

28
2eji



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO
DEL AMARILLO No. 6 EN AGUA"

T E S I S
Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a

ELIZABETH MARTINEZ RAMOS



México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE

	3
	Página
Introducción	7
Capítulo I. Generalidades	
I.1 Aspectos y Generalidades de los Colorantes.	8
I.1.1 Colorantes Azoicos.	10
I.1.2 Métodos de análisis de Colorantes.	11
I.1.3 Amarillo No.6	11
I.2 Antecedentes sobre las técnicas experimentales utilizadas	
I.2.1 Potenciometría	13
I.2.2 Valoraciones Potenciométricas Acido - Base.	13
I.2.3 Electrodo usado en Valoraciones Acido - Base.	14
I.3 Cromatografía	
I.3.1 Cromatografía de Intercambio Iónico.	17
I.3.2 Selectividad.	18
I.4 Técnicas Electroanalíticas.	20
I.4.1 La Polarografía	21
I.4.2 La Culombimetría.	25
Capítulo II Parte Experimental.	
II.1 Reactivos y Equipo.	29
II.1.1 Reactivos	29
II.1.2 Equipo	29
II.2 Determinación de Pureza del Colorante.	
II.2.1 Tratamiento y determinación de la capacidad de intercambio de la resina.	31
	31

II.2.2 Transformación del Colorante a la forma ácida H ⁺ y valoración potenciométrica.	4 32
II.3 Trazo de curvas Intensidad – Potencial.	
II.3.1 Montaje Experimental.	34
II.4 Polarografía Clásica	
II.4.1 Dominio de Electroactividad.	37
II.4.2 Variación de la corriente límite en función de la altura de la columna de mercurio.	37
II.4.3 Variación de la corriente límite en función de la concentración del Amarillo No. 6.	37
II.4.4 Influencia del pH en la reducción del Amarillo No.6.	39
II.4.2.2.1 Variación del pH hacia medio ácido.	39
II.4.2.2.2 Variación del pH hacia medio alcalino.	41
II.5 Culombimetría a potencial impuesto.	
II.5.1 Instrumentación.	43
II.5.2 Determinación de la corriente residual.	43
II.5.3 Reducción culombimétrica del Amarillo No.6	43
Capítulo III. Resultados	
III.1 Valoración Acido – Base.	45
III.2 Valoración Oxido – Reducción.	45
III.2.1 Valoración Potenciométrica con KMnO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	46
III.3 Técnicas Electroanalíticas.	
III.3.1 Polarografía Clásica.	46
III.3.1.1 Dominio de electroactividad.	46
III.3.2 Reducción del Amarillo No. 6 en el electrolito soporte.	46
III.3.3 Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.	47

	5
III.3.3.1 Variación de la intensidad límite en función de la concentración del colorante.	48
III.3.4 Influencia del pH en la reducción del Amarillo No.6	48
III.3.4.1 Variación del pH hacia medio ácido.	49
III.3.4.2 Variación del pH hacia medio alcalino.	50
III.4 Culombimetría a Potencial Constante.	
III.4.1 Cálculo de la corriente residual.	52
III.4.2 Reducción Culombimétrica del Amarillo No.6	52
Conclusiones	56
Bibliografía	58

INTRODUCCION

7

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 usadas para su determinación cuantitativa involucran reacciones químicas de óxido - reducción en las que interviene el grupo azóico; sin embargo no se tiene seguridad del número de electrones intercambiados en éstas reacciones, ni se conocen los parámetros termodinámicos y cinéticos involucrados en los procesos. En éstas condiciones, los resultados que se obtienen no son muy confiables.

En éste trabajo se presentan los resultados de un estudio polarográfico del Amarillo No. 6 y se propone un modelo para explicar su reducción a diferentes valores de pH del medio.

El comportamiento polarográfico del Amarillo No. 6 permite explicar los resultados de sus valoraciones volumétricas, y da la pauta para poder completar la caracterización de su comportamiento electroquímico continuando su estudio con otras técnicas electroanalíticas y analíticas.

CAPITULO I

I.1 ASPECTOS Y GENERALIDADES DE LOS COLORANTES

Desde tiempos remotos se han utilizado sustancias para dar coloración a diferentes objetos, por lo que el estudio de los colorantes se ha visto siempre revestido de gran importancia.

Los colorantes que pueden ser de origen vegetal, animal, mineral ó sintéticos se han empleado con frecuencia tanto en el campo artístico como en el industrial; en éste último puede mencionarse como de particular interés su aplicación en drogas y cosméticos. (1)

Los colorantes naturales han sido reemplazados por los colorantes sintéticos, que proveen una amplia gama de colores y con frecuencia son más estables.

El desarrollo de los colorantes sintéticos data de 1895, cuando fué preparado el primer colorante sintético: El Morado de Pekin.

Más tarde los colorantes empezaron a ser obtenidos a partir de anilina.

Los colorantes presentan varios grupos funcionales tales como nitro, nitroso, oxazinas, triazinas, xantenos, indigoides, antraquinonas, acridinas, quinoleínas y otros.

Estos grupos funcionales se caracterizan por tener un grupo cromóforo el cual es responsable del color observado al haber resonancia de los electrones en los orbitales de las dobles ligaduras que tienen conjugadas.

Los colorantes para alimentos, drogas y cosméticos se dividen en tres grupos:

- 1) Materias colorantes orgánicas sintéticas
- 2) Materias colorantes orgánicas naturales (de origen vegetal, como por ejemplo los B carotenos que son amarillos, ó de origen animal como el rojo del ácido Carminico de la cochinilla).
- 3) Colores inorgánicos que pueden ser de origen sintético ó mineral (óxidos de Hierro, verdes de óxidos de Cromo etc.)

Los colorantes más usados que aparentemente no presentan efectos tóxicos, pertenecen al primer grupo " F. D. y C. " (Food, Drugs and Cosmetics Association), sin embargo algunos de ellos han sido prohibidos por la legislación de algunos países, por haberse presentado evidencias de la toxicidad de ellos ó de sus productos de metabolismo. Entre los aprobados pueden mencionarse:

Nombre Común	Color Index
Azul brillante	Azul No. 1
Indigotina AI	Azul No. 2
Anaranjado I	Anaranjado I
Anaranjado SS ó BN	Anaranjado No. 2
Ponceau 3R	Rojo No.1
Ponceau SX	Rojo No. 4
Rojo XO para aceite	Rojo No. 32
Amaranto	Rojo No. 2
Eritrosina	Rojo No. 3
Amarillo Naftol S	Amarillo No. 1
Amarillos AB	Amarillo No. 3
Amarillo OB	Amarillo No. 4
Sal Potásica de Amarillo Naftol	Amarillo No. 2
Tartrazina	Amarillo No. 5
Sunset Yellow	Amarillo No. 6
Verde Guinea B	Verde No. 1
Verde claro SF Amarillento	Verde No. 2
Verde Fijo	Verde No. 3

Entre los colorantes se encuentra el Amarillo Sunset (Amarillo No.6) el cual es objeto de estudio en el presente trabajo. Este colorante contiene en su estructura un grupo funcional azo, es decir, pertenece a la familia de los colorantes azóicos. (2)

1.1.1 Colorantes Azóicos

Esta familia de colorantes está constituida por numerosos tipos de azo y diazo compuestos. Forman la clase de colorantes más numerosa y de más variadas aplicaciones: para teñir lana, seda natural, cuero, algodón, papel, fibras sintéticas (acetato, rayón etc.), para dar color a barnices, plásticos, tintas de imprenta, caucho, productos alimenticios, medicamentos, cosméticos, tinción de superficies pulidas etc.

Este grupo de colorantes está caracterizado por la presencia de uno ó varios grupos azo (-N=N-).

Los Azo-compuestos certificados pueden ser divididos en dos grupos:

- a) Insolubles no sulfonados
Insolubles sulfonados
- b) Colorantes solubles no sulfonados
Colorantes solubles sulfonados

Los insolubles no sulfonados: no contienen grupos que puedan dar lugar a la formación de sales. Pueden contener grupos nitro en posición orto relativo al grupo azo, que provocan impedimento estérico en la molécula que hacen que el compuesto presente baja solubilidad y gran estabilidad. A este grupo pertenece el Naranja No. 17, el Rojo No. 36 etc.

Insolubles sulfonados: son colorantes que tiene grupos sulfónicos pero están combinados con metales que al formar las sales éstas son insolubles.

Solubles no sulfonados: son insolubles en agua, pero son solubles en solventes orgánicos , como el Rojo No.17.

Solubles sulfonados: son solubles en agua y contienen uno ó más grupos sulfónicos presentes.

Esta clasificación está dada por Marmiòn D.M. (3)

I.1.2 Métodos de Análisis de Colorantes.

Los métodos de análisis que se informan en la literatura son los siguientes:

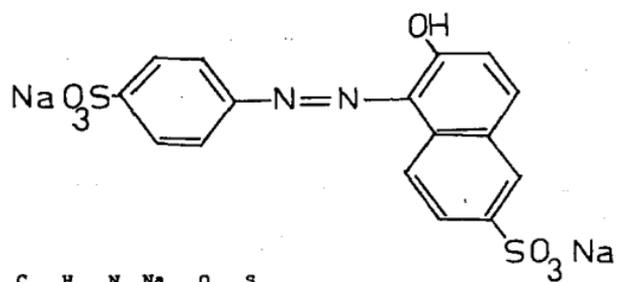
- 1) Volumétricos: Titulación con $TiCl_3$ para la reducción del compuesto (para colorantes azoicos).
- 2) Gravimétricos: Utilizados para colorantes del Xanteno y Fluoranos.
- 3) Espectrofotométricos: Basados en el cambio de color de algunos colorantes dependiendo del medio en que se encuentren. (4), (5), (6)

I.1.3 Amarillo No. 6

Nombre Químico:

El Amarillo Sunset (No. 6) es la sal disódica del ácido 6-hidroxi, -5-(4-sulfofenil-azo)-2-naftalen sulfónico

Fórmula Química y Peso Molecular:



452.4 g/mol

Propiedades Físicas y Químicas.

