



18
2

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO QUIMICO Y ELECTROQUIMICO
DEL COLORANTE ROJO No. 2"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

LUCIA HERNANDEZ GARCADIAGO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F. 1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice.

	Página.
Introducción.	7
Capítulo 1. Generalidades.	8
1.1. Colorantes.	
1.2. Amaranto.	
1.2.1. Fórmula química y peso molecular.	
1.2.2. Propiedades físicas y químicas.	
1.2.3. Producción.	
1.2.4. Usos.	
1.2.5. Análisis.	
1.2.6. Importancia de la caracterización del amaranto.	
Capítulo 2. Aspectos fundamentales de las técnicas experimentales utilizadas.	13
2.1. Intercambio iónico.	
2.1.1. Definición.	
2.1.2. La reacción de intercambio.	
2.1.3. Resinas de intercambio iónico.	
2.1.4. Capacidad.	
2.1.4.1. Definición.	
2.1.5. Fenómenos que intervienen en el intercambio iónico.	
2.1.5.1. Intercambio iónico.	
2.1.6. Técnicas experimentales.	
2.1.6.1. Proceso en columna.	
2.2. Titulaciones.	
2.2.1. Principio.	
2.2.2. Indicadores químicos.	
2.2.2.1. Definición.	
2.2.2.2. Indicadores de pH.	
2.2.2.3. Indicadores de potencial de óxido-reducción.	
2.2.3. Curvas de valoración.	

- 2.2.3.1. Generalidades.
- 2.2.3.2. Reacciones cuantitativas.
- 2.2.3.3. Diversos tipos de curvas.
- 2.2.4. Acido-Base.
- 2.2.5. Oxido-Reducción.
- 2.3. Técnicas electroanalíticas.
 - 2.3.1. Generalidades.
 - 2.3.2. Celdas electroquímicas.
 - 2.3.3. Voltamperometría.
 - 2.3.3.1. Principios.
 - 2.3.3.2. Factores que gobiernan la corriente.
 - 2.3.3.3. Polarografía.
 - 2.3.3.4. Sistemas rápidos y sistemas lentos.
 - 2.3.3.5. Cálculo de la corriente. Ecuación de Ilkovic.
 - 2.3.3.6. Diferentes tipos de señales polarográficas.
 - 2.3.4. Culombimetría.
 - 2.3.4.1. Tipos de técnicas culombimétricas.
 - 2.3.4.2. Culombimetría directa a potencial constante.

Capítulo 3. Parte experimental.

46

- 3.1. Reactivos, material y equipo.
 - 3.1.1. Reactivos y productos.
 - 3.1.2. Material.
 - 3.1.3. Equipo y accesorios.
- 3.2. Intercambio iónico.
 - 3.2.1. Tratamiento previo de la resina.
 - 3.2.2. Determinación de la capacidad de la resina.
 - 3.2.3. Transformación del amaranto a su forma ácido libre.
- 3.3. Valoración ácido-base.
 - 3.3.1. Valoración pHmétrica del amaranto con hidróxido de sodio.
- 3.4. Valoraciones redox.
 - 3.4.1. Valoración potenciométrica con diversos reductores.
 - 3.4.1.1. Valoración con As_2O_3 .
 - 3.4.1.2. Valoración con $Na_2S_2O_3$ y $Na_2C_2O_4$.
 - 3.4.1.3. Valoración con $SnCl_2$.
 - 3.4.2. Valoración potenciométrica con oxidantes.

- 3.4.2.1. Valoración con KMnO_4 .
- 3.5. Técnicas electroanalíticas.
 - 3.5.1. Polarografía clásica.
 - 3.5.1.1. Montaje.
 - 3.5.1.2. Estudio del dominio de electroactividad.
 - 3.5.1.3. Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.
 - 3.5.1.4. Variación de la intensidad límite en función de la concentración del amaranto.
 - 3.5.1.5. Influencia del pH en la reducción del amaranto.
 - 3.5.1.5.1. Variación del pH hacia medio ácido.
 - 3.5.1.5.2. Variación del pH hacia medio alcalino.
 - 3.5.2. Culombimetría a potencial impuesto.
 - 3.5.2.1. Preparación de la muestra.
 - 3.5.2.2. Instrumentación.
 - 3.5.2.3. Determinación de la corriente residual.
 - 3.5.2.4. Reducción culombimétrica del amaranto.

Capítulo 4. Resultados.

64

- 4.1. Intercambio iónico.
 - 4.1.1. Determinación de la capacidad de la resina.
- 4.2. Valoración ácido-base.
- 4.3. Valoración óxido-reducción.
 - 4.3.1. Reducción del grupo $-\text{N}=\text{N}-$.
 - 4.3.1.1. Valoración potenciométrica con As_2O_3 .
 - 4.3.1.2. Valoración potenciométrica con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
 - 4.3.1.3. Valoración potenciométrica con SnCl_2 .
 - 4.3.1.3.1. Valoración del SnCl_2 con KIO_3 .
 - 4.3.1.3.2. Valoración del amaranto.
 - 4.3.2. Oxidación del grupo $-\text{N}=\text{N}-$.
 - 4.3.2.1. Valoración potenciométrica con KMnO_4 .
- 4.4. Técnicas electroanalíticas.
 - 4.4.1. Polarografía clásica.
 - 4.4.1.1. Dominio de electroactividad.
 - 4.4.1.2. Reducción del amaranto en el electrolito soporte.
 - 4.4.1.3. Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.

- 4.4.1.4. Variación de la intensidad límite en función de la concentración del colorante.
- 4.4.1.5. Influencia del pH en la reducción del amarillo.
 - 4.4.1.5.1. Variación del pH hacia medio ácido.
 - 4.4.1.5.2. Variación del pH hacia medio alcalino.
- 4.4.2. Culombimetría a potencial constante.
 - 4.4.2.1. Cálculo de la corriente residual.
 - 4.4.2.2. Reducción culombimétrica del amarillo.

Conclusiones.	77
Referencias.	79
Bibliografía.	82

INTRODUCCION.

La importancia de los colorantes azoicos en la industria textil, farmacéutica y de alimentos ha sido evidente durante muchos años. Sin embargo, existen muchos problemas relacionados con su determinación cuantitativa.

Las técnicas recomendadas para su valoración involucran reacciones químicas de óxido-reducción en las que interviene el grupo azoico; sin embargo, no se tiene seguridad del número de electrones intercambiados en estas reacciones, ni se conocen los parámetros termodinámicos y cinéticos involucrados en los procesos. En estas condiciones, los resultados obtenidos no son muy confiables.

En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento polarográfico fundamental del Rojo No. 2, conocido también con el nombre de Amaranto, y se propone un modelo para explicar su reducción en diferentes valores de pH del medio.

Por otra parte, se presentan los resultados obtenidos al efectuar diferentes valoraciones potenciométricas basadas en equilibrios ácido-base y redox en los que interviene el colorante. El comportamiento polarográfico del amaranto permite explicar estos resultados y marca las pautas a seguir para continuar un estudio fundamental, basado en las técnicas electroanalíticas que, combinadas con otras técnicas analíticas, tiendan a la completa caracterización del comportamiento químico y electroquímico del amaranto.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

1.1. Colorantes.

Las sustancias denominadas colorantes han sido utilizadas desde tiempos remotos para producir color; es por ésto que su estudio ha tenido gran importancia en la rama industrial y en la de las artes.

Las sustancias colorantes pueden ser naturales (de origen animal, vegetal o mineral) o bien, los llamados colorantes artificiales o sintéticos, obtenidos mediante reacciones químicas.

Entre los colorantes sintéticos, son de gran importancia los compuestos del tipo azo-naftaleno. A este tipo de compuestos pertenece el colorante rojo No. 2 o Amaranto, en el cual se centra el estudio del presente trabajo.

1.2. Amaranto.

1.2.1. Fórmula química y peso molecular.

La fórmula química del amaranto, de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, es la sal trisódica del ácido 3- hidroxi- 4 [(4-sulfo- 1 naftalenil) azo]- 2, 7- naftalendisulfónico.

Su peso molecular es 604.5 g/mol y su fórmula química es:

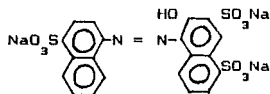
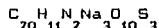


Fig 1.1. Estructura del amaranto.

1.2.2. Propiedades físicas y químicas.

El amaranto está constituido por cristales color café rojizo, ligeramente soluble en agua (7.2 g/100 ml a 26°C) y muy poco

soluble en etanol y celosolve.

La disolución acuosa posee un color rojo vivo que se intensifica en medio alcalino y es estable a la luz. En espectroscopía de absorción presenta una λ_{max} en 522,5 nm en agua y 520 nm en solución 0.02 N de acetato de amonio.

1.2.3. Producción.

El amaranto fue sintetizado, por primera vez, por Baum (1) en 1878 por una reacción de copulación entre el ácido naftiónico (ácido 1-naftilamina-4-sulfónico) diazotizado con el ácido 2-naftol-3, 6-disulfónico.

Richter y Zuckerman (2) señalan que este proceso es el que ha sido utilizado para la producción por más de cuatro décadas.

El acoplamiento involucra un proceso más complicado que la simple mezcla de la sal de diazonio con fenol; en efecto, una de las reacciones que se encuentra en competencia es la del desplazamiento del nitrógeno de las sales de diazonio con agua para dar fenoles. Cuando, debido a condiciones desfavorables, el acoplamiento procede lentamente, la formación de fenol se ve favorecida. El fenol formado a partir de la sal de diazonio puede también participar en la reacción de acoplamiento, provocando que aún cantidades relativamente pequeñas de este producto contaminen el producto deseado.

1.2.4. Usos.

El amaranto se utiliza para teñir textiles, papel, resinas fenol-formaldehído, madera y piel (3).

En 1955, la Sociedad de Investigación Alemana (DFG) (4) informa que el amaranto fue aprobado para ser utilizado como colorante de alimentos en muchos países del mundo, con excepción de Finlandia, Yugoslavia y la URSS. En una edición más reciente (DFG 1957) (5) se menciona a la India como una excepción adicional, pero se indica que el amaranto fue aprobado en Finlandia y Yugoslavia.

El amaranto se utiliza como colorante en gelatinas, cerezas maraschino, postres congelados, bebidas carbonatadas, bebidas en polvo, dulces y productos que no contienen aceites ni grasas, productos de panadería y cereales, etc.: se utiliza también en

tabletas, cápsulas y enjuagues bucales, sales para el baño y enjuagues para el cabello (3). La Asociación de Manufactureros Farmacéuticos (6) informa que el amaranto es utilizado como colorante en un mínimo de 1370 productos.

Merck & Co (1968) (7) informa del uso del amaranto como indicador en titulaciones de hidrazina y en fotografía en color.

Jhons, et al (8) indican que el amaranto fue utilizado como indicador en la determinación de ácido ascórbico con iodato de potasio o yodo, así como con bromato de potasio y soluciones de monoclóruo de yodo. En su artículo, señalan la ventaja que tiene el uso de este colorante sobre el almidón como indicador en la titulación con yodo, ya que éste disminuye la velocidad de reacción entre el ácido ascórbico y el yodo.

Gowda & Gurumurthy (9) desarrollaron condiciones óptimas para el uso del amaranto como indicador en titulaciones de antimonio III, sulfato de hidrazina, hidrazida del ácido isonicotínico (INH), hidrocóloruro de semicarbazida e hidrocóloruro de fenilhidrazida.

1.2.5. Análisis.

Para algunos azo compuestos, el porcentaje de color se determina por una titulación con clóruo de titanio, utilizando la muestra como autoindicador en una disolución convenientemente tamponada (10). Cerma (12) describe la determinación cualitativa y cuantitativa de diferentes clases de colorantes por polarografía; sin embargo, los potenciales polarográficos de media onda de colorantes de alimentos son muy similares y no es factible que sean diferenciados por polarografía clásica.

Martrka et al (12) describen un método para la determinación cuantitativa de algunos colorantes azoicos basado en la titulación potenciométrica con nitrito de sodio en solución ácida.

El método más utilizado para la determinación cuantitativa de colorantes azoicos es la espectrofotometría. Woldich (13) da una lista detallada de datos espectrofotométricos. La espectrofotometría IR ha sido también aplicada a mediciones cuantitativas.

Los colorantes pueden extraerse utilizando columnas de poliamida (14). Hayes et al (15) describen un método de

separación e identificación de colorantes por cromatografía en placa fina dando una lista detallada de valores de R_f para 14 diferentes colorantes en diferentes disolventes cromatográficos y utilizando diferentes placas. Takeshita, et al (16) presentan en su artículo un método rápido y simple para la detección de colorantes ácidos aislados de productos alimenticios, especialmente cuando los colorantes están presentes en bajas concentraciones.

1.2.6. Importancia de la caracterización del amaranto.

Todos los métodos de extracción, separación y análisis de colorantes relacionados con el amaranto y descritos en la bibliografía señalada en la sección 1.2.5. corresponden o bien a la extracción del colorante de alimentos o bien a su separación y análisis en mezclas de colorantes; sin embargo, en la bibliografía no existen datos de los valores de constantes termodinámicas o condicionales (tales como pK_a , potencial de media onda, etc.), ni tampoco estudios relativos a sustancias interferentes que lo impurifiquen.

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

La importancia de la caracterización del amaranto está directamente relacionada con sus usos.

Industria alimentaria: El amaranto es uno de los colorantes sintéticos que producen efectos tóxicos, es por esto que su uso se encuentra controlado. El comité conjunto de la FAO/WHO, (17), sugiere una dosis diaria máxima de amaranto para el hombre de 0-75 mg/kg de peso.

En la revisión bibliográfica efectuada se encontraron varios experimentos realizados en animales a los cuales se les administraron dosis variables de amaranto. Los resultados de los diferentes autores muestran algunas discrepancias acerca de los

efectos tóxicos del colorante, que van desde no encontrar ninguna anomalía notable durante el período de gestación (18,19,20), hasta la disminución en el crecimiento de ratas hembras y aumento de peso de hígado y riñones (21), disminución de la fertilidad en las hembras, efectos gonadotóxicos y embriotóxicos (22), daños en el hígado que incluyen vacuolización y degeneración de grasas acompañadas por un aumento de albúmina en suero y β globulina (23). Estudios publicados en bibliografía rusa indican que el amaranto, administrado oralmente, puede ser carcinogénico (24).

Estas discrepancias pueden ser atribuidas a diversos factores (25), tales como que los efectos cancerígenos se deban a impurezas o a productos de metabolismo (26).

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

CAPITULO 2

ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

A continuación se da una breve descripción de las bases teóricas de las técnicas empleadas en el laboratorio para el desarrollo del presente trabajo.

2.1. Intercambio iónico.

2.1.1. Definición.

Un intercambiador de iones es un cuerpo sólido insoluble que posee sitios ionizables, capaz de intercambiar sus iones asociados con los de una disolución exterior. Los sólidos que presentan estas características son numerosos; entre ellos, los más conocidos son los carbones, intercambiadores inorgánicos sintéticos o naturales (tipo zeolita) y las resinas de intercambio iónico.

