

00577
2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

UN ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES INDIGOIDES

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

JUAN RAMIREZ BALDERAS



TUTOR: Dr. E. Octavio Reyes Salas.

AÑO: 2003.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e imp
contenido de mi trabajo. INCCO01

NOMBRE: Juan Balderas Romírez

FECHA: 04 Junio 03

FIRMA: [Firma]

AGRADECIMIENTOS

Al Comité Técnico de Prestaciones a Becarios del Instituto Politécnico Nacional por la beca otorgada para la realización de esta tesis.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, al Dr. Manuel Hernán Barceló Quintal, a la Dra. Adriana Morales Pérez, al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel y al Dr. Bernardo Frontana Uribe, miembros del Jurado, por sus valiosos comentarios y sugerencias que quedaron plasmados en el escrito final.

Especialmente a mi tutor de tesis el Dr. E. Octavio Reyes Salas por el apoyo, la paciencia y el tiempo invertidos en mi.

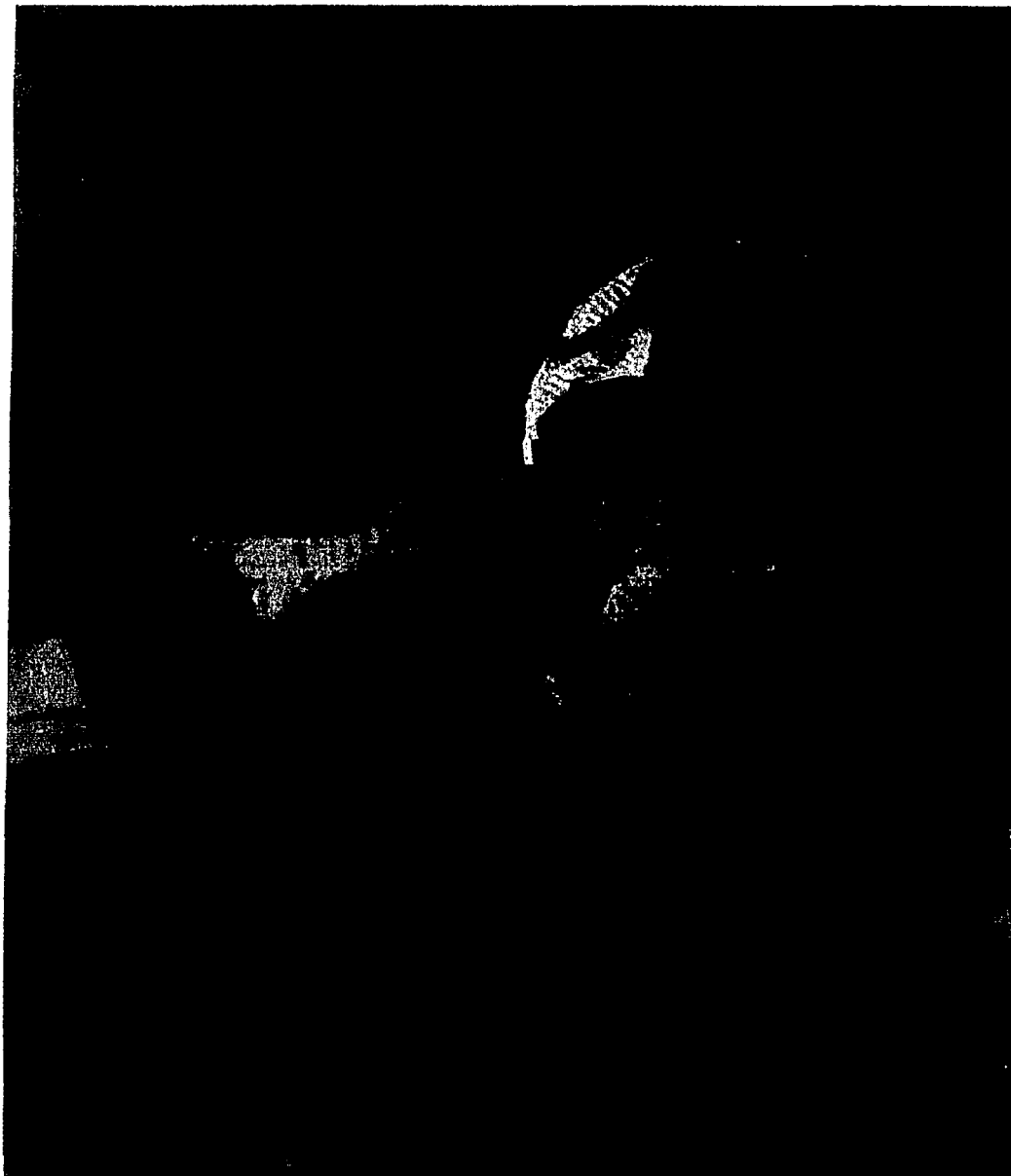
A la Dra. Margarita Reyes Salas por las figuras a color, aportación valiosa e indispensable en la culminación de este trabajo.

DEDICATORIA

A la Señora Socorro Balderas Bernal por el Gran Amor de Madre que me ha otorgado en los momentos que más lo he necesitado.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Electroquímica Analítica.
Departamento de Química Analítica.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.



P. Picasso (1902)

II

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

	pág.
CONTENIDO	III
INTRODUCCIÓN	IX
JUSTIFICACIÓN	X
OBJETIVOS	XIII
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.....	1
1.1 COLORANTES Y PIGMENTOS	5
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES	5
1.2.1 Clasificación de los colorantes por su origen	6
1.2.2 Clasificación de los colorantes por su estructura química	6
1.2.3 Clasificación de los colorantes de acuerdo a su aplicación	7
1.3 ÍNDIGO	10
1.3.1 Historia	10
1.3.2 Índigo natural	13
1.3.2.1 Métodos de obtención	14
1.3.3 Índigo sintético	14
1.3.3.1 Métodos de obtención	14
1.3.4 Propiedades físicas y químicas del colorante	18
1.3.4.1 Propiedades físicas	18
1.3.4.2 Fórmula química y peso molecular	18
1.3.4.3 Propiedades químicas	19
1.3.4.4 Índigo Carmín.....	20
1.3.5 Usos	23
1.3.6 Análisis químicos	23

3.2.2.6 Estudio de las gráfica de Tafel para la reducción del índigo sintético	68
3.2.2.7 Polarografía diferencial de pulsos	70
3.2.2.8 Relación de la intensidad de corriente de pico con la concentración. Prueba de linealidad de la curva de regresión. Límite de detección (LDD)	71
3.3 ÍNDIGO NATURAL	72
3.3.1 Polarograma diferencial de pulsos del índigo natural	72
3.3.2 Determinación del contenido de colorante en índigo natural por polarografía diferencial de impulsos	73
3.4 ÍNDIGO CARMÍN	74
3.4.1 Determinación de la pureza del índigo carmín	74
3.4.1.1 Valoración volumétrica del índigo carmín	74
3.4.1.2 Valoración potenciométrica del índigo carmín	74
3.4.1.3 Determinación polarográfica del índigo carmín	79
3.4.2 Estudio electroquímico del índigo carmín en agua	84
3.4.2.1 Polarografía clásica	84
3.4.2.2 Estudio del dominio de electroactividad	84
3.4.2.3 Polarogramas del índigo carmín	86
3.4.2.4 Dependencia del potencial de media onda del índigo carmín con el pH	87
3.4.2.5 Dependencia del potencial de media onda del índigo carmín con la concentración	91
3.4.2.6 Dependencia de la corriente límite del índigo carmín en función del pH	91
3.4.2.7 Estudio logarítmico para la reducción del índigo carmín	93
3.4.2.8 Estudio de las gráficas de Tafel para la reducción del índigo carmín	94
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	97

ANEXO A PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	107
ANEXO B ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES	111
ANEXO C PRUEBA DE LINEALIDAD Y LÍMITE DE DETECCIÓN	113
ANEXO D ESTUDIO LOGARÍTMICO	117
ANEXO E GRÁFICAS DE TAFEL	123
BIBLIOGRAFÍA	137



Ejercicio en Indigo
de
Margarethe Hauschka (1978)

VII

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

Una de las más antiguas e importantes materias colorantes orgánicas es el índigo, producto que tiñe de azul y se encuentra en numerosas plantas⁽¹⁾.

El índigo se conoce desde hace más de 4000 años. Hay referencias del colorante en escritos de remota antigüedad; se han encontrado trozos de tela coloreadas con índigo en las momias de Egipto y en las tumbas de los incas⁽²⁾.

Desde el descubrimiento del índigo, su cultivo, su extracción y su uso, fueron un factor económico muy importante a través del mundo.

El índigo natural se obtiene de plantas tales como la *indigófera tinctoria*, la *indigófera añil*, la *indigófera argentea*, etc.

Con el desarrollo de la tecnología y de las síntesis químicas a finales de siglo XIX se obtuvo el índigo sintético en escala industrial, que ha resultado un producto muy importante en la industria química⁽³⁾.

Una de las principales aplicaciones del índigo es como colorante en la industria textil para teñir de azul diferentes telas, en particular las de algodón (mezclilla). Para su aplicación es necesaria la reducción del índigo al leuco índigo que es un compuesto soluble en agua, incluso, recientemente (2002) se han registrado patentes sobre la aplicación del índigo a textiles^(4,5).

Debido a esta importancia, es necesario conocer el comportamiento químico y electroquímico del colorante; y desarrollar técnicas para su cuantificación, el control de su producción y de sus reacciones.

JUSTIFICACIÓN

En la industria de los colorantes la pureza de estos materiales se reporta con las frases "pureza mayor a", "contenido mínimo", etc., lo que implica que la pureza del producto se encuentra en un intervalo de valores relativamente amplio, por lo que generalmente, para este tipo de materiales, no resulta fácil conocer con precisión la pureza del material.

En el caso particular del índigo, donde la importancia comercial del producto radica en el hecho de que el precio de la sustancia se fija por el contenido de colorante, resulta imprescindible conocer con la mayor certeza posible su pureza.

Con lo que respecta al índigo natural la pureza del producto varía grandemente dependiendo de la región del mundo donde se cultiven las plantas que se usarán para la obtención del colorante y del método de extracción empleado.

Tanto los métodos de obtención del colorante, como la aplicación del índigo a productos textiles (uno de sus principales usos) involucran procesos en los que intervienen reacciones de transferencia de electrones por lo que el conocimiento electroquímico de la sustancia es de gran interés.

Los estudios reportados en la literatura que involucran los procesos de oxidorreducción del índigo y sus derivados, están encaminados principalmente a la determinación del colorante por medio de la oxidación del compuesto al usar para ello oxidantes fuertes y medianamente fuertes. Los métodos empleados para la

Introducción, Justificación y Objetivos

determinación del contenido de colorante son principalmente métodos volumétricos. En cuanto a métodos instrumentales existen pocos dentro de los cuales destaca el estudio electroquímico realizado por BEGGIATO⁽²⁷⁾ sobre la oxidación del índigo carmín a diferentes valores de pH.

También destaca en cuanto a métodos instrumentales se refiere, el estudio de BECHOTOLD⁽¹³⁾ quien reporta un proceso para la reducción de índigo disperso por medio de una electrólisis indirecta en la que emplea mediadores para lograr la reducción de los sistemas dispersos.

Por otro lado, la reducción del índigo, insoluble en agua para producir el leuco índigo (compuesto soluble) es de gran importancia ya que uno de los principales usos del índigo es la aplicación del compuesto como colorante textil. La reducción se lleva a cabo tradicionalmente por vía química en medio fuertemente alcalino con un exceso de agente reductor. Debido a la importancia económica del colorante se han usado agentes reductores tales como: ditionito de sodio, derivados de azufre y compuestos orgánicos hidroxycarbonílicos, etc. Estos reductores tienen la desventaja de que no pueden ser recuperados y en un proceso por lotes, como es la aplicación del índigo en textiles, no pueden ser reciclados, además del aumento en el costo del proceso.

En los últimos 12 años, el número de artículos técnico-científicos publicados sobre el índigo ha aumentado considerablemente (ver Tablas I y II). La gran mayoría son trabajos sobre aplicaciones del colorante; las cuantificaciones del índigo utilizan en general métodos clásicos (volumetrías) con frecuencia de manera indirecta.

Introducción, Justificación y Objetivos

Tabla I. Número de artículos publicados con relación al índigo en los últimos 22 años

Periodo	<1980	1980 a 1990	1991 a 2000	>2000
No. De artículos	4	8	44	21

Tabla II. Número de artículos publicados con relación al índigo en los últimos 22 años de acuerdo al método de análisis empleado.

Método	HPLC-CG	Espectroscopía	Electroquímica	Volumetría	Otros
No. de artículos	11	11	28	10	18

Algunos artículos han utilizado la electroquímica en procesos industriales y solamente 3 artículos hablan de la reducción directa del índigo para aplicarlo en procesos textiles y ninguno menciona la reducción polarográfica directa del índigo ni para cuantificaciones ni para aplicaciones.

Así, pues el siguiente trabajo tiene los objetivos siguientes:

OBJETIVOS

Objetivo General.

Realizar el estudio electroquímico de colorantes indigoídeos con el fin de establecer condiciones adecuadas para su análisis.

Objetivos particulares.

- Estudiar el comportamiento electroquímico del índigo en dimetilsulfóxido por polarografía clásica y polarografía diferencial de pulsos.
- Estudiar el comportamiento electroquímico del índigo carmín en medio acuoso por polarografía clásica.
- Evaluar parámetros electroquímicos, tales como: potencial de media onda ($E_{1/2}$), constante heterogénea de transferencia de carga (k_0) y coeficiente de transferencia de carga (α) para el índigo y el índigo carmín.
- Establecer las condiciones para la determinación del índigo por métodos polarográficos.
- Aplicar los resultados de los estudios previos para la cuantificación del índigo en un producto natural.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

Pintado el cielo en azul.
El mar pintado en azul.
El alma suelta en azul
Azul.

Azul.

El día jugó su as de oro
Y lo perdió en tanto azul.

Y el silencio dijo en coro:
"¡Ya mañana no hay azul!"

Carlos Pellicer.



Sacerdote gobernante
Cacaxtla, Tlaxcala, México

1.1 COLORANTES Y PIGMENTOS.

Los colorantes son sustancias naturales o sintéticas que tienen propiedades coloridas. Estas sustancias dan o proporcionan color al unirse o mezclarse de alguna manera con algún sustrato (fibras naturales o sintéticas, piel, grasas, plásticos, polímeros, etc.).

Los pigmentos en general son inertes, estables, insolubles en el medio que se utilizan y se adicionan al sustrato mediante la incorporación del producto durante la manufactura de un artículo determinado.

Los primeros colorantes utilizados por el hombre provenían de la naturaleza y eran empleados para teñir vestidos, pintar pieles y fabricar objetos artísticos con fines recreativos y religiosos, principalmente.

La industria de los colorantes sintéticos surge en 1857 cuando W.H. Perkin logra la producción del colorante púrpura por oxidación de la anilina con ácido crómico; esta reacción es la primera síntesis comercial de colorantes. Tales colorantes fueron superiores en gran manera en brillo, en tonalidad y en firmeza a los colorantes naturales similares.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES.

Los colorantes pueden clasificarse por tres sistemas diferentes: por su origen, por su estructura química y por los métodos por los cuales son aplicados sobre los sustratos.

1.2.1 Clasificación de los colorantes por su origen.⁽⁶⁾

En esta clasificación los colorantes se agrupan por el origen del que provienen, así encontramos a los colorantes: vegetales (como el añil), animales (por ejemplo la cochinilla, la grana, etc.) y minerales (óxidos de metales).

1.2.2 Clasificación de los colorantes por su estructura química.⁽⁷⁾

En esta clasificación los colorantes se agrupan en familias que cuentan con grupos funcionales comunes. A continuación se mencionan algunas de las principales clases químicas de colorantes.

Tabla 1.1 Clasificación de los colorantes de acuerdo a su constitución química.

Clase	Ejemplo
Nitroso	Verde Mordente 4 C.I. 10005
Nitro	Pigmento Amarillo 11 C.I. 10325
Azo (monoazo, diazo y triazo)	Rojo Disperso 1 C.I. 11110
Trifenilmetano	Verde Acido 16 C.I. 44025
Antraquinona	Violeta Solvente 13 C.I. 60725
Indigoides	Azul a la Tina 1 C.I. 73000
Ftalocianinas	Pigmento Azul 16 C.I. 74100
Lactonas	Amarillo a la Tina 5 C.I. 56005

Los **colorantes azóicos** forman la clase más numerosa y de más variadas aplicaciones entre todos los colorantes sintéticos. Es un grupo bien definido de compuestos caracterizados por la presencia de uno o varios grupos azo (-N=N-).

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.

Los **colorantes de antraquinona** son por lo común tinturas de tina. Un ejemplo de estos colorantes es el Rojo Turquesa cuyo componente básico es la alizarina (1,2-dihidroxi-antraquinona). D. Cardon⁽⁶⁾ clasifica a estos colorantes dentro del grupo que denominan quinonas (dicetonas aromáticas) y que comprende a las benzoquinonas (monocíclicas), naftoquinonas (bicíclicas) y antraquinonas (tricíclicas).

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

Las **ftalocianinas** sirven como pigmentos más que como colorantes.

1.2.3 Clasificación de los colorantes de acuerdo a su aplicación.⁽⁷⁾

Esta clasificación es la que generalmente se emplea debido a la gran importancia que tiene el determinar la utilidad del colorante. Para que un colorante sea útil, debe ser capaz de unirse fuertemente al sustrato de manera que éste no pierda su color con el lavado, por ejemplo; además, debe ser relativamente estable químicamente, en especial para soportar la acción de la luz. Desde este punto de vista, los colorantes se pueden clasificar en:

Colorantes directos. Son llamados colorantes directos aquellas sustancias generalmente aniónicas que tienen afinidad por fijarse a las fibras de celulosa; normalmente se utilizan en disolución acuosa. Estos colorantes no requieren el uso de mordentes y por lo tanto, se aplican directamente. Algunos colorantes directos requieren una diazotización sobre la fibra; otros, son aplicados después de un tratamiento que se le da a la fibra con sales metálicas especialmente de cobre o cromo. Los colorantes directos son usados sobre otros sustratos, además de los textiles, principalmente sobre piel y papel.

Colorantes mordentes. Los colorantes mordentes se emplean en combinación con un producto que se adiciona a la fibra y es absorbido por ella. Este producto o mordente puede después fijar al colorante y es casi siempre una sal metálica que forma un complejo insoluble con el colorante. El Colour Index clasifica en este grupo a los colorantes de cromo y a los colorantes metalocromicos, entre otros. En este grupo, cierto tipo de colorantes ácidos forman complejos con metales, en particular con el cromo y con el aluminio, la laca formada sobre la fibra mejora las propiedades de tonalidad, brillo y firmeza que el colorante ácido proporcionaría por sí solo.

Colorantes dispersos. Esta clase de colorantes son insolubles en agua y se usan con frecuencia para colorear acetato de celulosa por aplicación de una dispersión acuosa del colorante finamente dividido (definición originalmente presentada por el Colour Index). Sin embargo, trabajos recientes han demostrado que estos colorantes se disuelven en una pequeña proporción en agua y que el grado de solubilidad influye en la coloración y en la homogeneización del teñido. Esta clasificación abarca tres principales clases: nitro aril aminas, azocompuestos

y antraquinonas. Todos ellos contienen grupos amino o amino sustituidos, pero no contienen grupos hidrosolubles tales como grupos sulfónicos. Los usos principales de estos colorantes son en el teñido de acetato de celulosa, naylon, poliéster y fibras de poliacrilonitrilo. 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 nitroso y ozono en la atmósfera.

Colorantes sulfurados. Son colorantes insolubles en agua, contienen azufre como parte integral del grupo cromóforo y son usados principalmente para teñir fibras de celulosa. En general, tiñen moderada y firmemente en tonos negros, verdes y algunos azules. Son aplicados normalmente en un baño de sulfuro de sodio, donde el colorante inicial se reduce a su forma soluble en agua y la reoxidación de la forma soluble se lleva a cabo sobre la fibra en contacto con el aire.

Colorantes a la tina. Estos colorantes son aplicados en medio acuoso sobre las fibras como compuestos leuco obtenidos por reducción alcalina usando comunmente hidrosulfito de sodio, la oxidación subsecuente regenera el colorante original insoluble el cual es fuertemente adherido por el sustrato. Este importante grupo comprende a los colorantes indigoides. Su mayor aplicación es en la coloración del algodón aunque también se aplican con frecuencia en lana, seda y acetato de celulosa.

1.3 ÍNDIGO.

El índigo es conocido como el colorante orgánico más antiguo; es un producto que tiñe de azul y ha sido usado por miles de años para colorear y pintar diferentes tipos de sustratos. El nombre índigo es idéntico en alemán, inglés, francés y otras lenguas. El colorante, puede tenerse como: 1) índigo natural (obtenido a partir de numerosas plantas de la especie de las Indigóferas) ó 2) índigo artificial ó sintético (obtenido por síntesis orgánicas).

1.3.1 Historia.^(6,7,8,9)

La historia del índigo natural, se remonta a la noche de los tiempos y comienza en la India. El Atharvaveda, escrito bramánico de los milenios IV al I a.c. y el Samyutta Nikaya, texto pali de los milenios III al I a.c., hacen referencia al índigo como tintura.

Aún hoy en día, existe cierta controversia en cuanto a saber si el Egipto de los Faraones conocía la manera de producir la tintura del índigo, o si ellos utilizaban solamente el producto importado de la India como pigmento para pintar sus murales, o bien, para aplicarlo como pasta en los vendajes de las momias.

Una cosa es cierta, los egipcios reconocían diferentes tipos de azules y conocían por nombre diversas plantas tinctorias que usaban para el teñido o coloreado en azul. Esto lo mencionan tanto en sus escritos antiguos, como en los papiros Ebers del 1550 a.c., así como en sus inscripciones jeroglíficas dentro de sus templos (templo de Denderah).



Plantas Indigofóreas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fue por medio de los egipcios que el mundo grecorromano conoció al colorante. Se tienen noticias de él que datan de los viajes de Marco Polo, alrededor del año 1300. A principios del siglo XVI el colorante fue importado de las Indias orientales por vía marítima a Europa.

El índigo sintético (artificial) fue obtenido por Adolf Von Baeyer en 1880 y a partir de 1887 se empezó a comercializar en escala industrial. El índigo sintético fue aceptado rápidamente como colorante por sus características de tono y fuerte adherencia a las fibras. Este producto sintético pronto desplazó al índigo natural a pesar de los esfuerzos que hicieron los productores naturales por mejorar los métodos de agricultura.

1.3.2 Índigo Natural.^(3,6)

El índigo natural se obtiene de numerosas plantas, entre las cuales, las más importantes son las diferentes especies de indigóferas (papilionáceas) como son: la *indigófera tinctoria*, la *indigófera añil*, la *indigófera argentea*, etc.

Los principales componentes del índigo natural son la indigotina (índigo), que se encuentra entre el 70% y 90% de materia colorante en las mejores clases; la indirrubina (rojo de índigo), presente entre el 2% y 15% dependiendo de la clase y otros (pardo de índigo, cola de índigo, etc.). Justamente, la presencia de indirrubina es considerada una prueba del origen natural del índigo^(10,11).

1.3.2.1 Métodos de obtención.^(3,6)

Los métodos de obtención del índigo natural varían de acuerdo a la región del mundo que lo produce; sin embargo, a pesar de las diferencias, todos coinciden en el siguiente procedimiento general:

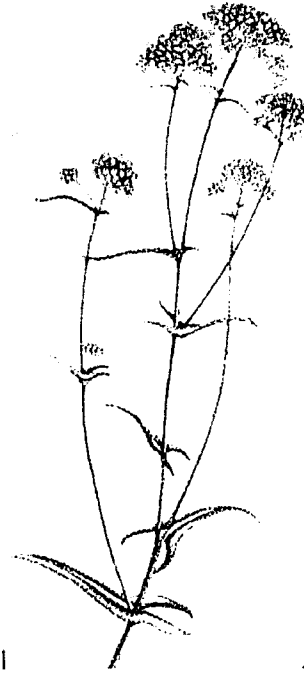
Se colocan las plantas en cubas de fermentación y se cubren con agua para extraer el indican (glucósido del indoxil, presente tanto en las hojas como en las ramas de las plantas). El indican se divide en glucosa e indoxil por hidrólisis enzimática. Dos moléculas de indoxil, en presencia del oxígeno del aire, se unen para dar indigotina (índigo).

1.3.3 Índigo sintético.⁽²⁾

Los estudios que se realizaron para producir índigo sintético iniciaron en 1883 y alcanzaron éxito en 1887 con la comercialización y producción a gran escala del colorante artificial. A partir de esos años se han presentado diferentes procesos para la producción del índigo sintético.

1.3.3.1 Métodos de obtención.^(7,8,12)

Proceso Heumann. Se hace reaccionar ácido antranílico con ácido cloroacético para obtener el ácido *o*-carboxílico de la fenilglicina (1), la cual por fusión en sosa caústica (200-220 °C) y exclusión de aire da el ácido indoxil-2-carboxílico (2), el que al oxidarse con el oxígeno del aire produce rápidamente el índigo. Fig. 1.1.



Pastel o Gueda (*Isatis tinctoria* L.)