El Amarillo No. 6 es un sólido color rojo-naranja, soluble en agua y ligeramente soluble en etanol.

La solución acuosa tiene un color rojo-naranja el cual cambia en medio alcalino a un color rojo intenso; en medio ácido (solución concentrada de H_2SO_4) la solución es rojo-naranja y va cambiando a color amarillo por efecto de la dilución.

El Amarillo No. 6 se sintetiza por medio de una reacción de copulación por diazotación del ácido 4-amino bencensulfónico con el ácido 2-naftol sulfónico.

El Amarillo No. 6 se usa en gelatinas, postres, helados, bebidas gaseosas, productos de panadería, soluciones acuosas de medicamentos, tabletas, cápsulas, pastas dentífricas, lociones para el cabello y otros.

Dosis:

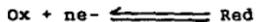
La FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADITIVES (que provee información concerniente a la regulación de sustancias químicas en alimentos) establece una dosis diaria máxima del Amarillo No.6 para el hombre de 0.0-0.5 mg/kg de peso.

1.2 ANTECEDENTES SOBRE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

1.2.1 Potenciometría.

La potenciometría consiste en la medida a intensidad constante ó nula de la diferencia de potencial entre dos electrodos. El potencial de uno de los dos electrodos de valor constante y conocido, se toma como referencia para medir el potencial del otro electrodo.

La forma más común de efectuar medidas potenciométricas es la que se lleva a cabo a corriente nula; en éstas condiciones (y cuando se trata de sistemas reversibles) el potencial medido corresponde al potencial de equilibrio, que para el sistema:



está dado por la ecuación de Nernst, en donde E° representa el potencial normal de reducción del sistema redox; Ox/Red las actividades de la forma reducida y oxidada:

$$E = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

Los métodos potenciométricos son métodos indicadores que nos pueden dar información acerca de la composición de la solución.

1.2.2 Valoraciones Potenciométricas Acido-Base.

Las medidas potenciométricas pueden ser utilizadas para detectar el punto de equivalencia de una reacción de titulación ácido-base. Una valoración consiste en adicionar pequeñas cantidades del reactivo titulante de concentración conocida a una solución de concentración desconocida y por la regla del trapecio calcular el punto de equivalencia y a su vez calcular la concentración de ésa solución.

El punto de equivalencia es detectado en el punto medio de la curva si la reacción estequiométrica es 1 a 1.

Al valorar un ácido débil con una base ó una base débil con un ácido se pueden tener las siguientes condiciones:

- a) Antes de la adición del titulante, el pH está dado por el ácido ó la base a valorar.
- b) En el punto de equivalencia: en algunos casos la sal formada, completamente disociada interviene en el pH por las dos especies que la forman (a menudo la fuerza de éstas como ácido y como base es nula y el pH depende del disolvente).
- c) Después del punto de equivalencia hay un exceso de ácido ó base. Este exceso se encuentra en presencia de la sal disociada, dando generalmente como consecuencia la mezcla de las dos bases ó dos ácidos de fuerzas diferentes y el pH lo fijará el más fuerte (el titulante).

En numerosas ocasiones se obtiene un pH amortiguado por la solución de un ácido y su base conjugada. (8)

1.2.3 Electrodo usado en Valoraciones Acido-Base

Las celdas usadas para efectuar mediciones potenciométricas incluyen un electrodo indicador ó electrodo de medida y un electrodo de referencia.

Para medidas de pH, el electrodo indicador debe ser sensible a los cambios de la actividad de los iones H^+ , lo que se manifiesta con una variación de potencial.

El electrodo de referencia es un electrodo cuyo potencial debe ser constante ya que es con respecto a él que se mide el potencial del electrodo indicador.

Como electrodos de pH más comunes se tiene:

- Electrodo de Hidrógeno
- Electrodo de Quinhidrona
- Electrodo de Vidrio

En las valoraciones potenciométricas en medio acuoso el electrodo más recomendado es el de vidrio.

El principio de funcionamiento del electrodo de vidrio se basa en la diferencia de potencial que se origina cuando una membrana de vidrio selectiva a los iones hidrógeno se pone en contacto con dos soluciones cuyas concentraciones de H^+ son diferentes. El valor de potencial es característico de cada electrodo y depende principalmente del electrodo de referencia interna.

El electrodo de vidrio consta generalmente de un electrodo de referencia interna de $Ag/AgCl$ en contacto con un bulbo que actúa como membrana conductora a los iones H^+ .

Dentro del bulbo se tiene una solución ácida cuya concentración de protones $/H^+ /$ es constante; por consiguiente, el potencial del electrodo de vidrio dependerá de la diferencia entre la concentración de la solución interior y la exterior del bulbo, es decir de la solución cuyo pH se desea medir.

El electrodo de vidrio presenta una respuesta lineal desde valores de pH muy ácidos -1 a 0 hasta valores entre 9 y 12.

Los iones Na^+ son desfavorables para una respuesta correcta del electrodo y si la concentración de iones alcalinos es muy elevada, es necesario emplear electrodos fabricados con un vidrio especial.

El valor de potencial de cada electrodo es característico y depende principalmente del electrodo de referencia interno.

Este puede ser de $AgCl/Ag$ ó de Calomel.

Entre los electrodos de referencia se encuentra el de calomel que comúnmente se utiliza, compuesto por Hg_2Cl_2/Hg y una disolución de KCl (saturada ó de diversas concentraciones). Cuando la solución no está saturada pueden observarse variaciones en el potencial.

Por la facilidad para mantener constante la concentración de KCl , dicho electrodo es el más utilizado.

El potencial del electrodo está dado por:



y la ecuación de Nernst aplicada a este equilibrio:

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(a_{\text{Cl}^-})}$$

1.3 CROMATOGRAFIA

La Cromatografía es un método fisicoquímico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen en dos fases: conocidas como fase móvil y fase estacionaria. Los métodos cromatográficos pueden clasificarse de acuerdo con el estado físico de las fases, el mecanismo de separación y el tipo de soporte ó equipo utilizado.

De acuerdo al estado físico de las fases se tienen cromatografías de: gas - líquido, líquido - sólido, líquido - líquido y gas - sólido.

Los principales mecanismos que intervienen en las separaciones cromatográficas son:

- 1) Adsorción
- 2) Reparto
- 3) Intercambio Iónico
- 4) Exclusión
- 5) Migración Eléctrica

A continuación se hace mención a la técnica cromatográfica utilizada en el desarrollo experimental de éste trabajo, Cromatografía de Intercambio Iónico. (10)

1.3.1 Cromatografía de Intercambio Iónico.

En este tipo de cromatografía la fase estacionaria está constituida por un sólido insoluble que puede intercambiar sus propios iones con los iones contenidos en la fase móvil (líquida). Este sólido es una resina constituida por una red tridimensional de un polímero de alto peso molecular que a menudo es poliestireno copolimerizado con divinilbenceno, sobre el cuál se insertan los grupos funcionales ionizables que le confieren la propiedad de intercambiar iones (grupo ionógeno fijo).

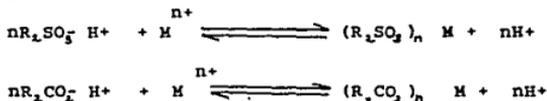
La principal característica de dicha cromatografía es la reversibilidad del equilibrio de intercambio, ya que el intercambiador (resina) puede ser regenerada después de su empleo y ser utilizada posteriormente.

De acuerdo con el signo de la carga portada por el grupo ionógeno fijo insertado, se distinguen dos categorías de resinas:

a) Resinas Intercambiadoras de Cationes: sulfonatos, $-\text{SO}_3^-$, carboxilato aminodiacetato, fosfonato.

b) Resinas Intercambiadoras de Aniones: sales de amonio terciarias, cuaternarias, fosfonio.

Generalmente los grupos funcionales de las resinas catiónicas se encuentran en su forma ácida y los protones que contienen en su estructura pueden ser intercambiadas por equilibrios ácido-base como por ejemplo:



donde R2 representa a la resina.

Ya que el intercambio es reversible, puede ser desplazado de derecha a izquierda aumentando la concentración de los iones en la solución. También influye en el equilibrio si, los grupos funcionales ácidos ó básicos unidos al polímero son fuertes ó débiles por lo que el equilibrio puede ser afectado por la concentración de (H^+) .

La capacidad de intercambio de una resina se define generalmente como el número total de grupos ionógenos fijos por unidad de masa de resina. La capacidad de una resina puede ser expresada en miliequivalentes por ml de resina húmeda ó por g de resina seca. (Capacidad científica meq/g seco; Capacidad técnica eq/lt de intercambiador húmedo).

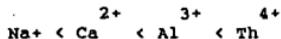
Es más usual referirse a gr. de resina seca (protones para resinas intercambiadoras de cationes y cloruros para resinas intercambiadoras de aniones). (11)

Generalmente la masa de resina se refiere a su forma H^+ para intercambiadoras de cationes y Cl^- para intercambiadoras de aniones.

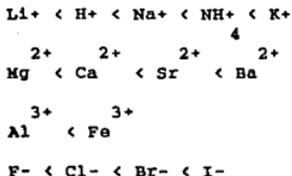
1.3.2 Selectividad

La selectividad de las reacciones de intercambio se ve afectada por varios factores diversos. En general, en resinas catiónicas o aniónicas fuertes se observa que:

a) En disoluciones acuosas de concentraciones bajas, la afinidad por la resina será mayor conforme aumenta la carga del ión, por ejemplo:



b) Para diferentes iones con la misma carga y en concentraciones bajas, su afinidad será mayor conforme aumenta el número atómico del ión, solvatado.



c) Entre mayor sea el entrecruzamiento de la resina la selectividad de los iones será mayor; el entrecruzamiento de la resina también aumenta la rigidez de la resina y reduce la porosidad.