Según el tipo de ión susceptible de intercambiar, las resinas pueden ser aniónicas, catiónicas o anfóteras (cuando pueden intercambiar tanto aniones como cationes).

Las resinas son los intercambiadores más ampliamente utilizados, ya que presentan las siguientes ventajas: posibilidad de control de su estructura, alta resistencia mecánica y química, elevada capacidad y gran velocidad de intercambio.

Las resinas son polímeros tridimensionales de alto peso molecular, insolubles, sobre los cuales se insertan grupos funcionales fijos, iónicos o ionizables y cuya carga se compensa con un ion móvil de signo contrario que puede ser intercambiado por iones provenientes de la solución y que poseen carga de igual signo.

La nomenclatura en intercambio iónico incluye algunos términos fundamentales. El esqueleto de alto peso molecular es conocido como matriz, en el que las cargas positivas o negativas que se insertan como grupos funcionales están fijas y químicamente unidas; estos grupos se conocen con el nombre de ionógenos fijos.

Las cargas de estos iones fijos son equilibradas por las de los iones "libres", llamados contra-iones, que son los que pueden ser reemplazados por otros en la reacción de intercambio. Se denominan co-iones aquellas especies iónicas móviles que están presentes en el intercambiador y tienen la misma carga que los iones fijos. Los canales que rodean el esqueleto del intercambiador iónico son llamados poros.

El número total de cargas que suman los contra-iones, que es igual al número de cargas fijas en la red, constituyen la capacidad de intercambio del intercambiador; ésta es una magnitud constante, característica del intercambiador e independiente de la naturaleza del contra-ión.

2.1.2. La reacción de intercambio.

Si un intercambiador en forma A, éste es, que contiene contra-iones A, se pone en contacto con una solución de un electrolito BY, los iones A son reemplazados por los iones B hasta que se establezca el equilibrio.

Es importante aclarar que el intercambio iónico no es un proceso químico sino físico, siendo las fuerzas que lo determinan de tipo físico, principalmente electrostáticas. Esto explica los bajos efectos caloríficos de las reacciones que tienen lugar (generalmente son menores que 2 Kcal/mol).

El proceso de intercambio iónico requiere un agente mediador, generalmente el agua, en la que los iones son disueltos. Además del intercambio entre A y B se observa que una parte del disolvente y de otras especies iónicas o moleculares disueltas en él penetran en los poros de la resina; este fenómeno de absorción provoca un aumento de tamaño del intercambiador; el hinchamiento. A causa de la absorción del electrolito, el número de contra-iones dentro del intercambiador puede ser superior a la capacidad de intercambio. La electroneutralidad se mantiene gracias a los co-iones.

Un intercambiador puede ser más o menos selectivo, es decir, tener afinidades más o menos diferentes para diversos iones. Los factores que más influyen sobre la selectividad son la carga y el tamaño del contra-ión y la estructura y naturaleza del intercambiador.

2.1.3. Resinas de intercambio iónico.

Como se mencionó anteriormente, las resinas son los intercambiadores de uso más general. Están constituidas por una red macromolecular tridimensional, formada generalmente por cadenas de poliestireno unidas con puentes de divinilbenceno (DVB) mediante un proceso de copolimerización. Por esto se llama grado de entrecruzamiento al porcentaje de divinilbenceno en el copolímero.

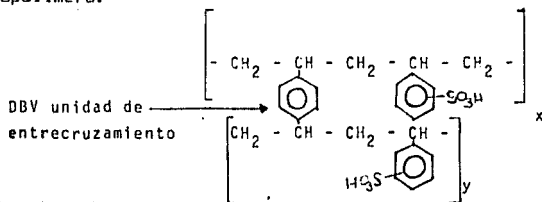


Fig. 2.1. Estructura química de una resina catiónica.

El grado de entrecruzamiento determina el tamaño de los poros, cuyo diámetro varía, para las resinas usuales, entre 1 Å y más de 100 Å. Generalmente, las resinas de intercambio iónico se presentan en forma de partículas esféricas cuyo diámetro varía entre 0.1 y 1 mm. También se pueden encontrar en forma de membranas. Su resistencia térmica es débil, la mayoría de ellas empieza a descomponerse entre 60 y 100°C.

2.1.4. Capacidad.

2.1.4.1. Definición.

La capacidad de un intercambiador se define usualmente como el número de equivalentes del contra-ión presentes en una cantidad dada de éste. Dado el desarrollo de las técnicas de intercambio iónico, esta definición general se ha revelado insuficientemente precisa. En efecto, según el estudio que se proponga abordar, es necesario disponer de una magnitud que cumpla diferentes requisitos. En los estudios teóricos, se necesita una magnitud característica del intercambiador, independientemente de las

condiciones experimentales. En la práctica del intercambio iónico hay que disponer de magnitudes que permitan tomar en cuenta, de la manera más sencilla y exacta posible, los fenómenos observados. En consecuencia, se tienen varias definiciones de la capacidad, en relación con las necesidades de cada problema específico. En la tabla 2.1. se dan las seis principales definiciones.

Tabla 2.1. Definiciones de capacidad. (27)

Nombre	Definición	Observaciones
Capacidad de intercambio	Número de grupos ionógenos por unidad de peso o de volumen Unidad: -Capacidad en peso (científica): ion-g/kg o meq/g de intercambiador seco en forma $H^+o Cl^-$. -Capacidad en volumen (técnica): ión-g/l o eq/l de intercambiador húmedo en forma $H^+o Cl^-$	Constante característica del intercambiador -como tal -listo para trabajar (depende del disolvente)
Capacidad aparente o efectiva	Número de equivalentes de contra-ión intercambiables por unidad de peso. Unidad: ion-g/kg o meq/g de intercambiador seco en forma $H^+o Cl^-$	Depende de las condiciones experimentales. Es inferior o igual a la capacidad de intercambio.
Capacidad útil	Capacidad efectiva antes de alcanzar el	Depende de las condiciones experimentales.

	equilibrio.	Esencialmente una magnitud práctica. Depende de las condiciones experimentales.
Capacidad dinámica	Capacidad útil en operaciones en columna.	
Concentración de grupos ionógenos fijos.	Número de equivalentes de grupos ionógenos fijos por unidad de volumen de intercambiador hinchado o por unidad de peso del disolvente en el intercambiador. Unidad: meq/cm ³ o meq/g	Depende de las condiciones experimentales. Usada en cálculos teóricos.
Capacidad de absorción.	Número de equivalentes de soluto absorbido por unidad de peso. Unidad: meq/g de intercambiador húmedo en la forma apropiada	Depende de las condiciones experimentales, en particular de la naturaleza del soluto

En este trabajo se determinó el número de equivalentes de contra-ión intercambiable por unidad de peso (capacidad efectiva). Cabe señalar que, para este caso, y por tratarse de una resina ácida fuerte totalmente ionizada, la capacidad efectiva coincide con la capacidad científica.

2.1.5. Fenómenos que intervienen en el intercambio iónico.

Es importante señalar que en el estudio del equilibrio entre un intercambiador y una disolución se distinguen tres fenómenos fundamentales:

-Hinchamiento. Las moléculas del disolvente penetran en

espacios intersticiales de la resina y solvatan al ionógeno fijo y al contraión.

-Adsorción. Por equilibrio de Donnan penetran moléculas a la resina, que pueden ser neutras o sustancias iónicas que contengan un co-ión.

-Intercambio de iones. Es la permutación de un ión por otro con carga del mismo signo.

Estos fenómenos pueden describirse en forma esquemática tomando como ejemplo una resina sulfónica en forma H^+ .

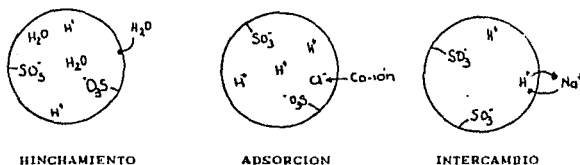
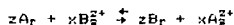


Fig. 2.2. Esquemática del intercambio iónico.

Cabe mencionar que en la práctica los tres fenómenos aparecen mezclados. El estudio detallado de estos principios queda fuera del objetivo de este trabajo. A continuación se referirá exclusivamente al equilibrio de intercambio de iones cuyo fundamento se utilizó en el desarrollo experimental.

2.1.5.1. Intercambio iónico.

Para el caso general de un intercambiador iónico en forma A y carga x y un contra-ión B de carga z , se establece el equilibrio que puede ser escrito de la manera siguiente:



Aplicando la ley de acción de masas, en el equilibrio tenemos:

$$K = \frac{a^z B_r \cdot a^x A_s}{a^z A_r \cdot a^x B_s}$$

en donde K es la constante de equilibrio termodinámico, aA_s y aB_s son las actividades químicas de A y B en la solución, y aA_r y aB_r

en la resina.

Sustituyendo los valores de actividades en solución por el producto de la concentración por el coeficiente de actividad se obtiene:

$$K' = \frac{a^2 B_r}{a^2 A_r} * \frac{\gamma^x A_2}{\gamma^x B_2} * \frac{|A_2|^x}{|B_2|^x}$$

que tiene valores analíticamente medibles. Puede observarse que los valores de las constantes aparentes de equilibrio dependen de las propiedades del intercambiador iónico y de la naturaleza y concentración de electrolitos.

2.1.6. Técnicas experimentales.

Para la aplicación práctica del intercambio iónico se utilizan tres técnicas:

- Operación en una sola vez.
- Proceso en columna.
- Proceso continuo.

En este trabajo se utilizó el proceso en columna, por lo que se hará una descripción únicamente de este proceso.

2.1.6.1. Proceso en columna.

El proceso en columna es la técnica más frecuentemente utilizada en el laboratorio. La columna está constituida por un empaque de granos de resina en un tubo cilíndrico, en la extremidad del cual se transfiere la solución por tratar. La solución transferida se denomina eluyente y la solución recuperada a la salida de la columna efluente.

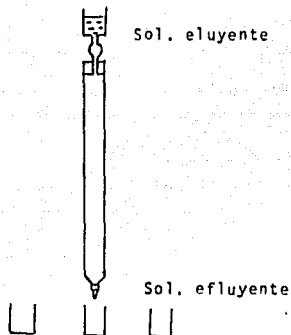


Fig. 2.3. Proceso en columna.

Puesto que los equilibrios no se establecen instantáneamente y como la disolución tiene una velocidad finita de escurrido, en ningún punto de la columna se alcanza el equilibrio de intercambio y las cantidades intercambiadas son siempre inferiores a las teóricas. Es práctico, para el establecimiento de las leyes de funcionamiento de la columna, comparar su funcionamiento con el de una columna teórica, operando en condiciones de equilibrio entre la resina y la disolución. Tal columna estaría constituida de platos superpuestos que contienen cada uno una masa m de resina seca. La disolución llega a un plato dado en porciones de volumen ΔV_i , se espera el tiempo necesario para el establecimiento del equilibrio y luego cada porción ΔV_i se separa del plato correspondiente y se lleva al plato inmediatamente inferior. La columna funciona de manera continua.

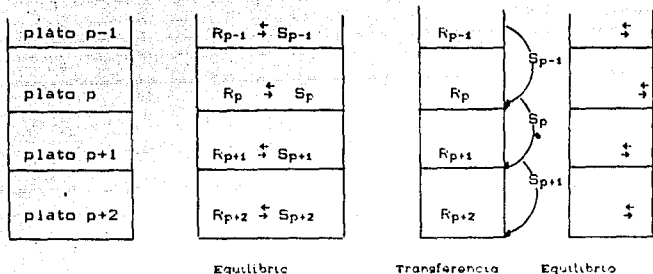


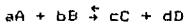
Fig. 2. 4. Platos teóricos

Cuando la columna real y la columna teórica dan resultados idénticos, puede decirse que son equivalentes. Si l es la longitud de la columna y N el número de platos de la columna equivalente, $H = l/N$ es la altura del plato teórico equivalente. Cada plato contiene una masa $\Delta m = m_0/N$ de resina seca, donde m_0 es la masa total de resina seca en la columna, y un volumen de solución $\Delta V_i = V_i/N$, donde V_i es el volumen intersticial. El funcionamiento de la columna real se acerca más a las condiciones de equilibrio cuanto mayor sea N y menor sea h .

2.2. Titulaciones.

2.2.1. Principio.

A una disolución de un cuerpo A de concentración desconocida, se agrega el reactivo B que reacciona con A de acuerdo a la reacción:



Definido por una constante

$$K = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b}$$

Para realizar una titulación se requiere que el valor de la constante K sea lo suficientemente grande para que la reacción pueda considerarse cuantitativa. ($K > 10^4$).

El reactivo B se agrega en cantidades conocidas ya sea por volumetría o bien generado in situ por coulombimetría.

Una titulación emplea un patrón específico de cambio de concentraciones de las especies involucradas; el punto de equivalencia coincide con la desaparición prácticamente total de A y con el inicio de la aparición de un exceso de B, y si podemos determinar este punto de equivalencia, la cantidad de B agregada permitirá deducir la cantidad de A presente inicialmente.

Las diversas formas con que se pueden seguir las reacciones para determinar el punto de equivalencia son:

-Adición de indicadores químicos: ácido-base, redox, precipitación, etc.

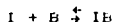
-Medida de una magnitud física como: potencial, corriente, resistencia, absorbancia, etc. (potenciometría, amperometría, conductimetría y absorciometría respectivamente).

2.2.2. Indicadores químicos

2.2.2.1. Definición.

Los indicadores son sustancias involucradas en un sistema en equilibrio y que sufren un cambio fácilmente evidenciable en función de la concentración de ciertos iones en solución; en esta forma es posible determinar concentraciones o poner en evidencia las variaciones de las mismas.

Sea por ejemplo el sistema indicador simple I/IB



definido por:

$$K = \frac{|I| \cdot |B|}{|IB|}$$

I e IB son las dos formas del indicador, cada una de ellas con color diferente; el color observado dependerá de las concentraciones de I y de IB, o sea

$$|B| = \frac{K \cdot |IB|}{|I|}$$

en donde el color de la solución variará con la concentración de B. El sistema I/IB es indicador de la concentración de B.

Con respecto a los sistemas indicadores cabe señalar que:

-En algunos casos, solamente una de las dos formas puede ser coloreada; la coloración dependerá entonces de la concentración total del sistema indicador.

-En lugar de utilizar cambio de color (indicadores coloridos), es posible utilizar la aparición de fluorescencia (indicadores fluorescentes), la formación o desaparición de un precipitado (indicadores turbidimétricos). Este último puede ser evidenciable por formación de lacas (indicadores de absorción), etc.

-El sistema indicador puede poner en juego varias partículas. Será entonces indicador en varios tipos de reacciones.

