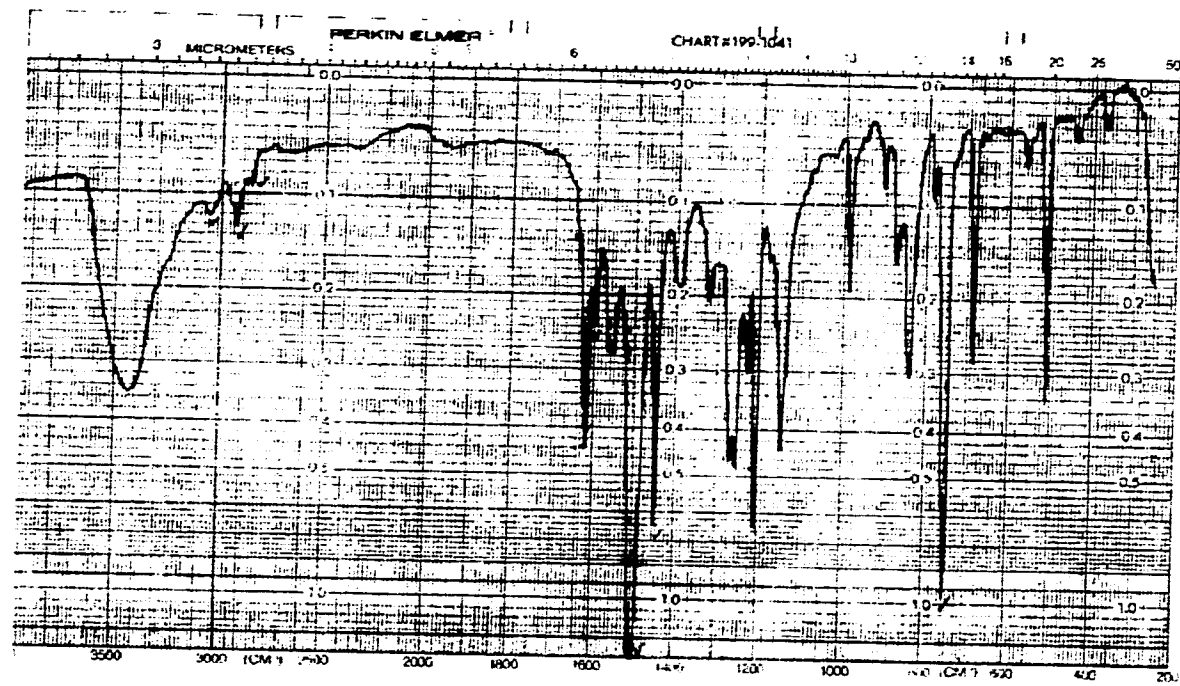
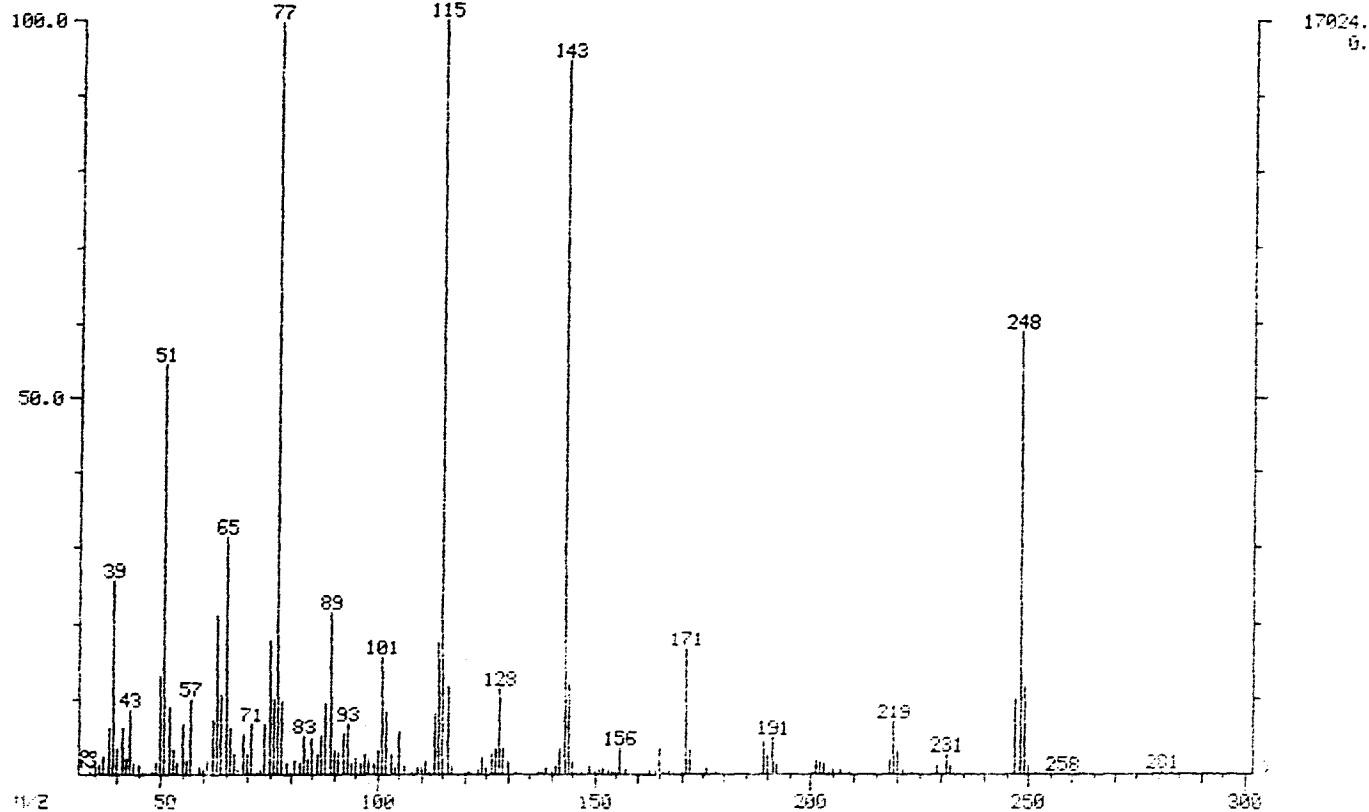