Planta crucífera que florece en mayo con frutos violáceos que maduran en junio o julio. Crece al bordo de los caminos en Europa mediterránea y central, en Asia central (hasta el Himalaya) y en el norte de África.

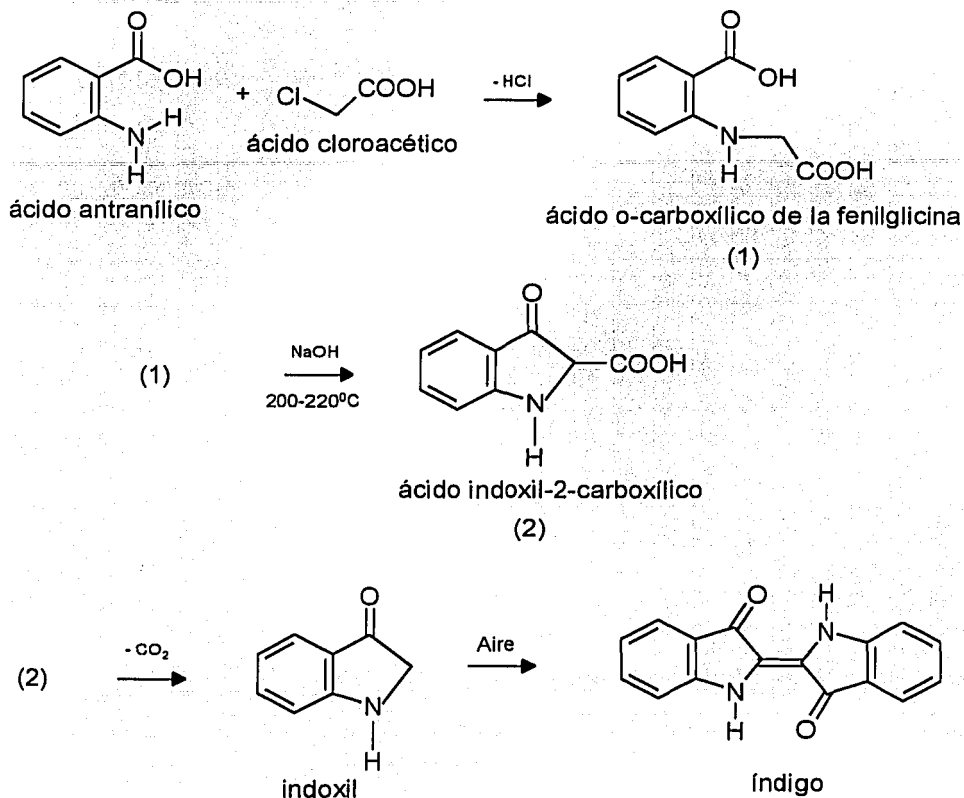


Fig. 1.1 Proceso Heumman para la obtención del índigo.

Proceso sodamida. A partir de anilina y ácido cloroacético se obtiene la fenilglicina (3), la que debe estar en el eutéctico KOH-NaOH a 190 °C para producir el indoxil por adición de sodamida. El indoxil al oxidarse con el oxígeno del aire da el índigo. Fig. 1.2.

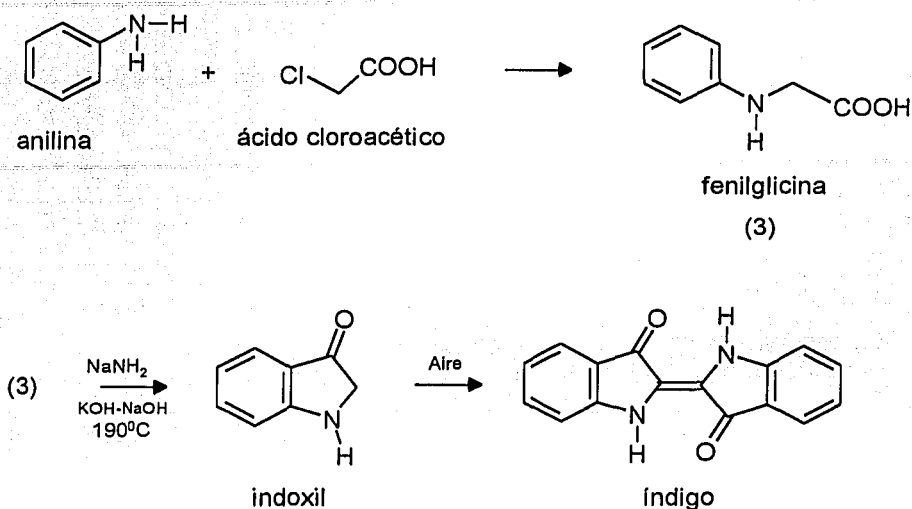


Fig. 1.2 Proceso sodamida para la obtención del índigo.

1.3.4 Propiedades físicas y químicas del colorante.

1.3.4.1 Propiedades físicas.^(3,12)

El índigo está constituido por cristales en forma de agujas de color azul-violeta oscuro, su punto de fusión es de 390-392 °C. Es prácticamente insoluble en agua, en ácidos y bases acuosas y en disolventes no polares. Se solubiliza ligeramente en disolventes polares de elevado punto de ebullición, por ejemplo, anilina, nitrobenzeno, fenol, anhídrido ftálico y dimetilsulfóxido.

1.3.4.2 Fórmula química y peso molecular.^(2,12)

La constitución de la fórmula estructural del índigo fue elucidada por A. von Baeyer entre 1866 y 1883; sin embargo, él asumió que el índigo presentaba una configuración Z- (ó configuración cis-). La configuración E- (ó configuración trans-) no fue confirmada sino hasta 1928 por Reis y Schneider utilizando análisis de rayos X (Fig. 1.3)



Fig. 1.3 Estructura química del índigo.
CAS [482-89-3] y CI: 73000

El Colour Index da al índigo el nombre de Azul a la Tina 1. C.I. 73000, el Chemical Abstracts lo nombra 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indol-3-ona y lo registra con el número de serie [482-89-3]

La fórmula química condensada es $C_{16}H_{10}N_2O_2$ y su peso molecular es de 262.27 g/mol.

1.3.4.3 Propiedades químicas.^(3,12)

El índigo es muy resistente a la luz y a elevadas temperaturas, incluso en presencia de aire. Las sustituciones nucleofílicas y electrofílicas son muy difíciles de llevar a cabo, sólo la sulfonación en ácido sulfúrico concentrado, que proporciona el ácido del índigo tetrasulfónico y la halogenación en nitrobenzono para introducir seis átomos de halogeno, son exitosas.

Los agentes reductores (por ejemplo, ditionito de sodio, hidroxiacetona, zinc, ó hidrógeno) convierten al índigo en leuco índigo. La acción de agentes oxidantes débiles producen deshidroíndigo; y la oxidación con permanganato ó cromato divide la molécula por el doble enlace central para dar isatin.

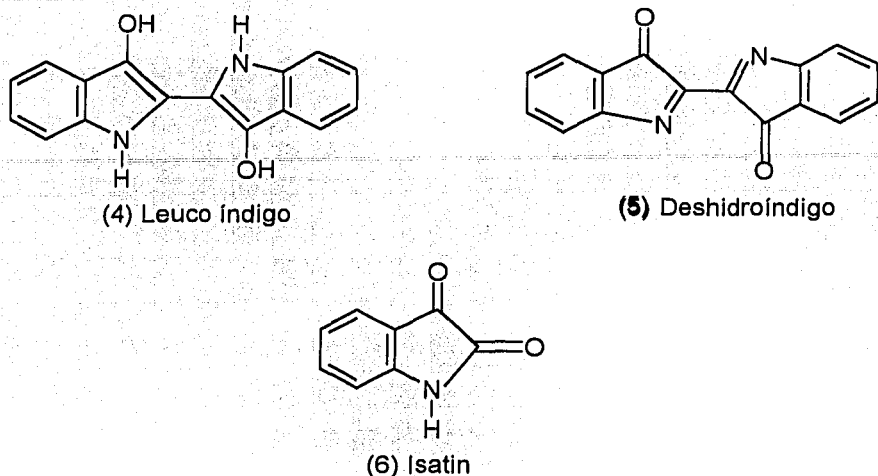


Fig. 1.4 Productos de la (4) reducción, (5) oxidación moderada y (6) oxidación fuerte del índigo.

1.3.4.4 Índigo Carmín

La sulfonación del índigo con ácido sulfúrico conduce al ácido índigo 5,5'-disulfónico, cuya sal disódica recibe el nombre de índigo carmín.

El Colour Index da al índigo carmín el nombre de Ácido Azul 74. C.I. 73015, el Chemical Abstracts lo registra con el número de serie [860-22-0]

La fórmula química condensada es $C_{16}H_8N_2O_8S_2$ y su peso molecular es de 466.36 g/mol. Su estructura química, se representa en la Fig. 1.5.

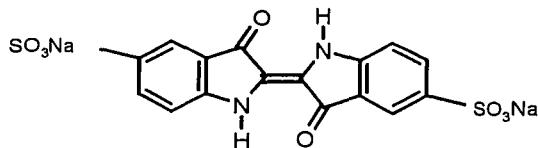


Fig. 1.5 Estructura química del índigo carmín.
CAS [860-22-0] y CI: 73015



1.- **Indigo de la India** (*Indigofera tinctoria* L.). Planta herbácea de 60 a 150 cm de altura. florece de mayo a agosto. Habita a orillas de caminos y ríos en Asia tropical y muchas regiones tropicales del planeta.

2.- **Indigo de Java** (*Indigofera arrecta*). Originaria de Etiopía; se cultiva en África, India y parte de Asia.

3.- **Indigo de América** (*Indigofera suffruticosa*). Originaria de América tropical, su cultivo se extiende por América del Norte, África y Asia.

4.- **Indigo de Egipto** (*Indigofera argentea*). Es más pequeña que otras variedades (mide menos de 40 cm de alto). Originaria del noroeste de la India, se ha naturalizado en Egipto y África oriental; se cultiva en Yemen y África del norte.

5.- **Indigo de Guatemala** (*Indigofera suffruticosa guatemalensis*). De Guatemala, su cultivo se ha extendido a América del Norte, Asia y África.

1.3.5 Usos.

El índigo se usa como colorante en la industria textil^(2,13), de los alimentos^(14,15), de los cosméticos e incluso en la medicina. Su principal aplicación es en la industria textil para teñir fibras de algodón, lana y seda.

1.3.6 Análisis químicos.

Debido a su importancia comercial se han sugerido numerosos métodos para la determinación del contenido de índigo; algunos de los cuales fueron la base para la determinación del índigo natural. El índigo se ha determinado por titulaciones volumétricas por oxidación con vanadio(V), cerio(IV), dicromato, iodato de potasio⁽¹⁶⁾, hierro(III)⁽¹⁷⁾ y con hexacianoferrato(III)⁽¹⁷⁾, o por reducción con una solución valorada de ditionito de sodio⁽¹⁸⁾. La primera etapa de los métodos antes mencionados consiste en la sulfonación de una muestra de índigo con ácido sulfúrico concentrado, seguida de la titulación volumétrica del ácido índigosulfonado diluido. Se ha determinado índigo por espectroscopía usando un patrón estándar de índigo y por valoración espectrofotométrica de índigo usando una solución estandarizada de vanadato de sodio⁽¹⁹⁾ (esta técnica requiere, también, de la obtención del ácido índigosulfonado). También se han empleado diversas técnicas cromatográficas^(20,21) para el estudio del colorante y existen también algunas referencias que se basan en métodos electroquímicos^(4,22,23,24,25,26).



Fibras teñidas con índigo



Piedras de añil natural

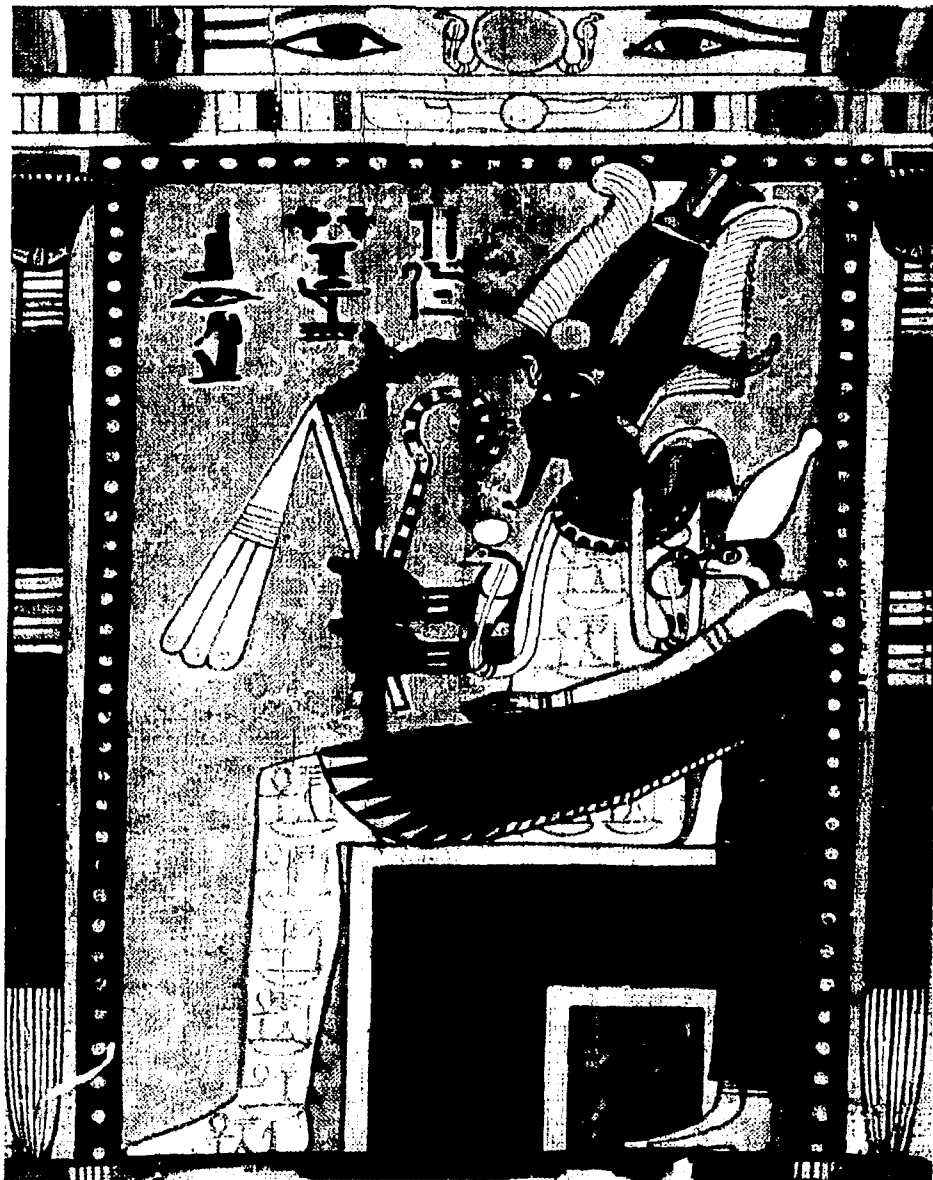
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS

Las flores del romero,
niña Isabel,
hoy son flores azules,
mañana serán miel.

Luis de Góngora



Osiris (hacia 1320 a. C)

Libro de los Muertos de Nebqed

2.1 PRINCIPIOS. ^(28,29,30)**2.1.1 Reacción electroquímica.**

Una reacción electroquímica es un proceso en el cual se realiza un intercambio de electrones que se efectúa en una interfase constituida por un electrodo y una disolución que contiene especies iónicas.

2.1.2 Celdas electroquímicas.

Una celda electroquímica es un sistema constituido, al menos, 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, ΔE , 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 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.

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

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

En donde iR_s es la caída de potencial, el cual se debe a las características de la disolución y del circuito eléctrico en donde se sumergen los electrodos. La contribución de este término al potencial medido puede minimizarse de varias formas, principalmente al utilizar 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.

2.2 VOLTAMPEROMETRÍA.

Toda reacción electroquímica depende de cuatro variables principales que se pueden relacionar matemáticamente y cuya forma implícita es:

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

Estas variables son la intensidad de corriente eléctrica, el potencial, 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 (lo que ocurre en el llamado régimen de difusión convectiva), 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.

2.2.1 Cinética de las reacciones electroquímicas.

2.2.1.1 La electrólisis.

El conocimiento estructural de la interfase metal-solución electrolítica permite alcanzar cierta comprensión de su energética. Por lo tanto, se puede comenzar por el estudio de los procesos de velocidad que ocurren en la interfase, es decir, las modificaciones que se producen en la misma cuando circula por ella una corriente eléctrica impulsada por una fuente externa. Este conjunto de fenómenos se denomina electrólisis. Los procesos de velocidad se caracterizan por cierto grado de irreversibilidad; por lo tanto, su estudio no cae dentro de la esfera de la termodinámica del equilibrio y sí en la de la cinética.

El estudio cinético de las reacciones de electrodo constituye un capítulo denominado cinética electroquímica. Resulta ventajoso iniciar el estudio de la electrólisis por la teoría simplificada de la misma, que facilite la comprensión de las teorías más complejas que se aplican a los problemas reales.

2.2.1.2 Teoría simplificada de la electrólisis.

Supongamos una celda electrolítica (Fig. 2.1) compuesta por los electrodos M y M' sumergidos, respectivamente, en las soluciones de sus iones S y S'. Los electrodos están conectados a la diferencia de potencial ΔV de una fuente externa de corriente eléctrica. Si E_M y $E_{M'}$ son los potenciales de M y M', respectivamente, medidos con respecto a un potencial de referencia común, se tiene que:

$$\Delta V = E_M + E_{M'}$$

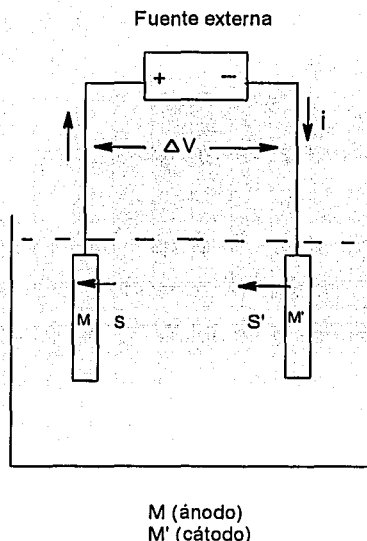


Fig. 2.1 Representación esquemática de una celda electrolítica

En la teoría simplificada de la electrólisis se admite que la velocidad de todas las reacciones que ocurren en los electrodos es infinita y que la velocidad de los iones o de las moléculas en el interior de las disoluciones es infinita también.

La corriente eléctrica I recorre el circuito en la dirección del electrodo M al M' . El conductor metálico externo es recorrido por electrones que parten del electrodo M y son transferidos por la fuente externa al electrodo M' . En el interior de la disolución electrolítica, los que entran al electrodo M deben provenir de una reacción de oxidación del tipo:

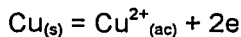


Análogamente y en forma complementaria, los electrones que llegan al electrodo M' son consumidos en una reacción de reducción:

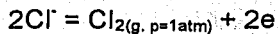


M y M' representan las especies reducidas y S y S' las especies oxidadas de los dos sistemas. De acuerdo con las convenciones aceptadas, en el ánodo (M) ocurre la reacción de oxidación y en el cátodo (M') la reacción de reducción. En la celda electrolítica, el ánodo es entonces el polo positivo y el cátodo el polo negativo. En su interior los iones son vehículos de la corriente, y los positivos se desplazan desde el ánodo hasta el cátodo y los negativos en sentido opuesto.

Tomemos como ejemplo una solución acuosa de cloruro de cobre en una celda con un electrodo de cobre y otro de platino saturado con cloro a $p=1$ atm. Resulta así que M =platino/cloro, M' =cobre, S =ion cloruro y S' =ion cúprico. En el electrodo de cobre se establece el equilibrio:



y en el electrodo de platino se establece el equilibrio cloro/cloruro (electrodo de cloro), expresado por:



El potencial de cada electrodo es el potencial de equilibrio correspondiente expresado por la ecuación de Nernst. Para el electrodo de cobre:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.06}{n} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

y para el electrodo de cloro:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0.06}{n} \log \left[\frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right]$$

donde a_i es la actividad de la especie i y E^0 , el potencial de electrodo normal del par oxidorreductor correspondiente. Se ha establecido así una celda cuya fuerza electromotriz, E , es la diferencia de potenciales de los potenciales de los dos electrodos:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$$

Cuando se mide E , lo que se hace es compensar exactamente con un potencial externo, ΔV , el valor de E , de tal manera que no circule corriente en el circuito celda-fuente externa, de tal forma que:

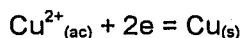
$$\Delta V + (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0) = 0$$

Resulta así que ΔV es una medida de E. La celda está en equilibrio, $\Delta V = -(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0)$ y por lo tanto, no ocurren reacciones netas en el sistema.

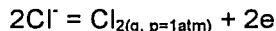
Sea ahora el caso en el que:

$$\Delta V + (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0) > 0$$

Esto significa que el potencial aplicado es mayor que la suma de los potenciales de los electrodos. En este caso, el sistema evolucionará tendiendo a igualar el potencial aplicado. Por lo tanto, en el electrodo de cobre debe disminuir la actividad del ion Cu^{2+} , y en el de cloro, la del ion Cl^- . Entonces la reacción total en el electrodo de cobre (cátodo) es:



y en el electrodo de cloro (ánodo):



Los electrones acumulados en el ánodo fluyen por el conductor metálico hacia la fuente externa y de ésta parte, un flujo de electrones hacia el cátodo. Para cerrar el circuito eléctrico, los iones Cl^- y Cu^{2+} en el interior de la disolución, se desplazan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente.

Otra posibilidad es cuando el potencial aplicado es menor que la diferencia de los potenciales de los electrodos:

$$\Delta V + (E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Cl_2/Cl^-}^0) < 0$$

Ahora el sistema responde en sentido contrario al anterior.

En el caso extremo cuando $\Delta V=0$, el potencial del ánodo es igual al del cátodo; los electrodos se encuentran en cortocircuito. Basándose en los potenciales normales de los electrodos de cobre y cloro, se prevé una oxidación en el electrodo de cobre y una reducción en el electrodo de cloro.

El análisis precedente muestra que la descomposición electrolítica de un sistema dado ocurre cuando la diferencia de potencial aplicada a la celda electrolítica excede la diferencia de los potenciales de equilibrio del sistema. Generalizando, el ejemplo anterior, esto se puede expresar así:

$$\Delta V \geq - (E_{M-M'}) = E_d$$

La diferencia de potencial mínima E_d , requerida para electrolizar el sistema, es su potencial de descomposición. Si la celda electrolítica está formada por dos electrodos iguales y reversibles sumergidos en la misma disolución, el potencial de descomposición tiende a cero. Si todos los procesos de velocidad en la celda electrolítica son infinitamente rápidos, el potencial aplicado externamente para circular una corriente eléctrica I se emplea en vencer los potenciales de equilibrio y la resistencia interna interpuesta entre los electrodos. Esta última cumple la ley de Ohm. En consecuencia se tiene:

$$\Delta V = E_d + IR$$

La diferencia de potencial aplicado para que circule la corriente eléctrica I es, en ausencia de complicaciones cinéticas, igual a la diferencia de los potenciales de descomposición termodinámicos, más la caída de potencial interna de la celda. El potencial de descomposición termodinámico es igual a la f.e.m. de la celda que se establece en el sistema.

Que el potencial aplicado deba ser mayor que la diferencia de los potenciales reversibles de los respectivos electrodos, es una condición necesaria, aunque no suficiente, para que ocurra una electrólisis. Hasta ahora se admitió que las velocidades de las reacciones de intercambio de electrones y los movimientos de iones eran infinitamente grandes, por lo cual a medida que transcurría el fenómeno, el estado de equilibrio en la interfase metal-solución se restablecía instantáneamente. Por ello, una tensión un infinitésimo superior a la f.e.m. de la pila reversible formada, debiera ser suficiente para mantener la electrólisis en forma continua. Pero esto no sucede en las celdas electrolíticas reales, donde todos los procesos cinéticos ocurren en un tiempo finito.

2.2.1.3 Introducción a la cinética de los procesos de electrodo.

En general, una reacción de electrodo consta de una serie de etapas, cada una de ellas con sus propias características cinéticas. La cinética electroquímica estudia el desarrollo tanto del proceso global, como las reacciones parciales que lo constituyen, determinando, cuando es posible, las velocidades de las etapas individuales. La velocidad del proceso global depende de las etapas parciales. Cuando éstas se presentan como consecutivas, la más lenta de ellas determina la velocidad del proceso total (etapa lenta o determinante de la velocidad).

Cuando una corriente eléctrica circula a través de una celda electrolítica, se pueden distinguir por lo menos tres procesos cinéticos fundamentales en las vecindades de los electrodos.

1. Los procesos de transporte de materia (reactivos) desde el seno de la disolución electrolítica hacia la superficie del electrodo (doble capa eléctrica).
2. La reacción de intercambio de electrones (paso de cargas eléctricas de la fase metálica a la especie electroactiva y, o viceversa) a través de la doble capa eléctrica. En ella intervienen iones, moléculas neutras y electrones.
3. Los procesos de transporte de materia (productos) hacia el seno de la disolución.