Los indicadores deben cumplir las siguientes condiciones:

-El equilibrio con un indicador debe realizarse rápidamente, es decir, que la reacción $I + B \rightleftharpoons IB$ debe ser rápida en los dos sentidos.

-La sensibilidad debe ser suficientemente buena, esto es, que una ligera variación de la concentración a medir debe ser acompañada por un cambio fácil de ser puesto en evidencia.

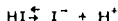
Por otra parte, es necesario que el consumo de B debido a su reacción con el indicador sea despreciable, es decir, que se ponga en juego una cantidad muy pequeña de indicador. En caso contrario, deberá efectuarse una corrección llamada "corrección de indicador".

Existen varios tipos de indicadores. En el presente trabajo se revisarán únicamente los indicadores de pH y los indicadores de potencial de óxido-reducción.

2.2.2.2. Indicadores de pH.

Los indicadores de pH más simples son sistemas ácido-base en los cuales la forma ácida HI y la forma básica I^- tienen colores diferentes. Generalmente son colorantes orgánicos.

Sea la reacción



con una constante

$$K_a = \frac{|H^+| |I^-|}{|HI|}$$

Si se aumenta la actividad de los iones H^+ , $|I^-|$ disminuye y $|HI|$ aumenta. La adición de iones H^+ hace desaparecer la forma básica propiciando la forma ácida. Se tiene:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

Arbitrariamente se ha definido que para que la forma ácida imponga su color, deberá cumplirse:

$$[\text{HI}] = 10 [\text{I}^-]$$

y para que la forma básica sea visible

$$[\text{I}^-] = 10 [\text{HI}]$$

En este caso, el indicador variará totalmente del color ácido al color básico cuando el pH varíe de $\text{pK}_a = -1$ a $\text{pK}_a = +1$.

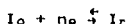
Los indicadores de pH pueden utilizarse para detectar el fin de una valoración ó para determinar el pH de las soluciones. Esta última ha perdido mucho interés a partir de la aparición del pHmetro y el electrodo combinado de vidrio.

2.2.2.3. Indicadores de potencial de óxido-reducción.

Los indicadores de óxido-reducción son sistemas que intercambian electrones. El color cambia con el potencial de óxido-reducción del medio, es decir que la forma oxidada y la forma reducida del indicador tienen colores diferentes.

A diferencia del intercambio de protones que casi siempre es rápido, el intercambio de electrones cumple raramente esta condición, lo que limita el número de indicadores utilizables.

Sean I_o la forma oxidada e I_r la forma reducida de un indicador, se tiene, en el caso más simple:



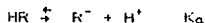
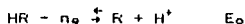
con

$$E = E_o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[I_o]}{[I_r]}$$

Los mismos razonamientos y cálculos para los indicadores de pH son válidos aquí. La mayor parte de los indicadores de óxido-reducción son monocoloridos.

Existen pocos indicadores simples de óxido-reducción, la mayoría de estos sistemas ponen en juego protones, y el potencial de viraje depende del pH.

Sea el sistema óxido reductor:



El potencial normal aparente varía en función del pH según la relación:

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|R|}{|R^-|}$$

$$E = E_0' + \frac{0.06}{n} \log \frac{|R| \cdot |H^+|}{|HR|} = A - \frac{0.06}{n} \text{pH}$$

Este sistema puede ser utilizado como indicador de óxido-reducción de $\text{pH} > \text{pK}_a$ si la forma reducida de R tiene un color diferente de la forma oxidada, y para $|R^-| = |R|$ se tiene un potencial de viraje E_0 .

2.2.3. Curvas de valoración.

2.2.3.1. Generalidades.

Las curvas de valoración indican la variación de la concentración de algunas especies involucradas en la reacción de titulación. La predicción teórica de la curva de valoración permite:

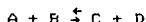
- Determinar la cuantitatividad de la reacción o reacciones involucradas e inferir, por una parte, la posibilidad de utilizar una magnitud física de medida y por la otra la posibilidad de estudiar y controlar las reacciones.

- Prever la precisión de las mediciones o de las separaciones.

- Prever el método indicador que se pueda utilizar en el curso de la reacción, la variación de magnitud de medida y las posibilidades para determinar el fin de la reacción.

2.2.3.2. Reacciones cuantitativas.

Sea la reacción



correspondiente a la adición de B a la solución de A.

Se llama punto de equivalencia de la reacción al momento en que se agregó en presencia de A la cantidad estequiométrica correspondiente de B. Si la reacción fuera rigurosamente cuantitativa, cuando se llega al punto de equivalencia no quedaría A libre: sin embargo, las reacciones utilizadas involucran equilibrios químicos y siempre subsiste en el punto de

equivalencia una cierta cantidad de A más o menos importante. Se dice que la reacción es cuantitativa hasta el n%, en condiciones experimentales definidas, si la proporción de A en el punto de equivalencia es n% de la cantidad inicial. En general, cuanto más cuantitativa sea una reacción, más fácil es de determinar con precisión su punto de equivalencia.

2.2.3.3. Diversos tipos de curvas.

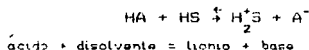
Dependiendo de la relación que tenga la magnitud que se está midiendo con la cantidad de reactivo agregado se pueden trazar curvas variadas. Son particularmente importantes dos tipos:

-Curvas lineales; en donde la magnitud se relaciona de forma directa con una o varias concentraciones de los cuerpos puestos en juego en la reacción. Desde el punto de vista experimental, éstas corresponden a medidas de intensidad óptica, conductancia, intensidad de corriente, etc. Estas curvas tienen la ventaja de permitir seguir el curso de reacciones no cuantitativas. En este caso, las determinaciones deben efectuarse lejos del punto de equivalencia, puesto que en éste, la desviación es máxima.

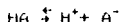
-Curvas logarítmicas; en donde una magnitud se relaciona de forma directa con el logaritmo de una concentración o concentraciones. Esto corresponde a determinaciones de potencial de oxido-reducción, pH, etc. A diferencia de las curvas lineales, es en las cercanías del punto de equivalencia donde hay que construir la curva, si se desea determinar el final de la reacción.

2.2.4. Acido-Base.

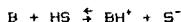
Según el modelo de Brönsted-Lowry, un ácido es un cuerpo que, por efecto de solvólisis, es capaz de ceder un protón y dar lugar a un ión lionió (disolvente protonado), de acuerdo al siguiente equilibrio:



o, en forma simplificada:

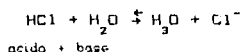
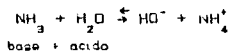


Recíprocamente, una base es una sustancia capaz de tomar un protón del disolvente y dar lugar al liato correspondiente.



base + disolvente = liato + ácido

El agua puede ceder o fijar protones y por ello puede jugar el papel de un ácido frente a una base o de una base frente a un ácido. Por ejemplo:



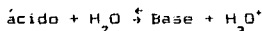
El equilibrio que se establece cuando se disuelve un ácido o una base en agua corresponde a lo que se conoce como hidrólisis.

En agua, los protones no existen en estado libre, y para que un ácido pueda ceder un protón hace falta la presencia de una base susceptible de fijarlo. El intercambio de protones entre un ácido y una base constituye una reacción de neutralización.

Se define la acidez de una solución como el cologaritmo de la actividad de iones H_3O^+ .

$$pH = -\log |H_3O^+|$$

Al equilibrio



corresponde la constante;

$$K = \frac{|\text{Base}| |H_3O^+|}{|\text{ácido}|}$$

Si K_a es grande, el ácido es fuerte. Cuanto mayor sea la fuerza de un ácido, menor será la de su base asociada y lo mismo ocurre cuando se trata de una base fuerte.

Para calcular el pH de la mezcla de un ácido HA con su base correspondiente BA se tienen las relaciones siguientes:

$$K_a = \frac{|H^+| |A^-|}{|HA|}$$

$$|B^+| = c' \quad |HA| + |A^-| = c + c' \quad |H^+| |OH^-| = 10^{-14}$$

por electroneutralidad

$$|B^+| + |H^+| = |OH^-| + |A^-|$$

Se obtienen cinco ecuaciones con cinco incógnitas, de las que se deduce:

$$|H^+| = K_a \frac{c - |H^+| + |OH^-|}{c' + |H^+| - |OH^-|}$$

A partir de esta ecuación se deducen las relaciones para calcular el pH de las diferentes soluciones (ácido fuerte, base fuerte, ácido débil, base débil, mezcla de ácido y base conjugados).

La reacción entre un ácido y una base puede seguirse potenciométricamente, midiendo la variación del pH a lo largo de la reacción. Para la valoración de un ácido fuerte de concentración C_0 con una base fuerte que se agrega en porciones $x C_0$, los valores de pH a lo largo de la valoración serán:

$x = 0$	$pH = -\log C_0$
$0 < x < 1$	$pH = -\log C_0(1-x)$
$x = 1$	$pH = 7$
$x > 1$	$pH = 14 + \log OH^- $

La curva de valoración que se obtiene se muestra en la figura

2.5.

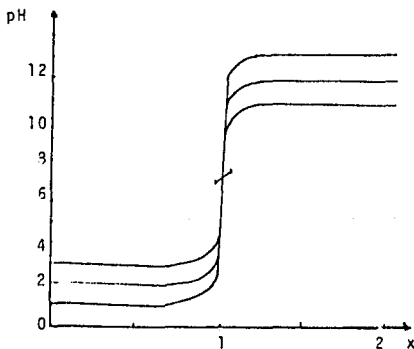


Fig. 2.5. Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

2.2.5. Oxido-Reducción.

Se revisarán en este trabajo solamente un cierto número de nociones fundamentales necesarias para la previsión cuantitativa de reacciones.

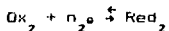
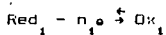
Las reacciones entre oxidantes y reductores son reacciones de intercambio de electrones. Se llama oxidación a la pérdida de electrones, y reducción a la ganancia de los mismos. La sustancia que pierde electrones es llamada reductor y la que los gana oxidante. En el curso de la reacción el oxidante se reduce y el grado de oxidación disminuye; el reductor se oxida y el grado de oxidación aumenta.

Si n electrones son intercambiados, se tiene:

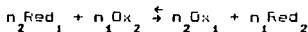


Los electrones no existen en estado libre en solución; para que un oxidante pueda fijar los electrones es necesaria la presencia de un reductor, susceptible de cederlos. El intercambio de electrones entre el oxidante y el reductor constituye una reacción de oxido-reducción.

La oxidación de una especie Red_1 puede ser acoplada a la reducción de una especie Ox_2 de la siguiente manera:



globalmente:



A esta última reacción corresponde una constante de equilibrio:

$$K = \frac{|\text{Ox}_1|^{n_2} |\text{Red}_2|^{n_1}}{|\text{Red}_1|^{n_2} |\text{Ox}_2|^{n_1}}$$

Es preferible expresar esta constante termodinámica con la ayuda de los potenciales normales asociados a las dos primeras reacciones.

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{|\text{Ox}_1|}{|\text{Red}_1|}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores se llega a:

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0.06}$$

La constante K, o los potenciales normales, permiten caracterizar el sentido de la reacción. Más precisamente, la fuerza del oxidante (o del reductor) de un par óxido-reductor es función del potencial normal de este par. Mientras más fuerte sea un oxidante, el potencial normal del sistema Ox/Red será más elevado. A un oxidante fuerte corresponde un reductor débil e inversamente. Para prever diferentes reacciones químicas de óxido-reducción, es conveniente clasificar todos los pares de óxido-reducción con la ayuda de potenciales normales, construyendo una escala cuyo origen corresponde al potencial del electrodo normal de hidrógeno.

Es necesario notar que el conocimiento de potenciales permite solamente predecir termodinámicamente la posibilidad de que las reacciones se efectúen; sin embargo, es necesario tomar también en cuenta la cinética de la reacción. Un sistema puede tener un potencial elevado, pero actuar como oxidante con una velocidad muy lenta.

La velocidad de reacción puede verse afectada por:

- La temperatura.
- El empleo de catalizadores.

En muchos casos, el potencial de un sistema es función del valor del pH del medio.

Otros factores que pueden afectar el potencial de óxido-reducción son:

-Precipitación: Los fenómenos de precipitación, al modificar las concentraciones de ciertos iones presentes hacen variar el potencial redox.

-Formación de complejos: La formación de complejos se traduce igualmente en una variación del potencial redox.

La reacción entre un oxidante Ox₁ y un reductor Red₂ puede seguirse potenciométricamente. A lo largo de la valoración, las concentraciones de las especies involucradas cambian, provocando un cambio en el potencial de la solución.

Los valores del potencial pueden ser calculados:

$$\begin{aligned} \kappa=0 & \quad E = \text{indefinido} \\ 1 < \kappa < 0 & \quad E = E_c^1 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \\ \kappa=1 & \quad E = \frac{E_1 + E_2}{2} \\ \kappa > 1 & \quad E = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \end{aligned}$$

La curva de valoración obtenida se muestra en la figura 2.6.

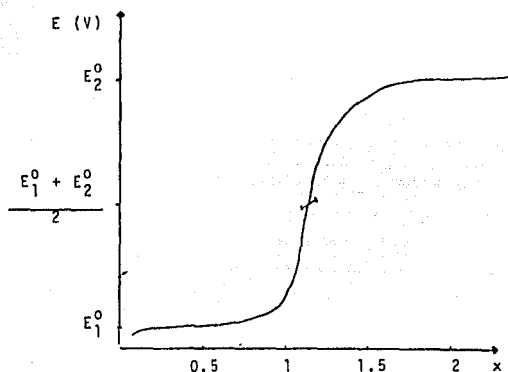


Fig. 2.6. Curva de valoración de un oxidante con un reductor.

2.3. Técnicas electroanalíticas.

2.3.1. Generalidades.

El conjunto de métodos y técnicas que serán presentados a continuación requieren de algunas nociones fundamentales de electroquímica. De una manera muy elemental, los fenómenos electroquímicos se pueden poner en evidencia mediante el siguiente montaje simple:

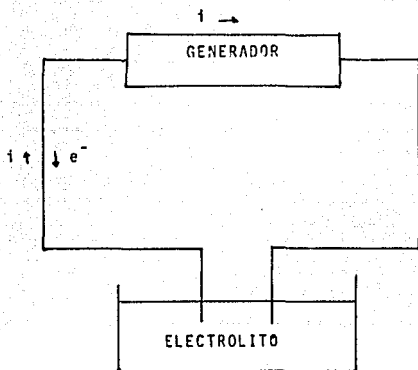


Fig. 2.7. Montaje eléctrico.

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

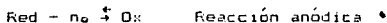
- Por el desplazamiento de los electrones en los conductores metálicos.

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

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

2.3.2. Celdas electroquímicas.

Retomando el esquema de la figura 2.7. puede observarse que todo el circuito electroquímico pone en juego dos reacciones electroquímicas. Una de ellas corresponde a la oxidación de una especie al electrodo (ánodo) según la reacción:



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



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; para esto, la celda experimental debe estar compuesta por un electrodo llamado electrodo de trabajo, acoplado a un electrodo de potencial conocido llamado electrodo de referencia.