Generalmente este entrecruzamiento es el criterio que se utiliza para aumentar la selectividad. (12)

1.4 TECNICAS ELECTROANALITICAS

Las técnicas electroanalíticas se basan en la producción de reacciones electroquímicas, ya sea oxidaciones ó reducciones que resultan de una transferencia de carga eléctrica entre un conductor iónico (electrolito) y un conductor electrónico (que constituye un electrodo).

Para que una reacción electroquímica se efectúe se requiere imponer al electrodo un potencial diferente del potencial de equilibrio ($E = E_{eq}$).

La producción de las reacciones electroquímicas está regida por dos leyes fundamentales:

a) Una Ley Cuantitativa (Ley de Faraday) que relaciona el número de moles de sustancia transformada (N), como consecuencia de la reacción electroquímica, con la cantidad de carga eléctrica (Q) transferida a través de la interfase electrodo - disolución y que está representada por:

$$N = \frac{Q}{nF}$$

donde n es el número de electrones involucrados en la ecuación que representa la transformación y F corresponde a la constante de Faraday.

b) Ley de velocidad de reacción: la transferencia de carga que ocurre como consecuencia de la reacción electroquímica se traduce en una corriente eléctrica (I) que atraviesa la interfase.

Esta corriente, que es un fenómeno de orden cinético y refleja la velocidad de la reacción al electrodo, se representa por:

$$I = nF \frac{dN}{dt}$$

Ya que la reacción electroquímica se realiza en la interfase del electrodo-disolución, es importante considerar la forma en que se realiza el transporte de las especies involucradas. Este transporte de masa puede efectuarse en régimen de difusión pura ó régimen de difusión convectiva.

La consideración de todos éstos principios da lugar a una gran variedad de métodos particulares, que consisten en la medida de las propiedades eléctricas (Q, I, E) cuya magnitud está relacionada con la concentración de las especies que intervienen en la reacción electroquímica.

I.4.1 La Polarografía.

Al conjunto de métodos electroanalíticos que tienen por objeto la obtención e interpretación de las curvas Intensidad de corriente en función del potencial aplicado (I-E) recibe el nombre general de voltamperometría.

Las Voltamperometrías pueden realizarse con diferentes tipos de electrodos. En el caso particular en el que se utilice un electrodo de mercurio, las propiedades particulares de este metal le confieren características particulares que han permitido su amplia utilización. Por su importancia éstos métodos se conocen con el nombre especial de Métodos Polarográficos. Las curvas de intensidad-potencial obtenidas con un electrodo de Hg reciben el nombre de polarogramas, y son importantes para el estudio de reacciones electroquímicas de reducción, debido al gran dominio de electroactividad obtenidos con este electrodo hacia valores de potencial negativos.

La Polarografía fué introducida por Heyrovsky en 1922; desde entonces se ha desarrollado ampliamente y es en la actualidad un método de uso común.

En la polarografía, el electrodo empleado es el electrodo de gota de mercurio (EGM). El EGM está constituido por cada una de las pequeñas gotas de mercurio que fluyen a través del extremo de un tubo capilar vertical (generalmente de vidrio con un diámetro de ≈ 0.06 a 0.08 mm y mínimo 10 cm de longitud) a velocidad constante con el extremo inferior del capilar sumergido en la disolución a estudiar y el superior unido a un depósito de mercurio (a 30 ó 90 cm de altura) a través de un tubo flexible.

La presión hidrostática que se establece entre los niveles superior e inferior de mercurio hace que éste fluya a través del capilar formándose en el extremo inferior una gota prácticamente esférica que aumenta de tamaño hasta caer, obligada por su propio peso ó por un dispositivo electromecánico.

Los movimientos hidrodinámicos que provoca la gota durante su caída hacen que la concentración de especies cercanas al extremo del capilar sean homogéneas, eliminando así el efecto de empobrecimiento de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas que tienen lugar al electrodo. De ésta manera cada gota que se forma queda en contacto con una disolución renovada. (13)

Tanto en el caso de electrodos sólidos planos como en el caso del EGM, existe una relación lineal entre la intensidad de la corriente límite y la concentración de las especies electroactivas; esta intensidad de corriente se ve además afectada por otros parámetros de la disolución.

Las reacciones electroquímicas pueden corresponder a sistemas lentos y rápidos. A veces 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 éstos casos se dice que el sistema óxido-reductor es lento ó irreversible ya que hay que aplicar una sobretensión (η) con respecto al potencial de equilibrio.

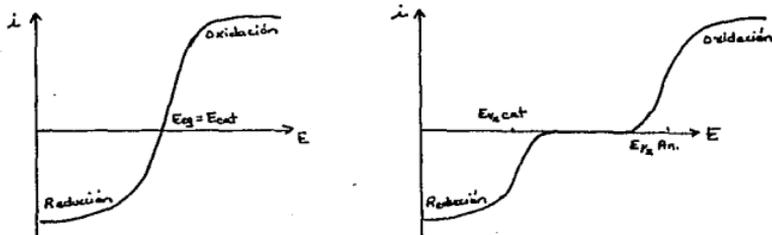


Fig. I.1 Sistemas rápidos y Sistemas lentos.

Donde E (potencial de media onda) es cuando la intensidad de la corriente adquiere el valor de la mitad de la intensidad de la corriente límite ($i = 1/2 i_l$), el cuál puede variar en función de la concentración de las especies en disolución, pH, pL etc.

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

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{x=0}}{[Red]_{x=0}} \quad \text{Ecuación de Nernst}$$

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

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

donde m_o y 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 sistemas lentos la ecuación de corriente-sobrepotencial de Butler-Volmer describe los componentes de corriente anódica y catódica para todo potencial.

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

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

La relación Butler - Volmer se sitúa en el dominio de comportamiento llamado "Tafel". 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 éstas condiciones se tiene la llamada "relación de Tafel" que se expresa por:

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

en donde η es la sobretensión anódica ó catódica. A y B son los valores de las constantes que incluyen los parámetros cinéticos i_0 y α (corriente de intercambio y coeficiente de transferencia respectivamente).

Cuando se utiliza el EGM se puede establecer una relación lineal entre la corriente límite (i_l) y la concentración (C^*), sin embargo es necesario incorporar en el valor de K_d (constante de difusión) la influencia de la forma del electrodo y del movimiento de la gota en la disolución.

En 1934 D. Ilkovic estableció dicha relación en una ecuación que actualmente lleva su nombre:

$$i_l = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C^* = n K_d C^*$$

donde D es el coeficiente de difusión, m el flujo de mercurio al electrodo, t tiempo de vida de la gota, n número de electrones involucrados y C^* es la concentración.

En la ecuación de Ilkovic se observa que también hay dos factores que influyen en el valor de la intensidad de la corriente límite (i_l); por un lado los parámetros del electrodo (m y t) y por el otro lado los parámetros de la disolución (n , D , C^*) cuyo significado ya fué dado.

Control de la reacción electroquímica por difusión:

Es importante establecer si la corriente límite está controlada o no por la difusión. Aparte de la relación entre i_l y la concentración, un criterio usado para comprobar si la corriente límite está controlada por la difusión es su dependencia lineal con la raíz cuadrada de la altura del depósito de mercurio (h). En efecto, es posible determinar el tipo de fenómeno que limita el valor de la corriente límite con base en el tipo de gráficas que se obtengan al determinar la dependencia de la corriente límite con la altura (h) del depósito de mercurio. Así es posible determinar si la reacción electroquímica a la que se asocia una onda está controlada por la difusión, por la cinética ó por adsorción.

Los diferentes tipos de gráficas que se obtienen se muestra en la figura I.2

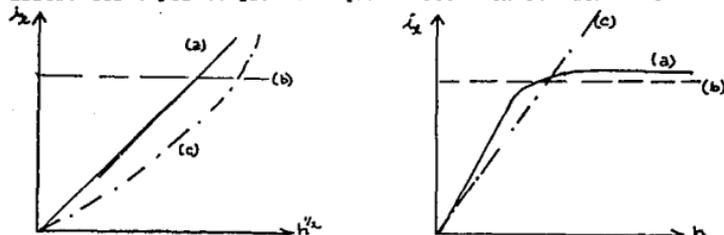


Fig. I.2

Tipos de gráficas obtenidas al estudiar la dependencia de i_l con h y $h^{1/2}$ para : (a) i_l controlada por difusión (-); (b) i_l controlada cinéticamente (---); (c) i_l controlada por adsorción (-.-.-).

De ésta forma el estudio de la variación de la intensidad de la corriente límite con la altura (ó con la raíz cuadrada de la altura) del depósito de mercurio, permite distinguir si la reacción electroquímica está controlada o no por la difusión, con lo cuál podemos saber si es válido o nó aplicar la ecuación de Ilkovic. (14)

En la ecuación de Ilkovic se observa que también hay dos factores que influyen en el valor de la intensidad de la corriente límite (i_l); por un lado los parámetros del electrodo (m y t) y por el otro lado los parámetros de la disolución (n , D , C^*) cuyo significado ya fué dado.

Control de la reacción electroquímica por difusión:

Es importante establecer si la corriente límite está controlada o no por la difusión. Aparte de la relación entre i_l y la concentración, un criterio usado para comprobar si la corriente límite está controlada por la difusión es su dependencia lineal con la raíz cuadrada de la altura del depósito de mercurio (h). En efecto, es posible determinar el tipo de fenómeno que limita el valor de la corriente límite con base en el tipo de gráficas que se obtengan al determinar la dependencia de la corriente límite con la altura (h) del depósito de mercurio. Así es posible determinar si la reacción electroquímica a la que se asocia una onda está controlada por la difusión, por la cinética ó por adsorción.