En una reacción de electrodo, cualquiera de los tres procesos fundamentales puede constituirse en el paso controlante de la reacción total. También pueden intervenir en un proceso de electrodo, reacciones químicas, fenómenos de adsorción, reacciones catalíticas, equilibrios iónicos, formación de películas insolubles, etc.

2.2.1.4 Planteo de la cinética electroquímica.

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas, que se producen en el campo eléctrico de la interfase electrodo-disolución, su velocidad, v , se expresa por el cambio del número de moles de una especie en la unidad de tiempo por unidad de superficie A . Si la reacción de electrodo es:



entonces:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_O}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dN_R}{dt} \quad 2.1$$

donde dN_O y dN_R son los cambios del número de moles de O y de R en el tiempo dt .

La electrólisis de un mol de O requiere el pasaje de nF coulombios; donde n es el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday. En tal caso la cantidad de electricidad, dQ , requerida para dN_O moles es de $dQ = -nFdN_O$.

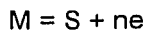
Si la corriente eléctrica que circula por la celda electrolítica es I , la densidad de corriente i será I/A . Teniendo en cuenta que $I = dQ/dt$:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = nF \frac{1}{A} \frac{dN_R}{dt} = nFv \quad 2.2$$

La densidad de corriente es una medida de la velocidad de la reacción de electrodo. Si F se expresa en coulombios por equivalente, n en número de moles de reactivos (-) o de productos (+) y t en segundos, i viene expresado por A/cm^2 .

2.2.1.5 Polarización de electrodo.

En cada electrodo de la celda electrolítica, se establecen los equilibrios dinámicos representados por:



Cada uno de ellos comprende un proceso anódico y otro catódico, cuyas respectivas velocidades de reacción se pueden expresar mediante densidades

parciales de corriente, una anódica ($i_+ > 0$) y otra catódica ($i_- < 0$), de modo que la velocidad de reacción neta de cada proceso total sea la suma algebraica de las densidades de corriente parciales. En el potencial de equilibrio, en cada electrodo resulta $|i_+| = |i_-|$.

Cuando se conecta un generador de tensión externo con la celda electrolítica se perturba el equilibrio, y circula entonces una corriente eléctrica neta a través de cada interfase. Las densidades parciales de corriente, anódica y catódica, no son ahora iguales en cada interfase. En un electrodo (ánodo) la corriente neta es $I = |i_+| - |i_-| > 0$, en tanto que en el otro (cátodo) resulta $I = |i_+| - |i_-| < 0$. El paso de corriente está asociado con un desplazamiento del potencial de cada electrodo de su valor en el equilibrio. Este desplazamiento se conoce como polarización de electrodo. La diferencia entre el potencial de electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial. El sobrepotencial anódico η_a es, entonces:

$$\eta_a = E_a - E_{r,a} \quad 2.3$$

y el sobrepotencial catódico η_c es:

$$\eta_c = E_c - E_{r,c} \quad 2.4$$

donde E_a y E_c son los potenciales del ánodo y del cátodo, respectivamente, referidos al electrodo normal de hidrógeno, cuando una corriente eléctrica I circula a través de la celda electrolítica, y $E_{r,a}$ y $E_{r,c}$ son los potenciales reversibles correspondientes en la misma escala de referencia.

El sobrepotencial es equivalente a una energía eléctrica que entra en acción en la interfase metal-disolución capaz de forzar el pasaje de la corriente eléctrica venciendo una resistencia, ya sea química o eléctrica, localizada en esa interfase. En relación con la cinética de los procesos electroquímicos fundamentales se pueden distinguir, por lo menos, tres tipos definidos de polarización: a) polarización de activación, b) polarización de resistencia y c) polarización de concentración.

2.2.1.6 Polarización de activación.

Se ha dado en llamar así a la polarización resultante de cualquiera de las reacciones consecutivas parciales que ocurren en la interfase, incluyendo la propia transferencia de carga, con excepción de los procesos de transporte.

Sea la siguiente reacción:



Donde O y R representan las especies oxidada y reducida respectivamente.

Los conceptos de la cinética química se aplican directamente a la reacción simple de transferencia de carga. La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de sustancias que participan en el proceso:

$$v = k \prod_i C_i^{x_i} \quad 2.5$$

donde k es la constante cinética específica de la reacción heterogénea por unidad de superficie; C_i es la concentración de la especie i , y x_i es el orden de reacción con respecto a i . Por lo que de 2.2 y 2.5 resulta:

$$i = nFk \prod_i C_i^{x_i} \quad 2.6$$

La constante k depende de la temperatura, de la presión y en particular, en la reacción de electrodo, del potencial aplicado en la interfase. La ecuación cinética anterior establece una relación entre magnitudes medibles, la densidad de corriente y el potencial de electrodo (a través de k).

La ecuación $R = O + ne$ comprende un proceso anódico y otro catódico. Si ambos procesos cinéticos son de primer orden, la velocidad de reacción, expresada en moles de sustancia formada sobre el electrodo por unidad de tiempo y por unidad de área, resulta:

$$-\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_O}{dt} = k_O C_R - k_R C_O \quad 2.7$$

donde k_O y k_R son las constantes específicas de velocidad de los procesos de oxidación y reducción, y C_O y C_R son las concentraciones de las sustancias O y R en la interfase de reacción, respectivamente. Las constantes de velocidad de las reacciones heterogéneas están expresadas en cm/s. La densidad de corriente es la suma algebraica de las densidades de corriente parciales anódica y catódica. Así pues, la ecuación 2.7 resulta:

$$i = i_+ - i_- = nF(k_O C_R - k_R C_O) \quad 2.8$$

de donde:

$$i_+ = nFk_O C_R \quad 2.9$$

$$-i_- = nFk_R C_O \quad 2.10$$

En la teoría de las velocidades absolutas de las reacciones químicas, un proceso cinético se puede asociar con una barrera de energía potencial que define el camino de la reacción a nivel molecular. La altura máxima de esta barrera esta relacionada con la energía de activación del proceso.

La barrera de energía se extiende en una distancia del orden de los diámetros moleculares entre los mínimos correspondientes a las energías libres de los reactivos y de los productos. Las reacciones que ocurren están representadas por el paso de un átomo de su estado normal R, a la forma del ion solvatado O, y por la reacción inversa. Entran en juego energías de enlace y de solvatación. R debe adquirir entonces una energía suficiente (energía libre de activación $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$) para superar la barrera de potencial. Viceversa, sin un ion O en solución se reduce a R, debe adquirir una energía suficiente (energía libre de activación $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$), para vencer las fuerzas que lo mantienen en solución y sobrepasar así la barrera de potencial en sentido contrario. El camino recorrido al pasar de O a R y de R a O constituye la coordenada de reacción. En el paso de O a R o viceversa existe un estado intermedio, correspondiente al tope de la barrera de potencial. Allí se supone la formación de un complejo activado cuyas propiedades son en cierta medida entre las de O y las de R. Por lo tanto, en ausencia de una diferencia de potencial en la interfase electrodo-disolución, sólo se transforman en iones las partículas R que presentan una energía libre igual o mayor que $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$. Análogamente los iones O con una energía igual o mayor que $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ pueden pasar a R. Tanto la velocidad de oxidación como la de reducción dependen de la altura de la barrera de energía.

Las constantes de velocidad de los procesos de oxidación y de reducción, de acuerdo con la teoría de las velocidades absolutas, son respectivamente:

$$k_o^0 = k \frac{KT}{h} \exp[-(\Delta G_+^0) / RT] \quad 2.11$$

$$k_R^0 = k \frac{KT}{h} \exp[-(\Delta G_-^0) / RT] \quad 2.12$$

El superíndice 0 indica la ausencia de campo eléctrico, K es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck y k un factor de proporcionalidad (coeficiente de transmisión), que en este caso se supone igual a la unidad.

Cuando se trata de una interfase metal-disolución cargada, en la distancia a que se extiende la barrera, está actuando también la energía del campo eléctrico en la interfase cargada. Así, en las reacciones de electrodo, además de los cambios energéticos propios de las reacciones químicas, participa la energía del campo eléctrico que, en principio, modifica la barrera de energía potencial.

Considérese ahora una diferencia de potencial positiva E a través de la doble capa eléctrica. El campo eléctrico actúa en favor del proceso anódico y en contra del proceso catódico. La energía de activación del proceso anódico ha disminuido en cierta fracción α de la energía eléctrica total, en tanto que la energía de activación del proceso catódico aumenta en la fracción $(1-\alpha)$.

$$\Delta G_+^* = (\Delta G_+^0) - \alpha nFE \quad 2.13$$

$$\Delta G_-^* = (\Delta G_-^0) + (1-\alpha)nFE \quad 2.14$$

α se denomina coeficiente de transferencia, y su valor está comprendido entre cero y uno, e indica la fracción del potencial E que contribuye en este caso a la reacción anódica.

Un potencial positivo que actúe a través de la doble capa eléctrica cambia la energía libre de R en la cantidad αnFE , y el tope de la barrera de energía aumenta en $(1-\alpha)nFE$. Es decir que la contribución eléctrica tiende a disminuir $(\Delta G_+^*)^0$ y a aumentar $(\Delta G_-^*)^0$. Entonces, para el proceso anódico resulta:

$$k_o = \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{(-\Delta G_+^*)^0}{RT}\right] \exp(\alpha nFE / RT) \quad 2.15$$

$$k_o = k_o^0 \exp(\alpha nFE / RT) \quad 2.16$$

y para el catódico:

$$k_R = \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{(-\Delta G_-^*)^0}{RT}\right] \exp[-(1-\alpha)nFE / RT] \quad 2.17$$

$$k_R = k_R^0 \exp[-(1-\alpha)nFE / RT] \quad 2.18$$

La densidad de corriente neta es, entonces:

$$i = nF \{C_R k_o^0 \exp(\alpha nFE / RT) - C_o k_R^0 \exp[-(1-\alpha)nFE / RT]\} \quad 2.19$$

La ecuación anterior es la ecuación cinética de la reacción total.

y las ecuaciones de las densidades de corriente parciales son:

$$i_+ = nFk_o^0 \exp(\alpha nFE / RT) \quad 2.20$$

$$-i_- = -nFEk_R^0 \exp[-(1-\alpha)nFE / RT] \quad 2.21$$

Un potencial positivo acrecienta exponencialmente la velocidad de oxidación y disminuye exponencialmente la de reducción. Un potencial negativo produce el efecto opuesto.

Cuando las velocidades anódica y catódica son iguales, el potencial del electrodo es un potencial en equilibrio. En tal caso se tiene:

$$i_o = C_R k_o^0 nF \exp(\alpha nFE_r / RT) = C_O k_R^0 nF \exp[-(1-\alpha)nFE_r / RT] \quad 2.22$$

donde i_o es la densidad de corriente de intercambio y cinéticamente equivale a la constante de velocidad. Es, por lo tanto, una magnitud característica de la reacción.

Las ecuaciones cinéticas se pueden escribir también en función del sobrepotencial, resulta entonces:

$$i = nF \{ C_R k_o^0 \exp(\alpha nFE_r / RT) \exp(\alpha nF\eta / RT) - C_O k_R^0 \exp[-(1-\alpha)nFE_r / RT] \exp[-(1-\alpha)nF\eta / RT] \}$$

y con la igualdad 2.22:

$$i = i_o \{ \exp(\alpha nF\eta / RT) - \exp[-(1-\alpha)nF\eta / RT] \} \quad 2.23$$

Esta última ecuación relaciona la densidad de corriente y el sobrepotencial cuando la reacción de transferencia de carga determina la velocidad del proceso global.

El estudio cinético de los procesos de electrodo tiene por objeto principal determinar αi_0 para interpretarlos a partir de un modelo de reacción (mecanismo de reacción).

2.2.1.7 Casos particulares de la ecuación cinética.

Cuando el sobrepotencial es grande (por ejemplo, a temperatura ambiente, $\eta \gg 0.1V$), la ecuación 2.23 establece que el valor de uno de los términos exponenciales es del orden de magnitud del 1% del otro y por lo tanto despreciable. Así, cuando η es grande y positivo, el proceso parcial anódico predomina sobre el catódico. Este caso, $\exp(nF\eta/RT) \gg 1$, y la ecuación 2.23 resulta:

$$i = i_0 \exp(\alpha nF\eta / RT) \quad 2.24$$

análogamente, cuando η es grande y negativo predomina el proceso catódico y $\exp[-(nF\eta/RT)] \gg 1$, la ecuación 2.23 resulta:

$$i = i_0 \exp[-(1 - \alpha)nF\eta / RT] \quad 2.25$$

Las ecuaciones 2.24 y 2.25 corresponden a la forma general:

$$|\eta| = a + b \ln i \quad 2.26$$

que es la ecuación de Volmer-Tafel. Según ella, el sobrepotencial es función lineal del logaritmo de la densidad de corriente. La pendiente b contiene a α . Para el proceso anódico:

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$$

$$b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

y para el proceso catódico:

$$a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0$$

$$b = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Cuando el sobrepotencial es pequeño (del orden de algunos mV), los términos exponenciales de la ecuación 2.23 se pueden desarrollar en serie y despreciar los términos de orden superior a la unidad, con lo que resulta:

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0} i$$

En este caso, la densidad de corriente es función lineal del sobrepotencial. La última ecuación se asemeja a la ley de Ohm, en la cual la relación RT/nFi_0 representa la resistencia de la reacción electroquímica.

2.2.1.8 Polarización de concentración.

Cuando la llegada de reactivos a la interfase de reacción, o el alejamiento de ella de productos, constituye la etapa lenta, se produce una diferencia de concentración entre la interfase de reacción y el seno de la disolución que origina una polarización de concentración. El proceso de transporte de materia puede entonces llegar a controlar la velocidad del proceso global. Supóngase un

electrodo de plata (empleado como cátodo) sumergido en una disolución de iones plata con actividad inicial a_{Ag^+} . Su potencial normal a 25 °C es 0.799 V. La electrodeposición de iones plata produce una disminución de su concentración en las inmediaciones del cátodo. Supóngase además que el transporte de iones plata desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo solo ocurre por difusión. La lentitud de este proceso, comparado con el de descarga, hace que el número de iones que se depositan sea, al principio, mayor que el número que llegan al electrodo. En consecuencia, la concentración de iones plata en las vecindades del cátodo irá disminuyendo con respecto a la del interior de la disolución hasta que, en un cierto momento, se llega a una situación estacionaria y se logra un potencial de electrodo que dependerá de la actividad de iones en la interfase. El potencial de equilibrio inicial depende de la actividad inicial y está dado por la ecuación de Nernst:

$$E_r = 0.799 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

en tanto que el potencial del electrodo alcanzado durante la electrólisis viene determinado por la actividad de la plata en la superficie del electrodo:

$$E_c = 0.799 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}^e$$

El sobrepotencial catódico se debe a un gradiente de concentración en la interfase de reacción, y resulta así:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^+}^e}$$

La magnitud del sobrepotencial de concentración depende del gradiente de concentración de la especie que difunde, expresada por la relación $\alpha_{Ag^+}^e / \alpha_{Ag^+}^e$. La máxima variación de concentración en las proximidades del electrodo resulta cuando $\alpha_{Ag^+}^e = 0$. En este caso la polarización de concentración se hace infinita. La corriente que circula alcanza entonces un valor límite dado por la velocidad del proceso de difusión. La corriente límite de difusión es importante en polarografía. La polarización de concentración puede tomar valores entre cero e infinito, y su magnitud se puede reducir aumentando la velocidad del proceso de transporte, ya sea mediante agitación o elevación de la temperatura.

2.2.1.9 Polarización óhmica.

La polarización óhmica está relacionada con la resistencia eléctrica interna, R , de la celda electrolítica. Tal resistencia puede deberse a la alta dilución de la especie electroactiva en las proximidades del electrodo, o a una película poco conductora en la superficie del electrodo, o a la propia resistencia entre el ánodo y el cátodo o entre el electrodo de trabajo, sobre el cual se estudia una reacción determinada, y el sistema de referencia. La resistencia R retarda el transporte de los iones a través de la interfase metal-disolución, puesto que al producirse una caída de potencial IR el potencial realmente aplicado en la interfase de reacción es menor que el potencial externo. La polarización óhmica está dada por la ley de Ohm:

$$\eta_r = IR$$

y puede llegar a determinar la velocidad del proceso global; η_r es directamente proporcional a la corriente que circula. En una celda polarográfica su valor puede

ser apreciable cuando se emplean disoluciones electrolíticas poco conductoras, por ejemplo, cuando los disolventes no son acuosos.

2.3 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 de 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 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:



Para trazar esta curva se fija (a un electrodo de gota de mercurio de superficie constante) un valor de potencial E y se mide la corriente de reducción obtenida en un valor determinado de tiempo t . 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 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, como la velocidad de difusión no puede sobrepasar un determinado valor, a medida que esta velocidad de reacción aumenta, es la velocidad de difusión la limitante de la corriente observada. Se llega entonces a mesetas con un valor de corriente máximo (i_{lim}) 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. Un parámetro importante es el potencial de media onda, que se define como el potencial obtenido para $i = i_{lim}/2$. El potencial de media onda puede variar en función de las concentraciones de las especies en disolución, pH, pL, etc.

2.4 POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.⁽³¹⁾

En la polarografía clásica, el potencial aplicado al electrodo de trabajo aumenta linealmente con el tiempo y si se traza una curva de potencial en función del tiempo se obtiene una gráfica que presenta una rampa lineal de potencial. En polarografía diferencial de pulsos, pequeños pulsos de potencial se superponen a la rampa lineal de potencial. La altura de un pulso se denomina amplitud del pulso. Cada pulso, con magnitud de 5 a 100 mV, se aplica durante los últimos 60 ms de vida de cada gota de mercurio. A continuación, las gotas se desprenden por efecto mecánico. La corriente no se mide continuamente, sino una vez antes de aplicar el pulso y de nuevo durante los últimos 17 ms del pulso. El polarógrafo sustrae la primera corriente de la segunda y se grafica esta diferencia en función del potencial aplicado. El polarograma diferencial de pulsos tiene una forma similar al de la derivada de un polarograma clásico.

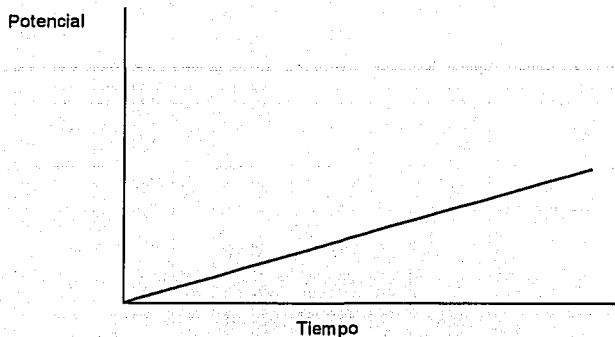


Fig. 2.2 Rampa lineal de tensión en polarografía clásica

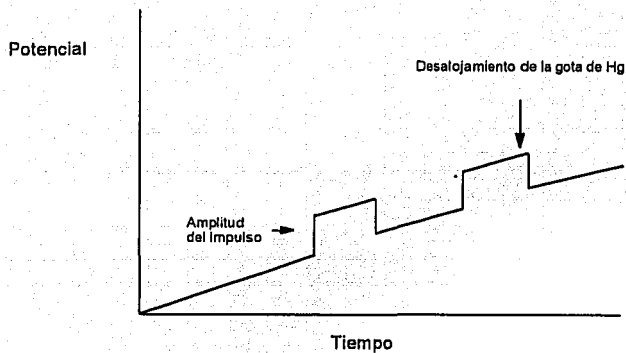


Fig. 2.3 Rampa con pulsos en polarografía diferencial de impulsos

CAPÍTULO 3

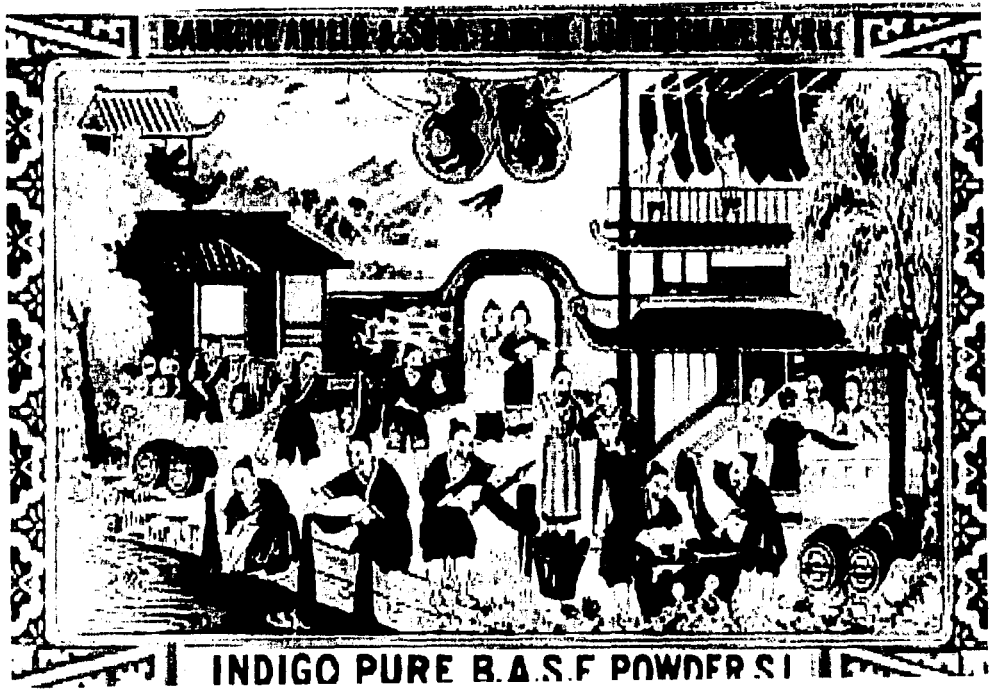
PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN

Tanto su tiempo la tarde extiende,
que en dos azules
uno despide y el otro vuelve.

Azul en sombra
lucero tiene.

Azul en luces
sus luces vence.

Carlos Pellicer.



INDIGO PURE B.A.S.F. POWDER S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

3.1.1 Reactivos y productos.

- Índigo sintético, R.A. marca Aldrich.
- Índigo carmín, R.A. marca Aldrich.
- Índigo natural proveniente del Estado de Oaxaca, Méx.
- Dimetil sulfóxido, R.A. marca Aldrich.
- Perclorato de tetraetilamonio, R.A. marca J.T. Baker.
- Perclorato de litio, R.A. marca Aldrich.
- Ferricianuro de potasio, R.A. marca Aldrich.
- Ácido clorhídrico, R.A. marca J.T. Baker.
- Ioduro de potasio, R.A. marca Mallinckrodt.
- Sulfato de zinc, R.A. marca Aldrich.
- Tiosulfato de sodio, R.A. marca Merck.
- Ácido sulfúrico concentrado, R.A. marca J.T. Baker.
- Iodato de potasio, R.A. marca Merck.
- Ditionito de sodio, R.A. marca Merck.
- Hidróxido de sodio, R.A. marca Mallinckrodt.
- Cloruro de potasio, R.A. marca Mallinckrodt.
- Biftalato de potasio, R.A. marca Merck.
- Acido acético, R.A. marca Merck.
- Acetato de sodio, R.A. marca Merck.
- Fosfato de sodio monobásico, R.A. marca Merck.
- Fostato de sodio dibásico, R.A. marca Merck.
- Borato de sodio, R.A. marca Merck.
- Mercurio para análisis polarográfico, marca Merck.

- Solución reguladora de pH 1.5 (Clark and Lubs).
- Solución reguladora de pH 2.0 (Clark and Lubs).
- Solución reguladora de pH 3.0 (Clark and Lubs).
- Solución reguladora de pH 4.0 (Acetatos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 5.0 (Acetatos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 6.0 (Fosfatos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 7.0 (Fosfatos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 8.0 (Fosfatos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 9.0 (Boratos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 9.9 (Boratos, R.A. marca J.T. Baker).
- Solución reguladora de pH 11.5 (Fosfatos, R.A. marca J.T. Baker).

3.1.2 Material y equipo.

- Material de vidrio de uso común en el laboratorio.
- Micropipetas.
- Potenciómetro.
- Agitador magnético.
- Electrodo combinado redox (indicador de Pt y referencia Ag/AgCl, KCl 3M).
- Electrodo de gota de mercurio, como electrodo indicador.
- Electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M como electrodo de referencia.
- Electrodo de calomel saturado (ECS), como electrodo de referencia.
- Electrodo de platino, como electrodo auxiliar.
- Potencióstato marca Metrohm.
- Microprocesador 693 VA Processor (Metrohm).
- Sistema de tres electrodos 694 VA Stand (Metrohm).
- Conjunto TACUSSEL PRG5.
- Graficador YEW 3036X.

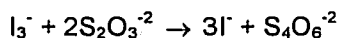
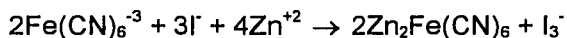
3.2 ÍNDIGO SINTÉTICO.

3.2.1 Determinación de la pureza del índigo sintético.

Valoración volumétrica.