Fig. A.1.2 Espectro de Infrarrojo del Sudán I

MASS SPECTRUM
06/19/95 13:20:00 + 0:52
SAMPLE: SUDAN I (S.S.)
COND.: PROBE (DEP),SCAN Y SECUENCIA "LC"
TEMP: 250 DEG. C
#37 TO #41 SUMMED - #32 TO #35 - #44 TO #49

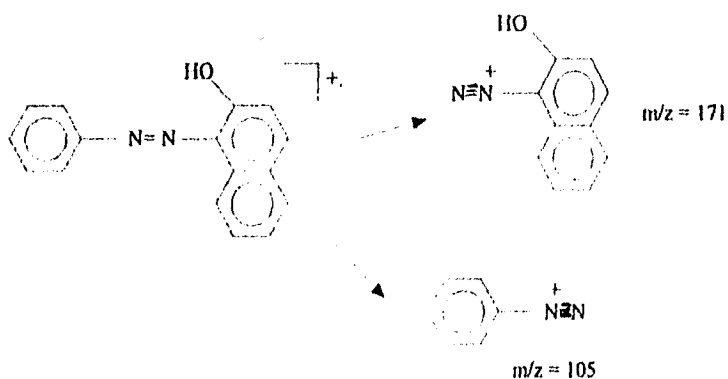
DATA: M6247 #39
CALI: ALE71 #3

BASE M/Z: 115
RIC: 161792.

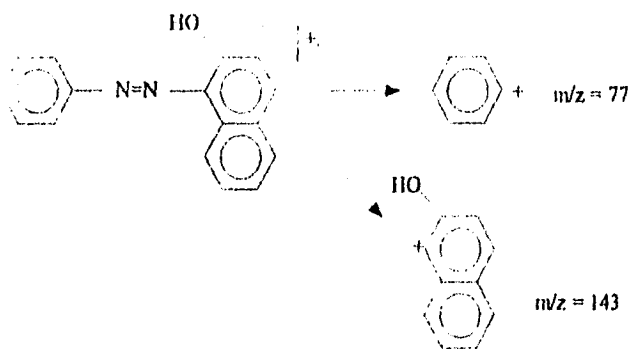


A.1.5 PATRÓN DE FRAGMENTACIÓN DEL SUDÁN I.

Se pueden distinguir dos tipos generales de fragmentación. En el primer tipo los grupos directores de fragmentación participan en homólisis o heterólisis simples de enlaces sigma (σ), dando lugar a los principales iones del espectro, por ejemplo: la homólisis dirigida por uno de los nitrógenos del grupo azoico da lugar a los iones 105 y 171 de los cuales este último es el más importante.