Los diferentes tipos de gráficas que se obtienen se muestra en la figura I.2

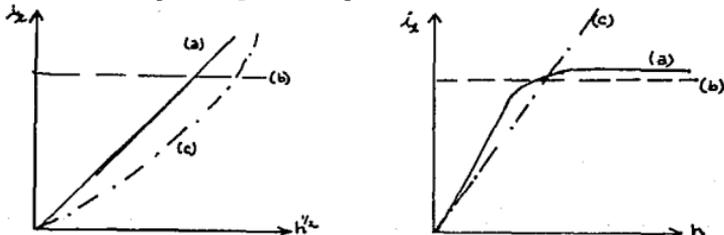


Fig. I.2

Tipos de gráficas obtenidas al estudiar la dependencia de i_l con h y $h^{1/2}$ para : (a) i_l controlada por difusión (-); (b) i_l controlada cinéticamente (----); (c) i_l controlada por adsorción (-.-.-).

De ésta forma el estudio de la variación de la intensidad de la corriente límite con la altura (ó con la raíz cuadrada de la altura) del depósito de mercurio, permite distinguir si la reacción electroquímica está controlada o no por la difusión, con lo cuál podemos saber si es válido o nó aplicar la ecuación de Ilkovic. (14)

1.4.2 La Culombimetría

Consiste en la medida de la cantidad de electricidad puesta en juego en una reacción electroquímica.

Los métodos electroquímicos se pueden clasificar en dos grandes grupos:

-Aquellos que involucran microelectrólisis, de manera que la concentración de especies en disolución no se vea afectada por efecto de las reacciones electroquímicas.

-Aquellos en los que nos interesa el consumo total de la especie en disolución. Estos métodos se conocen como métodos electrolíticos exhaustivos y se caracterizan por que en la práctica se tiene un valor grande de la relación entre el área del electrodo y el volumen de la disolución. Entre éstos se encuentra la Culombimetría en sus diferentes modalidades.

Las técnicas coulombimétricas se basan en la transformación completa de una especie por intermedio de una reacción electroquímica de oxidación ó de reducción sobre un electrodo de trabajo; ésta transformación puede ser directa ó indirecta.

El fundamento de estas técnicas lo constituyen las leyes de Faraday enunciadas en 1833-34, que expresan la relación que existe entre la cantidad de materia transformada y la cantidad de electricidad puesta en juego en el transcurso de la transformación electroquímica.

Si se considera una reacción electroquímica del tipo:



de acuerdo con las leyes de Faraday se cumple que la masa (m) de Ox que se reduce es proporcional a la cantidad de electricidad (Q) que se pone en juego, a su peso equivalente (P), al número de electrones involucrados en la reacción electroquímica (n) y a una magnitud llamada constante de Faraday (F); ésta proporcionalidad se expresa por la siguiente relación:

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

Las técnicas coulombimétricas pueden ser empleadas con dos objetivos principales:

- Determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

- Determinar la masa de la sustancia electrolizada e inicialmente presente en disolución; lo cual exige el conocimiento de la reacción electroquímica.

Una particularidad importante en las determinaciones culombimétricas esta ligada al carácter absoluto de las determinaciones ya que la constante F involucrada en la expresión en las leyes de Faraday, es una constante fundamental:

$$F = Na * e$$

donde Na es el número de Avogadro y e es la carga del electrón, lo que hace de las técnicas culombimétricas un método de análisis absoluto, y por lo tanto, permite la calibración de otras técnicas instrumentales.

Las técnicas culombimétricas se basan en la transformación completa de la especie electroactiva, por medio de una reacción electroquímica de oxidación ó de reducción que se realiza en el electrodo de trabajo. Esto da lugar a dos tipos de técnicas culombimétricas:

- Técnicas Culombimétricas Directas
- Técnicas Culombimétricas Indirectas

- Directa: con 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 hasta anularse prácticamente cuando la reacción se ha terminado.
- b) Fijar un valor de i : en este caso los valores de E y C varían y la concentración C tiende a ser cero al final de la transformación.

- Indirecta: la sustancia oxidada ó reducida por un reactivo intermediario producido in situ por un método electroquímico, imponiendo una corriente ó un potencial etc.

La transformación indirecta necesita el empleo de un método que permita la detección del punto final de la reacción de óxido-reducción. En el presente trabajo se utilizó únicamente la técnica de Culombimetría a potencial constante.

Por ésta razón se darán unicamente los fundamentos de la misma.

Este método permite determinar la cantidad de sustancia electroactiva ó nó, participa en un proceso de oxidación ó reducción; además es

posible a partir de una cantidad conocida de la sustancia deseada, determinar el No. de electrones involucrados en el proceso.

La relación entre la superficie del electrodo y el volumen de disolución debe ser lo más grande posible (1:100) (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 deben realizarse en forma masiva, lo que se consigue mediante agitación continua de la disolución.

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 conocido de la solución a estudiar. 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 fig. I.3

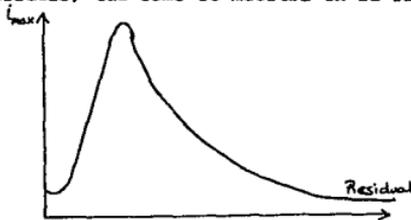


fig. I.3

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 .

$$Q(t) = \int_0^t idt = \int_0^t ie^{-pt} dt$$

$$Q(t) = \frac{I_0}{P} (1 - e^{-Pt})$$

Si $t \rightarrow \infty$

$$Q(t) = Q_0 = nFN$$

donde Q_0 y Q_t son la cantidad de electricidad inicial y a un tiempo definido y nFN iniciales.

se tiene:

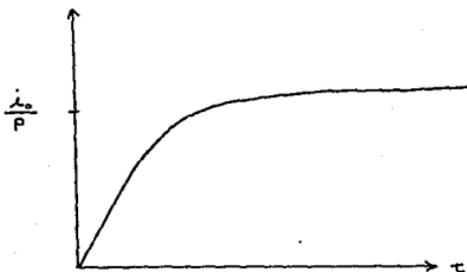


fig. I.4

Variación de Q con respecto al tiempo

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Reactivos y Equipo.

II.1.1 Reactivos

- Amarillo No. 6 ó Amarillo Sunset (Florasynth Inc.)
- Resina Catiónica Dowex 58 x 8 (poliestireno - sulfonada)
J.T. Baker
- Acido Clorhídrico R.A.
J.T. Baker
- Acido Nítrico R.A.
J.T. Baker
- Hidróxido de Sodio R.A. 0.1N
J.T. Baker
- Nitrato de Potasio R.A. 0.1N
J.T. Baker
- Bifalato de Potasio R.A.
J.T. Baker
- Mercurio R.A.
J.T. Baker
- Tanque de Nitrógeno AGA con manómetro

II.1.2 Equipo

- pH-metro 268N Tacussel
- Graficador X-Y YEW tipo 3036
- Polarógrafo impulsional Tacussel tipo PRG5
- Integrador tipo IG5 Tacussel
- Electrodo combinado
- Milivoltímetro tipo Minisis Tacussel
- Electrodo de Gota de Mercurio
- Agitador y Barra magnética

Material de uso común en el laboratorio (vasos, pipetas, matraces, buretas, soportes, pinzas etc.)

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

II.2 DETERMINACION DE LA PUREZA DEL COLORANTE.

Debido a que el Amarillo No. 6 se encuentra convencionalmente en forma de sal disódica no es posible efectuar su valoración directamente con un ácido ya que la base es débil; por lo tanto se efectuó un tratamiento previo con una resina catiónica, para transformar el colorante a su forma ácida y valorarlo así con una base fuerte.

II.2.1. Tratamiento y Determinación de la capacidad de intercambio de la Resina.

Con el fin de activar la resina para que se alcance el intercambio de equilibrio rápidamente es necesario someterla a varios ciclos de cambio previo hinchamiento al de la resina con dejarla humectándose en agua.

Para ello se tomaron 5g de muestra de resina seca y una vez que la resina se hubo hinchado, se empacó en una columna de vidrio que se mantuvo siempre con disolución para que no se formaran burbujas de aire en su interior. Se agregó gota a gota una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 6 M, para pasar la resina a su forma ácida. A continuación se agregó una solución de cloruro de sodio (NaCl) 2 M con lo cual la resina pasó a la forma de sal Na^+ ; se adicionó entonces nuevamente ácido clorhídrico 6M. Este ciclo se repitió 3 veces y finalmente se dejó la resina en su forma ácida. Posteriormente se lavó con agua desionizada hasta que el líquido efluente no dió reacción ácida, para evitar error durante la valoración con NaOH. La resina se desempacó y se secó a 60°C.

En un vaso de precipitado se colocó una muestra de 1.0000g de resina seca y 25 ml de solución de NaCl 2 M, se agitó durante 20 min para permitir que se efectuara el equilibrio de intercambio de los iones Na^+ en disolución por H^+ en la resina y los protones liberados se valoraron potenciométricamente con NaOH 0.1M, de ésta forma se determinó la capacidad de la resina.

La determinación de la capacidad de la resina, efectuada por triplicado, resultó ser de 5.28 meq por gramo de resina seca. Con el conocimiento de la capacidad se pudo calcular la cantidad de resina necesaria para la transformación del colorante a la forma ácida.

II.2.2 Transformación del colorante a la forma ácida H. Valoración potenciométrica.

Siguiendo las indicaciones del punto anterior se pesaron 5g de resina seca (exceso de 50 veces con respecto a la cantidad teórica calculada para la transformación cuantitativa del colorante), se dejaron expandir en agua y se empacó una columna de 6mm de diámetro. (22)

Se disolvieron 0.1362 g de colorante en 2ml de agua desionizada y la solución se transfirió a la columna dejándola pasar muy lentamente. Para evitar que quedaran residuos del colorante en la resina se lavó con suficiente agua desionizada hasta que la solución que salía de la columna fuera incolora. El volumen obtenido fué aproximadamente de 75 ml y se completó en un matraz aforado a 100 ml.