Para la valoración por retroceso del índigo sintético (en esta técnica el índigo requiere sulfonación previa con ácido sulfúrico concentrado, como se indica en el Anexo A) se colocaron, 5.00 mL de la solución de índigo sulfonado de concentración cercana a 0.01 M y 5.00 mL de una solución de ferricianuro de potasio 0.100 M en un vaso de precipitados de 250 mL, se adicionaron 25 mL de HCl 6 M y se agitó durante 2 min. Se continuó con la agitación y se adicionaron en el siguiente orden: 175 mL de agua desionizada, 10 mL de ioduro de potasio al 10% en peso y 3 mL de sulfato de zinc al 30% en peso. Posteriormente se valoró el complejo de yodo producido en la disolución anterior con una disolución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.0506(± 0.0002)M usando como indicador almidón al 0.1% en peso. El punto final de la valoración del complejo de yodo, se alcanzó con 6.29(± 0.04)mL de tiosulfato de sodio que corresponde a 0.318(± 0.002)mmoles de tiosulfato gastado y que es equivalente a las milimoles de ferricianuro de potasio en exceso; estos resultados implican que la pureza de índigo sintético es de 88.5(± 4)%.

La reacción entre el índigo sulfonado y el ferricianuro de potasio da como producto al isatin (cuya estructura se presenta en la Fig. 1.4); las otras reacciones involucradas en esta determinación son:



3.2.2 Estudio electroquímico del índigo sintético en DMSO.

3.2.2.1 Polarografía clásica.

Las mediciones polarográficas se efectuaron con un montaje clásico de tres electrodos con un electrodo de plata-cloruro de plata ($\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl } 3\text{M}$) como referencia, un electrodo de platino como auxiliar y un capilar de mercurio como electrodo de trabajo.

3.2.2.2 Estudio del dominio de electroactividad.

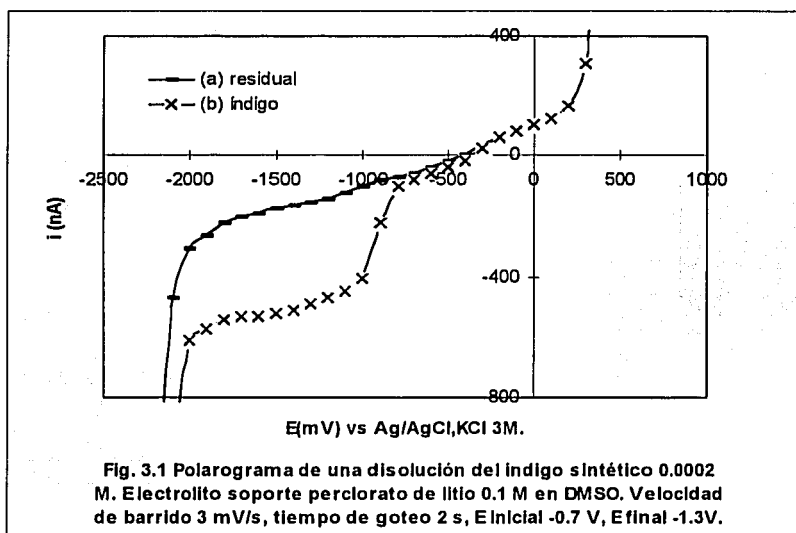
En dimetilsulfóxido (DMSO), tanto con perclorato de tetraetilamonio (PTEA) como con perclorato de litio (LiClO_4) se obtuvo un dominio de electroactividad similar de +200 a -2000 mV vs $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl } 3\text{M}$ (Fig.3.1a). Para esta determinación se colocaron, en una celda polarográfica 10 mL de la solución del electrolito soporte y se trazó el polarograma correspondiente. Las técnicas electroanalíticas que serán descritas, requieren que el oxígeno disuelto sea eliminado por medio de burbujeo con nitrógeno. En el presente trabajo, todas las disoluciones se burbujearon con nitrógeno durante 10 minutos y los voltamperogramas se trazaron manteniendo una atmósfera de nitrógeno sobre la disolución. Con el objeto de no ser repetitivos se omitirá esta aclaración en la descripción de los procedimientos.

3.2.2.3 Polarograma del índigo sintético.

Se obtuvieron los polarogramas del índigo sintético en DMSO tanto con PTEA como con perclorato de litio. Para ello se colocaron en una celda polarográfica 10 mL de una solución de índigo sintético de concentración 0.0002 M en la disolución de electrolito soporte y se trazó el polarograma correspondiente dentro del intervalo del dominio de electroactividad, partiendo del potencial de la barrera anódica y efectuando el barrido hacia potenciales menores. Condiciones de

operación: potencial inicial -500 mV, potencial final -1500 mV, velocidad de barrido 3 mV/s, tiempo de goteo 2.0 s.

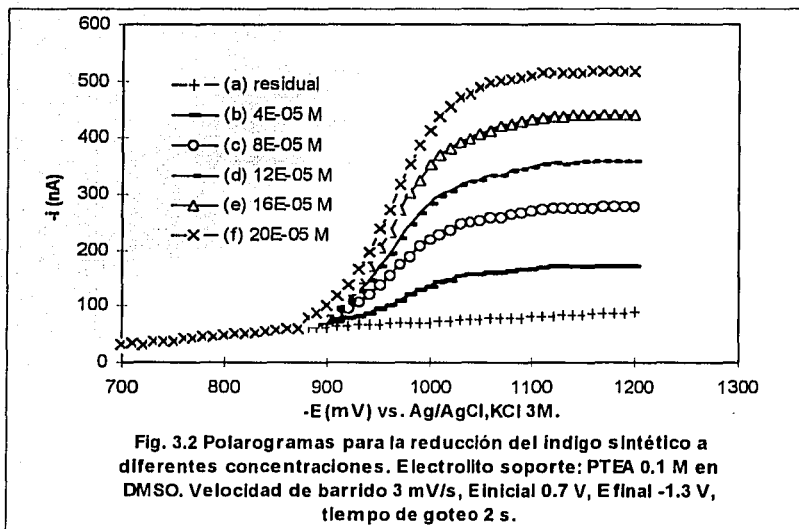
Para ambos electrolitos soporte los polarogramas obtenidos muestran una curva de reducción del índigo sintético que se inicia a potenciales de -800 mV y finaliza a -1100 mV referidos al electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M (Fig. 3.1b).



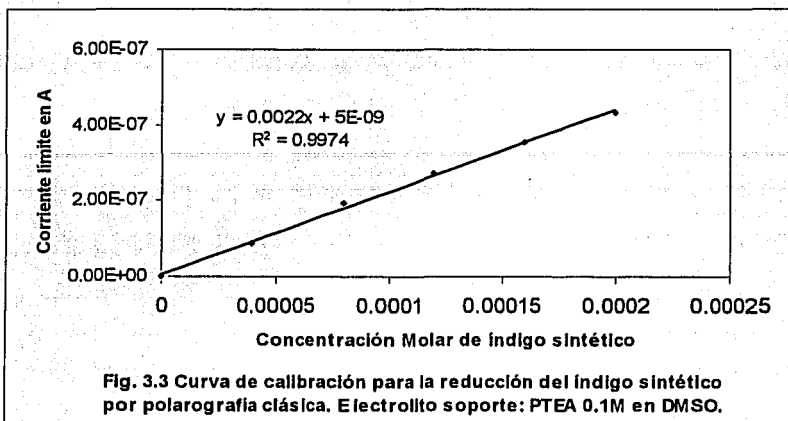
3.2.2.4 Polarogramas del índigo sintético a diferentes concentraciones.

Se obtuvieron los polarogramas para las siguientes disoluciones de índigo sintético: 4×10^{-5} M, 8×10^{-5} M, 12×10^{-5} M, 16×10^{-5} M y 20×10^{-5} M. Se colocaron, en una celda polarográfica 10.00 mL de las diferentes soluciones de índigo sintético y se trazaron los polarogramas correspondientes a cada una de ellas (Fig. 3.2). El trazo de los polarogramas se llevó a cabo con los siguientes parámetros de

operación: velocidad de barrido 3 mV/s, potencial inicial -0.70 V, potencial final de -1.3 V y tiempo de goteo de 2.0 s. Para el sistema electroquímico correspondiente a la reducción de índigo sintético, el potencial de media onda del sistema resulta de -967 mV (Fig. 3.2).



La recta de regresión obtenida de la curva de calibración para el intervalo de concentraciones estudiado es $y = 0.0022x + 5 \times 10^{-9}$ con un coeficiente de correlación de 0.9974. Se observa una tendencia lineal entre la corriente límite y la concentración del índigo sintético (Fig. 3.3).



De este estudio se observa que el método de la polarografía clásica para la determinación del índigo puede aplicarse para concentraciones incluso del orden de 10^{-5} molar. El límite de detección (considerando $LDD = y_0 + 3\sigma$) es de 1.3×10^{-5} mol L^{-1} , que corresponde a 3.4 $\mu g/mL$.

3.2.2.5 Estudio logarítmico para la reducción del índigo sintético.

Si se asume un comportamiento nernstiano como primera aproximación y se efectúa el estudio logarítmico de la curva de intensidad-potencial para la reducción experimental de índigo sintético por polarografía clásica, los resultados de dicho estudio que se resumen en la Tabla 3.1, muestran una pendiente negativa con valor de 72.8 mV.

Tabla 3.1 Resultados obtenidos del estudio logarítmico (considerando comportamiento nernstiano) para la reducción experimental de índigo sintético en DMSO.

$E_{1/2}$ (V/Ag/AgCl)	m	R^2
-0.9686	-0.0728	0.9985

Estos resultados implican que el sistema no es completamente nernstiano y que el número de electrones intercambiados es igual o mayor a uno.

3.2.2.6 Estudio de las gráficas de Tafel para la reducción del índigo sintético.

Con los datos obtenidos de la curva de intensidad-potencial para la reducción experimental de índigo sintético por polarografía clásica, se efectuó un tratamiento no nernstiano conocido comúnmente como gráficas de Tafel para determinar la cinética de reducción del compuesto. Para el estudio de Tafel, se debe representar gráficamente el valor del logaritmo de la intensidad de corriente medida en función del sobrepotencial. Sin embargo y debido a que comúnmente se desconoce el potencial normal condicional de los sistemas que se estudian, los datos de sobrepotencial son sustituidos por el valor del potencial obtenido de los polarogramas. Los resultados de este estudio se resumen en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Resultados obtenidos en el estudio de Tafel para la reducción experimental de índigo sintético en DMSO.

C^* (mol/cm ³)	m	ordenada	αn	$\log i_0$
4×10^{-8}	-3.1061	-9.9708	0.1863	-6.9622
8×10^{-8}	-4.9873	-11.6040	0.2950	-6.7733
12×10^{-8}	-6.1144	-12.5830	0.3617	-6.6606
16×10^{-8}	-6.8225	-13.1760	0.4036	-6.5677
20×10^{-8}	-7.3683	-13.6340	0.4359	-6.4970

Por otra parte, la corriente de intercambio (i_0) del sistema electroquímico, depende de la concentración de las especies electroactivas en el seno de la disolución (C^*) de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$i_0 = nFAK_0(C_{Red}^*)^{(1-\alpha)} (C_{Ox}^*)^\alpha$$

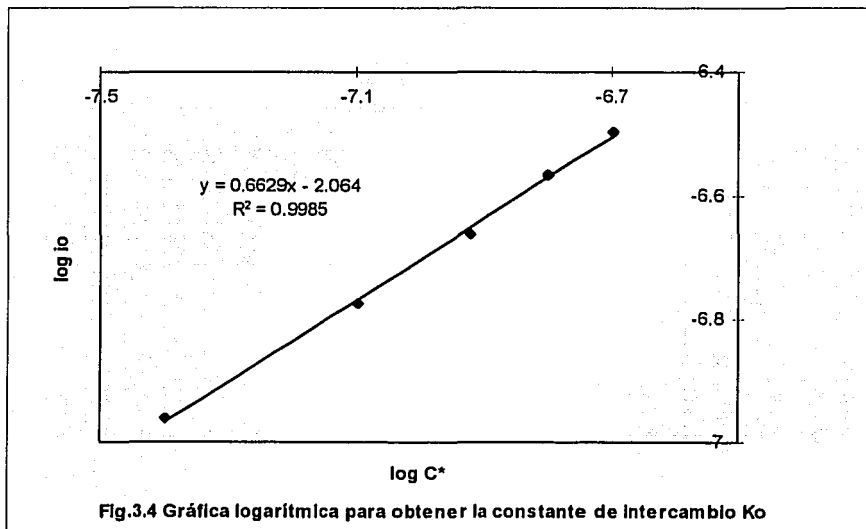
$$i_0 = nFAK_0(C_{Ox}^*)^{(1-\beta)} (C_{Red}^*)^\beta$$

Si $C_{Red}^* = 0$, entonces:

$$\log i_0 = \log nFAK_0 + \alpha \log C_{Ox}^*$$

$$\log i_0 = \log nFAK_0 + (1-\beta)\log C_{Ox}^*$$

Por lo que una gráfica del logaritmo de i_0 en función de $\log C^*$ da como resultado una recta de pendiente igual al coeficiente de transferencia y de ordenada al origen igual a $\log(nFAK_0)$.

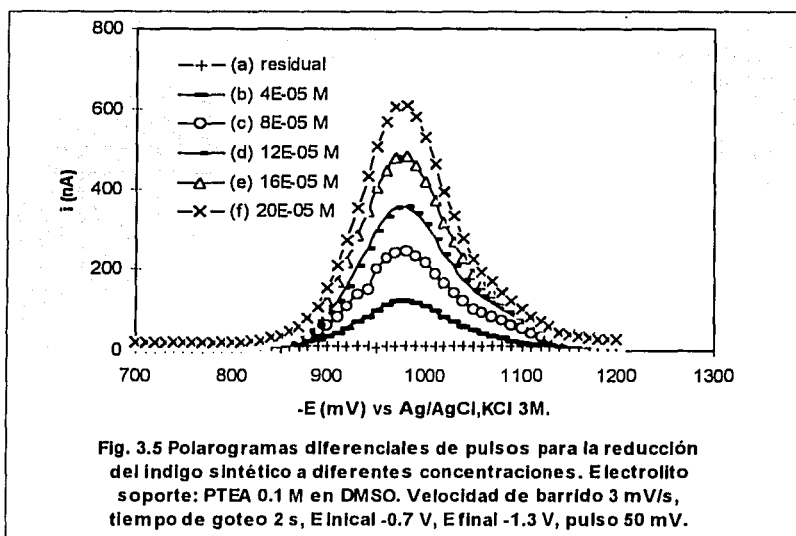


La Fig. 3.4 muestra claramente un valor de coeficiente de transferencia de carga de 0.66 para la reducción experimental de índigo sintético y con el dato de la

ordenada al origen, el valor de la constante de transferencia de carga resulta del orden de 10^{-5} cm seg⁻¹. Estos valores indican que se trata de un sistema electroquímico cuasirreversible (de acuerdo con los criterios presentados por A.J. Bard⁽²⁶⁾).

3.2.2.7 Polarografía diferencial de pulsos.

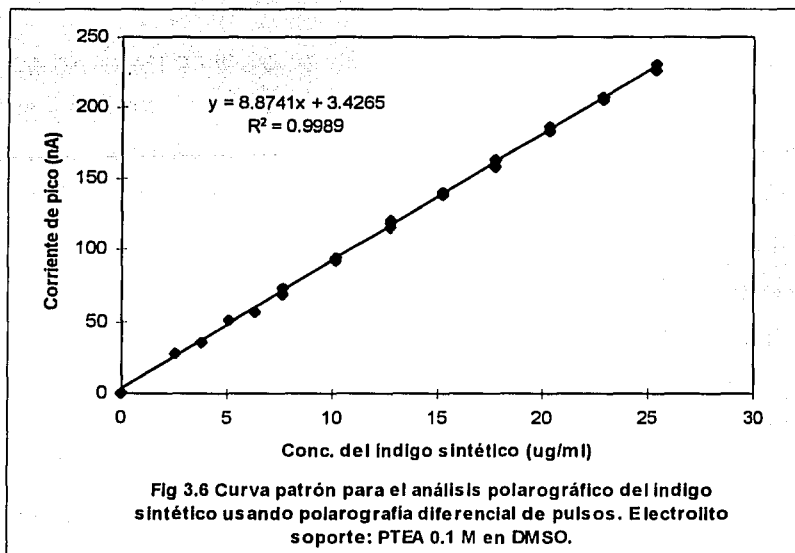
Se obtuvieron las curvas intensidad-potencial por polarografía diferencial de pulsos para las siguientes disoluciones de índigo sintético: 4×10^{-5} M, 8×10^{-5} M, 12×10^{-5} M, 16×10^{-5} M y 20×10^{-5} M. Cada vez se colocaron 10.00 mL de las diferentes soluciones de índigo en la celda polarográfica y se trazaron los polarogramas correspondientes a cada una de ellas (Fig. 3.5). El trazo de los polarogramas se llevó a cabo con los siguientes parámetros de operación: velocidad de barrido 3 mV/s, potencial inicial -0.70 V, potencial final -1.30 V, amplitud del pulso 50 mV y tiempo de goteo 2.0 s.



Los polarogramas obtenidos muestran un sólo pico polarográfico que se inicia a potenciales de -800 mV y finaliza a -1100 mV referidos al electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M (Fig. 3.5). Esta señal se atribuye a la reducción del índigo sintético. El potencial de pico (E_p) observado es de -960 mV vs el electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M; el cual es muy similar al potencial de media onda obtenido mediante polarografía clásica cuyo valor es de -967 mV.

3.2.2.8 Relación de la intensidad de corriente de pico con la concentración. Prueba de linealidad de la curva de regresión. Límite de detección (LDD).

Con los datos obtenidos de los polarogramas diferenciales de pulsos del punto 3.2.2.7, resulta una recta de regresión de $y = 8.8741x + 3.4265$ para el intervalo de concentración de 0 a 9.68×10^{-5} M ($25.39 \mu\text{g/ml}$) (Fig. 3.6). El resultado de la prueba de linealidad realizada a esta curva de regresión (Anexo C) es que el modelo de línea recta es apropiado para el intervalo de concentración considerado. La desviación estándar de la pendiente y de la ordenada al origen de la recta resultan, respectivamente, de 0.0588 y de 0.8684. El límite de detección (LDD) obtenido a partir de los resultados anteriores es de 2.70×10^{-6} M ($0.71 \mu\text{g/ml}$) (Anexo C).

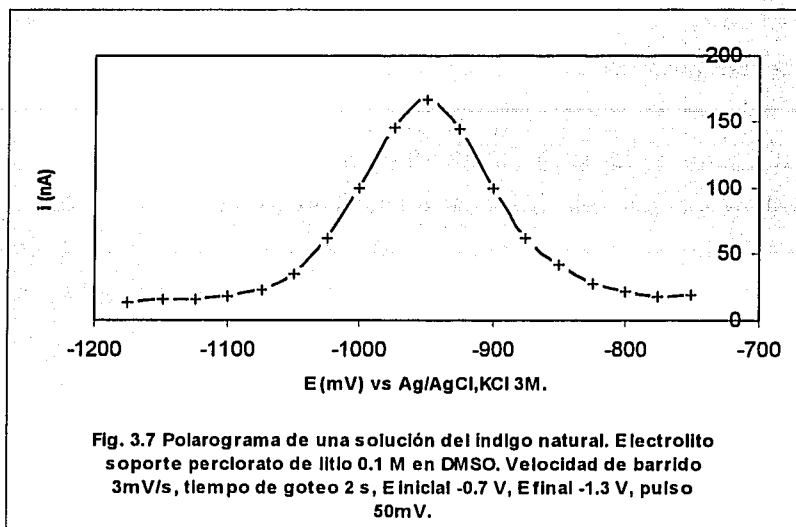


Por lo tanto puede concluirse que es posible aplicar el método de la polarografía diferencial de pulsos para la determinación de pequeñas cantidades de índigo (incluso menores a una ppm). Uno de los usos del índigo es como colorante en las industrias de los alimentos, de los cosméticos y de los medicamentos por lo que es importante alcanzar estos límites de detección.

3.3 ÍNDIGO NATURAL.

3.3.1 Polarograma diferencial de pulsos del índigo natural.

En una celda polarográfica se colocaron 10.00 mL de la solución de índigo natural en DMSO y se trazó el polarograma correspondiente (Fig. 3.7). El trazo de los polarogramas se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el estudio del índigo sintético, es decir con los siguientes parámetros de operación: velocidad de barrido 3 mV/s, potencial inicial -0.70 V, potencial final -1.30 V, amplitud del impulso 50 mV y tiempo de goteo 2,0 s.



3.3.2 Determinación del contenido de colorante en el índigo natural por polarografía diferencial de pulsos.

En una celda polarográfica se colocaron 10.00 mL de la solución de índigo natural y se trazó el polarograma correspondiente (el análisis se realizó por duplicado). El trazo de los polarogramas se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el estudio del índigo sintético. El potencial de pico (E_p) observado es de -960 mV vs el electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M. Es decir, idéntico al del índigo sintético. El promedio de la corriente de pico obtenida al analizar el índigo natural resultó de 163.37 nA que corresponde a una concentración de 6.87×10^{-5} M (18.03 $\mu\text{g/ml}$). A partir de estos datos, se deduce que el porcentaje en peso del colorante en la muestra natural fue de 36.1%.

3.4 ÍNDIGO CARMÍN.

3.4.1 Determinación de la pureza del índigo carmín.

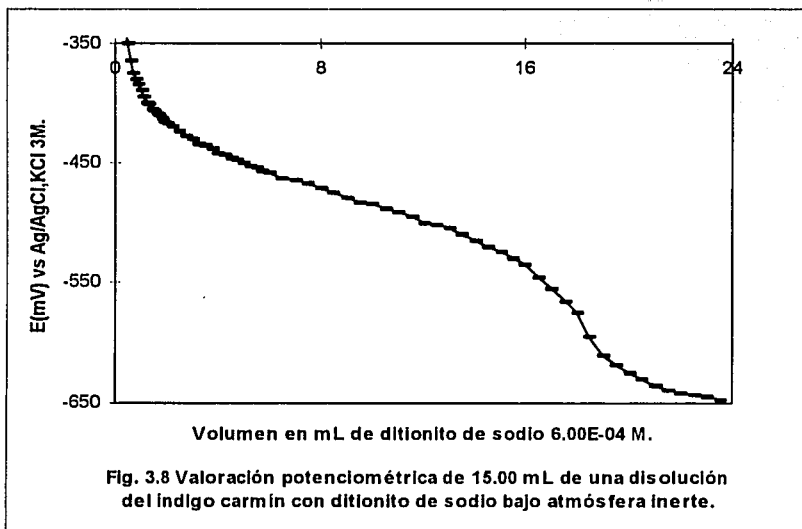
3.4.1.1 Valoración volumétrica del índigo carmín.

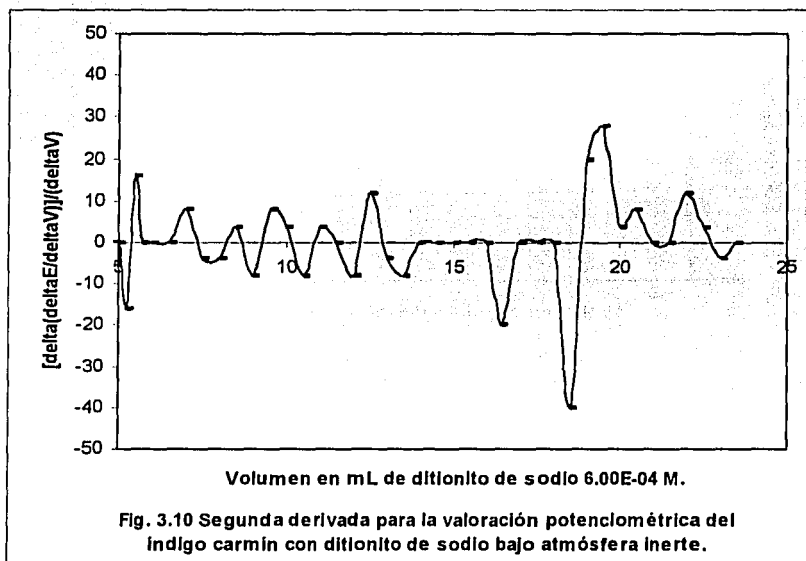
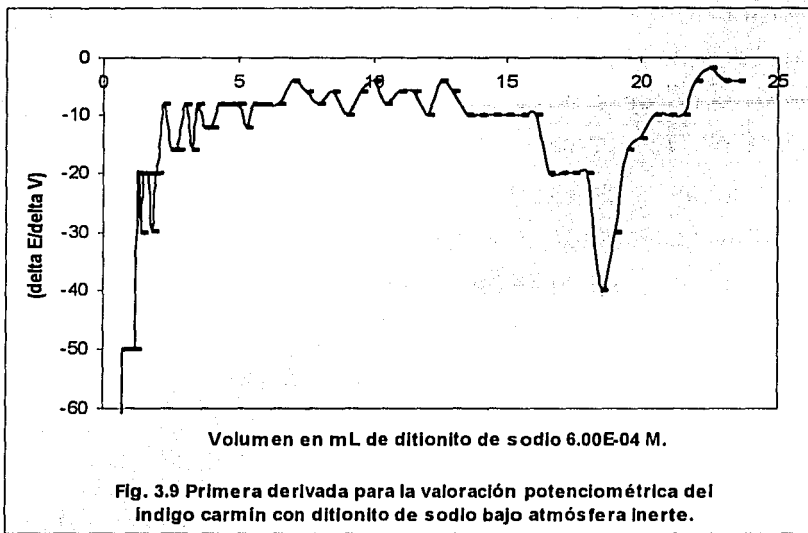
Para la valoración por retroceso del índigo carmín se colocaron 5.00 mL de la solución de índigo carmín de concentración cercana a 0.01 M y 5.00 mL de una solución de ferricianuro de potasio 0.100 M en un vaso de precipitados de 250 mL, se adicionaron 25 mL de HCl 6 M y se agitó durante 2 min. Se continuó con la agitación y se adicionaron en el siguiente orden: 175 mL de agua desionizada, 10 mL de ioduro de potasio al 10% en peso y 3 mL de sulfato de zinc al 30% en peso. Posteriormente se valoró la solución anterior con una disolución estandarizada de tiosulfato de sodio $0.0506(\pm 0.0002)$ M usando como indicador almidón al 0.1% en peso. El punto final de la valoración del complejo de yodo, se alcanzó con $6.64(\pm 0.04)$ mL de tiosulfato de sodio que corresponde a $0.336(\pm 0.002)$ mmoles de tiosulfato de sodio gastado y que es equivalente a las milimoles de ferricianuro de potasio en exceso; estos resultados implican que la pureza de índigo carmín es de $89.3(\pm 4)\%$.