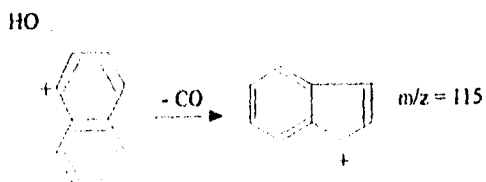


Dentro de los procesos heterolíticos dirigidos por los nitrógenos del grupo azoico destaca la formación de los iones $m/z = 143$ y 77 .



La formación del pico base ($m/z=115$) del espectro debe proceder de una descomposición unimolecular consecutiva a partir del ion $m/z=143$, ya que es imposible que el ion molecular pierda 133 unidades de masa en un solo proceso.

La pérdida de 28 unidades de masa de fenoles o naftoles se encuentra claramente documentada^(33,36).



El segundo tipo de fragmentación da lugar a iones poco prominentes en la región de alta masa del espectro. Los iones a $m/z = 231, 219$ y 191 , proceden de las pérdidas de 17, 29 y 57 unidades de masa. Las dos primeras se racionalizan como pérdidas de OH- y CHO a partir del ion molecular. Sin embargo el ion a $m/z 191$ debe proceder de un reagrupamiento intramolecular no documentado del ion $m/z=219$.

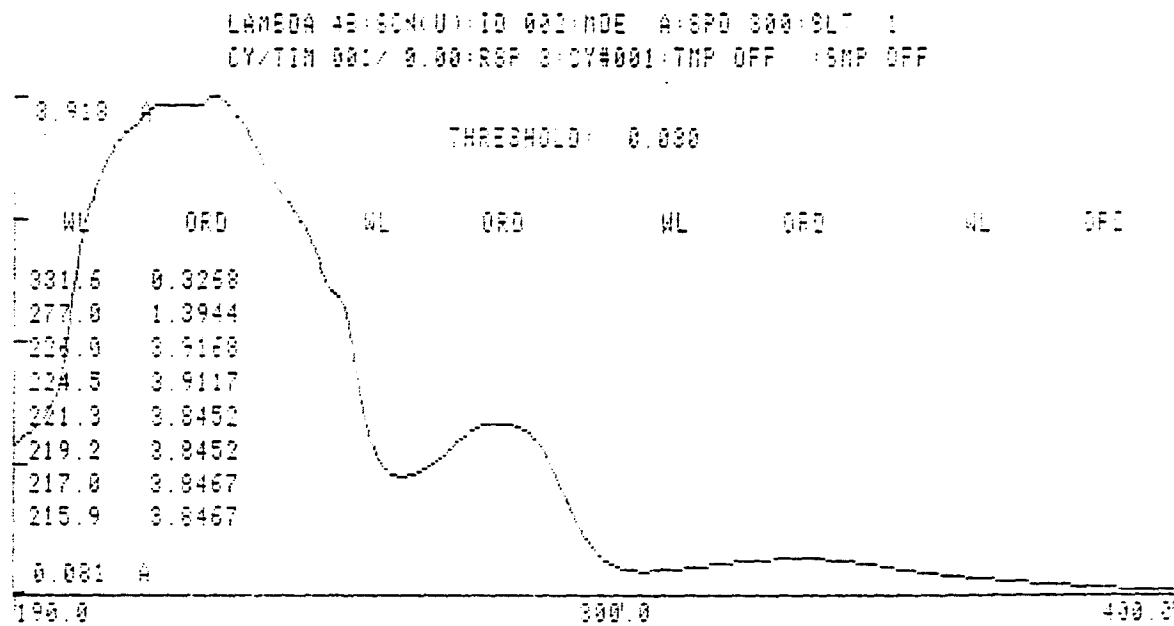


Fig. A.1.6.a Valoración Espectrofotométrica. Espectro de UV-V, relación molar Sn (II)/Suda I = 5.769, medio ácido, etanol al 95%.