La concentración teórica del colorante fué de 3.01×10^{-3} M (si el colorante estuviera al 100 % de pureza). Una vez transformado el colorante a su forma ácida se prosiguió con la valoración potenciométrica con una solución de Hidróxido de Sodio, haciendo las adiciones de ésta en lapsos regulares.

Valoración Acido - Base.

Se tomó una alícuota de 20 ml de colorante y se prosiguió a la valoración potenciométrica con una solución de NaOH 5.66×10^{-3} M. (16)

Se obtuvo una curva como la que se encuentra en la fig. II.1

La curva presenta un sólo 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 15.7 ml de NaOH.

Oxido - Reducción.

- Valoración con Permanganato de Potasio (KMnO_4).

Se colocaron 10 ml de alícuota del colorante (8.35×10^{-3} M de conc. teórica en la solución) en un vaso de precipitado manteniendo la temperatura constante a 60°C y se valoró con permanganato de potasio (1.08×10^{-3} M). En dicha titulación no se observó un cambio de potencial apreciable, sólo se observó un cambio de color; de naranja (forma ácida del colorante) a un color amarillo.

- Valoración con Tiosulfato de Sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Se colocaron 10 ml de alícuota del colorante (8.39×10^{-3} M) y se valoró con tiosulfato de sodio (1.14×10^{-3} M). No hubo cambio de potencial apreciable durante la valoración, sólo la aparición de un precipitado amarillo en la solución. (Azufre)

En ambos casos, aún cuando la concentración del reactivo titulante agregado fué de 3 veces mayor que la del colorante, sólo cambios cualitativos (color, presencia de precipitado) muestran que una reacción química se lleva a cabo, pero los valores de potencial que se leen no permiten seguir el curso de la valoración.

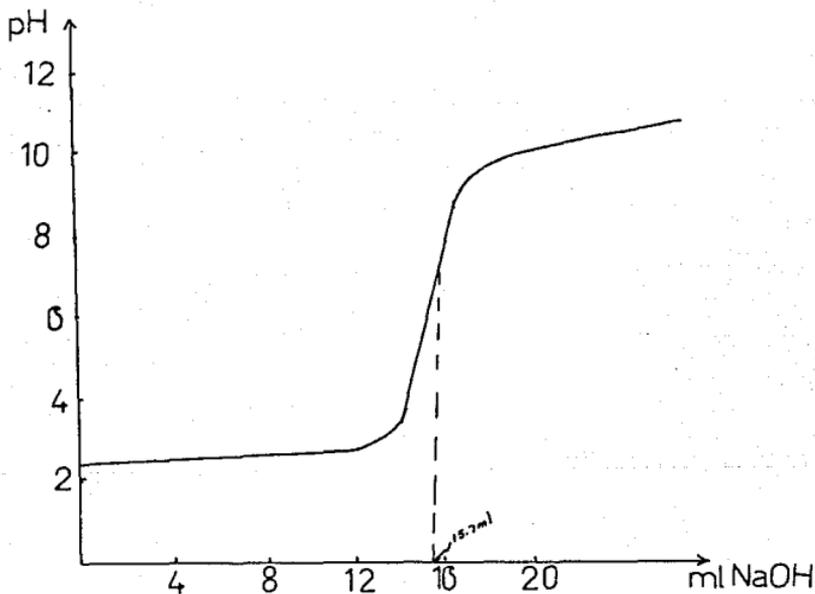


fig. II.1 Curva de valoración de 20 ml de colorante (3.01×10^{-3} M) con NaOH (5.66×10^{-3} M).

II.3 TRAZO DE CURVAS INTENSIDAD - POTENCIAL.

Técnicas Electroanalíticas.

Todas las técnicas electroanalíticas que serán descritas a continuación requieren que el oxígeno disuelto del agua sea eliminado por medio de burbujeo de Nitrógeno durante 15 min. En el presente trabajo, todas las disoluciones se burbujearán con N_2 durante 15 min y los polarogramas han sido trazados manteniendo una atmósfera de N_2 sobre la disolución. Con el objeto de no ser repetitivos se omitirá esta aclaración en la descripción de los procedimientos electroquímicos.

II.3.1 Montaje Experimental.

Para el trazo de la curvas intensidad - potencial (I-E), se utilizó al clásico sistema de tres electrodos. El electrodo de gota de Mercurio (EGM) como el electrodo de trabajo, el electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia, y el electrodo de Platino como electrodo auxiliar.

La celda utilizada fué de vidrio en la cuál se introdujeron los electrodos y la solución del colorante a estudiar.

Esta celda se colocó dentro de un portaceldas de plástico con tapa para poder burbujear el N_2 en la solución y así evitar la presencia de oxígeno durante el trazo de las curvas.

El esquema de la celda y montaje del equipo se muestra en la figura II.2

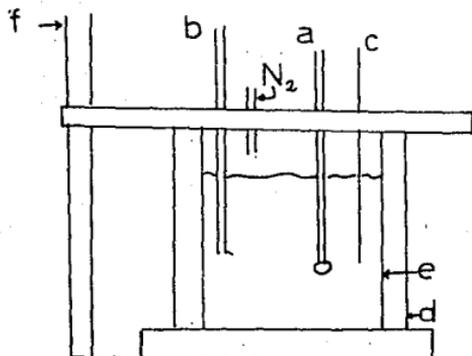


Fig. II.2

Celda utilizada para el trazo de las curvas (I-E) (a) (b) (c) Electrodos de referencia, de Trabajo y auxiliar. (d) Portaceldas de plástico (e) Calda de vidrio (f) soporte universal.

El trazo de las curvas experimentales con el EGM y el electrodo de Platino requirió un dispositivo que comprende: un polarógrafo, un graficador X - Y y un milivoltímetro.

El diagrama del conjunto potenciostático utilizado se muestra en la figura II.3

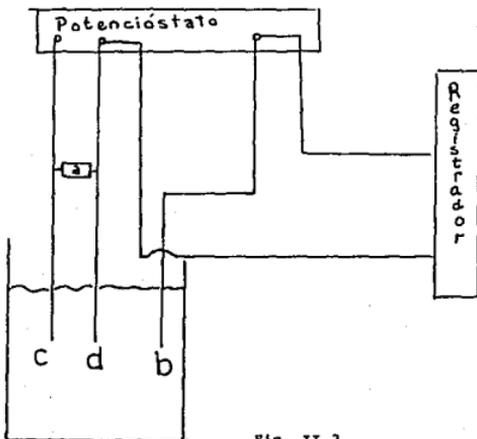


Fig. II.3

Montaje Potenciostático. (a) milivoltímetro
(b) Electrodo auxiliar (c) electrodo de referencia
(d) Electrodo de trabajo.

II.4 POLAROGRAFIA CLASICA

II.4.1 Dominio de Electroactividad.

En una celda polarográfica se colocaron 50 ml de la disolución del electrolito soporte 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 $i = 0.5 \mu\text{A}$). Fig. II.6 (a)

II.4.2 Variación de la corriente límite en función de la altura de la columna de Mercurio.

A la disolución anterior se le añadieron 3 ml de una disolución de Amarillo No. 6 (1.0×10^{-4} M) y se trazaron diversos polarogramas haciendo variar la altura de la columna de Hg. Se trazó la curva $i = f(h)$ y se obtuvo la recta que se muestra en la figura II.4.

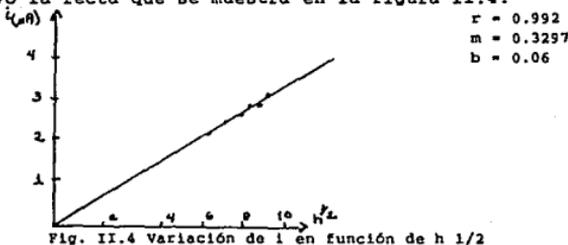
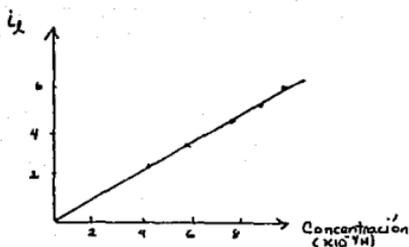


Fig. II.4 Variación de i en función de $h/2$

II.4.2.1 Variación de la corriente límite en función de la concentración de Amarillo No. 6.

A un volumen de 50 ml de disolución de electrolito se le hicieron adiciones sucesivas de alícuotas de una disolución de Amarillo No.6 de 0.01 M de concentración original añadiéndose 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ml del colorante. Después de cada adición se trazó el polarograma correspondiente. En la fig. II.6(a) se muestra una de ellas.

Al representar gráficamente los valores de corriente límite en función de la concentración del Amarillo No. 6 se obtuvo una recta que se muestra en la figura II.5.



$$r = 0.998$$

$$m = 4.491 \times 10^{-4}$$

$$b = 0.346$$

Fig. II.5 Variación de la corriente límite en función de la concentración.

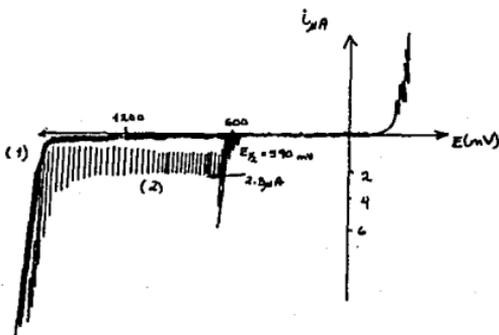


Fig. II.6 (a)

1.- Dominio de electroactividad 2.- Colorante

Como se observa en la figura II.6 (a) la curva presenta un máximo polarográfico de 1^{er}. orden, no se agregó ningún tensoactivo ó buffer para evitar la presencia de otras sustancias similares al Amarillo No. 6 que pudieran cambiar la gráfica original del colorante. Este máximo polarográfico no afecta la medida de la corriente.

II.4.2.2 Influencia del pH en la reducción del Amarillo No. 6

II.4.2.2.1 Variación del pH hacia medio ácido.