3.4.1.2 Valoración potenciométrica del índigo carmín.

Para la valoración por reducción directa del índigo carmín, se tomó una alícuota de 15.00 mL de la solución de índigo carmín de concentración cercana a 0.001 M y se transfirió a un vaso de precipitados de 50 mL, se montó el sistema potenciométrico consistente de un electrodo redox combinado formado por un electrodo de platino como electrodo indicador y un electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M como electrodo de referencia. Se valoró la solución con una disolución alcalina (pH=12) estandarizada de ditionito de sodio $6 \times 10^{-4}(\pm 0.04)$ M. Durante la

valoración potenciométrica se mantuvo en el sistema una atmósfera de nitrógeno para evitar que el oxígeno del medio reaccionara tanto con el ditionito de sodio como con el compuesto leuco obtenido de la reducción del índigo carmín. El punto final, determinado sobre la curva logarítmica (Fig. 3.8) se alcanzó a un volumen cercano a 18 mL. Al representar las derivadas de la curva de valoración (Fig. 3.9 y 3.10), se determina con mayor precisión un volumen de 18.3 mL del ditionito de sodio de sodio al punto de equivalencia que corresponde a 1.10×10^{-3} (± 0.04) mmoles de ditionito e implica que la pureza de índigo carmín es de $63(\pm 1)\%$.





Pese a las condiciones estrictas de control, esta valoración presenta problemas de reproducibilidad.

En efecto, al realizar repeticiones de la valoración anterior para determinar la reproducibilidad del experimento, se observó que aunque se mantuviera controlada la atmósfera inerte, el punto final variaba cuando se modificaba el tiempo de toma de lectura y los resultados difieren un poco al utilizar diferentes concentraciones de reactivos. Por lo tanto, el valor de la pureza del índigo carmín que se reporta por este método corresponde al promedio más reproducible de los resultados obtenidos.

Como puede observarse de las valoraciones del índigo carmín, al emplear los dos métodos más recomendados en la literatura, existen grandes diferencias en los resultados: en la valoración por oxidación con ferricianuro se obtiene 89.3% de pureza y en la reducción con ditionito 63%. Estas incongruencias nos indican errores sistemáticos en uno o en ambos métodos empleados durante la experimentación.

En efecto, al realizar la oxidación con ferricianuro y valorar posteriormente el exceso de ferricianuro, puede considerarse que, por las características del método, todos los reductores presentes se han oxidado (si son más fuertes que el ferrocianuro) y por ello se pueden tener valores mayores a los reales, es decir, se valoran reductores totales, lo que indica que el índigo carmín tiene impurezas reductoras. Así pues, la determinación por retroceso del índigo carmín puede tener un error por exceso.

Por otro lado, el método basado en la reducción del índigo carmín es menos utilizado y tampoco se encuentra mayor información sobre sus características

cinéticas. La curva potenciométrica para la estandarización del ditionito con ferricianuro que se presenta en la Fig. B.1 (anexo B pág. 112), indica que el potencial normal condicional del sistema de ferricianuro está en +230 mV vs Ag/AgCl, KCl 3 M, y el del ditionito en -620 mV vs Ag/AgCl, KCl 3 M ($\Delta E_p=850\text{mV}$). En la valoración del índigo carmín (Fig. 3.8) se observa que el potencial normal condicional del colorante se encuentra en -480 mV vs Ag/AgCl, KCl 3 M (es decir: $\Delta E_{\text{colorante}}=140\text{ mV}$), por lo que puede esperarse que la reacción tenga una menor cuantitatividad. Por ejemplo, el valor de la constante de reacción en la valoración del ditionito con el ferricianuro es de $k=10^{28.3}$ lo que asegura una gran cuantitatividad ($5 \times 10^{-20}\%$ sin reaccionar al punto de equivalencia).

El valor de la constante de reacción encontrado ($k_{\text{Índigo Carmín}}=10^{4.7}$) para la valoración del índigo carmín con ditionito indica una buena cuantitatividad ($3.2 \times 10^{-5}\%$ sin reaccionar al punto de equivalencia); sin embargo, comparado con otros valores de constantes de reacciones redox, no es tan elevado y la cuantitatividad se verá más fácilmente disminuida en la práctica si existen factores cinéticos.

En efecto, es conocido que muchas reacciones redox termodinámicamente posibles presentan problemas cinéticos. En el caso particular de la valoración del índigo carmín con el ditionito, se han observado grandes dificultades en la reproducibilidad para la determinación del punto de equivalencia, pues los potenciales no se estabilizan rápidamente; las lecturas del potencial presentadas en este trabajo tuvieron que ser tomadas justo un minuto después de la adición. Las medidas no podían tomarse a tiempos muy largos porque empezaban a observarse mayores variaciones y aun menor reproducibilidad.

Así pues, resulta evidente que hay aspectos cinéticos que intervienen en esta valoración y no es de extrañar que tenga un error sistemático por defecto.

3.4.1.3 Determinación polarográfica del índigo carmín.

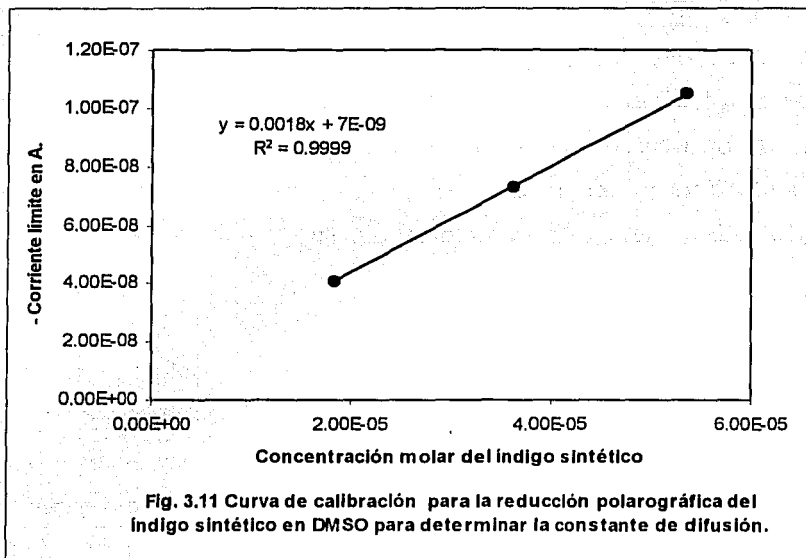
Con el objeto de tener otro método para conocer la pureza del índigo carmín en el reactivo analítico, se usó la polarografía clásica para cuantificar el contenido del colorante. Se preparó una solución de índigo sintético 9.45×10^{-4} M que se usó como estándar interno, una solución de índigo carmín 1.11×10^{-3} M (con pureza por determinar) y una solución de perclorato de litio 0.1 M; las tres disoluciones en DMSO.

En una celda polarográfica se colocaron 15.00 mL de la solución de perclorato de litio y se trazó el polarograma (corriente residual). Posteriormente se realizaron tres adiciones de 0.30 mL de índigo sintético y se trazaron los polarogramas correspondientes. Se evaluó la corriente límite para cada curva y los resultados se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Corriente límite para la reducción polarográfica del índigo sintético con LiClO_4 0.1M en DMSO.

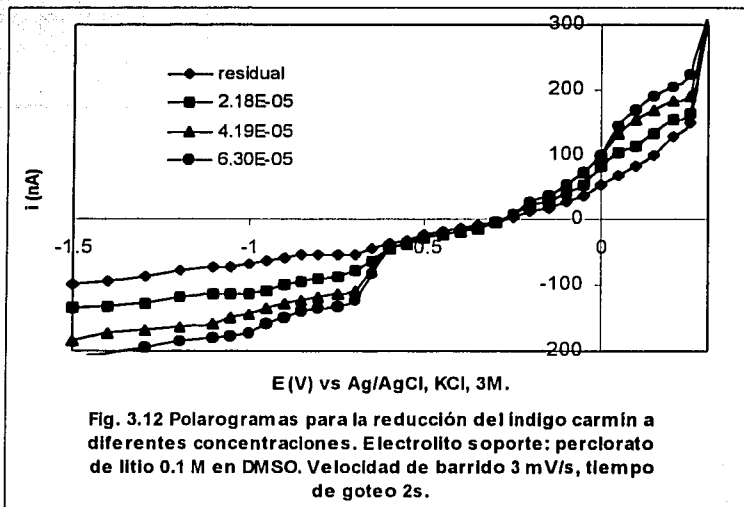
$C_{\text{índigo sintético}} \text{ (M)}$	$i_{\text{lim}} \text{ (nA)}$
1.85×10^{-5}	-40.90
3.63×10^{-5}	-72.73
5.35×10^{-5}	-104.55

Con los datos de la Tabla 3.3 se trazó la gráfica (Fig. 3.11) de corriente límite en función de la concentración de índigo sintético para conocer la relación que guardan estas magnitudes y evaluar la constante de difusión del índigo sintético a las condiciones de estudio.



La ecuación de la recta que se obtiene de la curva de calibración tiene las siguientes características $i_{lim} = 0.0018C^*[\text{mol/L}] + 7E-09$ y puesto que la corriente límite se relaciona con $i_{lim} = nk_D C^*$, se tiene que $nk_D = 1.8 \times 10^{-3} \text{ A L/mol}$.

Por otra parte, en una celda polarográfica se colocaron 15.00 mL de la solución de perclorato de litio y se trazó el polarograma (corriente residual). Posteriormente se realizaron tres adiciones de 0.30 mL de índigo carmín y se trazaron los polarogramas correspondientes (Fig. 3.12).



Se midió la corriente límite para cada curva y se evaluó la concentración real del índigo carmín respecto a la corriente límite del patrón interno,

$$i_{\text{índigo sint.}} = nK_D \text{índigo sint.} C^{\circ}_{\text{índigo sint.}}$$

$$i_{\text{índigo carm.}} = nK_D \text{índigo carm.} C^{\circ}_{\text{índigo carm.}}$$

y si

$$nK_D \text{índigo sint.} = nK_D \text{índigo carm.}$$

entonces:

$$C^{\circ}_{\text{índigo carm.}} = (i_{\text{índigo carm.}} / i_{\text{índigo sint.}}) C^{\circ}_{\text{índigo sint.}}$$

los resultados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Corriente límite para la reducción polarográfica de índigo carmín con LiClO_4 0.1 M en DMSO. Determinación del contenido de colorante.

Muestra	i_{lim} (nA)	$C_{exp. carmín}$ (M)	$C_{teó. carmín}$ (M)	% colorante
1	-31.82	1.77×10^{-5}	2.18×10^{-5}	81.2
2	-59.10	3.28×10^{-5}	4.19×10^{-5}	78.3
3	-79.55	4.42×10^{-5}	6.30×10^{-5}	70.2

El método empleado considera que ambos colorantes se reducen con el mismo número de electrones ($n=2$) y que sus constantes de difusión son similares (del mismo orden, 10^{-3} AL/mol), lo cual se justifica por la similitud de sus estructuras químicas.

Con los datos que se obtuvieron de este estudio (al emplear el método del estándar interno) se determinó que el contenido del colorante índigo carmín en el reactivo analítico, fue de $76 \pm 5\%$ (Tabla 3.4).

El porcentaje de pureza del índigo carmín, calculada con los valores de i_{lim} se basa en la concentración de índigo sintético que fue tomado como estándar interno. En este sentido, los errores en la determinación del índigo sintético, arrastrarán errores similares en la determinación del índigo carmín; sin embargo, puede considerarse lo siguiente: al trazar los polarogramas del índigo sintético (Fig. 3.1), se observa una sola señal bien definida en reducción y no se ven indicios de otros reductores presentes, mientras que las curvas del índigo carmín (Fig. 3.12) presentan una onda de reducción bien definida y una segunda onda de reducción muy mal definida que puede implicar la presencia de impurezas.

Las dos señales de reducción que se observan del índigo carmín en agua se encuentran una a -500 mV y la segunda a -700 mV y como el ditionito se oxida a

un potencial de -620 mV únicamente puede oxidar a la especie con potencial de -500 mV y no a la segunda (lo que implica una valoración parcial de los oxidantes).

En cuanto a la oxidación de los colorantes en DMSO, el polarograma del índigo sintético, no muestra señal de oxidación, es decir que su señal esta fuera del dominio de electroactividad pero la pulcritud de su señal induce a pensar que no tiene más contaminantes, incluidos reductores que fueren electroactivos. El índigo carmín muestra dos señales de oxidación dentro del dominio de electroactividad, no muy bien definidas que confirman que este colorante puede ser oxidado por el ferricianuro pero que habrá más de una reacción.

Así pues, estas observaciones indican que en el caso del índigo sintético, las valoraciones den con más certidumbre el contenido del colorante y que en el caso del índigo carmín la oxidación con ferricianuro arroje el valor de reductores totales (más de uno) y que su determinación con ditionito no valore a todos los oxidantes; es decir que además de los posibles problemas cinéticos se confirma el error relativo por defecto en la valoración con ditionito.

Si consideramos que la reducción del doble enlace típico de los colorantes indigoides es lo que produce la señal del índigo carmín, se puede considerar como más fidedigno el porcentaje de pureza del índigo carmín cuando se toma como patrón interno al índigo y se realiza la determinación polarográfica del índigo carmín.

Con lo que respecta a la determinación por reducción electroquímica del colorante en la muestra real, el método polarográfico muestra una curva de intensidad-potencial con una sola señal en todo el dominio de electroactividad estudiado con valor de intensidad de corriente negativa a la que se le atribuye la reducción del colorante, esto implica que la intensidad de corriente de la señal observada se debe exclusivamente al índigo; por lo que la pureza obtenida del producto natural se debe solamente al índigo presente.

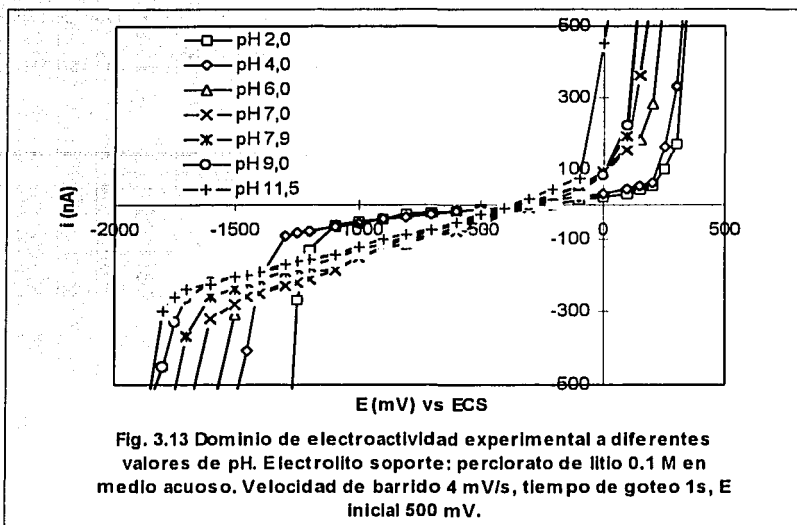
3.4.2 Estudio electroquímico del índigo carmín en agua.

3.4.2.1 Polarografía clásica.

Las mediciones polarográficas se efectuaron con un montaje clásico de tres electrodos, usando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia, un electrodo de platino como auxiliar y un capilar de mercurio como electrodo de trabajo.

3.4.2.2 Estudio del dominio de electroactividad.

El estudio del dominio de electroactividad para el electrolito soporte se realizó a diferentes valores de pH (2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 7.9, 9.9 y 11.5) utilizando soluciones reguladoras adecuadas. En una celda polarográfica se colocaron 10 mL de la solución del electrolito soporte (perclorato de litio) en concentración 0.1 M y se trazó el polarograma correspondiente (Fig. 3.13). 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 del medio.



El intervalo del dominio de electroactividad del electrodo de gotas de mercurio de una disolución de perclorato de litio 0.1 M a diferentes valores de pH se presenta en la Tabla 3.5.

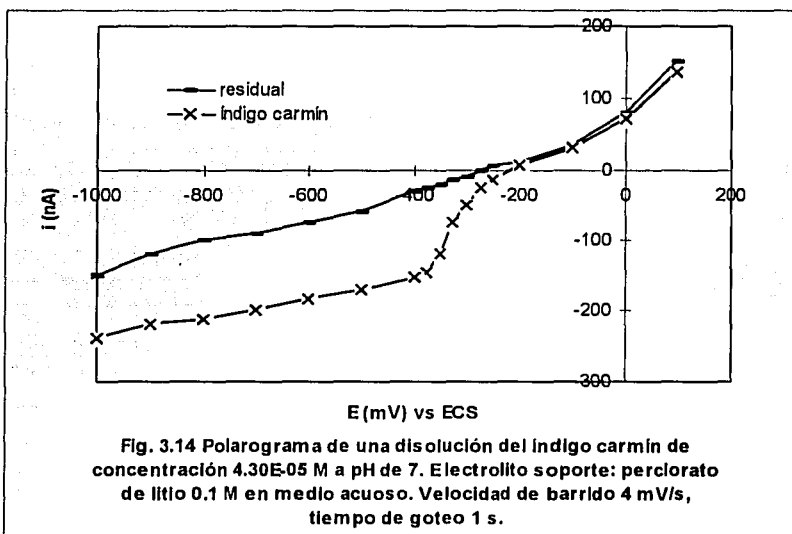
Tabla 3.5 Dominios de electroactividad experimentales de una disolución de perclorato de litio 0.1 M a diferentes valores de pH.

pH	Intervalo de potencial (V/ECS)	ΔE
2.0	+0.375 a -1.250	1625
4.0	+0.350 a -1.450	1800
6.0	+0.250 a -1.575	1825
7.0	+0.175 a -1.630	1805
8.0	+0.175 a -1.750	1925
9.9	+0.125 a -1.825	1950
11.5	+0.025 a -1.875	1900

Como se puede observar en los resultados resumidos en la Tabla 3.5 el intervalo del dominio de electroactividad es mayor en medios básicos.

3.4.2.3 Polarogramas del índigo carmín.

Los polarogramas del índigo carmín se trazaron a distintos valores de pH (1.5, 2.0, 3.0, 3.9, 4.9, 6.0, 7.0, 7.9, 9.0, 9.9, 10.1, 11.5, y 11.7) utilizando las soluciones reguladoras indicadas anteriormente. En una celda polarográfica se colocaron 10 mL de una solución de índigo carmín y se trazó el polarograma correspondiente dentro del intervalo del dominio de electroactividad, partiendo del potencial de la barrera anódica y efectuando el barrido hacia potenciales menores (Fig. 3.14).



En los distintos polarogramas obtenidos, se observa una onda de reducción bien definida con un potencial de media onda que varía entre +0.020 y -0.505 V vs

ECS según el pH. En ocasiones se observó una segunda onda de reducción muy mal definida como para ser evaluada pero que podría atribuirse a las impurezas del índigo carmín.

3.4.2.4 Dependencia del potencial de media onda del índigo carmín con el pH.

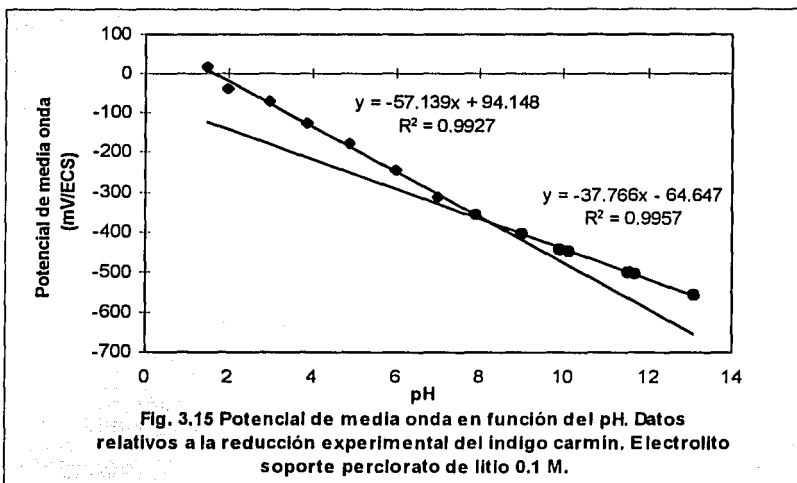
El potencial de media onda del índigo carmín depende del pH (Tabla 3.6). La Fig. 3.15 muestra dos rectas bien definidas. Una de ellas a valores de pH menores a 8 de pendiente de -57 mV vs ECS por unidad de pH y otra a pH>8 cuya pendiente es de -38 mV vs ECS por unidad de pH. De este estudio se obtiene un valor de pKa' para el índigo carmín de 8.20. Esto concuerda con lo que la literatura menciona⁽³⁶⁾ que a valores de pH menores a 8 el potencial estándar condicional depende de la siguiente relación:

$$E^0 = E^0 + (RT/F) \ln[H^+]$$

Tabla 3.6 $E_{1/2}$ evaluado a la mitad de la corriente límite para diferentes concentraciones del colorante a distintos valores de pH. Datos relativos a la reducción experimental del índigo carmín.

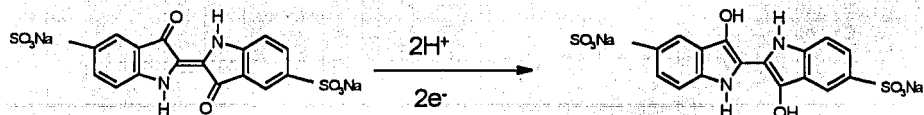
pH	$E_{1/2}$ para índigo carmín 2.15×10^{-5} M (mV/ECS).	$E_{1/2}$ para índigo carmín 4.30×10^{-5} M (mV/ECS).
1.5	15	20
2.0	-45	-40
3.0	-75	-75
3.9	-130	-125
4.9	-185	-180
6.0	-255	-250
7.0	-320	-315
7.9	-360	-360
9.0	-405	-405
9.9	-445	-445
10.1	-450	-450
11.5	-500	-500
11.7	-505	-505

Los valores de $E_{1/2}$ para los diferentes pH's se presentan en la figura 3.15 donde se observan claramente que existen dos zonas de predominio de especies. La zona 1 comprende un intervalo de pH de 0 a 8.2 y la zona 2 un intervalo de pH mayor a 8.2.

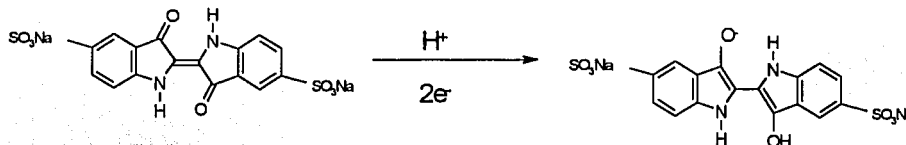


Para la zona 1 la función $E_{1/2}$ vs pH varía con una pendiente de -0.057 pH, lo cual significa que la reducción electroquímica del índigo carmín involucra un número de protones igual al de electrones, de acuerdo al siguiente equilibrio:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Con lo que respecta a la zona 2, la función $E_{1/2}$ vs pH varía con una pendiente de -0.037 pH, lo cual puede significar que la reducción electroquímica requiere de un número de protones igual a la mitad del número de electrones, de acuerdo con:



La literatura⁽³⁶⁾ hace mención, solamente, a que existen dos constantes de disociación debidas a los grupos hidróxido del colorante cuyos valores son mayores a 8, lo que concuerda con lo que se obtuvo en este trabajo. Aún cuando solamente se determinó un valor de pK_a' , es conocido para muchos compuestos orgánicos donde hay dos grupos OH vecinos que el primer protón reacciona más fácilmente que el de un compuesto monohidroxilado pero el segundo es más difícil de quitar debido a la formación de puentes de hidrógeno.