LAMBDA 48:50N(U) WID 035:NDG A:EPD 100:BLT 1
 CY/TIM 001: 0.00:RSP 3:CY#001:TMP OFF :SMP OFF

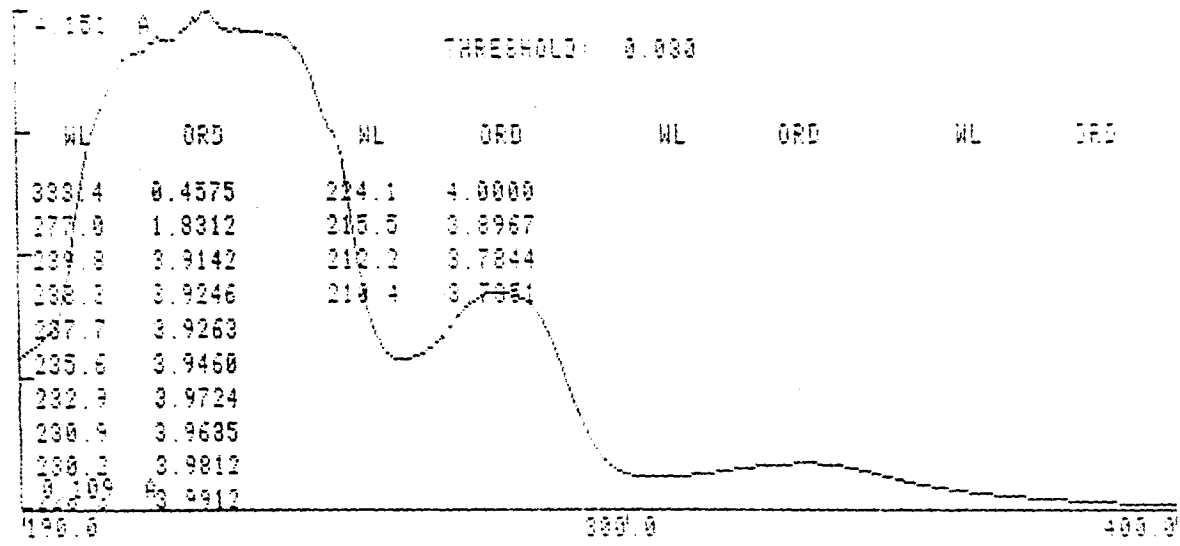


Fig. A.1.6.b Valoración Espectrofotométrica. Espectro de UV-V, relación molar Sn (II)/Sudán I = 4.285, medio ácido, etanol al 95%.

LANSDA 45:80:100:10:010:00E A:0FD 000:0LT 1
CY/TIM 001/ 0.00:RSP 5:CY#001:TMP OFF :REF OFF

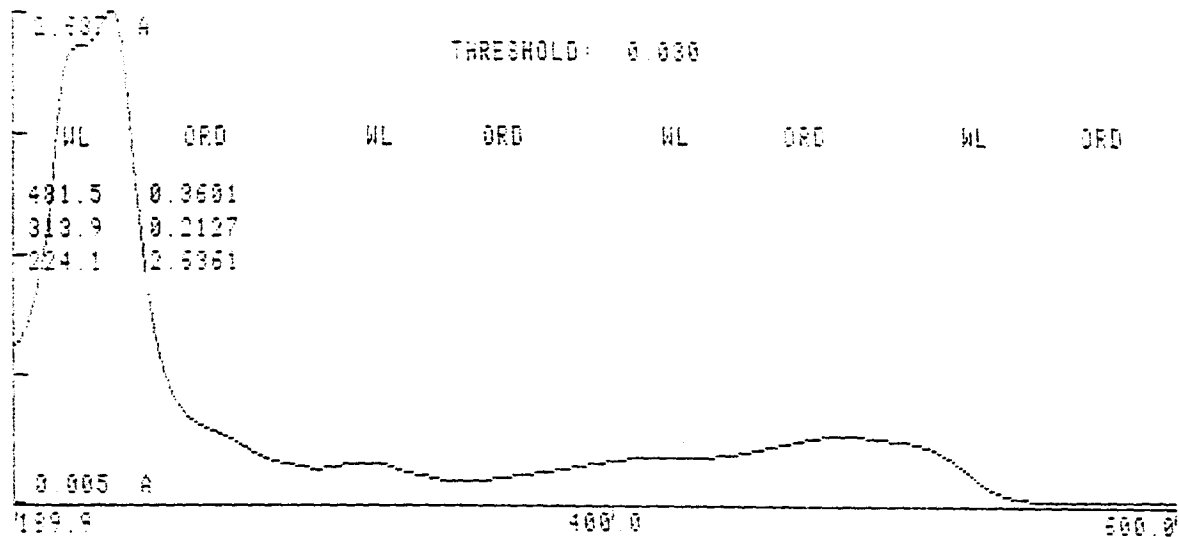


Fig. A.1.6.c. Valoración Espectrofotométrica. Espectro de UV-V, relación molar Sn(II)/Sudán I = 3.669, medio ácido, etanol al 95%.