El potencial del electrodo se impone con respecto al electrodo de referencia (no polarizable durante el paso de corriente). Debe considerarse que una caída de potencial igual a iR_s está incluida en la medida de potencial, según la relación:

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

Para compensar el término iR_s , es preferible 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. Frecuentemente, el electrodo auxiliar se coloca en compartimento separado al electrodo de trabajo. El potencial del electrodo de trabajo es medido en relación a un electrodo de referencia colocado con su punta cerca del electrodo de trabajo.

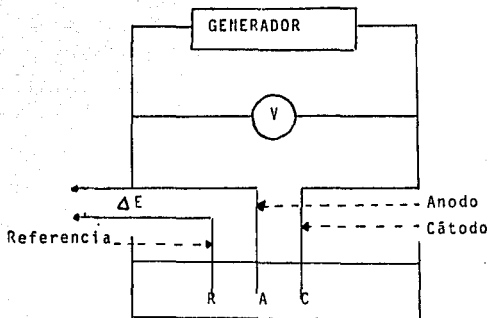


Fig. 2.8. Montaje eléctrico a tres electrodos.

2.3.3. Voltamperometría.

2.3.3.1. Principios.

Cuando a un electrodo se impone un potencial al cual se produce una reacción electroquímica, existe una relación matemática que rige los fenómenos que tienen lugar en dicho electrodo y que liga las cuatro variables responsables de todo fenómeno electroquímico. Estas variables son el potencial, la intensidad de corriente eléctrica, la concentración de la especie electroactiva y el tiempo; la relación matemática expresada en forma implícita es:

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

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

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

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

2.3.3.2. Factores que gobiernan la corriente.

La velocidad de la reacción electroquímica es una magnitud fácilmente medible puesto que se define como el número de electrones intercambiados por unidad de tiempo y éste es igual a la intensidad de corriente eléctrica que circula uniformemente por el circuito de electrólisis.

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

-La velocidad de transferencia de masa. Debido a la electrólisis, hay un empobrecimiento de la sustancia electrolizable en las cercanías del electrodo y un enriquecimiento de la especie formada. El movimiento de las especies en la proximidad del electrodo se realiza por difusión (pura o convectiva). Cabe señalar que las especies iónicas también pueden llegar al electrodo bajo la influencia del campo eléctrico creado, es decir, por migración. Para evitar que las especies que toman parte en la reacción electroquímica lleguen al electrodo por migración, se opera en presencia de una sal no electroactiva (electrolito soporte) cuya concentración sea 50 a 100 veces superior a la de la sustancia a electrolizar.

-La velocidad de la transferencia electrónica que tiene lugar en la superficie del electrodo.

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

-Fenómenos de absorción en la superficie del electrodo, ya sea de las especies que tienen parte en la reacción electroquímica, o de una sustancia extraña.

2.3.3.3. Polarografía.

Es conveniente aclarar algunas cuestiones de nomenclatura. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada propuso, después de un artículo de los profesores Dolanay, Laitinen y Charlot (20), que el término voltamperometría se usará para caracterizar los métodos en los cuales el trazo de las curvas intensidad-potencial se realizara con cualquier electrodo sólido, y que el término

polarografía se reservará para aquellos que utilizan el electrodo de gota de mercurio.

Las curvas de intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de mercurio reciben el nombre de polarogramas y son particularmente importantes para el estudio de reacciones electroquímicas de reducción debido al gran dominio de electroactividad obtenido con este electrodo hacia valores de potencial negativos.

Consideremos como ejemplo una sustancia reducible



La curva $i = f(E)$ se traza de la manera siguiente: Se fija un valor de potencial E y se mide la corriente de reducción obtenida en un valor determinado de tiempo t , por ejemplo, para $t = \tau$. El polarograma se obtiene al repetir la medida para diversos valores de E . Así pues, se trata esencialmente de una serie de medidas a potencial constante.

Para la mayor parte de los polarogramas, el potencial varía lentamente y la curva se registra automáticamente; la variación del potencial es suficientemente lenta para que se pueda considerar que la medida se efectúa a potencial constante.

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

Un parámetro importante es el potencial de media onda; se define como el potencial obtenido para $i = i_d/2$. El potencial de media onda puede variar en función de la concentración de las especies en disolución, pH, pL, etc.

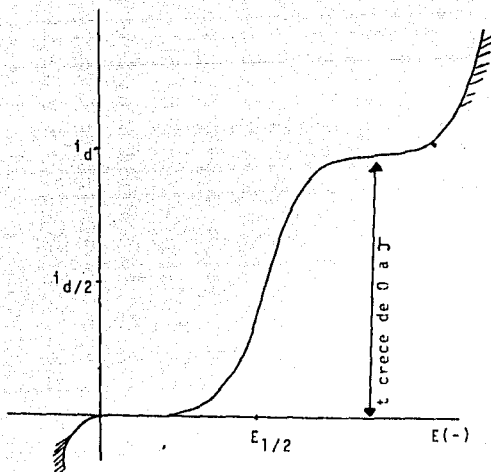


Fig 2.9. Características de las ondas polarográficas.

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

2.3.3.4. Sistemas rápidos y sistemas lentos.

En ocasiones, para un mismo sistema redox, el intercambio de electrones se inicia a un potencial muy cercano al potencial de equilibrio (intercambio reversible).

En otros casos, la rama anódica y catódica se sitúan en dominios de potencial distintos. En estos casos, se dice que el sistema oxido-reductor es lento o irreversible, ya que hay que aplicar una sobretensión con respecto al potencial de equilibrio.

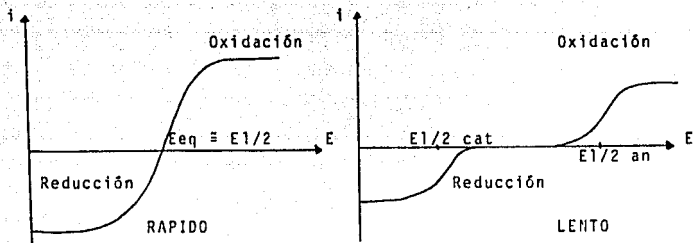


Fig. 2.10. Sistemas rápidos y sistemas lentos.

Cuando se trata de un sistema rápido y simple, el potencial de equilibrio depende de las especies en disolución y de su concentración, y está dado por la ley de Nerst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{Ox}{Red} \right|_{(x=0)} \quad \text{Ecuación de Nerst}$$

Reemplazando las concentraciones al electrodo por los valores en función de concentraciones iniciales se tiene:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_r}{m_o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{lc}}{i_{la} - i}$$

donde m_o , m_r son los coeficientes de transferencia de masa, e i_{lc} , e i_{la} representan las corrientes límites de difusión catódica y anódica.

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

$$i = i_0 \left[\frac{C_o(O,t)}{C_o^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_r(O,t)}{C_r^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right]$$

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

La relación de Butler-Volmer se sitúa en el dominio de comportamiento llamado "Tafel". Puede observarse que esta relación corresponde a una expresión exponencial que puede ser transformada en logarítmica cuando uno de los términos de la suma de exponenciales es despreciable frente al otro.

En estas condiciones se tiene la llamada "relación de Tafel" que se expresa por:

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

en donde η puede ser sobrepotencial anódica o catódica. A y B son

los valores de constantes que incluyen los parámetros cinéticos i_0 y α (corriente de intercambio y coeficiente de transferencia respectivamente).

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

2.3.3.5. Cálculo de la corriente. Ecuación de Ilkovic.

A partir de la ecuación de Cottrell:

$$i_t = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

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

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

El radio y área de la gota, están dados por:

$$r_0 = \left[\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}} \right]^{1/3}$$

$$A = 4\pi \left[\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}} \right]^{2/3}$$

Sustituyendo en la ecuación de Cottrell:

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

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

$$i_d = \left[4 \left(\frac{7\pi}{3} \right)^{1/2} F \left(\frac{3}{4\pi d_{H_2}} \right) \right] n D_o^{1/2} C_o^* m^{2/3} t^{1/3}$$

Evaluando las constantes entre paréntesis:

$$i_d = 708 n D_o^{1/2} C_o^* m^{2/3} t^{1/3} \quad \text{Ecuación de Ilkovic}$$

2.3.3.6. Diferentes tipos de señales polarográficas.

Como ya se mencionó anteriormente, los fenómenos de difusión no son siempre los únicos que pueden intervenir para limitar la velocidad de la reacción electroquímica. En particular puede haber absorción de especies (electroactivas o no) al electrodo, o bien, reacciones químicas acopladas a la reacción electroquímica. La traducción matemática de estos fenómenos es más compleja. En función de la velocidad de estas reacciones químicas los polarogramas pueden verse modificados y la explotación de las corrientes límites de difusión con fines analíticos varía.

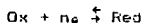
En la tabla 2.2. se presentan en forma resumida las características que tienen estas ondas polarográficas; en ella puede observarse que, salvo en el caso de procesos de adsorción al electrodo, existe una relación lineal entre la corriente límite de difusión y la concentración.

Tabla 2.2. Características de las ondas polarográficas.

Naturaleza de la onda.	Relación de i con $(h)^x$.	Coefficiente de temperatura.	Concentración
I Difusión:			
(a) Reversible.			
En todo lo largo de la onda	$x=1/2$	2% / °C	Proporcional
(b) Irreversible			
Al pie de la onda	$x=0$		
En la cima de la onda	$x=1/2$	2% / °C	Proporcional
II Cinética			
	$x=0$	5 a 10% / °C	Proporcional
III Adsorción			
	$x=1$	0	Independiente a partir de la saturación.

2.3.4. Culombimetría.

Como su nombre lo indica, la culombimetría consiste en la medida de la cantidad de electricidad puesta en juego en una reacción electroquímica, utilizando las leyes de Faraday, enunciadas en 1833-1834, según las cuales, cuando tiene lugar una reacción electroquímica, tal como



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

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

Puesto que el valor de F es conocido, la medida de Q permite obtener m, A o n si se conocen las otras dos.

2.3.4.1. Tipos de técnicas culombimétricas.

La transformación electroquímica que puede sufrir una especie, en un medio y con un electrodo dados, está caracterizada por la curva $i = f(E)$, que es la representación gráfica de la relación que existe entre la intensidad de corriente i , el potencial del electrodo E y la concentración de la especie electroactiva en solución.

El objetivo primordial de la culombimetría se basa en la transformación completa de la especie electroactiva, por medio de una reacción electroquímica de oxidación o de reducción que se realiza en el electrodo de trabajo. Dicha transformación puede ser directa o indirecta.

-Directa: A la vista de la curva intensidad-potencial, se dispone de dos medios para efectuar la reacción electroquímica.

a) Imponer un potencial al electrodo de trabajo; los valores de i y C varían entonces hasta prácticamente anularse cuando la reacción ha terminado.

b) Fijar un valor de i . En este caso, los valores de E y C varían y la concentración C tiende a cero al final de la transformación.

-Indirecta: La sustancia es oxidada o reducida por un

reactivo intermediario producido in situ por un método electroquímico imponiendo una corriente o un potencial constante. La transformación indirecta necesita el empleo de un método que permita la detección del punto final de la reacción de oxidación-reducción.

2.3.4.2. Culombimetría directa a potencial constante.

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

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

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

Considérese como ejemplo la disolución de una sustancia N reducible (en concentración C) cuya curva intensidad potencial se representa en la figura 2.11.a.

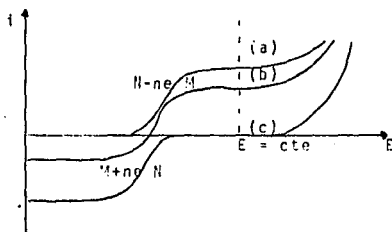
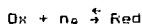


Fig. 2.11. Voltamperograma de la especie N .

Si en la disolución se sumerge un macroelectrodo de la misma naturaleza que el utilizado para trazar la curva $i = f(E)$, y si a este se le impone un potencial E constante, la intensidad de corriente que circule por él disminuirá en función del tiempo, ya que la concentración de la sustancia N decrece constantemente llegando a hacerse prácticamente nula al final de la electrólisis (fig 2.11. b y c).

Para la reacción simple:



y de acuerdo a las leyes de Faraday

$$Q = it = nFN_0$$

durante un corto intervalo de tiempo dt , la cantidad de corriente que atraviesa la celda y causa la disminución (dN_0) del oxidante electrolizado es:

$$dQ = idt = -nFdN_0$$

a su vez

$$i_l(t) = nFA m_0 C_o^*(t)$$

en donde m_0 es el coeficiente de transferencia de masa del oxidante (expresado en cm/seg), $C_o^*(t)$ representa la concentración de oxidante en disolución en el tiempo t ; n y F tienen los significados habituales. Igualando:

$$nFAm_0 C_o^*(t) = -nFdN_0 = -nFVdC_o^*$$

$$-\frac{Am_0}{V} C_o^*(t) = \frac{dC_o^*}{dt} = -pC_o^*(t)$$

La solución a esta ecuación diferencial es

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

y, como $i \propto C$

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

en donde i_0 representa el valor de la corriente de electrólisis en el tiempo cero.

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

$$10^{-3} i_0 = i_0 e^{-p\tau}$$

$$r = \frac{b \cdot \rho}{p}$$

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

Experimentalmente se sumerge el macroelectrodo en una celda que contiene únicamente el electrolito soporte y se le impone el potencial de trabajo seleccionado. Cuando la corriente de electrólisis tenga un valor constante y conocido se añade un volumen de la disolución de la sustancia a determinar. Se aprecia un aumento de la corriente, que pasa por un máximo para luego decrecer exponencialmente hasta llegar al valor de la corriente residual, tal como se muestra en la figura 2.12.

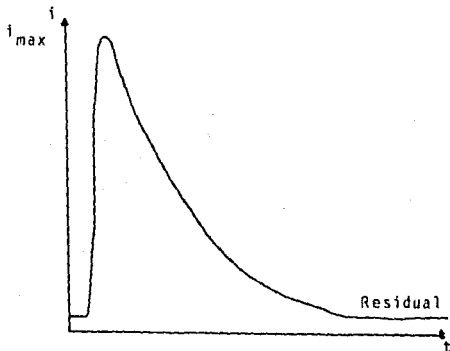


Fig. 2.12. Variación de la corriente en función del tiempo.

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

$$Q_{t,t} = \int_0^t idt = \int_0^t i_0 e^{-pt} dt$$

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

Si $t \rightarrow \infty$

$$Q_{(t)} = Q_{(0)} = nFN_0$$

Esta expresión demuestra que $Q_{(t)}$ varía exponencialmente con el tiempo y que tiende a i_0/p por un tiempo infinito, como se muestra en la figura 2.13.