Se trazó el polarograma de una disolución de Amarillo No.6 de concentración 1×10^{-4} M cuyo pH fué medido previamente (pH = 6.1).

Posteriormente se hicieron adiciones sucesivas de pequeñas alícuotas de HNO (0.1 M) a fin de disminuir el valor de 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 4.5 a 2.5 se presentan dos ondas de reducción para el Amarillo No. 6, la primera corresponde a un valor de potencial de media onda igual a -261 mv/ECS y la segunda onda a -572 mv/ECS.

El potencial de media onda de la primera reducción varía y es dependiente del pH.

Se constató que a medida que la concentración de iones H^+ aumentaba, la intensidad de la primera reducción (Señal A control cinético) también aumentaba, mientras que la segunda reducción (Señal B) disminuía (probablemente por la falta de protones en el medio), sin embargo en este intervalo de pH la corriente permanece prácticamente constante.

La curva polarográfica se muestra en la fig. II.6 (b)

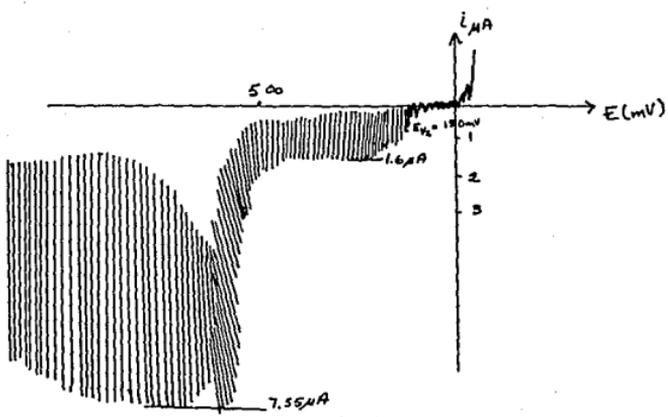


Fig. II.6 (b) pH = 4.0

Al variar la altura de la columna de Hg y trazar los polarogramas correspondientes, se observó que la corriente límite de la primera reducción (Señal A $E = -261 \text{ mv / ESC}$) es constante e independiente de h o de h . Para la segunda reducción (Señal B $E = -572 \text{ mv/ ESC}$) se sigue cumpliendo $i_l = f(h)$

Para un valor de pH = 3.15 la intensidad de la primera reducción es mayor a la intensidad de la segunda reducción con un valor de potencial de -61 mv / ESC Fig. II.6 (c)

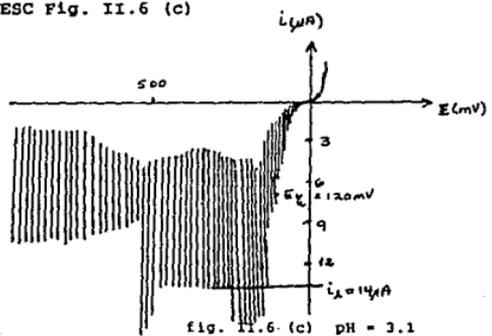


fig. II.6. (c) pH = 3.1

La relación entre la intensidad de la corriente (i) y la altura de la columna de Hg no se altera en ninguna de las dos ondas.

Para los valores inferiores a $\text{pH} = 2.0$ se observa una sola onda de reducción cuyo potencial de media onda (E) aumenta a medida que el pH disminuye. La curva polarográfica se muestra en la fig. II.6 (d).

Nuevamente se trazaron polarogramas para diferentes alturas de la columna de Hg y se encontró una relación lineal con la raíz cuadrada de la altura.

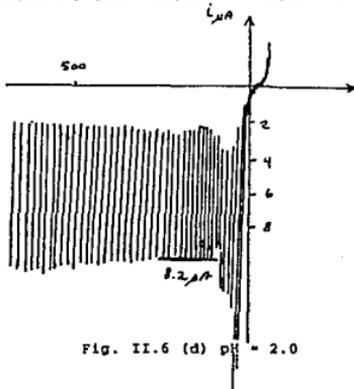


Fig. II.6 (d) $\text{pH} = 2.0$

II.4.2.2.2 Variación del pH hacia medio alcalino.

A una disolución de Amarillo No.6 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{pH} = 6.5$) se le hicieron adiciones sucesivas de pequeños volúmenes de NaOH (0.1M) a fin de variar el pH , y se trazó el polarograma correspondiente.

En el intervalo de pH entre 7.0 y 12.3 se observa la misma onda de reducción ($E = 577 \text{ mv/ESC}$) cuyo potencial de media onda no varía con el pH .

La curva polarográfica se muestra en la fig. II.6 (e)

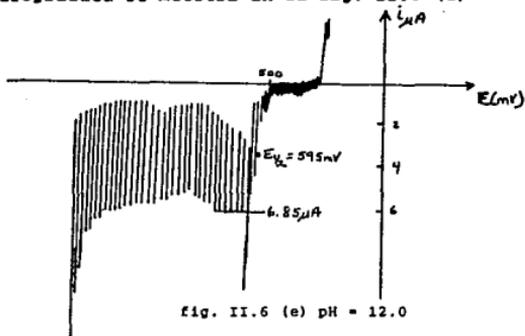


fig. II.6 (e) pH = 12.0

Se trazaron polarogramas con diferentes alturas de la columna de Hg para pH = 10.5. Se observó que la intensidad de la corriente límite de la reducción (-577 mv/ESC) conserva la relación lineal con la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio.

II.5 Culombimetría a potencial impuesto.

II.5.1 Instrumentación.

Para poder efectuar la microelectrólisis se pusieron 20 ml de Hg seco en una celda de 100 ml. Se utilizó como electrodo de trabajo mercurio colocado en el fondo de la celda, como electrodo de referencia El electrodo estandar de calomel (ESC) y como electrodo auxiliar uno de platino de gran superficie.

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

En la figura II.7 se muestra el esquema del dispositivo utilizado.

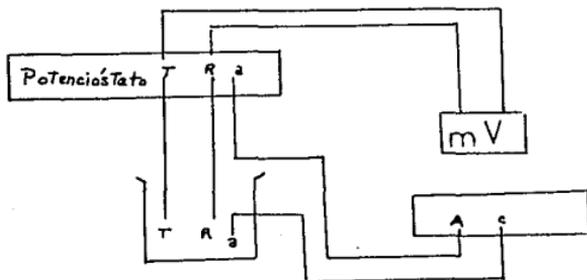


fig. II.7 Dispositivo para la Culombimetría.
Donde T es el electrodo de trabajo, R electrodo de referencia,
a electrodo auxiliar, A registrador

II.5.2 Determinación de la corriente residual

El polarograma mostrado en la fig. II.6 (a) permitió seleccionar un valor de potencial de -800 mV/ESC y se registró el valor de $i = f(t)$ para 30 ml de electrolito soporte (KNO_3). Una vez que la corriente se mantuvo constante, se anotó el número de culombios que, por unidad de tiempo, corresponden a la corriente capacitiva.

II.5.3 Reducción coulombimétrica del Amarillo No. 6

Se adicionó al electrolito soporte 0.5 ml de Amarillo No.6 de concentración $7.29 \times 10^{-4} M$ (3.64×10^{-5} moles, cantidad corregida por pureza) y se comenzó a efectuar la electrólisis al potencial seleccionado. Dicha electrólisis fué suspendida regularmente después de cada 200 o 300 milicoulombios para trazar los polarogramas correspondientes.

La coulombimetría se detuvo después de haber pasado 657.8 mCb, debido a que el paso de la corriente era cada vez más lento.

CAPITULO III

Resultados

III.1 Valoración Ácido - Base.

En la curva de valoración pHmétrica del Amarillo No.6 mostrada en la figura II.1 se observa que el punto de equivalencia se encuentra en un volumen de 15.7 ml de NaOH.

Si se considera que se valoran los 2 protones correspondientes a los dos grupos sulfónicos del Amarillo No.6, la concentración de éste en la disolución original es 3.01×10^{-3} M.

A esta concentración teórica de Amarillo No. 6 y tomando en cuenta dos protones correspondería un pH inicial de 2.22. Se observa que el valor del pH inicial en la gráfica es de 2.2 el cual se acerca al valor teórico calculado en base a la concentración inicial.

En la valoración del colorante con sosa se determinó que la concentración real del colorante es de 2.25×10^{-3} M.

En estas condiciones el volumen de sosa consumido en la valoración permite determinar que la pureza del colorante es de 75 % y que el 25 % restante no corresponde a impurezas que tengan propiedades ácido - base.

En forma paralela se corrió una cromatografía del colorante en Metanol : Hidróxido de amonio (1:3) en volumen y ahí se observó la existencia de impurezas con distinto R_f , (coeficiente de reparto) lo que concuerda con el valor de pureza obtenido.

El Amarillo no pudo ser recristalizado en el laboratorio, por lo cual se decidió trabajar con el que se tenía.

III.2 Valoración Oxido - Reducción

La bibliografía recomienda el Cloruro de Titanio como reductor del grupo Azo, pero este reductor presenta dificultades técnicas de manejo en el laboratorio; por ésta razón se intentó la reducción del Amarillo No.6 con otros reactivos cuyos potenciales fueron cercanos a los del titanio.

III.2.1 Valoración Potenciométrica con KMnO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

No se obtuvieron resultados en el cambio de potencial por lo que solo se mencionan. Por éstos métodos no pueda conocerse la pureza ni el No. de electrones intercambiados por el colorante.

Puede pensarse que en la cinética de esas reacciones se involucren sistemas lentos y potenciales mixtos y que por ello no se detecte una variación en el valor del potencial. (19)

III.3 Técnicas Electroanalíticas.

Como se mencionó anteriormente en las valoraciones redox no se pudieron obtener resultados, por lo que en éstas condiciones, se tuvo que buscar otra técnica electroanalítica idónea tanto para su determinación cuantitativa como para elucidar los mecanismos redox involucrados en las valoraciones anteriores.