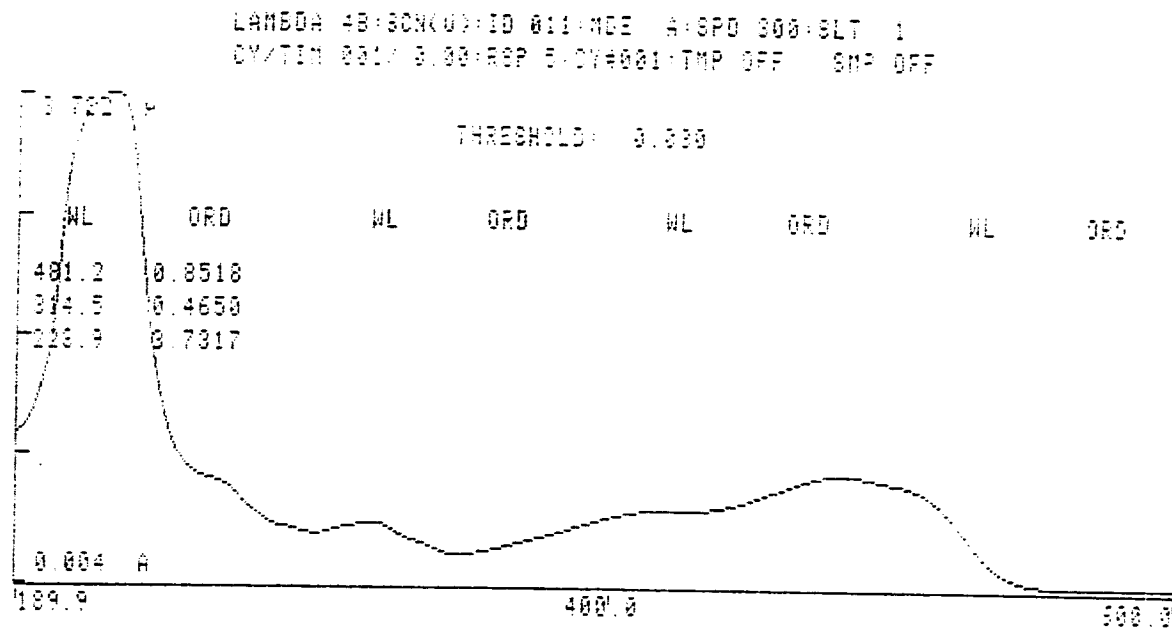


Fig. A.1.6.d. Valoración Espectrofotométrica. Espectro de UV-V, relación molar Sn(II)/Sudán I = 3.236, medio ácido, etanol al 95%

APÉNDICE 2

A.2.1. CÁLCULO DE LA PUREZA DEL SUDÁN I.

El resultado obtenido de la valoración del Sudán con Sn(II), representado en la gráfica de la Fig 3.1 del capítulo 3, muestra que el punto de equivalencia se encuentra en una relación molar de Sn (II)/Sudán I = 2.3.

Esta relación permite determinar la pureza del Sudán si se conocen los coeficientes estequiométricos involucrados en la reacción de reducción del colorante. De acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía, la reducción con estaño de los azocompuestos se efectúa con la ruptura total del grupo azo para producir las aminas correspondientes. Si los reactivos tuvieran un 100% de pureza el valor de la relación molar de Sn (II)/Sudán I sería igual a 2.0. Como la pureza del estaño era del 78.43%, es posible utilizar la siguiente ecuación matemática:

$$\frac{|S_{r'}| \cdot 0.7843}{|S_{wki} n| f_p} = 2.0$$

$$F_p \times 100 = \% \text{ pureza del colorante.}$$

NOTA: Suponiendo que la reducción del Sudán se llevara a cabo únicamente hasta la formación del hidrazo (dos electrones intercambiados), se obtendría un factor de pureza de 180%.

A.2.2 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE REACCIÓN.

Para calcular la constante de la reacción redox que se empleó para valorar el Sudán con el Sn(II), se tomó de la gráfica mostrada en la fig. 3.1 del Capítulo 3, el valor de la Absorbancia que corresponde a la relación molar de Sn(II)/Sudán I en el punto de equivalencia. El valor de absorbancia obtenido fue de 0.13. Este valor de absorbancia es proporcional a la concentración de Sudán I que queda sin reaccionar en el punto de equivalencia.