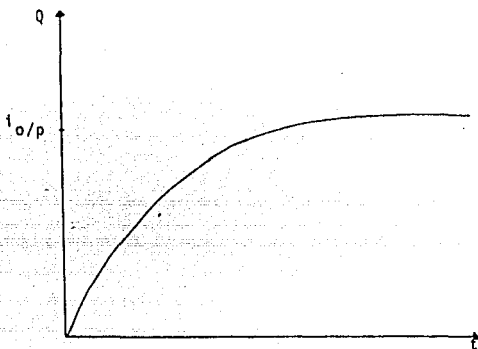


Fig. 2.13. Variación de Q con respecto al tiempo.

CAPITULO 3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos, material y equipo.

3.1.1. Reactivos y productos.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de calidad analítica.

Acido clorhídrico 36%
Acido clorhídrico 0.1 M valorado con
carbonato de sodio
Carbonato de sodio
Cloruro de estaño (II) $1 \cdot 10^{-2}$
Hidróxido de sodio $3 \cdot 10^{-2}$ M valorado con HCl
Hidróxido de sodio 0.1 M valorado con HCl
Hidróxido de potasio 0.1M
Nitrato de potasio 0.1 M
Oxalato de sodio $1 \cdot 10^{-2}$ M
Trióxido de arsénico (III) $1 \cdot 10^{-2}$ M
Permanganato de potasio $4 \cdot 10^{-3}$ M
Tiosulfato de sodio $1 \cdot 10^{-2}$ M
Yodato de potasio 0.1 N
Resina Dowex 50 XB (en forma H⁺)

3.1.2. Material.

Se utilizó material de uso común en el laboratorio (vasos, matraces, probetas, agitadores, soportes, pinzas, etc) y material volumétrico calibrado (buretas, matraces aforados, pipetas, etc.).

Pipeta Eppendorf

Columna de vidrio de 6 mm de diámetro para intercambio iónico.

3.1.3. Equipo y accesorios.

Potenciómetro.

Agitador y barra magnetica

Electrodo de vidrio.

Electrodo de calomel.
Electrodo de platino.
Electrodo de gota de mercurio.
Conjunto Tacussel PRG 5.
Graficador YEW 3036 X.
Integrador Tacussel IG 5.
Taqueo de nitrógeno equipado con manómetro.

3.2. Intercambio iónico.

3.2.1. Tratamiento previo de la resina.

A fin de que la resina se encuentre en óptimas condiciones de funcionamiento se requiere que ésta se mantenga en contacto prolongado con el disolvente (hasta que alcance su equilibrio de expansión) y que, posteriormente, sea sometida a un cierto número de ciclos de intercambio.

Para efectuar este acondicionamiento, se tomaron 10 g de resina seca y se colocaron en un vaso de agua. Una vez expandida la resina, se empacó la columna cromatográfica evitando la formación de espacios de aire entre los granos de la resina. Se adicionó gota a gota una disolución de NaCl 2 M para transformar la resina a su forma Na^+ ; a continuación se pasó una disolución de HCl 6 M para permutar los iones Na^+ por H^+ y se volvió a repetir la operación con NaCl. Finalmente se hizo pasar agua destilada a través de la columna y, cuando el líquido efluente no dió reacción ácida, se desempacó la columna y la resina se secó en la estufa a 60°C .

3.2.2. Determinación de la capacidad de la resina.

En un vaso de precipitados se colocó una muestra de 1.0177 g. de resina seca y 25 ml de una disolución de cloruro de sodio 2 M. Se agitó durante 15 minutos para permitir que se efectuara el equilibrio de intercambio de los iones Na^+ en disolución por H^+ en resina y los protones así liberados se valoraron potenciométricamente con NaOH 0.1 M. En esta forma se determinó la capacidad aparente que, en este caso, coincide con la capacidad científica por tratarse de una resina ácida fuerte.

3.2.3. Transformación del amaranto a su forma ácido libre.

El amaranto se encuentra comercialmente en forma de sal trisódica y, por tanto, en su forma básica; sin embargo, se trata de una base muy débil que no puede ser valorada como tal. Es por ello que, para poder hacer una valoración ácido-base del colorante, es necesario transformarlo previamente a su forma "ácido libre".

Se pesaron 5 g. de resina seca (que representan un exceso de aproximadamente 100 veces con respecto a la cantidad teórica calculada para la transformación cuantitativa del amaranto) y se pusieron en contacto con agua para su expansión. La resina húmeda fue utilizada para empacar una columna de 6 mm de diámetro interior.

Una muestra de 0.146 g. de amaranto se disolvió en 2 ml de agua y la disolución obtenida se transfirió cuantitativamente a la columna, dejándola pasar lentamente a través de ésta. La columna se lavó con agua destilada hasta que la coloración de la solución eluyente dejó de ser observada, y la solución colectada se transfirió a un matraz volumétrico de 100 ml completando el volumen con agua destilada hasta el aforo.

3.3. Valoración ácido-base.

3.3.1. Valoración pHmétrica del amaranto con hidróxido de sodio.

Se tomaron 10 ml de la solución de amaranto en su forma "ácido libre" y se diluyeron con 10 ml de agua destilada; esta disolución se valoró pHmétricamente con una disolución de NaOH 3.48×10^{-2} (previamente valorada con HCl).

La curva de valoración obtenida se muestra en la figura 3.1.

La curva presenta un solo punto de inflexión y la forma de la curva corresponde a la valoración de un ácido fuerte por una base fuerte. Para alcanzar el punto de equivalencia se utilizó un volumen de 2.025 ml de sosa.

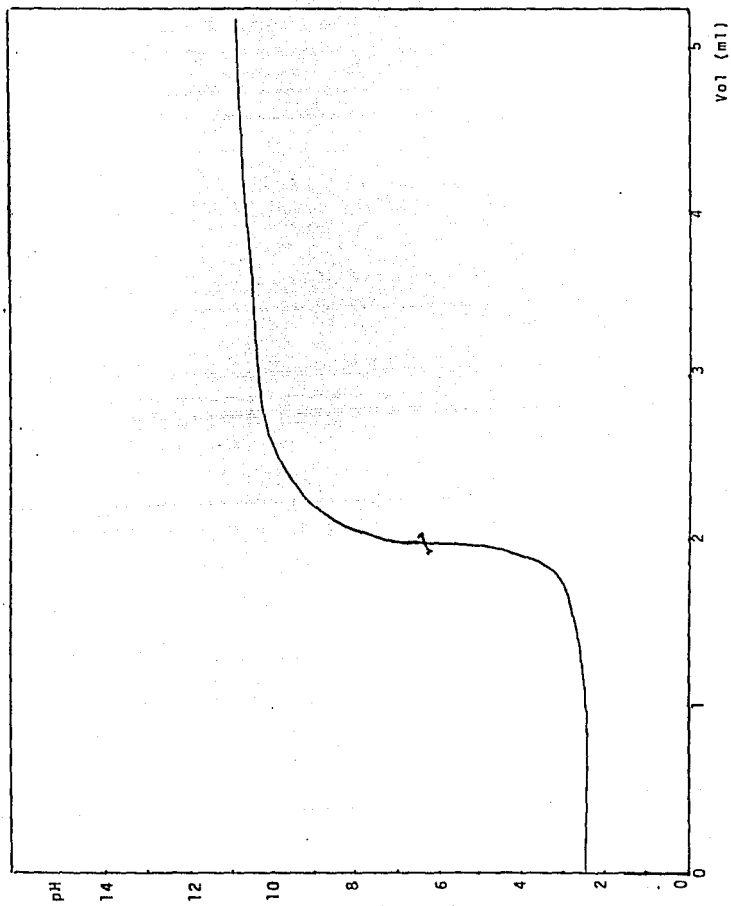


Fig. 3.1. Curva de valoración pHmétrica del amarantho.

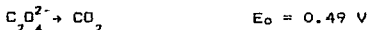
3.4. Valoración Óxido-reducción.

La valoración con sosa, de los iones H^+ procedentes de los grupos sulfónicos, no excluye la posibilidad de existencia de impurezas con propiedades ácido-básicas. A fin de comparar los resultados obtenidos, se efectuaron diversas valoraciones recurriendo a las propiedades redox del colorante.

Se prepararon 250 ml de disolución de amaranto $8.034 \cdot 10^{-3} M$ (1.2142 g en 250 ml) y de esta disolución se tomaron las alícuotas correspondientes para realizar las siguientes valoraciones.

3.4.1. Valoración potenciométrica con diversos reductores.

Para la reducción del grupo $-N=N-$, la bibliografía recomienda el cloruro de titanio. Como este reductor presenta algunas dificultades de manejo en el laboratorio, se intentó la reducción del amaranto con otros reactivos involucrados en sistemas redox con potenciales cercanos a los del sistema de titanio.



Cabe señalar que la literatura marca también al cloruro de estaño como reductor de compuestos azoicos para su fragmentación. Esta reacción es utilizada para la determinación de la estructura del azo compuesto. (20).

3.4.1.1. Valoración con As_2O_3 .

Se prepararon 100 ml de As_2O_3 $1 \cdot 10^{-2} M$ con la cual se valoraron 10 ml de la disolución de amaranto. La evolución de la valoración se siguió potenciométricamente con un electrodo de platino como indicador y no se observó ningún cambio de potencial ni de coloración a lo largo de la valoración. Esta valoración se repitió en medio ácido ($pH = 1$) a fin de tener exceso de protones y facilitar la reducción del grupo $-N=N-$. Los resultados obtenidos fueron análogos a los del medio neutro; no se observó ningún cambio de potencial ni de coloración a lo largo de la valoración.

3.4.1.2. Valoración con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Se prepararon 100 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ y el mismo volumen de otra de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de igual concentración. Con cada una de estas disoluciones se valoró una alícuota de 10 ml de la disolución de amaranto. Al igual que con el trióxido de arsénico, no se observó ningún cambio de potencial ni de coloración a lo largo de la valoración.

3.4.1.3. Valoración con SnCl_2

Se prepararon 250 ml de una disolución de SnCl_2 $4 \cdot 10^{-2}$ que fueron valorados con KIO_3 0.1 N. Con esta disolución de SnCl_2 se valoraron potenciométricamente 20 ml de la disolución de amaranto.

Cabe señalar que debido a la inestabilidad del cloruro de estaño, que hace que el Sn^{2+} se oxide fácilmente a Sn^{4+} es necesario que la valoración del colorante se haga inmediatamente después de la del cloruro de estaño.

La curva de valoración del cloruro de estaño se muestra en la figura 3.2. En ella pueden observarse tres puntos de equivalencia; el primero y el segundo no se encuentran totalmente definidos, y al tercero es al que corresponde una mejor cuantitatividad. El volumen de KIO_3 gastado para alcanzar este último (al que corresponde una relación estequiométrica $\text{SnCl}_2 \cdot 11\text{IO}_3^-$ igual a 112) fue igual a 17.2 ml.

Cuando se efectúa la valoración del amaranto con SnCl_2 , no se observa cambio de potencial en el transcurso de la misma. Sin embargo cuando ésta se lleva a cabo en presencia de un exceso de HCl , se observa la desaparición del color de la disolución en un volumen igual a 1.6 ml.

3.4.2. Valoración potenciométrica con oxidantes.

3.4.2.1. Valoración con KMnO_4 .

En base a la posibilidad de oxidación del grupo $-\text{N}=\text{N}-$ se efectuó la siguiente valoración.

Se prepararon 200 ml de una disolución de KMnO_4 $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$, la cual fue utilizada para valorar potenciométricamente 10 ml de la disolución de amaranto de concentración $2.4 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Durante la valoración no se observó ningún cambio de potencial; sin embargo,

después de haber añadido 5.5 ml la solución cambió de color rojo a naranja, y a los 7 ml comenzó a formarse un precipitado café de MnO_2 . La valoración se repitió en medio ácido para evitar la formación de este precipitado y se observó cambio de color en 6 ml. Sin embargo, los cambios de coloración no son suficientemente claros como para que el amaranto pueda ser utilizado como autoindicador.

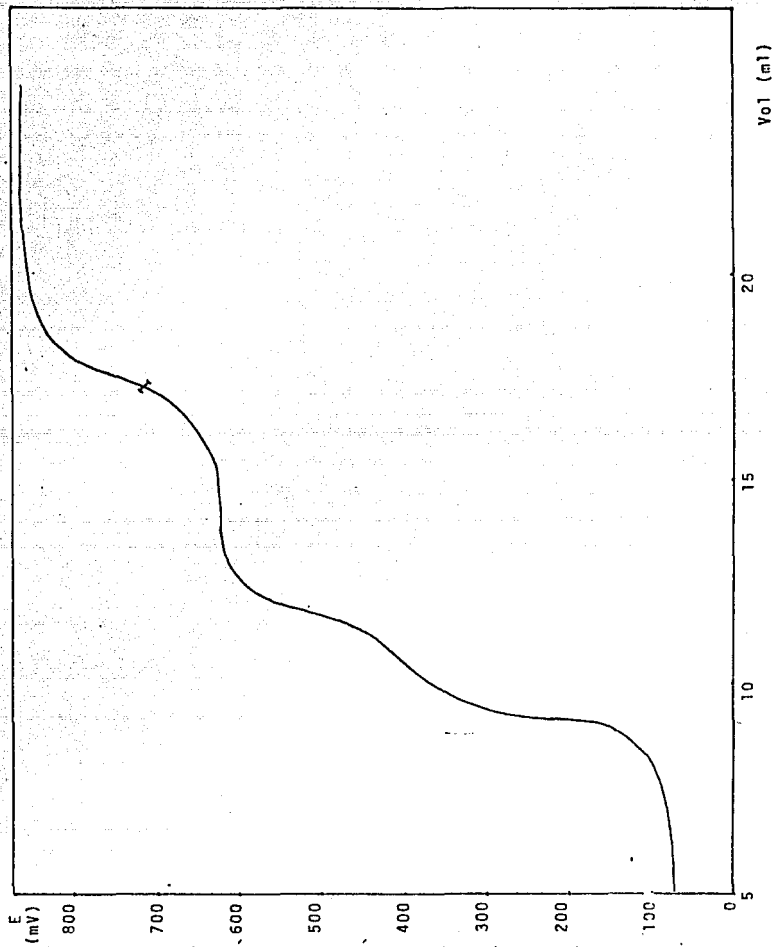


Fig. 3.2. Valoración potenciométrica de cloruro de estano con iodato de potasio.

3.5. Técnicas electroanalíticas.

Todas las técnicas electroanalíticas que serán descritas a continuación, requieren que el oxígeno disuelto en el agua sea eliminado por medio de burbujeo de un gas inerte. En el presente trabajo, todas las disoluciones se burbujearon con nitrógeno durante 15 minutos y los polarogramas 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 electroquímicos.

3.5.1. Polarografía clásica.

3.5.1.1. Montaje.

Para los estudios de polarografía clásica se efectuó un montaje a tres electrodos como el que se muestra en la figura 2.8.