III.3.1 Polarografía Clásica.

III.3.1.1 Dominio de electroactividad.

Se detectó que el dominio de electroactividad del electrodo de gota de mercurio en una disolución de Nitrato de Potasio (0.1M) en agua, utilizado como electrolito soporte, comprende el intervalo desde 300 hasta -1640 mv/ESC.

III.3.2 Reducción del Amarillo No. 6 en el electrolito soporte.

La curva obtenida al trazar el polarograma correspondiente a la reducción del Amarillo No.6 para disoluciones de diferentes concentraciones (pH = 6.1) muestra, en todos los casos, una sola onda de reducción. El potencial de media onda (E_m) varía de -600 mv a -730 mv en el intervalo de concentración estudiado.

A continuación en la tabla 3.1 se dan los valores de potencial de media onda (E_m) en función de la concentración, la corriente límite y la pendiente (función $E = f(\log i - i_{ox}/i)$) de cada polarograma.

Como puede observarse en los valores de la relación logarítmica de las corrientes, el valor es mayor de 30 mV lo cual puede ser debido a que sean más de dos electrones intercambiados.

Concentración (M)	i_l (mA)	E 1/2 (mv)	$\log(i - i_{ox}/i)$
2×10^{-4}	1.2	615	no se determinó
4×10^{-4}	2.3	625	42.69
6×10^{-4}	3.5	634	44.96
8×10^{-4}	4.35	676	39.96
1×10^{-3}	5.25	718	no se determinó
1.2×10^{-3}	6.15	724	84.82

Tabla 3.1 Potenciales de media onda en función de la concentración

El valor de E es característico de un sistema electroquímico e independiente de la concentración de la especie electroactiva para sistemas redox simples y reversibles. En el caso del Amarillo No. 6, la variación observada en los valores de E indica que en el Amarillo No. 6 no se puede justificar si se comporta como sistema redox simple y reversible, si no que presenta complicaciones cinéticas y reacciones químicas acopladas. Si se considera que la cinética de la reacción cambia.

Y ésta justificación se ve apoyada por los valores de la pendiente $E = f(\log i - i_{ox}/i)$, que aumenta alejándose del valor de 30 mV (valor de la pendiente para un sistema nerstiano que intercambia 2 electrones) indicando que la cinética se vuelve cada vez más lenta.

III.3.3 Variación de la intensidad límite en función de la altura de la columna de mercurio.

Al seguir el procedimiento descrito en la sección II.4.2 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) fig. II.4.

De éste resultado se infiere que la reducción del Amarillo No. 6 en este medio (pH = 6.1) corresponde a un régimen de difusión convectivo.

III.3.3.1 Variación de la intensidad límite en función de la concentración del colorante.

Al efectuar el estudio de la relación entre la corriente límite y la concentración da una relación lineal, como se muestra en la fig. II.5. Este resultado esperado, por tratarse de un régimen de difusión convectivo, permite relacionar la intensidad límite de corriente con la concentración del Amarillo No.6 aún cuando se trate de un sistema irreversible.

III.3.4. Influencia del pH en la reducción del Amarillo No.6

Según la bibliografía (21), la reducción polarográfica del grupo azo en compuestos aromáticos puede dar lugar, según las condiciones del medio, a la formación de grupos amino ó hidrazo que involucran la captura de 2 ó 4 protones. Pero que también es posible llegar hasta la amina o tener otros derivados y por lo tanto necesitan un mayor número de electrones por molécula. Por eso es importante el estudio de la influencia del pH en la reducción del amarillo No.6

Los resultados obtenidos y señalados en la sección II.4.2.2.1 muestran que la reducción del Amarillo No. 6 obedece a comportamientos diversos que dependen del pH del medio y que pueden dividirse en tres diferentes sistemas:

Sistema	Intervalo de pH	Comportamiento observado
I	$\text{pH} > 5.1$	Una sola onda de reducción fig. II.6 (a)
II	$2.5 < \text{pH} < 4.5$	Dos ondas de reducción fig. II.6 (b) y (c)
III	$\text{pH} < 2.3$	Una sola onda de reducción fig. II.6 (d)

Para un valor de $\text{pH} = 6.1$ (disolución del colorante en el electrolito soporte únicamente) se observó una sola onda de reducción, controlada por difusión con valores de E de -615 a -730 mv/ESC.

Normalmente el valor de E es característico de un sistema electroquímico e independiente de la concentración de la especie electroactiva.

En el caso del colorante Amarillo No. 6 la variación observada en los valores de E puede justificarse si se considera que la cinética de la reacción cambia, y ésta se ve apoyada por los valores de la pendiente de la función $E = \log i - iox / i$, que aumenta alejándose del valor de 30 mV (valor de la pendiente para un sistema nerstiano que intercambia dos electrones) indicando que la cinética se vuelve cada vez más lenta.

III.3.4.1 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 A); la corriente límite de ésta 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 los iones hidronio y, a $\text{pH} = 3.1$, fué mayor que la corriente límite de la Señal B de -165 a -730 mv/ESC (fig.II.6 (c)) cuyo valor de intensidad límite había tendido a disminuir a medida que disminuía el pH.

Para valores de pH más ácidos se encontró una sólo onda de reducción (sistema III) cuyo potencial de media onda tenía un valor de -20 mv/ESC y que variaba en función de la concentración de los iones H^+ . Esta onda de reducción corresponde a un sistema irreversible y está controlada por la difusión.

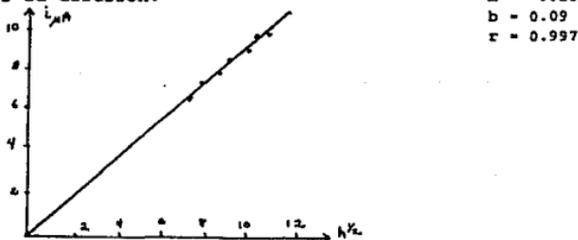


FIG. III.1 Influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la corriente límite ($\text{pH} = 1.8$)

III.3.4.2 Variación del pH hacia medio alcalino.

Cuando la reducción se efectuó en medios alcalinos se observó únicamente la onda de reducción a -590 mv/ESC (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 II.6 (e)) se observó una distorsión de la onda de reducción de -590 mv/ESC. Este fenómeno puede ser debido a fenómenos de adsorción al electrodo.

Un estudio profundo de este fenómeno sale fuera de los objetivos del presente trabajo.

En la tabla 3.2 se encuentran resumidos los resultados obtenidos del comportamiento del Amarillo No. 6 en función del pH.

Sistema	E 1/2 f (pH)	Intervalo	Control
I	Invariable	pH > 5.1	Difusión
II	Variable	2.5 < pH < 4.5	Cinética
III	Variable	pH < 2.3	Difusión

Tabla 3.2 Estudio polarográfico del Amarillo No.6
Resumen de resultados experimentales.

- La señal A presenta siempre un máximo polarográfico de primer orden.
- En valores de pH alcalinos se observa una distorsión por adsorción.

El modelo que se propone para la reducción del Amarillo No.6 se explica por medio del siguiente diagrama cuadrado:

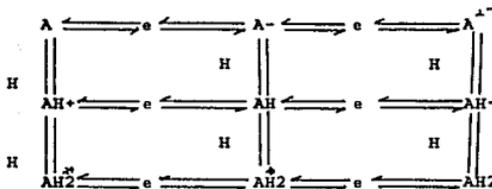


FIG.III.2 Diagrama cuadrado para la reducción del Amarillo No.6

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

Modelo Propuesto:

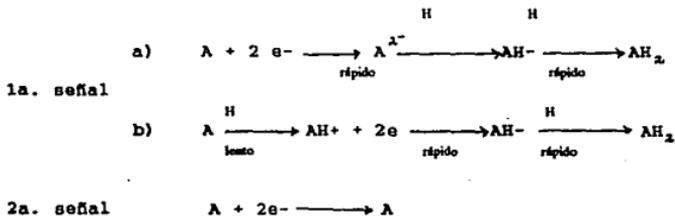
Si se considera que sólo hay una señal, podría decirse que el mecanismo global es electroquímico (E), las dos etapas no son diferenciadas por lo que la reacción global es:

Mecanismo: E. *

I E = invariable (medio básico)



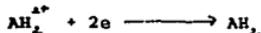
Mecanismo: 1a. señal a) E, C, C.* b) C, E, C. 2a. señal E.
II E = Variable (dos señales)



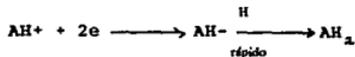
Mecanismo: a) E. y b) E.C.

III E = variable

a) Cuando el potencial de media onda no es función del pH.



b) Cuando el potencial de media onda es función del pH.



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

Sistema 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, debido probablemente al pH que es muy básico.

Sistema II

En este caso, la onda cinética indica una reducción rápida unida a una protonación lenta, con la transferencia de dos electrones. En el caso b) que ocurra una protonación, que probablemente sea lenta para la primera señal. Para la segunda señal solo se observa una onda y se plantea una sola reacción como mecanismo global.

Sistema 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 dos electrones y de un protón. La relación entre el potencial de media onda y la concentración de los iones H^+ no muestra un patrón definido que permita comprobar el número de protones involucrados en el proceso. A medida que el pH disminuye, la reducción del amarillo No.6 es más fácil y se acerca al de la barrera de oxidación; en éstas circunstancias, las medidas de la corrientes de reducción son muy imprecisas.

El estudio del proceso electroquímico - químico global involucrado y la caracterización de la especie formada quedan fuera de los objetivos del presente trabajo, y serán tema de un estudio posterior.

*E = mecanismo electroquímico

*C = mecanismo químico

III.4 Culombimetría a Potencial Constante.

III.4.1 Cálculo de la corriente residual.

Al efectuar la electrólisis del electrolito soporte, a potencial constante e igual a -800 mV/ESC, se observó un paso de corriente en el circuito igual a 46.2 miliculombios en 240 segundos, es decir 0.1925 miliculombios por unidad de tiempo.