Para realizar los balances de masa necesarios para calcular esta constante, se tomó como base la siguiente expresión para la reacción:



De donde $K_r = 10^{3.46}$.

APÉNDICE 3

Los resultados obtenidos del análisis de los voltamperogramas cíclicos trazados como se describe en la sección 3.3.4.1, se encuentran resumidos en las siguientes tablas:

PICO A:

v (V/s)	$v^{1/2}$	$I_p/v^{1/2}$	I_{pA}/I_{pE}	E_p	ΔE_{pAE}
0.330	0.108	---	---	---	---
0.242	0.061	26.23	0.05	77	450
0.217	0.047	29.79	0.05	55	418
0.198	0.039	30.77	0.05	55	517
0.1815	0.032	43.75	0.06	44	484
0.165	0.027	44.08	0.05	55	495
0.1362	0.018	59.27	0.05	33	462
0.1237	0.015	26.12	0.02	22	456
0.1089	0.011	84.75	0.05	22	440
0.090	0.008	74.07	0.03	0	407
0.859	0.007	81.32	0.03	22	440
0.0495	0.002	244.89	0.04	0	385
0.315	0.0009	403.22	0.03	0	429
0.198	0.0003	1,503.61	0.05	22	563

PICO B:

v (V/s)	i_{pB}/i_{pE}	$i_p/v^{1/2}$	E_p	ΔE_{pBE}	$i_{pB}/i_{pC} + i_{pD}$	i_{pB}/i_{pC}	ΔE_{pBC}
0.330	0.13	40.40	495	990	0.91	1.00	220
0.242	0.15	71.83	495	968	1.00	1.10	204
0.217	0.13	76.45	495	968	1.28	1.50	220
0.198	0.14	91.83	495	957	1.12	1.28	198
0.1815	0.20	133.58	495	935	1.00	1.22	192
0.165	0.18	161.65	473	913	1.22	1.37	154
0.1362	0.17	204.74	473	902	1.08	1.52	154
0.1237	0.15	208.96	473	907	1.00	1.33	154
0.1089	0.21	337.30	462	880	1.05	1.42	165
0.090	0.13	345.68	462	869	1.00	1.40	132
0.0859	0.14	365.95	462	880	1.04	1.50	132
0.0495	0.13	816.26	440	825	1.11	1.66	88
0.0315	0.13	1,814.51	407	836	1.28	1.80	49
0.0198	0.12	3,826.53	429	770	1.07	1.87	55

PICOS C, D Y E

v (V/s)	$i_{pc}/v^{1/2}$	$i_{pd}/v^{1/2}$	$i_{pe}/v^{1/2}$	$i_{pa}+i_{pb}/i_{pe}$
0.330	40.40	3.67	297.52	---
0.242	65.30	6.53	470.16	0.20
0.217	50.96	8.49	577.62	0.18
0.198	71.42	10.20	652.99	0.19
0.1815	109.28	24.28	679.97	0.26
0.165	117.54	14.70	910.92	0.22
0.136	134.66	53.88	1,222.70	0.21
0.1237	156.72	52.23	1,358.23	0.17
0.1089	236.11	84.32	1,585.29	0.26
0.090	246.91	98.76	2,543.20	0.16
0.0859	243.96	108.43	2,629.44	0.17
0.0495	489.79	244.89	6,122.44	0.17
0.0315	1,008.06	403.12	13,907.79	0.15
0.0198	2,040.81	1530.61	31,629.42	0.16

OTROS RESULTADOS OBTENIDOS:

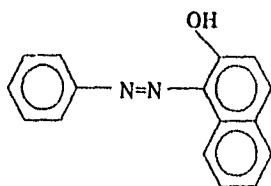
$\Sigma I_{P,ANOD.}/\Sigma I_{P,CAT.}$	$E_{p/2 \text{ pico E}}$	$E_{p/2 \text{ pico B}}$	$ E_p - E_{p/2} \text{ pico E}$	$ E_p - E_{p/2} \text{ pico B}$
---	-363	420	132	75
0.18	-330	407	143	88
0.16	-341	390	132	104
0.16	-330	409	132	86
0.22	-341	404	99	90
0.20	-308	390	132	82
0.18	-269	396	159	77
0.15	-300	396	133	77
0.22	-308	390	110	71
0.14	-308	374	99	88
0.15	-297	385	121	77
0.15	-275	385	110	55
0.14	-275	379	99	28
0.15	-280	385	99	44