Los electrodos utilizados fueron:

Trabajo: Mercurio

Referencial: Electrodo de calomel saturado.

Auxiliar: Platino.

3.5.1.2. Estudio del dominio de electroactividad.

En una celda polarográfica se colocaron 50 ml de la solución del electrolito indiferente KNO_3 0.1 M. Se trazó el polarograma correspondiente al electrolito soporte, y el dominio de electroactividad se determinó efectuando las medidas de potencial en las barreras correspondientes a la oxidación del Hg y a la reducción del medio (para valores de corriente $\cong 0.5 \mu\text{A}$).

3.5.1.3. Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.

A la solución anterior se adicionaron 5 ml de disolución de amaranto y se trazaron diversos polarogramas haciendo variar la altura de la columna de mercurio. Se trazó la curva $i = f(h)^{1/2}$ y se obtuvo la recta que se muestra en la figura 3.4.

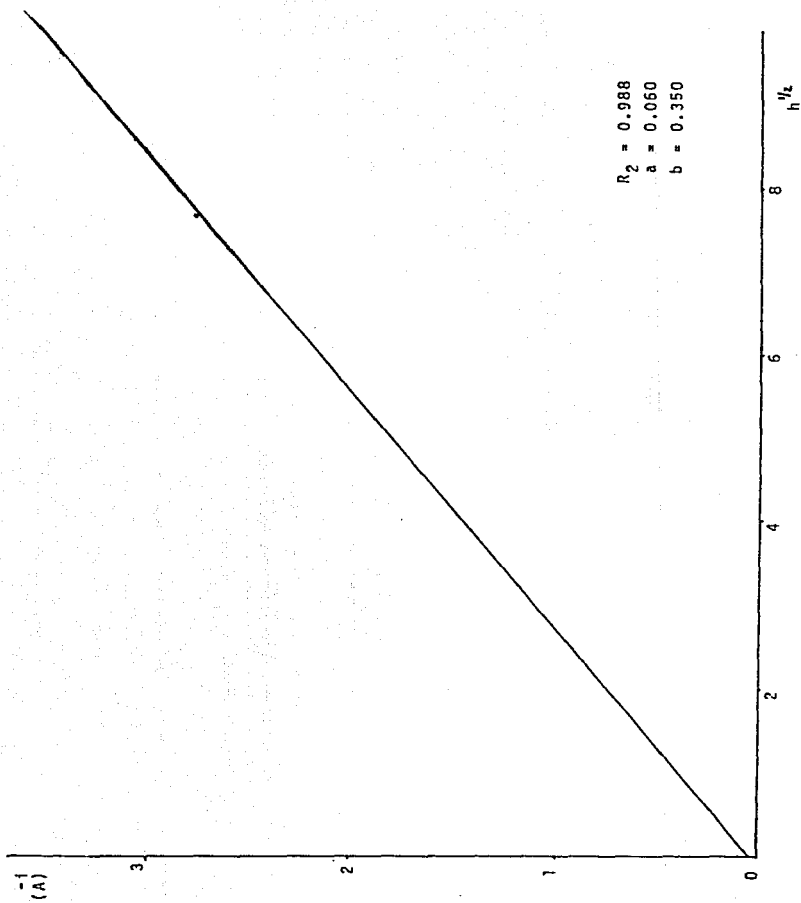


Fig. 3.4. Variación de t en función de $h^{1/2}$

3.5.1.4. Variación de la intensidad límite en función de la concentración del amaranto.

A un volúmen de 50 ml de una disolución de electrolito soporte, se le hicieron adiciones sucesivas de alícuotas de una disolución de amaranto de concentración $8.034 \cdot 10^{-3} M$. Las primeras porciones anadidas fueron de 50 μl y las últimas de 0.5 ml. Después de cada adición se trazó el polarograma correspondiente.

La forma del polarograma obtenido para una de ellas se muestra en la figura 3.5. (a).

Al representar gráficamente los valores de corriente límite en función de la concentración de amaranto, se obtuvo la recta que se muestra en la figura 3.4.

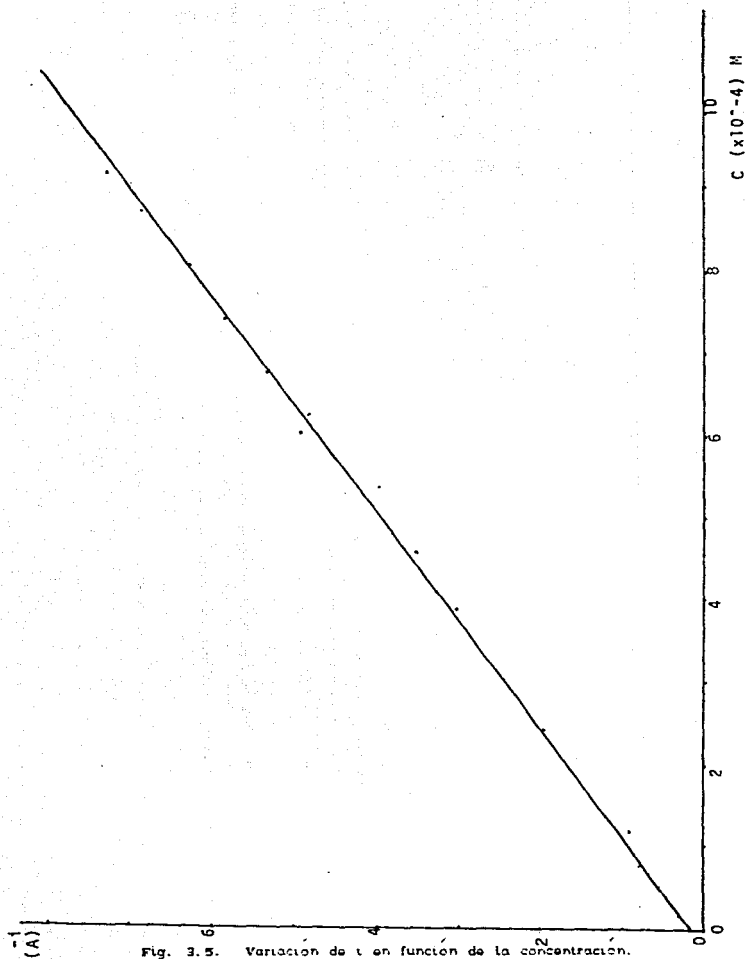


Fig. 3.5. Variación de t en función de la concentración.

3.5.1.5. Influencia del pH en la reducción del amaranto.

3.5.1.5.1. Variación del pH hacia medio ácido.

Se trazó el polarograma de una disolución de amaranto $8.6 \times 10^{-4} M$ cuyo pH fue medido previamente ($pH = 6.9$). Posteriormente, se hicieron adiciones sucesivas de pequeñas alícuotas de HNO_3 0.1 M a fin de disminuir el valor del pH. Después de cada adición se trazó el polarograma correspondiente y se midió el pH de la disolución resultante.

Se observó que en el intervalo de valores de pH comprendido entre 7.6 y 3 se presentan dos ondas de reducción para el amaranto: la primera corresponde a un valor de potencial de media onda igual a $-160 mV/ECS$ y la segunda a $-520 mV/ECS$. El potencial de media onda de las dos ondas permanece invariable e independiente del pH. Se constató que a medida que la concentración de iones H^+ aumentaba, la intensidad de la primera onda también aumentaba mientras que la de la segunda disminuía. En este intervalo, la intensidad límite total permanece prácticamente constante.

La forma de la curva polarográfica se muestra en la figura 3.5. (b).

Al variar la altura de la columna de mercurio y trazar los polarogramas correspondientes, se observó que la corriente límite de la primera onda ($E_{1/2} = -0.160 V/ECS$) es constante e independiente de h . Para la segunda onda ($E_{1/2} = -0.520 V/ECS$) se sigue cumpliendo que $i_l = f(h)^{1/2}$.

Para un valor de $pH \approx 3$, la intensidad de la primera onda es mayor a la intensidad de la segunda onda (fig 3.5. (c).) La relación entre i_l y la altura de la columna de mercurio no se altera en ninguna de las dos ondas.

Para valores de pH inferiores a 3 se observó una sola onda de reducción cuyo potencial de media onda aumenta a medida que el pH disminuye.

La forma de la curva polarográfica se muestra en la figura 3.5. (d). Nuevamente se trazaron polarogramas para diferentes alturas de la columna de mercurio y se encontró una relación lineal con la raíz cuadrada de la altura.

3.5.1.5.2. Variación del pH hacia medio alcalino

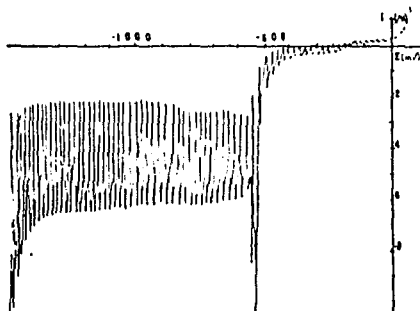
A una disolución de amarantho $8.6 \times 10^{-4} M$ cuyo valor de pH era igual a 7, se le hicieron adiciones sucesivas de pequeños volúmenes de KOH 0.1 M a fin de variar el pH, hacia medios alcalinos. Para cada adición se tomó el pH y se trazó el polarograma correspondiente.

En el intervalo de pH de 8 a 12.1 se observa la misma onda de reducción ($E_{1/2} = -0.520 V/ECS$) cuyo potencial de media onda no varía con el pH. Sin embargo, en este intervalo de pH se observa una pre-onda cuya corriente límite es la misma a los diferentes valores de pH.

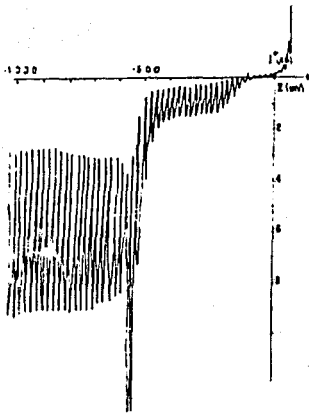
La forma de la curva polarográfica se muestra en la figura

3.5. (a).

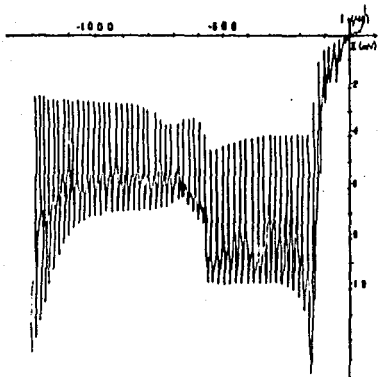
Se trazaron polarogramas con diferentes alturas de la columna de mercurio para $pH = 12.1$. Se observó que la intensidad de corriente límite de la primera onda, cuyo potencial de media onda es cercano a los $-250 mV/ECS$ (aunque no se pudo medir con precisión por estar muy cerca de la barrera de oxidación), guarda una relación lineal con la altura de la columna de mercurio, mientras que la curva de $-520 mV/ECS$ conserva la relación con la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio



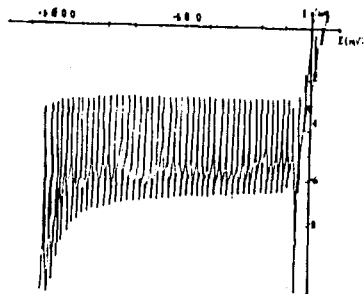
(a)



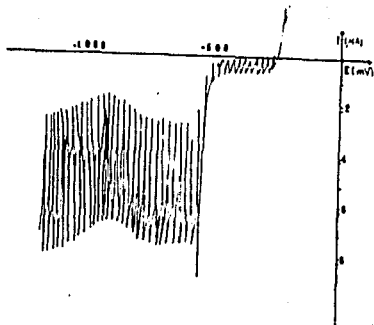
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3.5. Influencia del pH en los polarogramas del amaranto.
 (a) pH=7.0. (b) pH=5.0. (c) pH=3.4 (d) pH=2.0 (e) pH=12.1

3.5.2. Culombimetría a potencial impuesto.

3.5.2.1. Preparación de la muestra.

Antes de efectuar la culombimetría, y a fin de controlar la pureza del amaranto, se corrió una placa cromatográfica de alúmina utilizando como eluyente una mezcla metanol-hidróxido de amonio (50% en volúmen). Se observó la existencia de dos sustancias con valores de R_f diferentes, que se encontraban en proporciones muy diferentes (un producto principal y una impureza). El amaranto se recrystalizó en metanol y se corrió una nueva placa, observándose la desaparición de la mancha correspondiente a la impureza. Cabe señalar que se probaron otros eluyentes en los que no se logró separación.

Se preparó una solución $1.326 \times 10^{-3} M$ con el amaranto recrystalizado.

3.5.2.2. Instrumentación.

Para poder efectuar una culombimetría (macroelectrólisis) se requiere que la relación superficie/volumen aumente. Para lograrlo, se vertieron 7 ml de mercurio seco en una celda Metrohm, que se colocó sobre un agitador magnético y se efectuó el siguiente montaje:

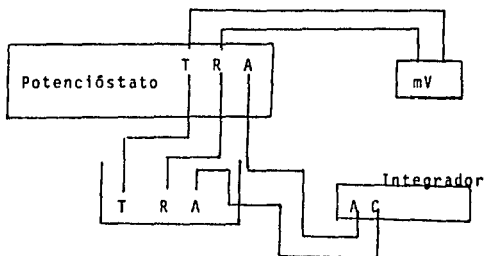


Fig. 3.7. Montaje para culombimetría.

Electrodos:

Referencia- ECS

Auxiliar- platino

Trabajo- mercurio

El contacto con la capa de mercurio se hizo con un alambre de platino.

3.5.2.3. Determinación de la corriente residual.

El polarograma mostrado en la figura 3.6. (a) permitió seleccionar un valor de potencial correspondiente a la meseta de difusión. Se impuso al electrodo de trabajo un potencial de -0.800 V/ECS y se registró el valor de $i=f(t)$ para 20 ml de electrolito soporte. Una vez que la corriente se mantuvo constante, se anotó el número de culombios que, por unidad de tiempo, corresponden a la corriente capacitiva.

3.5.2.4. Reducción coulombimétrica del amaranto.

Se adicionó al electrolito soporte 1 ml de la disolución de amaranto previamente preparada ($C = 1.32 \cdot 10^{-3} M$) y se comenzó a efectuar la electrólisis al potencial elegido. Dicha electrólisis fue suspendida regularmente (después del paso de 200 a 300 miliculombios) para trazar los polarogramas correspondientes. Se observó que a medida que la electrólisis avanzaba, aparecía una especie química más fácilmente reducible que el amaranto y que impidió que el rendimiento de la reacción fuera del 100%.