III.4.2 Reducción Culombimétrica del Amarillo No.6

La culombimetría se interrumpió a intervalos de 200 , 300 y 450 miliculombios para trazar los polarogramas correspondientes, como se describió en la sección II.5.3 ($\text{pH} = 6.5$)

En los polarogramas se observa la disminución del valor de la corriente límite de reducción a medida que transcurre la culombimetría. En la Tabla III.3 se muestran los resultados.

Moles iniciales	i_l (mA)	Q (mCb) Netos	Q (mCb) reales
3.644×10^{-4}	1.9	*****	*****
2.877×10^{-4}	1.5	200.1	153.9
2.49×10^{-4}	1.3	310	263.8
2.03×10^{-4}	1.06	450	403.8
1.61×10^{-4}	0.84	610	563.8
1.34×10^{-4}	0.7	657.8	611.6

$m = -1.77$
 $b = 0.98$
 $r = -0.994$

Tabla III.3 Resultados de la culombimetría.
al 75 % de pureza del colorante.

Moles iniciales	i1 (mA)	Q (mCb) Netos	Q (mCb) reales
4.86×10^{-6}	1.9	*****	*****
3.84×10^{-6}	1.5	200.1	153.9
3.33×10^{-6}	1.3	310	263.8
2.71×10^{-6}	1.06	450	403.8
2.15×10^{-6}	0.84	610	563.8
1.79×10^{-6}	0.7	657.8	611.6

$m = -2.08$
 $b = 0.98$
 $r = -0.994$

Tabla III.4 Resultados de la coulombimetría considerando 100 % de pureza del colorante.

Al considerar los resultados de la tabla y fig. III.4 puede decirse que:

1) Si el colorante está puro, su reducción involucra dos electrones. Si se considera que la valoración ácido - base (apartado II.2.2) indica que el colorante no está puro, puede pensarse que las impurezas también son electroactivas y que consumen dos electrones, por lo que globalmente el gasto total corresponde a dos electrones por molécula.

2) Al considerar que el colorante tiene un 75 % de pureza, los resultados representados en la tabla y la fig. III.3 permiten considerar que:

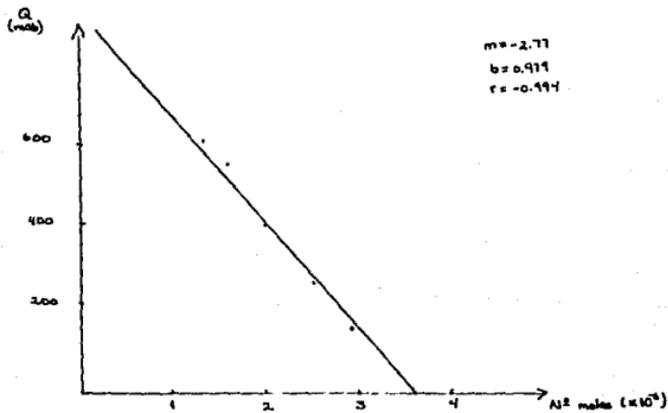
- o bien, el colorante consume más de dos electrones, sin llegar a cuatro (caso poco probable para este tipo de compuestos).

- o bien, al considerarse a la fig. III.5 que muestra que al reducirse el colorante se forma un producto electroactivo más fácil de reducir, puede pensarse que el colorante se reduce con dos electrones y la misma especie formada consume un mayor número de electrones.

A continuación se muestran las gráficas correspondientes de Q vs. No. de moles de los valores de las Tablas III.3 y III.4

Fig. III.4 a) Coulombios vs. No. moles (al 75 % de pureza)
 b) Coulombios vs. No. moles (al 100 % de pureza)

a)



b)

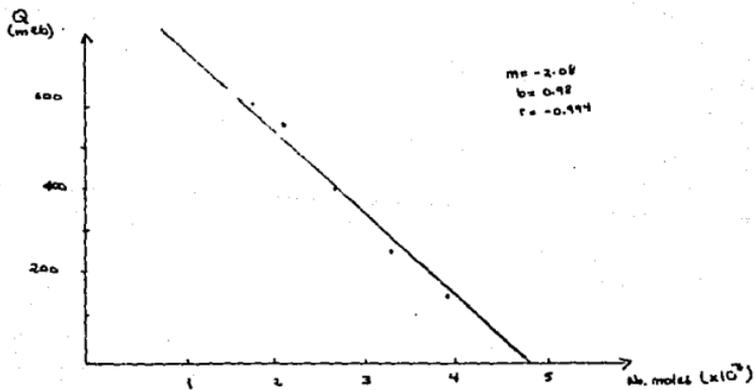
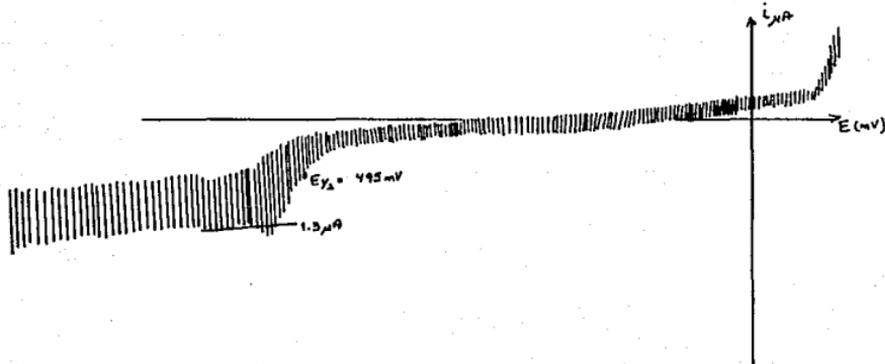


Fig. III.5 Polarograma trazado durante la coulombimetría donde se observa la formación de otra especie.



CONCLUSIONES

58

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

- Es posible determinar en agua, la pureza del Amarillo No.6 mediante el tratamiento previo de la sal con una resina de intercambio iónico y la valoración posterior de los dos grupos sulfónicos libres.

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

- El estudio polarográfico del Amarillo No.6 muestra que el proceso de reducción es diferente dependiendo de la concentración de los iones H^+ del medio en que se encuentre disuelto. Según el intervalo 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 Amarillo No.6 para las dos señales que corresponden a un régimen de difusión convectivo. Por lo tanto es posible utilizar la ecuación de Ilkovic y relacionar los valores de corriente límite como medida cuantitativa del Amarillo No. 6

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

- Se proponen tres mecanismos posibles de reducción del Amarillo No.6 que dependan del intervalo de pH de la disolución:

Mecanismo E. $pH > 5.1$

Mecanismo E,C,C $2.5 < pH < 4.5$
 C,E,C

Mecanismo E,C $pH < 2.3$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

59

- La electrólisis del colorante involucra dos electrones en la reducción, y que las impurezas también son electroactivas e involucren también dos electrones.

- O bien, que el colorante se reduzca con dos electrones y que la especie electroactiva formada se reduzca con un número mayor de electrones.

- Las perspectivas para continuar el estudio electroquímico del Amarillo No 6 son muy variadas, entre ellas puede mencionarse: el estudio del mecanismo global en disoluciones de pH amortiguado, caracterización mediante técnicas electroquímicas y espectroscópicas de los productos de reducción, estudio de la oxidación del Amarillo No. 6 en electrodos sólidos no atacables.

BIBLIOGRAFIA

66

- (1) Remington's Pharmaceutical Sciences 17th. Ed. Mack Publishing Company (1985).
- (2) Kirk R.E. and Othmer D.F. Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. E. Vol. 5 John Wiley and Sons (1978).
- (3) Harnison D.M. Handbook of US Colorant for Food, Drugs and Cosmetics John Wiley and Sons (1977).
- (4) Fogg, A.G. and Bahnot D. Analyst. 105, 868 - 872 (1980)
- (5) Fogg, A.G. and Yoo, K.S. Analyst. 104, 723 - 729 (1979)
- (6) Fogg, A.G. and Bahnot D. Analyst. 106, 883 - 889 (1981)
- (7) Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to man. Some Aromatic Azo Compounds Vol.8 International Agency for Research on cancer, Lyon (1975)
- (8) Fritz J.S., Schenk, G.N. Química Analítica Cuantitativa 3rd. Ed. Limusa (1979)
- (9) Sandoval Márquez Rebeca. Curvas Potenciométricas de Titulación Acido - Base 595p. México (1978)
- (10) Burriel M.F. Química Analítica Cuantitativa 10th. Ed. Paraninfo (1983)
- (11) Trémillon B. Les Separations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier Villars (1965)
- (12) Dilt R.V., Analytical Chemistry, D. Van Nostrand. Company
- (13) Costa, J.M. Fundamentos de Electrónica Ed. Alhambra, S.A. Madrid (1981)
- (14) Bond, A.M. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker, Inc. New York (1980)
- (15) Sánchez Batanero P. Química Electroanalítica Ed. Alhambra S.A. Madrid (1981)

- (16) Sanson, Ortega Ma. Carmen. Determinación del Colorante Rojo No.2 en Gelatinas. Tesis UNAM (1979)
- (17) Mann, C.K., Barnes, K.K. Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems N.Y. Marcel Dekker (1970)
- (18) Ortega, Borges Raúl Martín. Estudio del Comportamiento Electroquímico del cromo en mezclas concentradas de agua - sosa a 25 C. Tesis UNAM (1986)
- (19) Hernández, Garciadiego Lucía. Estudio Químico y Electroquímico del Colorante Rojo No.2 Tesis UNAM (1988)
- (20) Introduction aux Méthodes Electrochimiques. Cap. 11 Person, M., Les différents types de vagues polarographiques. Masson et Cie. edituers. Paris (1967).
- (21) Person, M. Les Différents types de polarographiques. Masson et Cie. Editeurs. Paris (1967)
- (22) Helfferich, F. Ion Exchange Mc. Graw Hill, New York (1962)