APÉNDICE 4

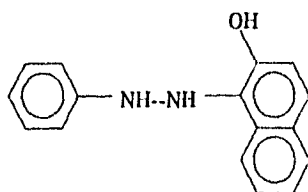
Las estructuras que corresponden a la simbología para dar los mecanismos de la reducción electroquímica del Sudán I, en el Capítulo de Conclusiones son:

1) Para el medio ácido:

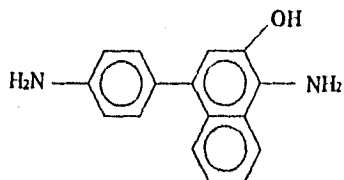
Sd:



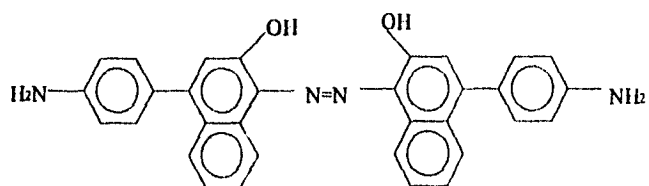
SdH₂:



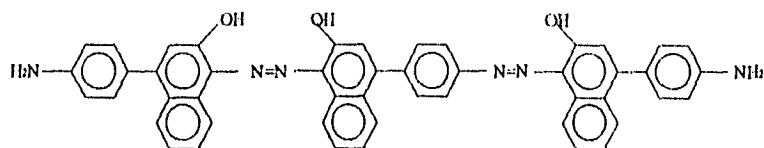
Sd_r:



(Sd-Sd)_α:

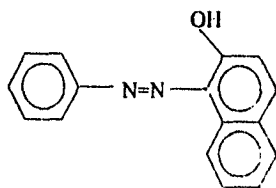


(Sd-Sd)_α' :

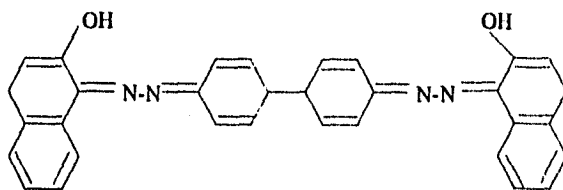


2) Para el medio básico:

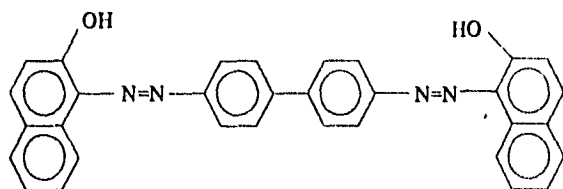
Sd:



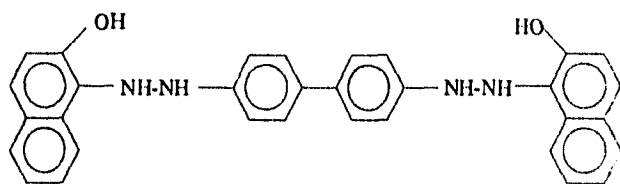
(Sd-Sd)_r:



(Sd-Sd)_{ox}:



(SdH-SdH):



LITERATURA CITADA

1. Streitwieser, A. Jr., Heathcock C.H., Kosower E.M.; Introduction to Organic Chemistry, 4th. edition(1993), Ed. McMillan Publishing Company.
2. Kirk, E.R., Othmer, D.F., Enciclopedia de Tecnología Química; Unión Tipográfica Editorial Hispano-América, Primera Edición en español, Vol. 5, pag. 319 y siguientes, 1961, México, D.F.
3. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. Vol. 8 Some aromatic azo compounds. International Agency for Research on Cancer. Lyon (1974).
4. Society of Dyers and Colourists (1971) Colour Index, 3rd. ed., Vol. III, Bradford, Yorkshire, Deanhouse Piccadilly, pag. 3566.
5. DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1955) Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems, Toxikologische Daten von Farbstoffen und ihre Zulassung Lebensmittel in verschiedenen Ländern, Mitt.6 (1), Wiesbaden, Steiner Verlag.
6. DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1957) Farbstoff-Kommission, Toxikologische Daten von Farbstoffen und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern, Mitt. 6(2), Wiesbaden, Steiner Verlag, pag. 53.
7. FAO/WHO (1973), List of additives Evaluated for their Safety-in-Use in Food, First Series, CAC/FAL 1-1973, pag. 45.
8. Marmion, M. Daniel, Handbook of U.S. Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons.,1993, N.Y.
9. Cerna, E., The polarographic determination of food dyes, Rass. Chim., 12, pag. 13-20 (1960).
10. Woldich, H. Feste Stoffe-Farbstoffe, In Handbuch für Lebensmittelchemie, II/2, Berlin, Springer Verlag, pag. 1247-1355 (1967).
11. Hayes. W.P., Nyaku, N.Y., Burns, D., Separation and identification of food dyes. III Improved resolution of selected dye pairs. J. Chromatogr. 71(3), pag. 585-587 (1972).
12. Takeshita, R., Yamashita, T., Itoh, N., Separation and detection of water-soluble acid dyes on polyamide thin layers. J. of Chromatogr. 73(1) pag. 173-182.