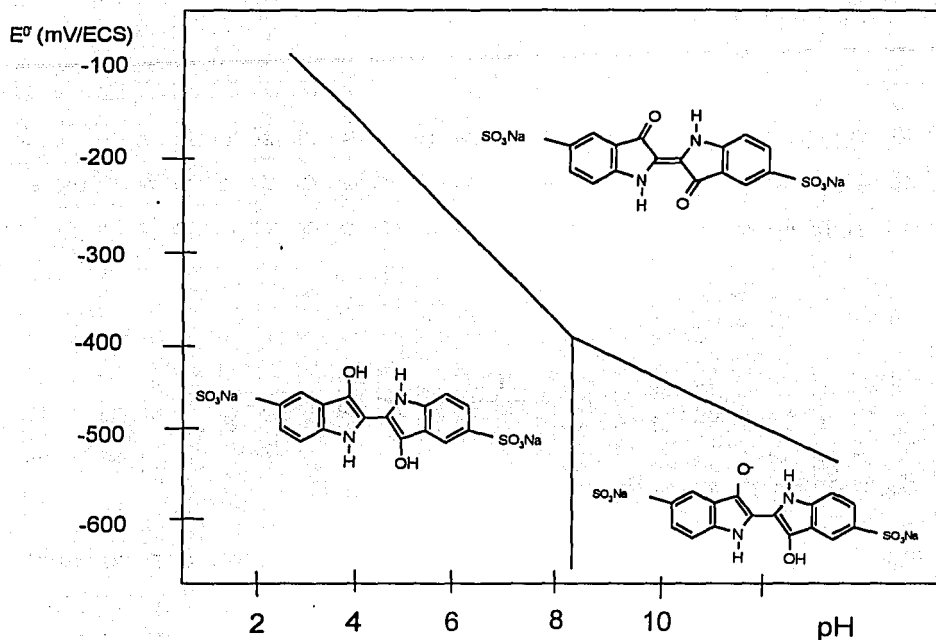


Fig. 3.16 Diagrama de predominio de especies para la reducción experimental del índigo carmín

La Fig. 3.16 muestra el diagrama de predominio de especies para la reducción del índigo carmín en las condiciones de estudio. En el diagrama se observa que hay tres especies cuya existencia depende del potencial condicional y del pH del medio.

3.4.2.5 Dependencia del potencial de media onda del índigo carmín con la concentración.

El potencial de media onda del índigo carmín también se evaluó con los polarogramas a dos concentraciones distintas. Con los resultados obtenidos y resumidos en la Tabla 3.6 se puede establecer que el potencial de media onda para la reducción del índigo carmín es, prácticamente independiente de la concentración en el intervalo estudiado.

3.4.2.6 Dependencia de la corriente límite del índigo carmín en función del pH.

La dependencia de la corriente límite de la reducción de índigo carmín en función del pH para una disolución del colorante de concentración 4.30×10^{-5} M se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Variación de la corriente límite en función del pH. Datos relativos a la reducción experimental de una solución de índigo carmín de concentración 4.30×10^{-5} M.

pH	Corriente límite (nA)
1.5	-135
2.0	-150
3.0	-130
3.9	-125
4.9	-130
6.0	-113
7.0	-113
7.9	-95
9.0	-103
9.9	-103
10.1	-105
11.5	-83
11.7	-98

Se observa una ligera disminución del valor de la corriente límite al aumentar el pH. Este fenómeno puede atribuirse al cambio del valor del coeficiente de difusión de la forma reducida; es decir, la forma protonada se difunde cerca de un 30% más rápido que la forma no protonada.

En efecto, se sabe que i_{lim} en régimen de difusión convectiva:

$$i_{lim} = nK_D C^*$$

Por lo que para el índigo carmín se tiene:

$$\begin{aligned} i_{\text{Ind. carm. medio ácido}} &= nK_{D \text{ Ind. carm. medio ácido}} C^*_{\text{Ind. carm. medio ácido}} \\ i_{\text{Ind. carm. medio básico}} &= nK_{D \text{ Ind. carm. medio básico}} C^*_{\text{Ind. carm. medio básico}} \\ (K_{D \text{ Ind. carm. medio ácido}} / K_{D \text{ Ind. carm. medio básico}}) &= 1.37 \end{aligned}$$

El valor de K_D (constante de difusión) corresponde a:

$$K_D = FS(D/\delta)$$

donde la superficie del electrodo (S) y el espesor de la capa de difusión (δ) que depende del régimen convectivo, son constantes en las condiciones experimentales de trabajo. Por lo tanto, si la concentración de la especie electroactiva es la misma, la única variable posible es D (el coeficiente de difusión).

El hecho de que la forma ácida tenga un coeficiente de difusión mayor (D) no es sorprendente si se considera por ejemplo que, la razón de los coeficientes de difusión^(37,38,39) del protón y del ión OH^- es de:

$$(D_{H^+}/D_{OH^-})=1.79$$

y otro ejemplo es la razón de los coeficientes de difusión entre el ión ferricianuro y el ión ferrocianuro:

$$(D_{\text{ferricianuro}}/D_{\text{ferrocianuro}})=1.20$$

3.4.2.7 Estudio logarítmico para la reducción de índigo carmín.

Si se asume comportamiento nernstiano como primera aproximación y se efectúa el estudio logarítmico a las curvas intensidad-potencial para la reducción experimental de índigo carmín por polarografía clásica a diferentes valores de pH, los resultados de dicho estudio (Anexo D) muestran una pendiente negativa cuyos valores se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Resultados obtenidos del estudio logarítmico (considerando comportamiento nernstiano) para la reducción experimental de índigo carmín a diferentes valores de pH.

PH	$E_{1/2}$ (V/ECS)	m	R^2
1.5	+0.0180	-0.0285	0.9968
2.0	-0.0384	-0.0321	0.9951
3.0	-0.0717	-0.0356	0.9979
3.9	-0.1238	-0.0321	0.9970
4.9	-0.1766	-0.0341	0.9986
6.0	-0.2468	-0.0280	0.9971
7.0	-0.3134	-0.0305	0.9979
7.9	-0.3563	-0.0254	0.9992
9.0	-0.4035	-0.0267	0.9986
9.9	-0.4439	-0.0289	0.9947
11.7	-0.5042	-0.0356	0.9992

Por los valores obtenidos de la pendiente, puede deducirse que el índigo carmín tiene un comportamiento que se acerca al de un sistema nernstiano con intercambio de dos electrones ($n=2$).

3.4.2.8 Estudio de las gráficas de Tafel para la reducción de índigo carmín.

Con los datos obtenidos de las curvas de intensidad-potencial para la reducción experimental de índigo carmín a diferentes valores de pH, se efectuó un tratamiento no nernstiano conocido comúnmente como gráficas de Tafel para determinar la cinética de reducción del compuesto. Los resultados del estudio (Anexo E) se resumen en la Tabla 3.9 y 3.10.

Tabla 3.9 Resultados obtenidos en el estudio de Tafel para la reducción experimental de índigo carmín a diferentes valores de pH

pH	m	R ²	0.059/m	E _{1/2} (V/ECS)	i ₀ (A)
1.5	-0.0285	0.9931	2.07	+0.0180	6.51E-08
2.0	-0.0321	0.9904	1.84	-0.0384	7.63E-08
3.0	-0.0356	0.9910	1.66	-0.0717	6.88E-08
3.9	-0.0321	0.9942	1.84	-0.1238	6.15E-08
4.9	-0.0341	0.9997	1.73	-0.1766	6.68E-08
6.0	-0.028	0.9967	2.1	-0.2468	5.68E-08
7.0	-0.0305	0.9931	1.93	-0.3134	5.50E-08
7.9	-0.026	0.9919	2.27	-0.3563	4.63E-08
9.0	-0.0267	1.0000	2.21	-0.4035	5.09E-08
9.9	-0.0289	0.9889	2.04	-0.4439	5.24E-08
11.7	-0.0356	0.9982	1.67	-0.5042	5.12E-08

El valor promedio del cociente $0.059/m$ es de 1.942, es decir, que tiene un comportamiento que podría considerarse cercano al nernstiano con un valor de $n=2$, que confirma la apreciación de los resultados de 3.4.2.7.

Tabla 3.10 Resultados obtenidos en el estudio de Tafel para la reducción experimental de indigo carmín a diferentes valores de pH

pH	m	R ²	αn	E _{1/2} (V/ECS)	i ₀ (A)
1.5	-18.72	0.9931	1.10	+0.0180	6.51E-08
2.0	-17.60	0.9904	1.04	-0.0384	7.63E-08
3.0	-18.88	0.9910	1.11	-0.0717	6.88E-08
3.9	-17.50	0.9942	1.03	-0.1238	6.15E-08
4.9	-18.98	0.9997	1.12	-0.1766	6.68E-08
6.0	-19.90	0.9967	1.17	-0.2468	5.68E-08
7.0	-15.80	0.9931	0.93	-0.3134	5.50E-08
7.9	-17.88	0.9919	1.05	-0.3563	4.63E-08
9.0	-22.84	1.0000	1.34	-0.4035	5.09E-08
9.9	-22.20	0.9889	1.31	-0.4439	5.24E-08
11.7	-18.66	0.9982	1.10	-0.5042	5.12E-08

El valor promedio de αn resulta de 1.11, si $n=2$ el valor de α es de 0.55, por lo que el comportamiento electroquímico del sistema considerado es más cercano al nernstiano.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

El celeste divino se torna azul sonoro.

Juan Ramón Jiménez



Madonna Indigo
Elisabeth de Bruyne (1998)

99

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDIGO SINTÉTICO.

A partir de los datos que se obtuvieron en la valoración volumétrica por retroceso del índigo sintético en la que el compuesto se oxida con un exceso de ferricianuro para transformar al colorante hasta el compuesto isatin y al realizar los cálculos necesarios, la pureza del reactivo analítico resultó de $88.5(\pm 4)\%$.

En polarografía clásica, el índigo sintético presenta una sola señal de reducción bien definida dentro del dominio de electroactividad estudiado, el potencial de media onda ($E_{1/2}$) de esta señal evaluado con los polarogramas correspondientes, resultó de -967 mV vs. Ag/AgCl, KCl 3M.

La curva de calibración para la reducción del índigo sintético en el intervalo de concentraciones de 0 a 2×10^{-4} M muestra una tendencia lineal entre la corriente límite y la concentración con una ecuación que presenta las siguientes características $i_{lim} = 2.2 \times 10^{-3} C + 5 \times 10^{-9}$ con un coeficiente de correlación de 0.9974.

Si se considera que el índigo sintético intercambia dos electrones en su reducción, se calcula una constante de difusión con valor de $k_D = 1.1 \times 10^{-3}$ A L/mol.

Los resultados obtenidos del estudio logarítmico de la señal del índigo arrojan una pendiente negativa con valor de 72.8 mV vs. Ag/AgCl, KCl 3M. De este estudio se

infiere por lo tanto, que se trató de un sistema electroquímico no nerstiano y que la reducción involucra un número de electrones intercambiados igual ó mayor a uno.

Por otra parte, los resultados que se obtienen del tratamiento no nerstiano para la reducción del índigo sintético, muestran un coeficiente de transferencia de carga con valor de $\alpha = 0.66$ y una constante de transferencia de carga del orden de $k_0 = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ al considerar que el número de electrones intercambiados es igual a dos. Con estos resultados se confirma que se trata de un sistema electroquímico cuasirreversible.

El índigo sintético por la técnica diferencial de pulsos presenta un solo pico polarográfico a un potencial (E_p) de $-960 \text{ mV vs. Ag/AgCl, KCl 3M}$, a esta señal se le atribuye la reducción del compuesto.

La prueba de linealidad realizada a la curva de calibración de la reducción del índigo sintético por la técnica diferencial de pulsos en el intervalo de concentraciones de 0 a $9.68 \times 10^{-5} \text{ M}$, muestra que el modelo de línea recta es apropiado entre la corriente de pico y la concentración, con una ecuación cuyas características son las siguientes $i_p = 8.87C (\mu\text{g/mL}) + 3.43$ con un coeficiente de correlación con valor de $R^2=0.9989$. El límite de detección del compuesto resultó de $2.70 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($0.71 \mu\text{g/mL}$).

Puede concluirse que es posible aplicar el método de polarografía diferencial de pulsos para la determinación de pequeñas cantidades de índigo, incluso menores a una parte por millón.

ÍNDIGO NATURAL.

Las condiciones de experimentación a las que se obtuvieron los polarogramas diferenciales de pulsos del índigo natural fueron idénticas a las del índigo sintético y las curvas muestran un solo pico polarográfico a un potencial (E_p) de -960 mV, idéntico al del índigo sintético.

La muestra de índigo natural que se obtuvo del Estado de Oaxaca, Méx. presentó, en los polarogramas correspondientes una corriente de pico promedio con valor de 163.37 nA, la cual corresponde a una concentración de $18.03\mu\text{g/mL}$ (6.87×10^{-5} M), por lo que el contenido del colorante resultó de 36.1% en la muestra natural.

ÍNDIGO CARMÍN.

A partir de los datos que se obtuvieron en la valoración volumétrica por retroceso del índigo carmín en la que el compuesto se oxida con un exceso de ferricianuro para transformar al colorante hasta el compuesto isatin, se concluye que la determinación del colorante puede tener un error por exceso debido a que se valoran reductores totales.

En la valoración por reducción directa del índigo carmín, al usar el reductor ditionito de sodio para transformar al colorante a su forma leuco, se concluye que la determinación puede tener un error por defecto debido a que resulta evidente

que hay aspectos cinéticos que intervienen en esta valoración y a que no se valoran los oxidantes totales, como lo demuestran los polarogramas.

La determinación por reducción electroquímica del índigo carmín resulta más fidedigna, porque los polarogramas del compuesto confirman que el método volumétrico tiene un error por exceso, ya que se valoran reductores totales; y que el método por reducción directa presenta un error por defecto debido a una valoración parcial de los oxidantes.

El trabajo realizado muestra que el índigo carmín presenta una señal de reducción de comportamiento casi nernstiano cuyo potencial depende del pH; esta diferencia se atribuye a que la forma reducida puede estar protonada o no.

La gráfica de $E_{1/2}$ en función del pH (Fig. 3.15) muestra que existen dos zonas de predominio de especies.

La zona 1, comprende un intervalo de pH de 0 a 8.2; en esta región la reducción electroquímica involucra la transferencia de un número de protones igual al número de electrones; es decir se requieren 2 electrones y 2 protones.

La zona 2 se presenta a un valor de pH mayor a 8.2 y la reducción electroquímica involucra la transferencia de un número de protones igual a la mitad del número de electrones; es decir se requieren 2 electrones y 1 protón.

De este estudio se determinó un valor de $pK_a=8.2$ para su equilibrio ácido-base.

Por otro lado, queda abierta la posibilidad de una cuantificación del colorante índigo carmín en agua.

CONCLUSIONES GENERALES.

El presente trabajo ha puesto de manifiesto la posibilidad de aplicar los métodos electroquímicos para cuantificar estos dos colorantes indigoides que presentan una clara y definida señal de reducción directa. El índigo puede determinarse en concentraciones incluso menores a 1 ppm.

Las determinaciones polarográficas resultan más sencillas y seguras que las volumétricas y sin tantas fuentes de error.

Los resultados presentados en esta tesis y en particular la aplicación a la cuantificación del índigo en muestras naturales van acordes con la literatura técnico-científica de la última década que muestra, por un lado, un creciente interés en el tema del índigo y por el otro, el notable porcentaje de trabajos que emplean métodos electroquímicos. Así pues, esta investigación podrá continuar sobre bases más sólidas sobre el mismo camino.

ANEXO A

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Disolución de índigo sintético sulfonado de concentración cercana a 0.01 M.

Se pesó 1.0000 g de índigo sintético y se transfirió a un matraz balón de 50 mL, se adicionaron 15 mL de ácido sulfúrico concentrado y se puso a digerir la mezcla anterior por 45 min a una temperatura de 90 °C. El producto de la reacción anterior se llevó a un volumen final total de 500 mL con agua desionizada.

Disolución de índigo carmín de concentración cercana a 0.01 M.

Se pesaron 0.1072 g de índigo carmín y se transfirieron a un matraz volumétrico de 25.00 mL donde se disolvieron con agua desionizada llevando el volumen hasta la marca.

Disolución alcalina de índigo carmín de concentración cercana a 0.001 M.

Se pesaron 0.0137 g de índigo carmín, se disolvieron y llevaron a un volumen final de 25.00 mL con una disolución acuosa de pH=12.

Disolución alcalina de ditionito de sodio.

Se pesaron 0.1348 g de ditionito de sodio, se disolvieron y llevaron a un volumen final de 200.00 mL con una disolución acuosa de pH=12 (previamente desoxigenada).

Disolución de tiosulfato de sodio de concentración cercana a 0.05 M.

Se pesaron 6.2357 g de tiosulfato de sodio pentahidratado, se disolvieron y llevaron a un volumen total de 500.00 mL con agua desionizada.

Disolución de ferricianuro de potasio de concentración cercana a 0.1 M.

Se pesaron 3.6265 g de ferricianuro de potasio, se disolvieron y llevaron a un volumen total de 100.00 mL con agua desionizada.

Disolución de electrolito soporte: perclorato de litio 0.1M en dimetilsulfóxido.

Se pesaron 0.1064 g de perclorato de litio en un matraz volumétrico de 10.00 mL y se llevó el volumen hasta la marca con dimetil sulfóxido (DMSO).

Disolución del electrolito soporte: perclorato de tetraetilamonio 0.1 M en dimetilsulfóxido.

Se pesaron 0.2299 g de PTEA en un matraz volumétrico de 10.00 mL y se llevó el volumen hasta la marca con dimetil sulfóxido (DMSO).

Disolución de índigo sintético 0.0002 M y perclorato de litio 0.1 M en DMSO.

Se pesaron 0.6 mg de índigo sintético en un matraz volumétrico de 10.00 mL y se llevó el volumen hasta la marca con la solución de electrolito soporte de perclorato de litio 0.1 M en DMSO.

Disolución de índigo sintético 0.0002 M y PTEA 0.1 M en DMSO.

Se pesaron 0.6 mg de índigo sintético en un matraz volumétrico de 10.00 mL y se llevó el volumen hasta la marca con la solución de electrolito soporte de PTEA 0.1 M en DMSO.

Disolución de índigo sintético 0.0019 M en DMSO.

Se pesaron en un matraz volumétrico de 25.00 mL 0.0134 g de índigo sintético, se disolvieron y llevaron a la marca con DMSO.

Disoluciones de índigo sintético y PTEA 0.1 M en DMSO.

Se pesaron 0.2299 g de PTEA en una serie de cinco matraces volumétricos de 10.00 mL, posteriormente se adicionaron alícuotas de 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 y 1.00 mL de la solución de índigo sintético 0.0019 M y se llevó el volumen hasta la marca con DMSO. La serie de soluciones así preparadas tienen una concentración de índigo sintético de acuerdo a la siguiente tabla.

Solución	Concen. de índigo sintético en M.
1	4×10^{-5}
2	8×10^{-5}
3	12×10^{-5}
4	16×10^{-5}
5	20×10^{-5}

Disolución de índigo natural.

Se pesaron 0.1000 g de índigo natural en un matraz volumétrico de 50.00 mL, se disolvieron y llevó a la marca del aforo con dimetil sulfóxido.

Disoluciones acuosas de perclorato de litio de concentración 0.1 M a diferentes valores de pH.

Se pesaron 0.1064 g de perclorato de litio a un matraz volumétrico de 10.00 mL, se agregaron 2.00 mL de la solución reguladora correspondiente y se llevó el volumen hasta la marca con agua desionizada.

Disoluciones acuosas de índigo carmín y perclorato de litio de concentración 0.1 M a diferentes valores de pH.

Se pesaron 0.0011 g del colorante, 0.5320 g de perclorato de litio y se transfirieron a un matraz volumétrico de 50 mL, se adicionaron 10 mL de la solución reguladora correspondiente y se llevó el volúmen hasta la marca con agua desionizada.

ANEXO B

ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES

Estandarización de tiosulfato de sodio.

Se tomó una alícuota de 10.00 mL de yodato de potasio (patrón primario de concentración 0.0100 M que se preparó pesando 0.2152 g de yodato de potasio seco de pureza 99.9%) a un matraz erlenmeyer de 125 mL. Se adicionaron 40 mL de agua desionizada para manejar un volumen cómodo. Se agregaron cerca de 2g de KI y 10 mL de ácido sulfúrico 0.5 M. Se valoró la solución con tiosulfato de sodio hasta que se obtuvo un color amarillo claro. Se adicionó el indicador de almidón y se continuó con la valoración hasta la desaparición del color azul. Se tomó la lectura del tiosulfato de sodio gastado y se realizaron los cálculos.

Reacciones que se verifican:

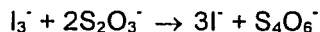
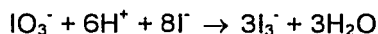


Tabla B.1 Estandarización de tiosulfato de sodio usando como patrón primario 10.00 mL de una solución de iodato de potasio 0.0100 M.

Muestra	mL gastados de tiosulfato de sodio.
1	11.85
2	11.85
3	11.80
4	11.90

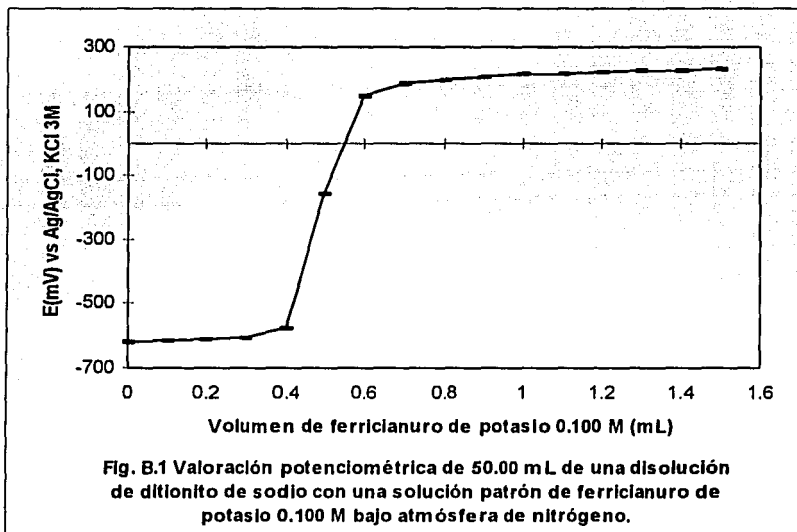
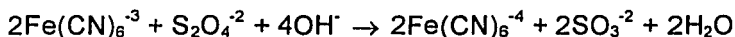
La media y la desviación estándar de los datos de la Tabla B.1 son, respectivamente, 11.85 y 0.0408

Con los resultados de la Tabla B.1 la concentración de tiosulfato de sodio resultó de 0.0506(± 0.0002) M.

Estandarización de ditionito de sodio.

Se tomó una alícuota de 50.00 mL de ditionito de sodio y se transfirió a un vaso de precipitados de 150 mL, se montó el sistema potenciométrico consistente en un electrodo redox combinado, formado por un electrodo de platino como electrodo indicador y un electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M como electrodo de referencia, se valoró la disolución con una solución patrón de ferricianuro de potasio 0.100 M. Durante la valoración potenciométrica se mantuvo en el sistema una atmósfera de nitrógeno para evitar que el oxígeno del medio reaccionara con el ditionito de sodio.

Reacción que se verifica:



La concentración del ditionito de sodio resultó de $6.00\text{E}-04 (\pm 0.04)$ M.

ANEXO C

PRUEBA DE LINEALIDAD DE LA CURVA DE REGRESIÓN^(32,33,34) Y LÍMITE DE DETECCIÓN⁽³⁵⁾.

Para estimar la varianza común a las distribuciones de y para diferentes valores de x usamos los valores de \bar{y}_i ajustados suponiendo un modelo de línea recta. En estas condiciones la Suma de Cuadrados de Error está dado por $S.C.ERROR = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2$, el cual esta integrado por dos componentes. Uno de ellos, la Suma de Cuadrados de Error Puro (S.C.E.P.) proviene de la diferencia de la variable independiente y cuando se observa repetidamente el mismo valor de x . El otro componente se llama Suma de Cuadrados de Falta de Ajuste (S.C.F.A.) y aparece por la falta de ajuste de los datos al modelo lineal usado. Tenemos entonces que puede escribirse:

$$S.C.ERROR = S.C.E.P. + S.C.F.A.$$

Definimos el Cuadrado Medio de Error Puro (C.M.E.P.) y el Cuadrado Medio de Falta de Ajuste (C.M.F.A) como:

$$C.M.E.P. = S.C.E.P. / (n - t)$$

$$C.M.F.A. = S.C.F.A. / (t - 2)$$

donde:

n = tamaño de la muestra

t = número de grupos (esto es, número de valores de X numéricamente diferentes en la muestra).

La estadística de prueba es:

$$F_o = C.M.F.A. / C.M.E.P.$$

y las hipótesis son:

$$H_o : Y = a + bX$$

$$H_a : Y \neq a + bX$$

Para el nivel de significancia seleccionado, se determina de tablas la distribución F con (t-2, n-t) grados de libertad. No se rechaza la hipótesis nula si $F_o \leq F$.

Dependencia de la corriente de pico con la concentración.

Con los datos obtenidos del estudio experimental de la reducción de índigo sintético a partir de los polarogramas y resumidos en las Tablas C.1 y C.2 se obtuvieron los siguientes resultados: S.C.ERROR=110.30; S.C.E.P.=68.56 y S.C.F.A.=41.74; de los que se desprenden el C.M.E.P.=4.57 y el C.M.F.A.=4.17.