CAPITULO. 4 RESULTADOS

4.1. Intercambio iónico.

4.1.1. Determinación de la capacidad de la resina.

El procedimiento descrito en la sección 3.2.2. permitió determinar que la capacidad de la resina es 5.28 meq/g. Con este dato, y tomando en consideración que el amaranto tiene tres grupos sulfónicos, la cantidad de resina necesaria para transformar 0.15 g de amaranto es 0.1409. La cantidad de resina utilizada para la transformación cuantitativa del amaranto fue de 5 g, lo que representa un exceso suficiente (36 equivalentes).

4.2. Valoración ácido-base.

En la curva de valoración pHmétrica del amaranto mostrada en la figura 3.2., se observa que el punto de equivalencia del amaranto valorado con sosa se encuentra en un volúmen de 2.025 ml de sosa.

Considerando que se valoran los tres protones, correspondientes a los tres grupos sulfónicos del amaranto, la concentración de éste en la disolución original es $2.34 \cdot 10^{-3} M$.

A esta concentración de amaranto corresponde una concentración inicial de protones igual a $10^{-2.45}$. Se observa que el valor del pH inicial se acerca al valor del teórico calculado en base a la concentración determinada en el punto de equivalencia.

En estas condiciones, el volúmen de sosa consumido en la valoración permitiría determinar que la pureza del colorante es 96.88%, y que el 3.12% restante correspondería a impurezas que no tienen propiedades ácido-base. Sin embargo, la valoración ácido-base no descarta la existencia de otras impurezas de tipo ácido.

No obstante, los resultados obtenidos parecen coincidir con las observaciones efectuadas al correr la cromatografía en placa

delgada descrita en la sección 3.5.2.1.

4.3. Valoración óxido-reducción.

En base a los resultados obtenidos en la sección anterior, y debido a que el amaranto tiene propiedades óxido-reductoras, se intentó determinar la concentración de éste por medio de valoraciones óxido-reducción, y ver la posibilidad de relacionar estos resultados con los resultados de la valoración ácido-base.

4.3.1. Reducción del grupo -N=N-.

La bibliografía recomienda el cloruro de titanio como reductor del grupo azo. Como ya había sido señalado, este reductor presenta algunas dificultades técnicas de manejo en el laboratorio; por esta razón se intentó la reducción del amaranto con otros reactivos cuyos potenciales fueron cercanos al del titanio.

4.3.1.1. Valoración potenciométrica con As_2O_3 .

En la valoración con trióxido de arsénico no se observó ningún cambio de potencial ni de coloración.

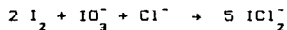
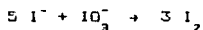
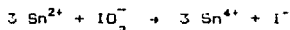
4.3.1.2. Valoración potenciométrica con $Na_2S_2O_3$ y $Na_2C_2O_4$.

Al igual que con el trióxido de arsénico, no se observó ningún cambio de potencial ni de coloración a lo largo de la valoración con tiosulfato de sodio y oxalato de sodio.

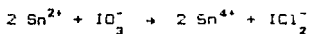
4.3.1.3. Valoración potenciométrica con $SnCl_2$.

4.3.1.3.1. Valoración del $SnCl_2$ con KIO_3 .

La curva de valoración mostrada en la figura 3.2. muestra tres puntos de inflexión, que corresponden a las siguientes reacciones: (30)



La reacción global de valoración es:



$$\text{Concentración de } Sn^{2+} = 4.3 \cdot 10^{-2} M$$

4.3.1.3.2. Valoración del amaranto.

El punto de equivalencia visual en la valoración del amaranto con Sn^{2+} es igual a 1.6 ml de Sn^{2+} .

Es posible suponer que el cloruro de estaño reduce al amaranto hasta a la formación del hidrazo o hasta la fractura total para la formación de amina (2 o 4 electrones intercambiados respectivamente); por ello el cálculo de concentración de amaranto y de pureza se realizó para ambos casos.

Si se considera que el número de electrones involucrados es igual a dos, la concentración de amaranto es $6.88 \times 10^{-3} \text{M}$, que corresponde a un 55.04% de pureza.

Para 4 electrones intercambiados la concentración de amaranto es de $3.44 \times 10^{-3} \text{M}$, que corresponde a un 27.52% de pureza.

En ambos casos, la pureza calculada difiere notablemente a la obtenida en la valoración ácido-base y significaría, en el mejor de los casos, un mínimo de 41.84% de impurezas con propiedades ácido-base y que no tendrían el grupo cromóforo $-\text{N}=\text{N}-$. Este hecho no coincide con las observaciones basadas en la cromatografía en placa delgada y parece ser poco probable pensar, en estas condiciones, que el producto estuviera fuera de las especificaciones (mínimo de pureza requerido 85%), lo que sería fácilmente demostrable, pues el valor de la absorptividad molar en el máximo de absorción del amaranto ($\lambda_{\text{max}} = 522.2 \text{ nm}$) sería significativamente menor.

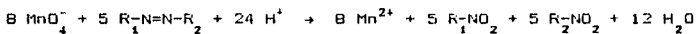
Cabe mencionar, además, que la imposibilidad de efectuar medidas potenciométricas indica la existencia de potenciales mixtos y, por tanto, la presencia de sistemas redox de cinética lenta que disminuyen la confiabilidad de los resultados obtenidos en la valoración.

4.3.2. Oxidación del grupo $-\text{N}=\text{N}-$.

4.3.2.1. Valoración potenciométrica con KMnO_4 .

La reacción de oxidación del amaranto en presencia de permanganato de potasio se efectuó primero en medio neutro, observándose como único cambio, la formación del precipitado de MnO_2 . Como es imposible suponer que el punto de equivalencia coincide con el inicio de la aparición del precipitado, la

valoración se repitió en medio ácido (pH=1.5) en donde se supone que la reacción de valoración sería la siguiente:



El cambio de color se produce a los 6 ml, lo que da una concentración de colorante igual a $1.61 \cdot 10^{-3} \text{M}$, que corresponde a un 65.7% de pureza.

Sin embargo, también en esta valoración están involucrados potenciales mixtos y, por tanto, sistemas redox de cinética lenta. En estas condiciones, si la reacción que se produce no da lugar a la oxidación total, la pureza del amaranto puede ser mayor que la calculada. En efecto, si se considera que los posibles productos de oxidación son $\text{R}_1\text{-NO}$ y $\text{R}_2\text{-NO}$, se obtiene una pureza de 98.5%.

4.4. Técnicas electroanalíticas.

Como se mencionó anteriormente, los resultados obtenidos en las valoraciones redox del amaranto demuestran la existencia de equilibrios de cinética lenta que hacen objetable la valoración volumétrica de este colorante, al tratar de determinar el punto de equivalencia ya sea potenciométricamente o utilizando al amaranto como autoindicador. En estas condiciones, las técnicas electroanalíticas son potencialmente idóneas tanto para su determinación cuantitativa como para elucidar los mecanismos redox involucrados en las valoraciones anteriores.

A continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento electroquímico del amaranto sobre un electrodo de gota de mercurio.

4.4.1. Polarografía clásica.

4.4.1.1. Dominio de electroactividad.

El dominio de electroactividad del electrodo de gota de mercurio en una disolución 0.1M de hidróxido de potasio en agua comprende el intervalo desde 50 hasta -1450 mV/ECS.

4.4.1.2. Reducción del amaranto en el electrolito soporte.

La curva obtenida al trazar el polarograma correspondiente a la reducción del amaranto para disoluciones de diferentes

concentraciones (pH = 7) muestra, en todos los casos, una sola onda de reducción a -520 mV/ECS (figura 3.6.(a)). El potencial de media onda es constante e independiente de la concentración del amaranto.

El estudio logarítmico de las curvas utilizando la ecuación de Herst, se encuentra resumido en la tabla 4.1.

Cabe señalar que, cuando el sistema es rápido, la representación gráfica de la función

$$E = f \left(\frac{i - i_{l,c}}{i_{l,c} - i} \right)$$

da lugar a una línea recta cuya pendiente es igual a $\frac{0.06}{n}$.

Tabla 4.1. Estudio logarítmico de las curvas de reducción del amaranto.

Concentración	Pendiente	Ordenada al origen	Correlación
$2.34 \cdot 10^{-4} M$	0.0494	-0.500	0.9705
$3.09 \cdot 10^{-4} M$	0.0534	-0.502	0.9743
$3.82 \cdot 10^{-4} M$	0.0541	-0.512	0.8949
$4.54 \cdot 10^{-4} M$	0.0533	-0.509	0.9727
$5.25 \cdot 10^{-4} M$	0.0486	-0.505	0.9599
$5.95 \cdot 10^{-4} M$	0.0531	-0.541	0.9461
$6.63 \cdot 10^{-4} M$	0.0463	-0.536	0.9793
$8.60 \cdot 10^{-4} M$	0.0492	-0.513	0.9752

Fuede observarse, por los valores de pendiente mostrados en la tabla, que la reducción del amaranto tiene una cinética lenta y que involucra un mínimo de dos electrones intercambiados.

Como el sistema no sigue un comportamiento nerstiano, el estudio matemático de esta onda de reducción debe basarse en la ecuación de Tafel, según la cual,

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

Cabe señalar que los valores de i leídos en los polarogramas,

corresponden a valores de potencial (E) y no de sobrepotencial (η), ya que no se conoce el valor del potencial normal condicional (E°). Como una primera aproximación puede considerarse que i tiende a cero y $\log i$ a infinito cuando E se acerca a E° y por ello puede estimarse un valor aproximado de E° que permite calcular el valor de i_0 . En la práctica este valor puede obtenerse por extrapolación al eje de las abscisas y obtener así una estimación del E° ; con este valor se calcularía el sobrepotencial y la recta se recalcularía para estos valores; la ordenada al origen de la misma permitiría determinar el valor de i_0 . La pendiente de la recta da la relación $anF/2.3RT$. Cabe señalar que el valor de i_0 permite determinar el de i^c , ya que

$$i_0 = nFSk^0C^*$$

La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos para el estudio matemático de la onda de reducción del amaranto, a pH = 6.9 y una concentración $C = 5.25 \cdot 10^{-4} M$.

Cabe mencionar que para valores de sobretensión pequeños, la curva trazada se desvía de la ecuación de una recta, por lo que es necesario representar gráficamente los datos para tomar los valores experimentales correctos para el estudio matemático. Este estudio se realizó con las curvas de reducción obtenidas en diferentes valores de pH. En la figura 4.1. se representa la relación $\ln i = f(\eta)$ obtenida a pH = 3.9.

En la tabla 4.3. se resumen los valores de an obtenidos para diferentes intervalos de pH.

Tabla 4.2. Datos de la ecuación de Tafel.

η (mV)	i (μA)	$\log i$	
-450	0.35	-6.45	$R^2 = 0.9962$
-460	0.45	-6.34	$b = -5.82$
-470	0.50	-6.30	$m_1 = -11.87$
-480	0.75	-6.13	$i_0 = 0.968 \mu A$
-490	1.00	-6.00	$an = 0.74$
-505	1.50	-5.83	
-510	1.70	-5.77	

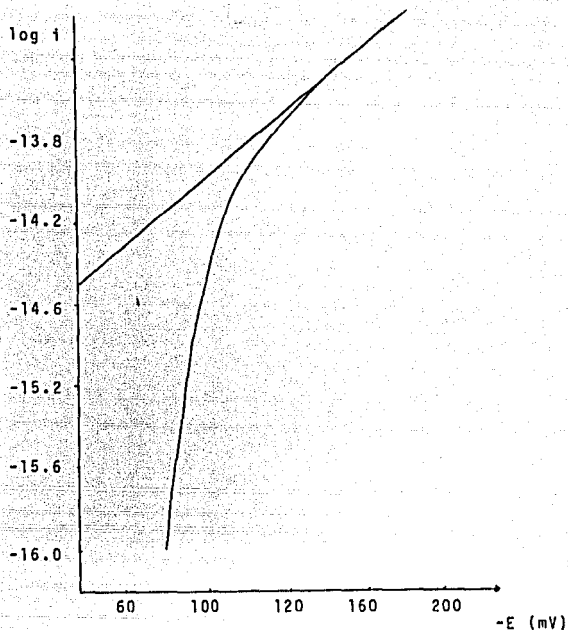


Fig. 4.1. Tafel.

4.4.1.3. Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.

Al seguir el procedimiento descrito en la sección 3.5.1.3 y estudiar la relación existente entre los valores de la corriente límite de reducción y la altura de la columna de mercurio (h), se observó que existe una relación lineal entre i_l y $h^{1/2}$ (fig. 3.3.). De este resultado se infiere que la reducción del amaranto en este medio ($\text{pH} = 7$) corresponde a un régimen de difusión convectivo. Esta relación no se cumple cuando la medida de la corriente se efectúa al pie de la onda, donde la intensidad es constante e independiente de h . De ello se corrobora (tabla 2.2.) que la reducción del amaranto corresponde a un sistema lento.

4.4.1.4. Variación de la intensidad límite en función de la concentración del colorante.

Al efectuar el estudio de la relación entre la corriente límite de difusión y la concentración del amaranto, se observó que existe entre ambos una relación lineal, como se muestra en la figura 3.4. Este resultado, esperado por tratarse de un régimen de difusión convectivo, permite relacionar la intensidad límite de corriente con la concentración del amaranto en un sistema irreversible.

4.4.1.5. Influencia del pH en la reducción del amaranto.

Según la bibliografía (31), la reducción polarográfica del grupo azo en compuestos aromáticos puede dar lugar a la formación de grupos amino o hidrazo que involucran la captura de 2 o 4 protones. Por lo tanto, el estudio de la influencia del pH en la reducción del amaranto es muy importante.

Los resultados obtenidos y señalados en la sección 3.5.1.5. muestran que la reducción del amaranto obedece a comportamientos diversos que dependen del pH del medio y que corresponden a tres diferentes sistemas:

Sistema	Intervalo de pH	Comportamiento observado.
I	$\text{pH} > 3$	Una sola onda de reducción. (fig. 3.5.(a))
II	$3.4 < \text{pH} < 5$	Dos ondas de reducción. (fig. 3.5.(b))
III	$\text{pH} < 3.4$	Una sola onda de reducción. (fig. 3.5.(c))

Para un valor de pH neutro (disolución de amaranto en el electrolito soporte únicamente) se observó una sola onda de reducción, controlada por difusión y con un valor de potencial de media onda igual a -520 mV/ECS . Al hacer el estudio de la curva $i = f(E)$ utilizando las ecuaciones de Nerst y Tafel se demostró

que esta onda de reducción corresponde a un sistema irreversible, con un valor de αn igual a 0.70 y de i_0 igual a 0.968 μA .

4.4.1.5.1. Variación del pH hacia medio ácido.

Cuando se trazaron los polarogramas con disoluciones de pH más ácidos, se observó la aparición de una segunda onda que correspondía a un sistema más fácilmente reducible (sistema II); la corriente límite de esta onda es constante cuando se varía la altura de la columna de mercurio, lo que indica que está controlada por efecto cinético. El valor de la corriente límite de esta onda se incrementó a medida que aumentaba la concentración de iones hidronio y, a pH = 3, fue mayor que la corriente límite de la onda a -520 mV/ECS (Fig. 3.5. (c)) (cuyo valor de intensidad límite había tendido a disminuir a medida que disminuía el pH). La intensidad límite total se mantuvo prácticamente constante.