13. Clayson, D.B. & Bonser, G.M. (1965) The induction of tumors of the mouse bladder epithelium by 4-ethylsulphonyluaphthalene-1-sulphonamide. *Brit. J. Cancer*, 19, 311-316.
14. Drukrey, H. (1955) Schädliche und unschädliche Farbstoffe für Lebensmittel. *Z. Krebsforsch.*, 60, 344-360.
15. Miller, J.A. & Miller, E.C. (1953) The carcinogenic aminoazo dyes. *Advanc. Cancer Res.*, 1, 339-396.
16. Truhaut, R. (1955) Sur l'action cancérigène de certaines matières colorantes. Importance en hygiène alimentaire, en thérapeutique et en hygiène générale. *Ann. pharm. fr.*, 13, 36-51.
17. Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, (1980), John Wiley & Sons, N.Y.
18. Plambeck, J.A., *Electroanalytical Chemistry, Basic Principles and Applications*, (1982), John Wiley & Sons, Toronto.
19. Galus, Z., *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, (1976), Ed. John Wiley & Sons, N.Y.
20. Hume, D. N., Polarographic theory, Instrumentation & Methodology, *Anal.Chem.*, 40 (5), 174R-185R, (1968).
21. Nicholson, R.S., Shain, I., Theory of Stationary Electrode Polarography. *Anal.Chem.*, 36 (4), 706-723, (1964)
22. Nicholson, R.S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Anal.Chem.*, 37 (11), 1351-1355, (1965).
23. Mabbott, G. A., An Introduction to Cyclic Voltammetry, *J.of Chem. Educ.*, 60 (9), 697-706, (1983).
24. Bard, A.J., Electroanalysis and Coulometric Analysis, *Anal. Chem.*, 36 (5), 70R-77R, (1964).
25. Pouchert Charles J., *The Aldrich Library of FT-IR Spectra, Edition 1, Volume 2*, Milwaukee, Wisconsin, (1985), Substance No. 10,362-4.
26. Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 250C*, Gauthier-Villars & Cie Éditeur, Paris (1963).

27. Morrison, R.T., Boyd, R.N., Organic Chemistry, Second Edition, 1971, Allyn Bacon, Inc.
28. Bard, A.J., Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section, Volume XIII, Capitulo 4, 1978, Marcel Dekker, Inc.
29. Florence, T.M., Johnson, D.A., Batley, G.E., Polarography of heterocyclic azo compounds and their metal complexes, *Electroanal. Chem. & Interf. Electrochem.*, 50 (1974) 113-127.
30. Florence, T.M., Farrar, Y.J., Polarography of Azobenzene and its p-sulphonic acids, *Aust. J.Chem.*, 17 (1964), 1085-1097.
31. Florence, T.M., Polarography of aromatic azo compounds. I. Effect of substituents on the electroreduction of azo compounds, *Aust.J.Chem.*, 18 (1965), 609-618.
32. Florence, T.M., Polarography of aromatic azo compounds. II. Kinetic study of the disproportionation of 4-aminohydrazobenzene-4'-sulphonic acid, *Aust.J.Chem.*, 18 (1965) 619-626.
33. Birch, A.J., Nasipuri, D., Reaction mechanisms in reductions by metal-ammonia solutions, *Tetrahedron*, 6 (1959), 148-153.
34. Holy, N.L., Reactions of the radical anions and dianions of Aromatic Hydrocarbons, *Chem.Rev.*, 74 (1974), 243-277.
35. McLafferty, F.W., Interpretation of Mass Spectra, Third Edition, University Science Books, Mill Valley, California (1980).
36. Baynon, J.H., Mass Spectrometry and its applications to organic chemistry, (1960), Elsevier Published Company.