Tabla C.1 Datos relativos al estudio experimental de la reducción de índigo sintético usando polarografía diferencial de pulsos en DMSO. Estructura para obtener la S.C.E.P.

n	Concent · $\mu\text{g} / \text{ml}$	i (nA)			nt	nt-1	s _i	(S.C.E.P.) _i
1	2.54	27.03	27.90		2	1	0.3784	0.3784
2	3.80			35.09	1	0	0.0000	0.0000
3	5.08	50.96	50.42		2	1	0.1458	0.1458
4	6.34			55.75	1	0	0.0000	0.0000
5	7.60	73.05	72.73	68.48	3	2	6.5083	13.0166
6	10.14	93.76	94.02	91.32	3	2	2.2185	4.4371
7	12.68	117.65	119.50	114.29	3	2	6.9760	13.9521
8	15.22	139.61	140.13	137.23	3	2	2.3908	4.7816
9	17.76	162.80	162.15	157.50	3	2	8.3558	16.7117
10	20.31	183.23	186.43		2	1	5.1200	5.1200
11	22.85	206.83	205.18		2	1	1.3613	1.3613
12	25.36	229.81	225.65		2	1	8.6528	8.6528
					27	15		68.5573

Tabla C.2 Datos relativos al estudio experimental de la reducción de indigo sintético usando polarografía diferencial de pulsos en DMSO. Estructura para obtener la S.C.ERROR.

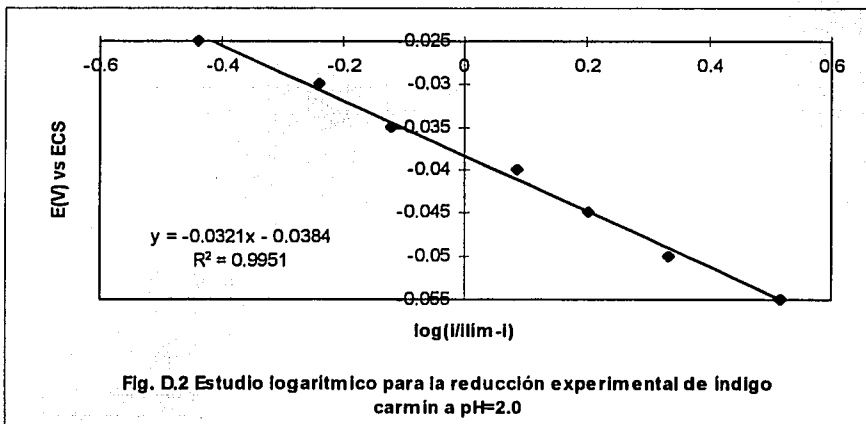
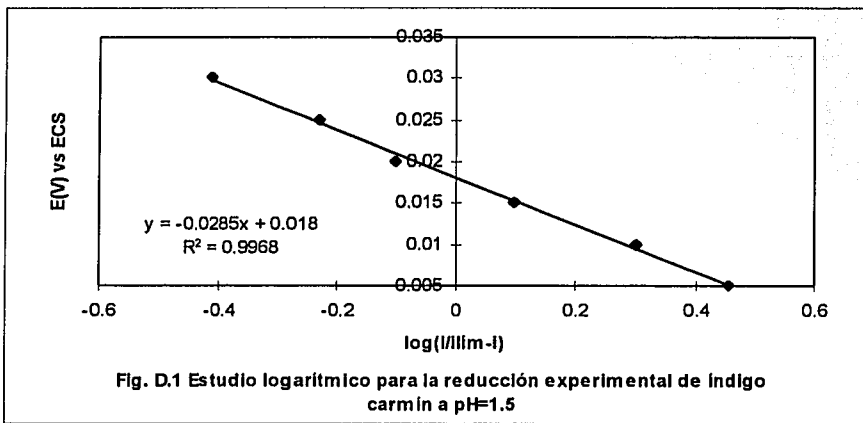
	Concent. $\mu\text{g} / \text{ml}$	i (nA)	$(Y_i - \bar{Y}_i)^2$
1	2.54	27.03	0.3215
2	2.54	27.90	2.0649
3	3.80	35.09	6.3012
4	5.09	50.96	3.8315
5	5.09	50.42	2.0091
6	6.35	55.75	19.2699
7	7.61	73.05	3.1438
8	7.61	72.73	2.1114
9	7.61	68.48	7.8228
10	10.15	93.76	0.0010
11	10.15	94.02	0.0852
12	10.15	91.32	5.7989
13	12.69	117.65	2.1632
14	12.69	119.50	11.0275
15	12.69	114.29	3.5692
16	15.24	139.61	0.7943
17	15.24	140.13	1.9916
18	15.24	137.23	2.2164
19	17.78	162.80	2.6572
20	17.78	162.15	0.9606
21	17.78	157.50	13.4683
22	20.33	183.23	0.2299
23	20.33	186.43	7.4014
24	22.87	206.83	0.4481
25	22.87	205.18	0.9616
26	25.39	229.81	1.8907
27	25.39	225.65	7.7561
S.C.ERROR=			110.30

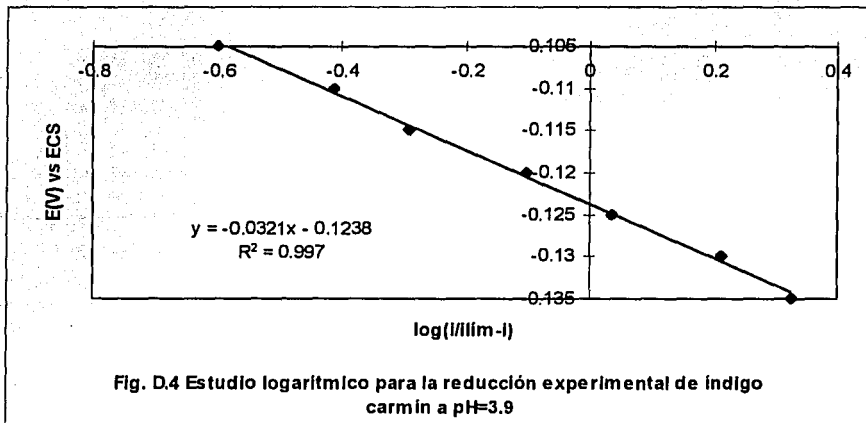
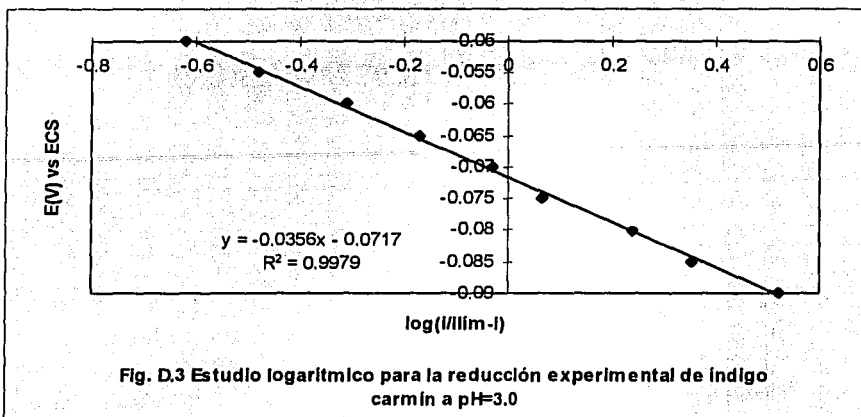
Con éstos últimos valores, se calcula el valor de F_0 que resulta de 0.91. De datos tabulados, F resulta de 2.54 para un nivel de significancia de 5% y (10, 15) grados de libertad. Se observa que $F_0 < F$ y, por lo tanto, no rechazamos la hipótesis nula. La conclusión es entonces que el modelo de línea recta es apropiado para el intervalo de concentración de 0 a 25.39 $\mu\text{g} / \text{ml}$ ($9.68\text{E}-05 \text{ M}$).

Límite de detección (LDD).

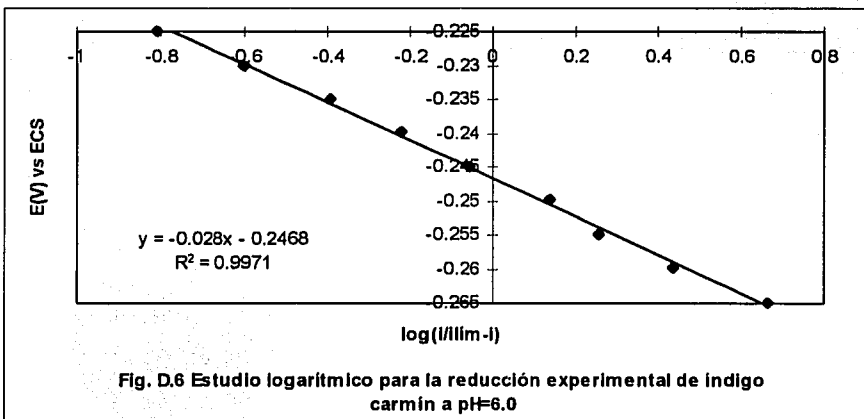
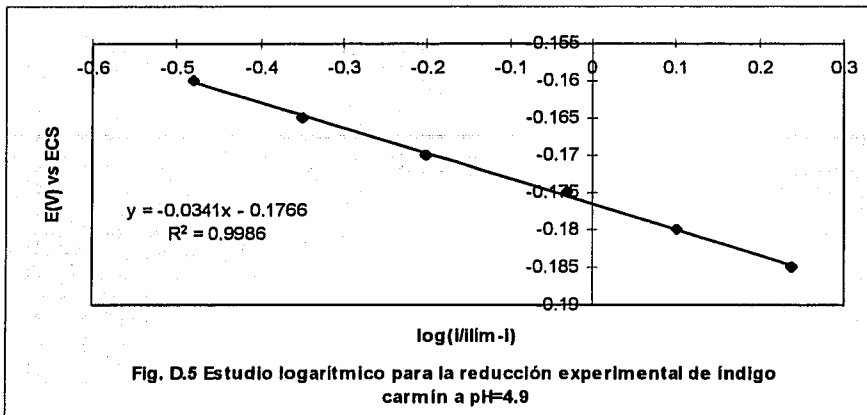
La recta de regresión obtenida para el intervalo de concentración de 0 a 25.39 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ($9.68\text{E}-05$ M) es $y = 8.8741x + 3.4265$ (Fig.3.6). La desviación estándar de la pendiente y de la ordenada al origen es, respectivamente, 0.0588 y 0.8684. El límite de detección (LDD) resultó de 0.71 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ($2.71\text{E}-06$ M).

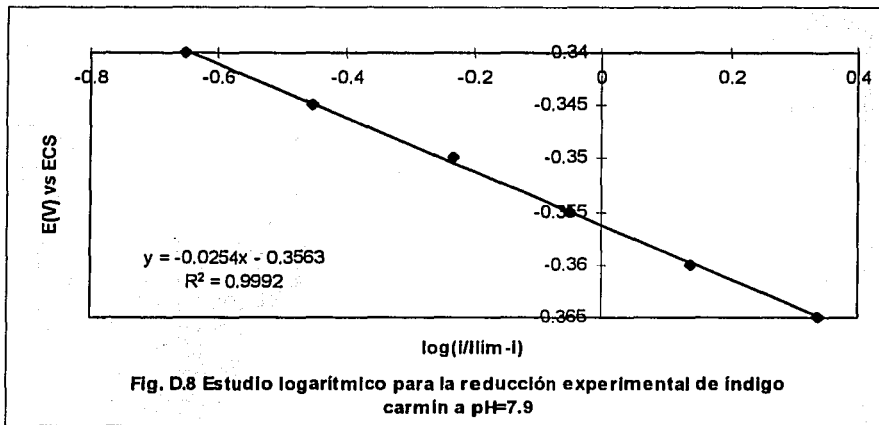
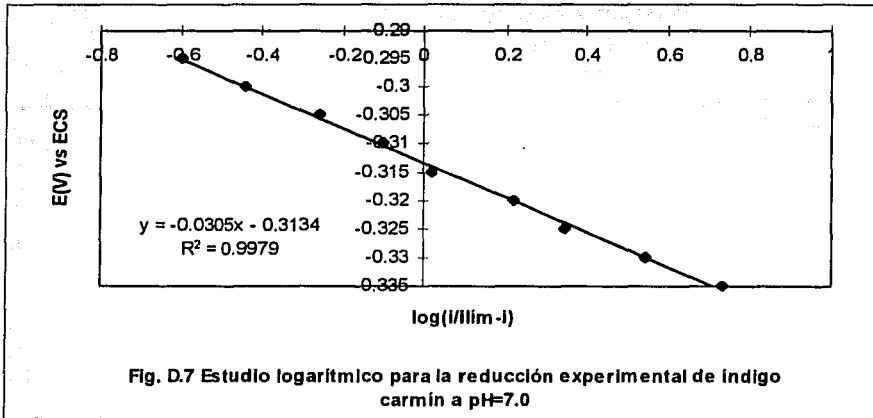
ANEXO D ESTUDIO LOGARÍTMICO



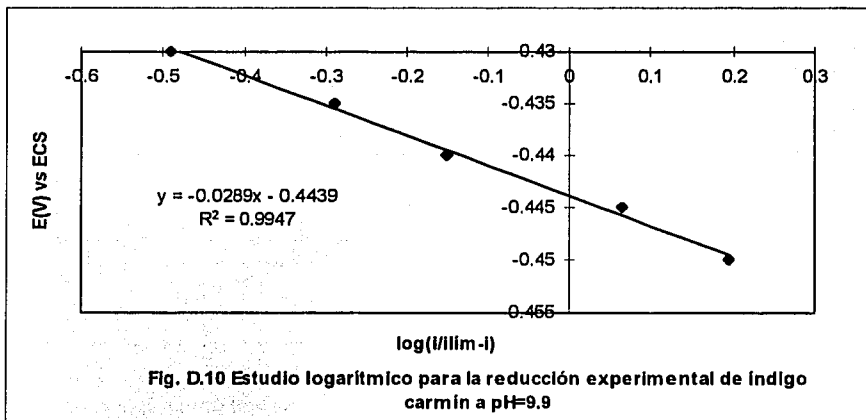
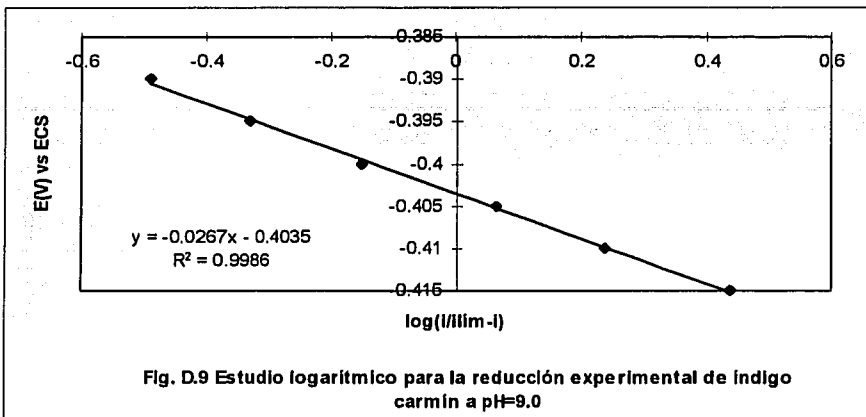


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

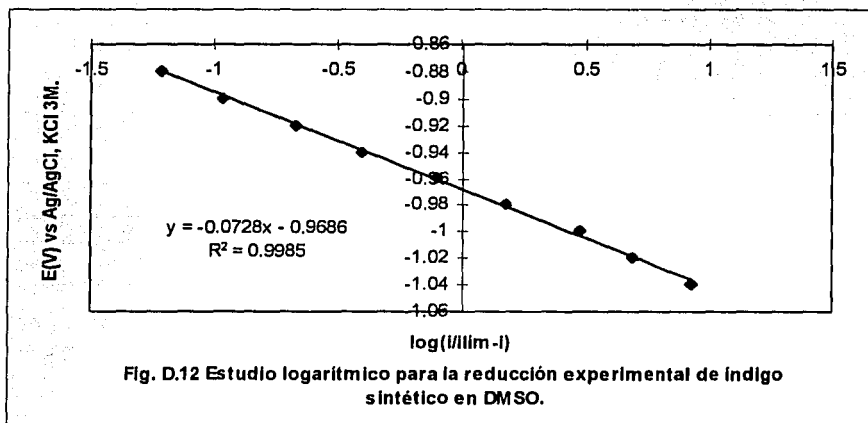
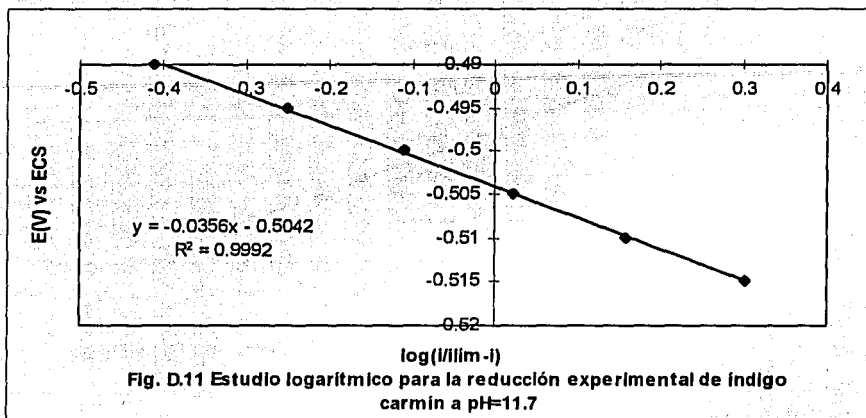




TESIS CON
FALLA DE CALIDAD



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO E

GRÁFICAS DE TAFEL

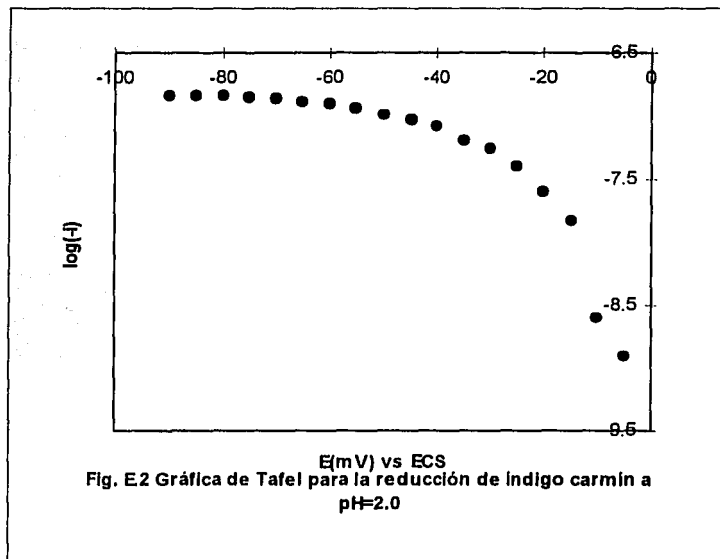
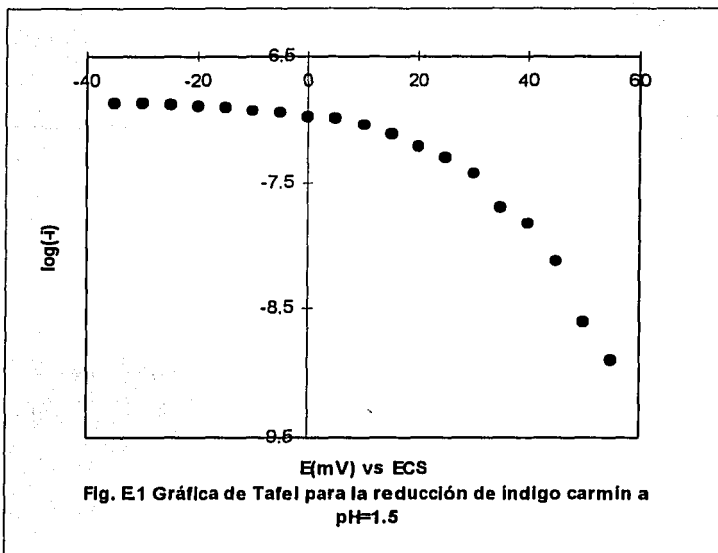
La gráfica de Tafel es una representación de la siguiente ecuación:

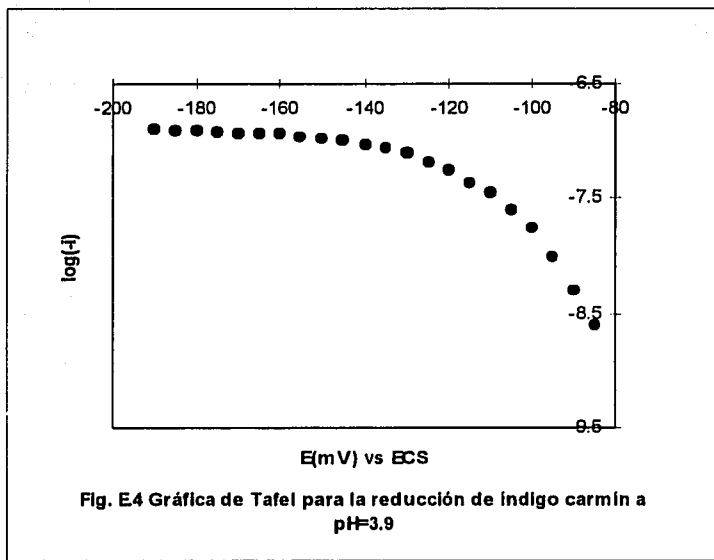
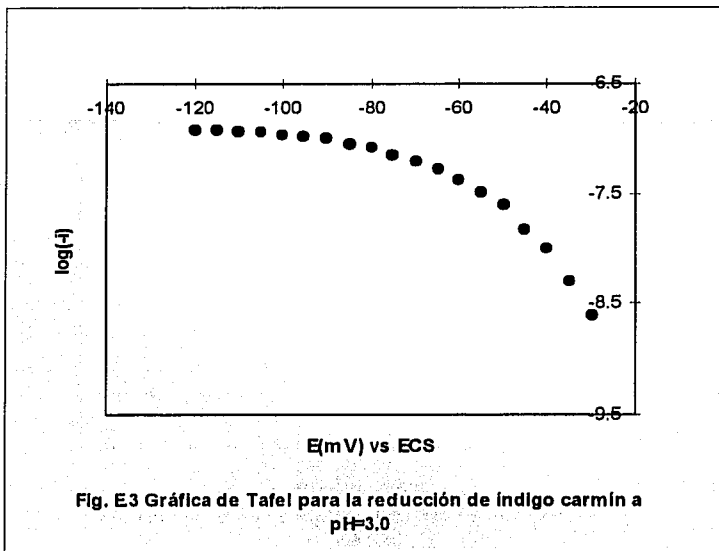
$$\eta = A - B \log(i)$$

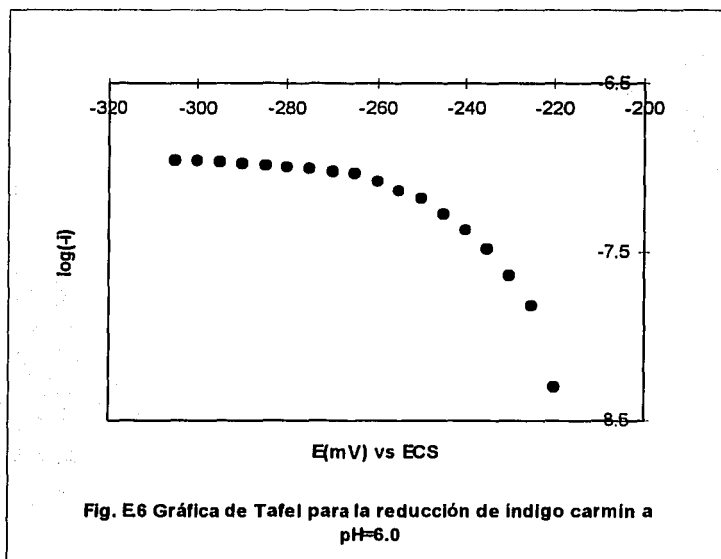
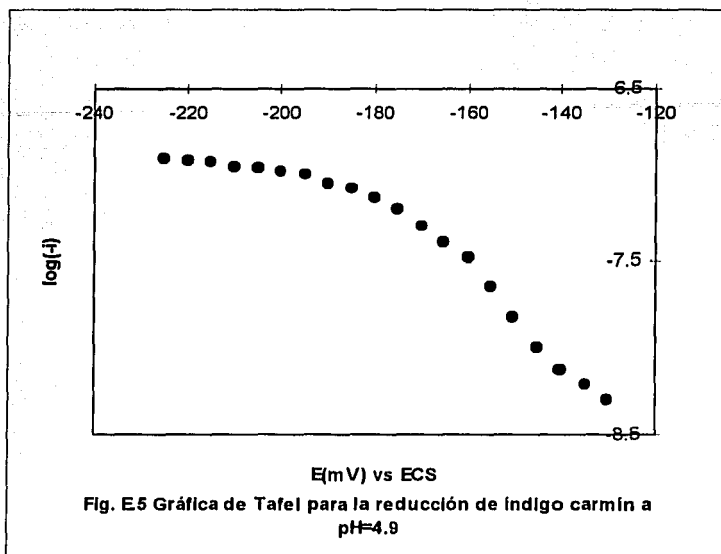
La ecuación anterior, conocida como ecuación de Tafel proviene de la forma simplificada de la ecuación de Butler-Volmer. En la práctica se debe representar gráficamente el valor del sobrepotencial (η) impuesto al electrodo para los valores de corriente en donde se empieza a observar la transferencia de carga.