El potencial de ambas ondas fue constante e independiente del valor del pH.

Para valores de pH más ácidos se encontró una sola onda de reducción (sistema III) cuyo potencial de media onda con un valor mayor a -160 mV/ECS y que variaba en función de la concentración de iones H^+ . Esta onda de reducción corresponde también a un sistema irreversible ($\alpha n = 0.20$ e $i_0 = 9 \mu\text{A}$) y está controlada por difusión.

4.4.1.5.2. Variación del pH hacia medio alcalino.

Cuando la reducción se efectuó en medios ligeramente alcalinos se observó únicamente la onda de reducción a -520 mV/ECS (controlada por difusión y con potencial de media onda independiente del pH). Sin embargo, al trazar el polarograma en disoluciones de pH muy alcalino (fig 3.5.(d)) se observó una pequeña pre-onda cuya corriente límite era constante e independiente del valor del pH además de una distorsión de la onda de reducción a -520 mV. Estos dos efectos pueden ser debidos a fenómenos de adsorción al electrodo y la aparición de la pre-onda indica que existe muy probablemente adsorción del producto de reducción. Un estudio profundo de estas ondas sale fuera de los objetivos del presente trabajo.

En la tabla 4.2. se encuentran resumidos los resultados

obtenidos del comportamiento polarográfico del amaranto en función del pH.

Tabla 4.2. Estudio polarográfico del amaranto.

Resumen de resultados experimentales.

Sist.	$E_{1/2}$ (mV/ECS)	$E_{1/2}$ f(pH)	Intervalo	Control	α_n
I	-520	Constante	pH > 5	Difusión	0.70
II	-160	Constante	3.4 < pH < 5	Cinética	0.20
III	> -160	Variable	pH < 3.4	Difusión	0.20

-La señal I presenta siempre un máximo polarográfico de primer tipo.

-En valores de pH alcalinos se observa una pre-onda de adsorción.

El modelo que se propone para la reducción del amaranto se puede explicar por medio del siguiente diagrama cuadrado:

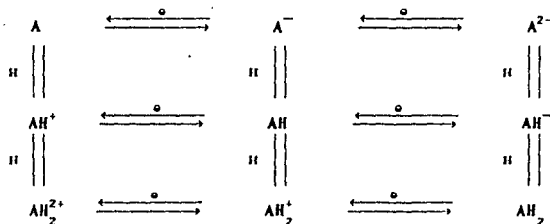
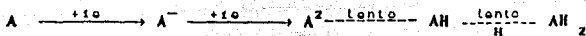


Fig. 4.2. Diagrama cuadrado para la reducción del amaranto.

En este diagrama se muestran los diferentes caminos por los que puede efectuarse la reducción electroquímica. Cada paso considera reducciones con un solo electrón y reacciones químicas acopladas que involucren un protón en cada una de ellas.

Modelo propuesto:

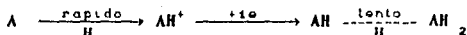
Onda I $E_{1/2} = -0.520$ V/ECS



$\alpha n = 0.7$

Mecanismo: E,E.

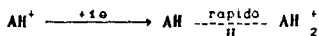
Onda II $E_{1/2} = -0.160$ V/ECS



$\alpha n = 0.2$

Mecanismo: C,E.

Onda III $E_{1/2} = \text{variable}$



$\alpha n = 0.2$

Mecanismo: E,C.

El modelo propuesto para los tres sistemas involucrados se discute a continuación:

Onda I

Los resultados experimentales muestran un mecanismo que involucra una reducción de dos electrones. Es posible suponer que posteriormente pueda haber una o dos reacciones químicas de protonación que necesariamente deben ser más lentas que la reducción y que no se ponen en evidencia por la señal obtenida.

Onda II

En este caso, la onda cinética indica un equilibrio ácido-base rápido, unido a una reducción más lenta con transferencia de un solo electrón; en estas circunstancias la especie AH^+ se regenera al electrodo con mayor velocidad que la transferencia de carga. En caso de que ocurra una protonación posterior, ésta debe ser lenta y no existe evidencia electroquímica de su existencia.

Onda III

Hacia medios muy ácidos, es posible suponer que el grupo azo se encuentra protonado y que, por lo tanto, existe la especie HA^+ ; la reducción en este caso corresponde a un mecanismo E,C que involucra transferencia de un solo electrón y de un protón. La relación entre el potencial de media onda y la concentración de iones H^+ no muestra un patrón definido que permita comprobar el número de protones involucrados en el proceso; este hecho puede ser atribuido a un aumento de la reversibilidad del sistema, que conllevaría una variación en el valor de αn y, por tanto, en el valor de la pendiente $E=f(1)$. Sin embargo, el número de datos experimentales no es suficiente para corroborar esta teoría ya que, a medida que el valor de pH disminuye, la reducción del amaranto es más fácil y se acerca al de la barrera de oxidación; en estas circunstancias, las medidas de las corrientes de reducción son muy imprecisas.

4.4.2. Culombimetría a potencial constante.

4.4.2.1. Cálculo de la corriente residual.

Al efectuar la electrólisis del electrolito soporte, a potencial constante e igual a -0.800 V/ECS, se observó un paso de corriente en el circuito igual a 48.1 miliculombios en 25.0 segundos, es decir, 0.1924 miliculombios por unidad de tiempo.

4.4.2.2. Reducción culombimétrica del amaranto.

La culombimetría se interrumpió a intervalos entre $200-300$ miliculombios para trazar los polarogramas correspondientes, como se describió en la sección 3.5.2.4.

En los polarogramas se observa la disminución del valor de la corriente límite de reducción a medida que transcurre la culombimetría; sin embargo, a partir de la cuarta curva, (751.5 miliculombios) se observa la aparición de una especie química, más fácilmente reducible que el amaranto, que impide que el rendimiento de la reacción sea del 100%. La formación de esta nueva especie involucra una reacción química posterior a la reducción electroquímica e impide calcular el número de electrones involucrado en el proceso sencillo.

El estudio del proceso electroquímico-químico global

involucrado y la caracterización de la especie producida quedan fuera de los objetivos del presente trabajo, y serán tema de un estudio posterior.

Conclusiones.

En base a los resultados discutidos en la sección anterior se pueden obtener las siguientes conclusiones:

-En agua, es posible determinar la pureza del amaranto mediante el tratamiento previo de la sal con una resina de intercambio iónico y la valoración posterior de los tres grupos sulfónicos libres. Esta valoración no excluye la posibilidad de existencia de impurezas con propiedades ácido-básicas.

-En las valoraciones por óxido-reducción no se observa ningún cambio de potencial debido a que están involucrados equilibrios redox de cinética lenta.

-No es recomendable utilizar el amaranto como auto-indicador en valoraciones que involucren equilibrios redox del colorante. Los procesos involucrados son de cinética lenta y los cambios de color no son suficientemente nítidos.

-El estudio polarográfico del amaranto muestra que el proceso de reducción es diferente dependiendo de la concentración de iones H^+ del medio en que se encuentre disuelto. Según el intervalo de pH se tienen tres sistemas diferentes: dos controlados por difusión y uno por control cinético.

-Existe una relación lineal entre la corriente límite de reducción y la concentración del amaranto para las dos señales que corresponden a un régimen de difusión convectivo. Por tanto, es posible utilizar la ecuación de Ilkovic y relacionar los valores de corriente límite como medida cuantitativa de la pureza del amaranto.

-Como la relación entre corrientes límites de onda cinéticas (en condiciones definidas) es también proporcional a la concentración de los reactivos, esta onda podría ser también utilizada con fines cuantitativos.

-Se proponen tres mecanismos posibles de reducción del amaranto que dependen del intervalo de pH de la disolución:

Mecanismo E,E.	pH > 3
Mecanismo C,E.	3.4 < pH < 5
Mecanismo E,C.	pH < 3.4

-La electrólisis exhaustiva del colorante involucra una reacción química acoplada, posterior a la primera reducción. For

tanto, el número de electrones transferidos en el sistema corresponde al proceso global de reducción y deberá ser objeto de un estudio posterior.

-Las perspectivas para continuar el estudio electroquímico del amaranto son muy variadas, entre ellas puede mencionarse: el estudio del mecanismo global de reducción en disoluciones de pH amortiguado, caracterización mediante técnicas electroquímicas y espectroscópicas de los productos de reducción, estudio de la oxidación del amaranto en electrodos sólidos no atacables, etc.

ESTA TESIS HA SIDO
SALIDA DE LA BIBLIOTECA

Referencias.

- (1) Society of Dyers and Colourist Colour Index, 3a. Ed., I, Bradford, Yorkshire, Deanhouse Piccadilly, p. 1132. (1971)
- (2) Richter, F. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 16, p. I-305. (1958)
- (3) Zuckerman, S. Colors for food, drugs and cosmetics. In: Kirk, R.E. & Othmer, D.F., Eds. Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd. Ed., 5, New York, John Wiley & sons, p. 866.
- (4) DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems, Toxikologische daten von Farbstoffen und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern, Mitt. 6(1), Wiesbaden, Steiner Verlag. (1955)
- (5) DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) Farbstoff-Kommission, Toxikologische Daten von Farbstoffen und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern, Mitt. 6(2), Weisbaden, Steiner Verlag, p. 40. (1957)
- (6) Anon. FDA's Red No. 2 restrictions are protested by PMA group in view of NAS/NRC's data. Chemical Marketing Reporter, 11 Sept. pp. 7, 23. (1972)
- (7) Merck & Co. The Merck Index, 8th. ed., Rahway, N.J., p. 48.
- (8) Murty, N. Krishna; Rama Rao, K. "Determination of Ascorbic acid with Potassium iodate, Iodine, Potassium bromate and Iodine monochloride using Naphtol blue black, Amaranth and Brillianto Ponceau 5R as indicators." J. Indian Chem Soc.. LIII, May 1976. p 532-533.
- (9) Gowda, H.S.; Gurusurthy, S. "Redox Indicators in Titrations with Potassium Bromate". Indian J. Chem. 21A. May 1982.
- (10) Horwitz, W., Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 11th Ed.,

- Washington D.C., Association of Official Analytical Chemists. (1970).
- (11) Cerma, E. The polarographic determination of food dyes. *Russ Chim.*, 12, p. 13-20 (1960).
- (12) Matrka, M.; Kroupa, J. & Spevak, A. Analysis of dyes and dye intermediates. XIII. Determination of some dyes containing amino- or imino-groups by titration with a nitrite-containing solution. *Coll. Cs. chem. Commun.*, 36, p. 1379-1387. (1971).
- (13) Woidich, H. *Fremde Stoffe-Farbstoffe*. In: *Handbuch für Lebensmittelchemie*, 11/2, Berlin, Springer Verlag, p. 1247-1355 (1967).
- (14) Gilhooly, R. A.; Hoodless, R. A.; Pitman, K.G. & Thomson, J. "Separation and Identification of food colours. IV Extraction of synthetic water-soluble food colours." *J. of Chromatography*. 72 (2) p. 325-331. (1972).
- (15) Hayes, W.F.; Nyaku, N.; Burns, D. "Separation and identification of food dyes. III Improved resolution of selected dye pairs. *J. Chromatogr.* 71. (3), p. 565-587 (1972).
- (16) Takeshita, R.; Yamashita, T. & Itoh, N. "Separation and detection of water-soluble acid dyes on polyamide thin layers". *J. of Chromatogr.* 73. (1) p. 173-182. (1972)
- (17) FAO/WHO 16th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranth, diethylpyrocabonate and octyl gallate. WHO Food Additive Series No. 4, *Wld Hlth Org. Techn. Rep. Ser.*, (505), p 65 (1972).
- (18) Nelson, A.A. & Hagan, E.C. *Am. Soc for Experimental Pathology*. 12, 397-398 (1953).
- (19) Keplinger, M.L., Wrighe, P.L., Plank, J.E. & Calandra, J.C. "Teratologic studies with FD & C Red No. 2 in rats and rabbits. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 28, p. 209-215 (1974).
- (20) Collins, T.F.Z. & McLaughlin, J. "Teratology studies on food colorings. I Embryotoxicity of amaranth (FD & Red No. 2) in rats". *Fd Cosmet Toxicol.*, 10, p. 619-624.

- (21) Mannell, W.A., Grice, H.C., Lu, F.C. & Allmark, M.G. "Chronic toxicity studies on food colours. IV Observations on the toxicity of tartrazine, amaranth and sunset yellow in rats". *J. Pharm. Pharmacol.* 10 p. 625-634 (1958).
- (22) Stenberg, A.I., Gravrilenko, E.V.G. *Vopros y Pitaniya* 29 p 66-73 (1970).
- (23) Gales, V., Freda, N., Fopa, L., Sempreda, D. & Simu, G. "Recherches toxicologiques sur le colorant amaranthe". *J. Europ. Toxicol.* 5 p. 167-173 (1972).
- (24) Baigusheva, M.M. "Carcinogenic properties of the amaranth paste". *Voprosy Pitaniya.* 27 p. 46-50 (1968).
- (25) Sansón Ortega, M. C. "Determinación del colorante rojo No. 2 en gelatinas". Tesis profesional. UNAM.Fac. de Química (1979).
- (26) Gangolli, S.D. *Food Cosmet Toxicol.* 7 p. 679 (1969).
- (27) Helfferich, F. Ion exchange. Mc. Graw Hill, New York, 1962
- (28) Delahay, P., Charlot, G., Laitinen, H. *Anal. Chem.* 32 (6) p. 103 A. (1960).
- (29) Charlot, G. *Chimie Analytique Quantitative. I Methodes chimiques et physico-chimiques.* Massin et Cie, éditeurs. 1974.
- (30) Morrison, R.T., Boyd, R.N. *Organic Chemistry.* 2nd Ed. Allyn and Bacon, Inc. Boston (1966) p. 784.
- (31) Introduction aux méthodes électrochimiques. Cap. 11 Person, M. Les différents types de vagues polarographiques. Masson et Cie. Editeurs. Paris 1967.
- (32) *Aust. J. Chem.* (18) p. 609-618 (1965).

Bibliografía.

Bard, A.J., Faulkner, L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and applications. John Wiley & sons. USA (1980).

Barthe, M.L., Hédin, G. Chimie Analytique. I. Méthodes électrochimiques. Armand Colin. Paris (1973).

Charlot, G. Curso de Química Analítica General. Tomos I y II. Toray-Masson, S.A. Espana (1980).

March, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. McGraw-Hill Kogaakusha, LTD. Japan (1968).

Sánchez Batanero, F. Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. Ed. Alhambra, S.A. Espana (1981).

IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. Vol B Some aromatic azo compounds. International Agency for Research on Cancer. Lyon (1974).