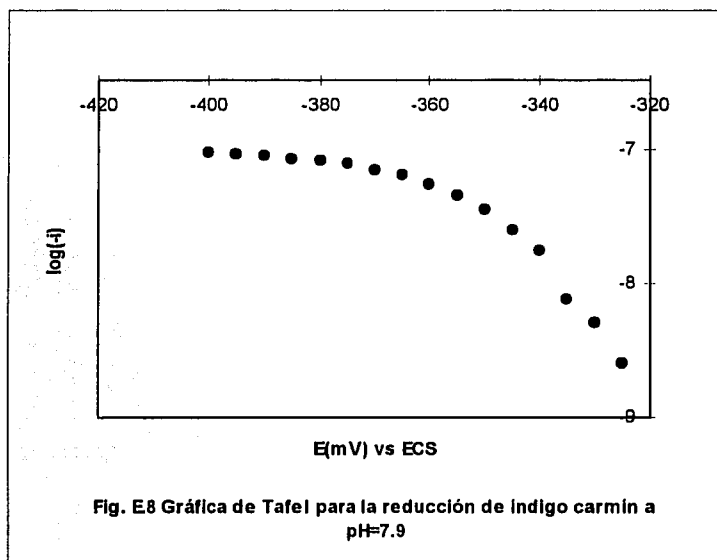
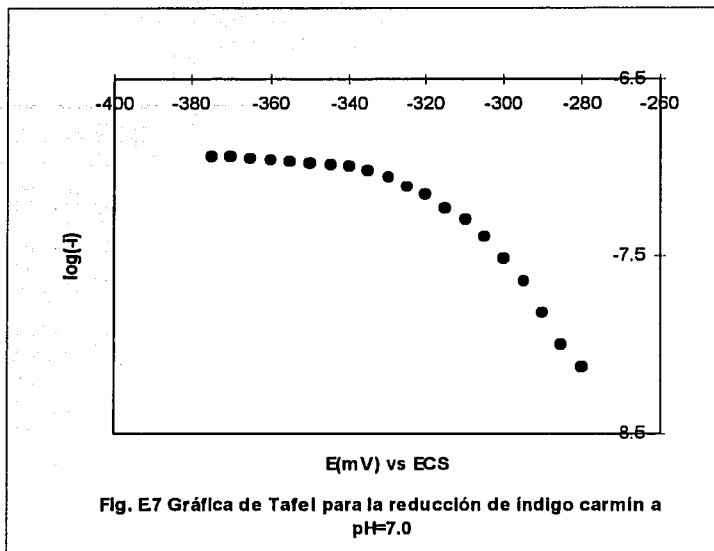
Sin embargo, debido a que comúnmente se desconoce el potencial normal condicional (E^0) de los sistemas que se estudian, los datos de sobrepotencial (η) son sustituidos por los valores de potencial (E) obtenidos de los polarogramas, ya que se considera que i tiende a cero y $\log(i)$ a infinito cuando E se acerca a E^0 .

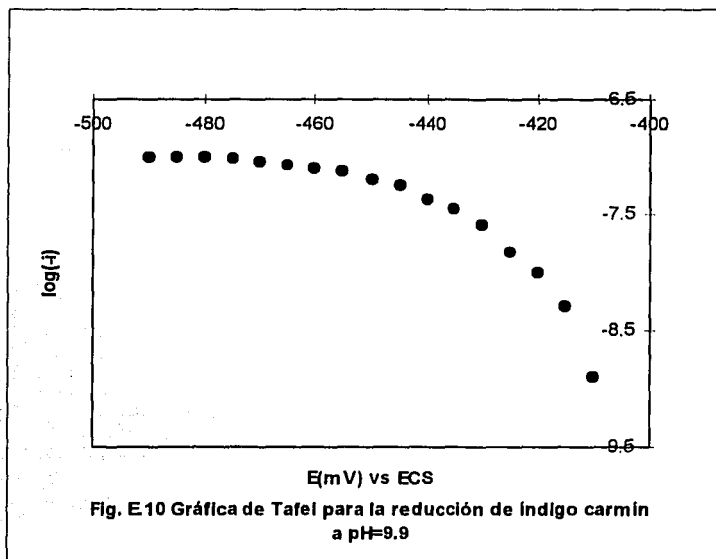
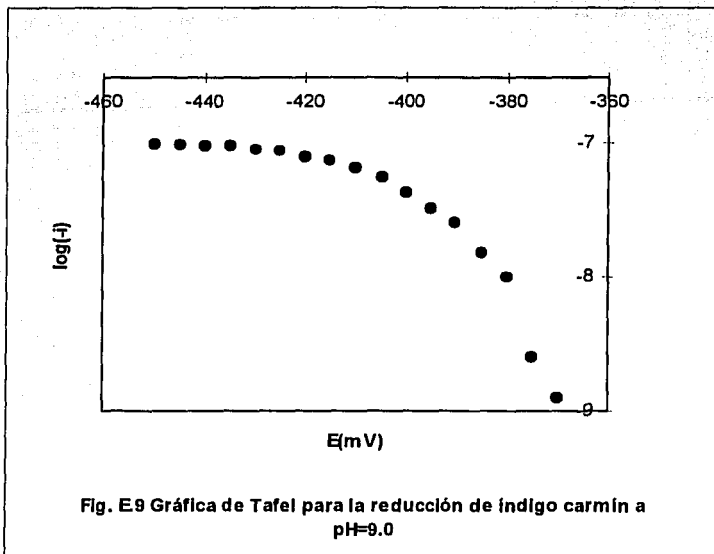
Al proceder así, se obtuvieron las gráficas del Anexo E. En ellas, el valor de la pendiente de las rectas obtenidas corresponde a la relación $-\alpha nF/2.3RT$.



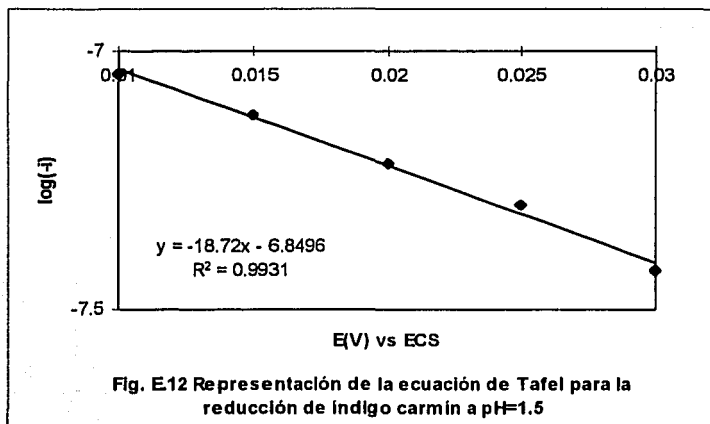
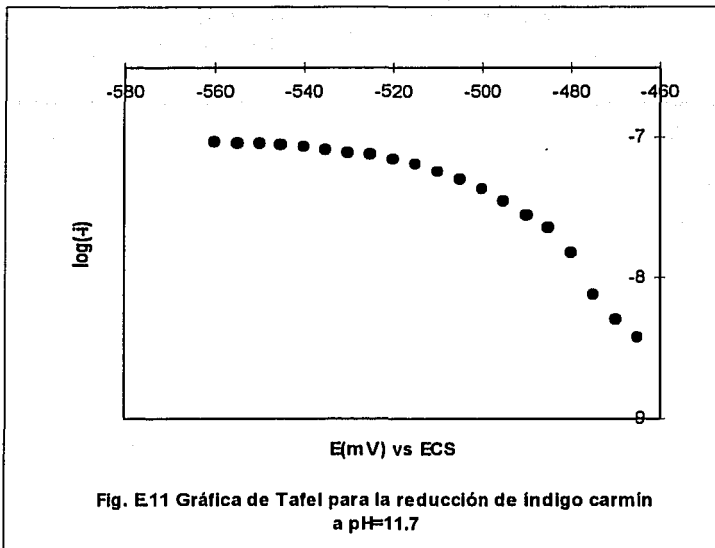


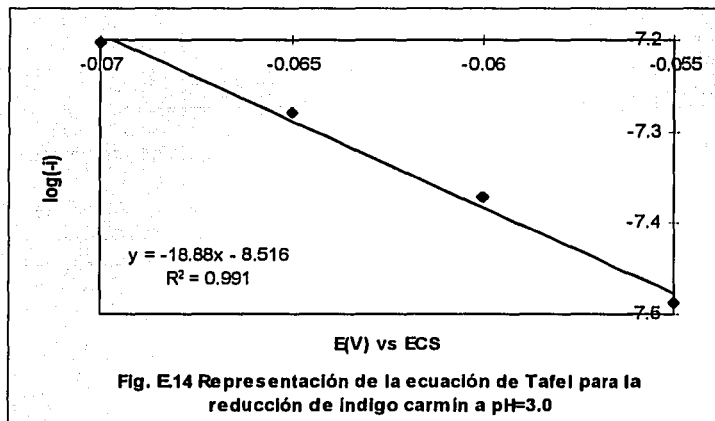
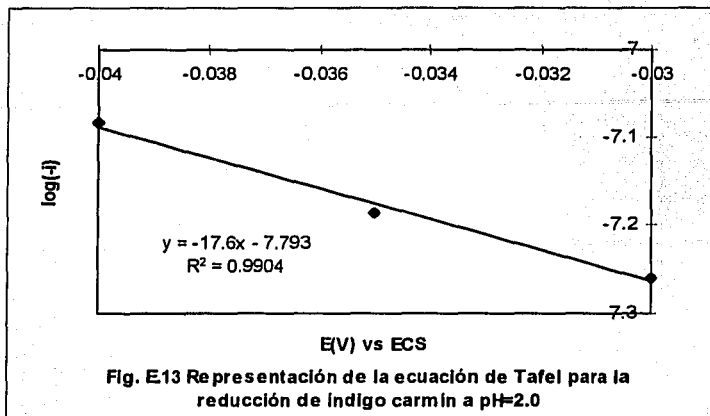


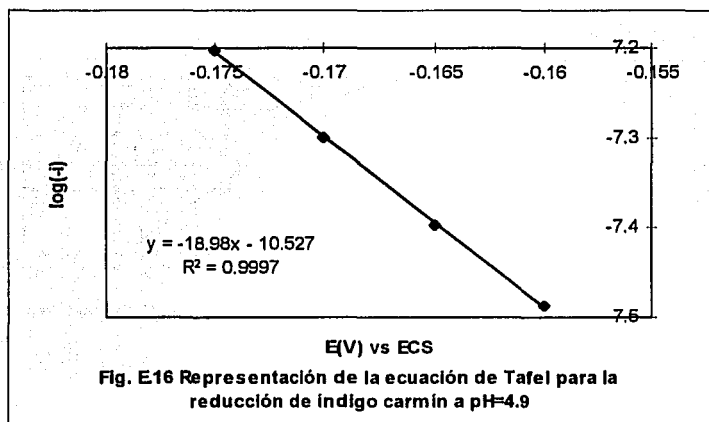
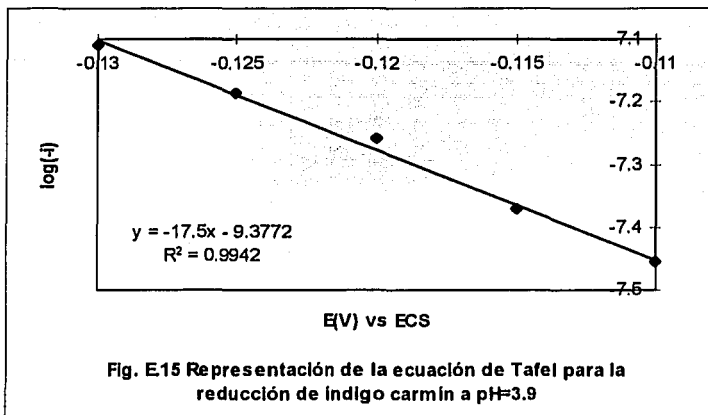




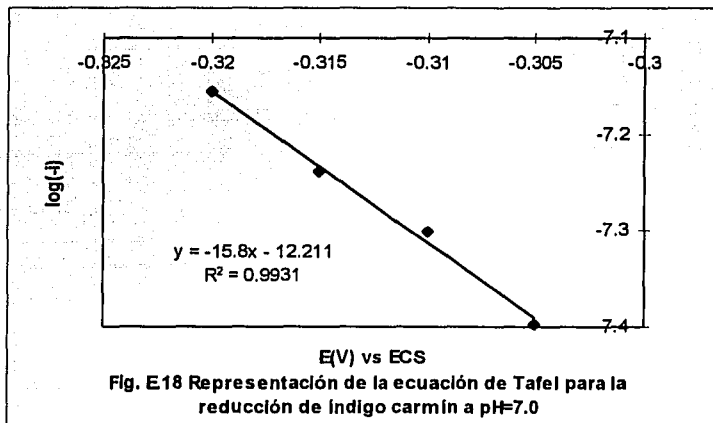
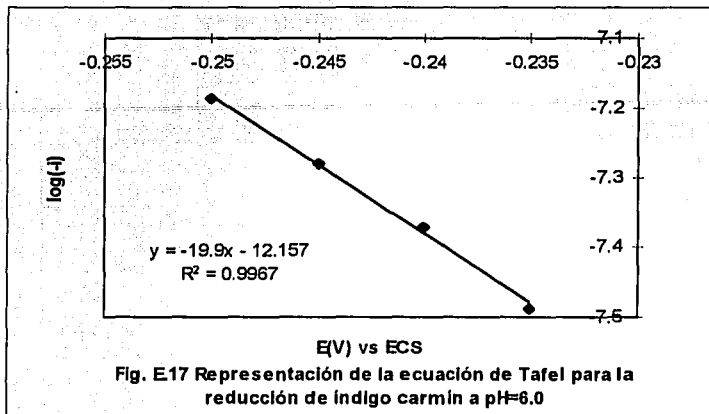
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



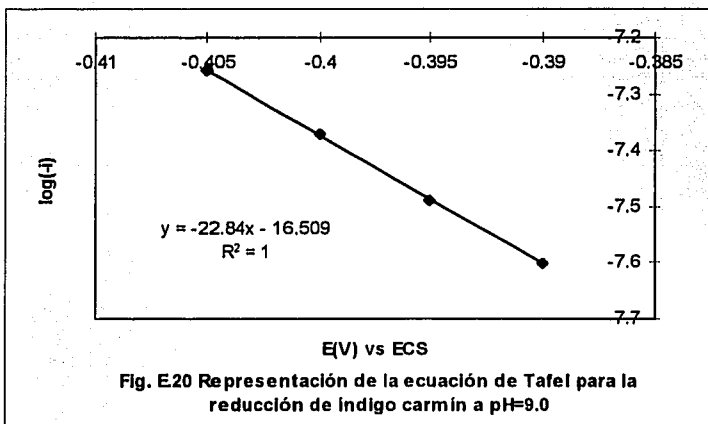
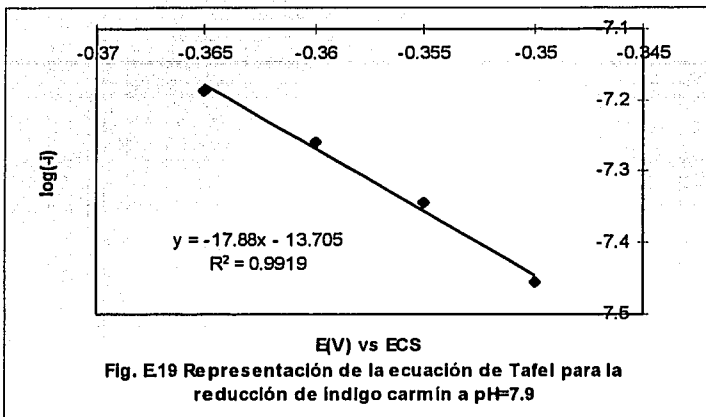




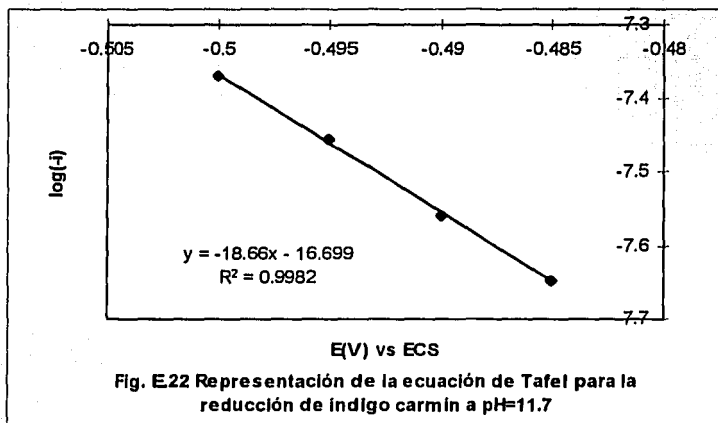
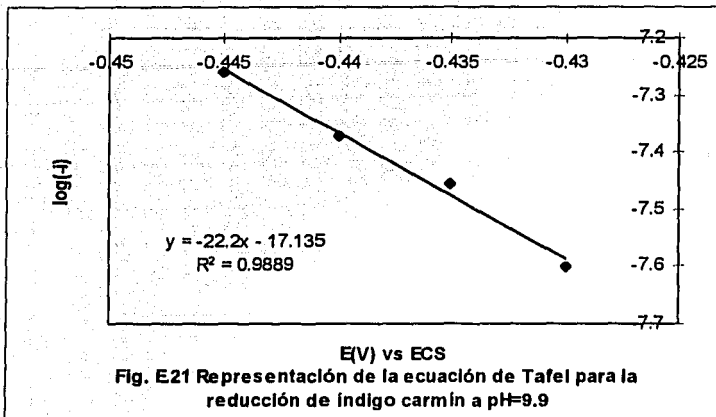
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



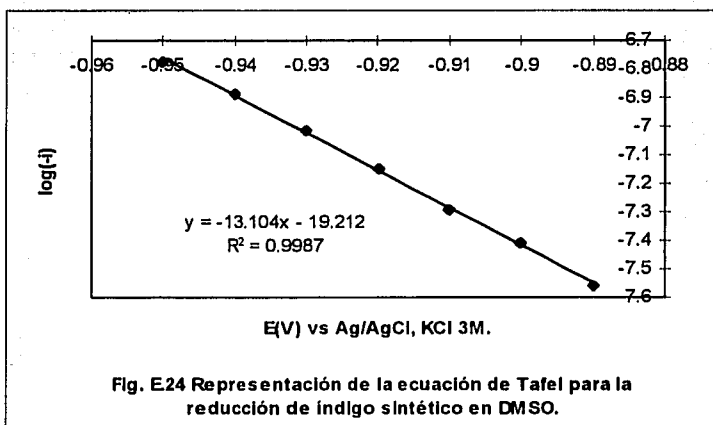
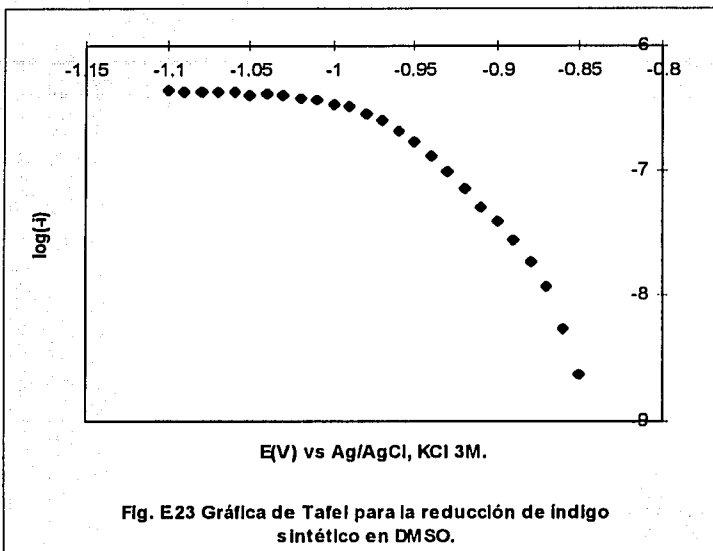
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



BIBLIOGRAFÍA

1. Ullmann's, Enciclopedia de Química Industrial, Segunda Edición (1980), Tomos XII y XIII, Editorial Gustavo Gill, S.A., Barcelona.
2. W. C. Fernelius and E. E. Renfrew, *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(8), 633-634.
3. Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Fifth Edition (1989), Vol. A14, Editors Barbara Elvers, Stephen Ravenscroft and Gail Schulz.
4. Roessler, A.; Dossenbach, O.; Marte, W.; Rys, P.; *Dyes and Pigments* 2002, 54(2), 142-146.
5. Roessler, A.; Dossenbach, O.; Marte, W.; Rys, P.; *Journal of Applied Electrochemistry* 2002, 32(6), 647-651.
6. D. Cardon, G. du Chatenet, *Guide des Teintures Naturelles*, Primera Edition (1990), Delachaux et Niestle.
7. E. N. Abrahart, *Dyes and their Intermediates*, Second Edition (1977), Publishers, Ltd.
8. Kirk R. E., Othmer D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition (1963), Vol. 11, Editorial Board.
9. Dees de Sterio A.; Dees de Sterio, J.; *Chemie fuer Labor und Betrieb* 1980, 31(9), 384-386.
10. Cao, Hong; Liu, Yun; Qin, Honglin. *Yaowu Fenxi Zazhi* 1999, 19(3), 195-198.

11. Ushida, Satoshi; Tanigami, Yuka; Ohta, Maki. *Nippon Kasei Gakkaishi* 1996, 47(10), 1031-1033.
12. H. Zollinger; *Color Chemistry, Second Edition* (1991), VCH Publishers, Inc., New York, N.Y.
13. T. Bechtold, E. Burtscher, A. Amann, O. Bobleter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, 31(8), 1068-1069.
14. M. Shucheng, N. Jianmin, W. Juali, Y. Guangzhong, *Chin. Chem. Lett.*, 1991, 12, 945-948.
15. J.M. Salas-Peregrin and J. Suárez-Varela, *Journal of Thermal Analysis*, 1984, 29, 515-521.
16. G. Gopala Roa and N. Venkateswara Rao, *Talanta*, 1961, 8, 539-546.
17. G. Gopala Roa and V. Rukmini, *Talanta*, 1967, 14, 849-851.
18. D. P. Poe and H. Diehl, *Talanta*, 1976, 23, 147-149.
19. N. Rukmini and V.S.N.P. Kavitha, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, 298, 159.
20. Shaper, Markus; Krueger, Eckard. *Monatsschrift fuer Brauwissenschaft* 1984, 37(11), 456-61.
21. Huziker, H.R.; Zimmerli, B. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Higene*. 1983, 74(2), 121-31.
22. Liang, Yunai. *Journal of Chinese pharmaceutical Sciencie*. 1997, 6(3), 154-159.

23. Roessler, A.; Crettenand, D.; Dossenbach, O.; Marte W.; Rys, P. *Electrochimica Acta* 2002, 47(12), 1989-1995.
24. Komorsky-Lovric, S.; Mirceski, V. Scholz, F. *Mikrochimica Acta* 1999, 132(1), 67-77.
25. Komorsky-Lovric, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 482(2), 222-225.
26. Roessler, A.; Dossenbach, O.; Meyer, U.; Marte, W.; Rys, P. *Chimia* 2001, 55(10), 879-882.
27. G. Beggato, G. Casalbore-Miceli, A. Geri and D. Pietropaolo, *Annali di Chimica*, 83, 1993, by Societa Chimica Italiana, 355-356.
28. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications* (1980), John Wiley and Sons, N.Y.
29. Plambeck J. A., *Electroanalytical Chemistry. Basic Principles and Applications* (1982), John Wiley and Sons, Toronto.
30. Galus Z., *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (1976), John Wiley and Sons, N.Y.
31. D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo* (1992), Grupo Editorial Iberoamerica, S. A. de C. V., México.
32. A. D. Rickmers and H. N. Tood, *Introducción a la Estadística* (1974), Editorial M. Pareja, España.
33. E. Kreyszig, *Introducción a la Estadística Matemática* (1978), Editorial Limusa, México.

34. S. Infante Gil y G. P. Zárate de Lara, Métodos Estadísticos. Un Enfoque Interdisciplinario (1986), Editorial Trillas, México.
35. J. C. Miller and J. N. Miller, Estadística para Química Analítica, Segunda Edición (1993), Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, E. U. A.
36. Yijun Li and Shaojun Dong, J. Electroanal. Chem., 1993, 348, 181-188.
37. Charlot G., Badoz-Lambling Jr., Tremillon B., Las Reacciones Electroquímicas (1969), Editorial Toray-Masson, Barcelona, España.
38. Sánchez-Batanero P., Química Electroanalítica (1981), Editorial Alhambra, Madrid, España.
39. Atkins P.W., Fisicoquímica (1986), Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A.