



ELECTROFUNCIONALIZACIÓN Y ELECTROTRANSFORMACIONES DE COLORANTES EN SOLVENTES NO ACUOSOS. PROTECCIÓN DE METALES.

Jaime F. Martínez Suarez¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2,♥}

¹ INIFTA, CCT La Plata-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CC 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Área Departamental Ingeniería Química, UNLP, calles 47 y 1, 1900 La Plata, Argentina.

Recibido el 4 de Marzo de 2013. Aceptado el 4 de Junio de 2013.

Abstract

The work plan corresponding to the doctoral thesis entitled “*Electro-funtionalization and electro-transformations of dyes non-aqueous in solvents. Protection of metals*” is shown. The results until now obtained in studies on the dye indigo blue (IA) of synthetic origin in relation to their purification, the choice of solvent for electrochemical studies and their photodegradation in amidic solvents are also reported.

Key words: indigo, purification, photodegradation.

♥Corresponding author: E-mail: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

Se presenta el plan de trabajos correspondiente a la tesis doctoral titulada “*Electrofuncionalización y electrotransformaciones de colorantes en solventes no acuosos. Protección de metales*”. También se informan los resultados hasta ahora obtenidos en los estudios realizados sobre el colorante *índigo azul (IA)* de origen sintético en relación con su purificación, la elección del solvente para estudios electroquímicos y su fotodegradación en solventes amídicos.

Palabras clave: índigo, purificación, fotodegradación.

OBJETIVOS GENERALES

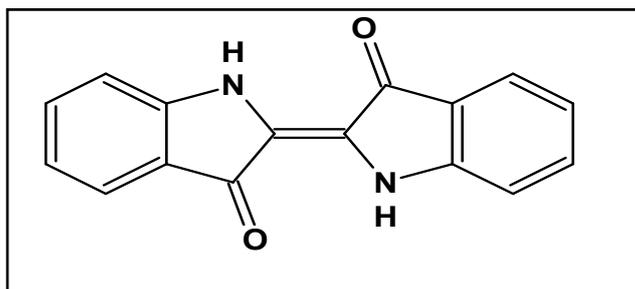
- i.* Contribuir al conocimiento de las propiedades electroquímicas y químicas de colorantes empleados en industrias y/o con fines académicos.
- ii.* Preservación de metales empleando inhibidores orgánicos de la corrosión.

INTRODUCCIÓN

i. Los colorantes orgánicos se han empleado desde la antigüedad. [1] Su naturaleza estructural es muy amplia, y las reacciones químicas son variadas. En este contexto, las reacciones electroquímicas (EQs) resultan cada vez más relevantes en relación con la protección del medio ambiente y con la posibilidad de aumentar la selectividad y favorecer ciertas reacciones difíciles o imposibles de realizar por la vía térmica convencional. [2]

ii. Entre los métodos de protección existentes para evitar la corrosión de metales se encuentra el uso de sustancias denominadas *inhibidores*. Esta alternativa se considera la más económica. [3] Los empleados con mayor frecuencia en la industria, debido a su mayor efectividad, son sustancias tóxicas. Por lo tanto, continúa la necesidad de introducir inhibidores de baja toxicidad. [4]. Se planifica la realización de las siguientes tareas:

a) Elección de los sustratos y los medios de reacción. Los colorantes se seleccionan en base a la utilidad, interés académico o disponibilidad. Las reacciones se llevan a cabo principalmente en solución en solventes no acuosos no-próticos y/o próticos. Se comenzó trabajando con índigo azul (IA).



b) Detección de actividad electroquímica, posibilidad de electrofuncionalización y electrotransformaciones. Se emplea principalmente voltamperometría cíclica (VC) que permite ubicar las zonas de potencial donde el compuesto investigado es electroactivo, detectar la presencia de intermediarios y productos, inferir algunas consideraciones sobre la identidad de los mismos y la cinética y mecanismos a través de los cuales se forman esas especies.

c) *Obtención de productos.* En los casos de interés se realiza mediante electrólisis preparativas a potencial y/o corriente constante, en celdas generalmente de dos compartimientos separados por membranas adecuadas, con electrodos comerciales de gran área geométrica (mallas de Pt, C-vítreo y/o diamante dopado con boro).

d) *Identificación o caracterización de los productos.* Se usan técnicas del análisis orgánico (AECuali- y cuantitativo, CCF, CG, HPLC, FTIR, ^1H - y ^{13}C -RMN, EM, UV-Vis, MALDI-TOF); y cuando se formen monocristales de los productos sólidos también difracción de Rayos-x.

e) *Posibles aplicaciones.* Se comparan las propiedades (*UV-Vis, solubilidad en diferentes medios, capacidad de complejación con cationes, cambios de coloración con el pH del medio y/o fotodegradación de los nuevos productos*) con las de los sustratos de partida: □ Se experimentará la capacidad inhibidora de la corrosión en metales y aleaciones de uso industrial, y la citotoxicidad de las nuevas moléculas. [5]

EXPERIMENTAL

IA: procedencia sintética (método Baeyer). Se purificó siguiendo dos procedimientos: **a)** Lavado con ACN en Soxhlet y **b)** Sublimación. El control de pureza se realizó por CCF. UV-Vis (espectrómetro Shimadzu UV-180), en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. FT-IR (espectrómetro Nicolette 38) pastillas con KBr.

Ensayos de fotodegradación: Se prepararon soluciones de **IA** (1-2 mg) purificado por método a), en N-metil-2-pirrolidona (NMP); N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMAc); hexametilfosforamida (HMPA) y tetrametilurea (TMU) grado p.a., sin purificación previa (6-9 mL). Las muestras control se mantuvieron en heladera y al abrigo de la luz. Otras muestras contenidas en recipientes de vidrio Pyrex cubiertos en la boca con un papel de aluminio se expusieron a la luz solar directa, a t.a. (20 ± 4 °C) y se tomaron muestras diariamente, durante 15 días. Todas las muestras se analizaron por espectroscopía UV-Vis.

Ensayos electroquímicos: Las experiencias VC se realizaron dentro de una caja con guantes en atmósfera de N_2 seco libre de O_2 . Se trabajó con **IA** en solución de DMF seco con tamiz molecular 4Å, en ausencia y en presencia de ácido trifluoroacético (TFA) en relación molar $[\text{TFA}]/[\text{IA}] \approx 30$. Las restantes condiciones experimentales se muestran en la leyenda de la **Figura 4**.

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Purificación. El procedimiento a) posibilitó una mayor recuperación (95%) de **IA** puro. Mediante el procedimiento b) se recuperó el 57% de la masa inicial. Para mayores tiempos la sublimación no avanzó. Se intenta explicar el comportamiento observado. Ambos procedimientos de purificación condujeron a **IA** con las mismas características.

Fotodegradación. En las **Figuras 1-3** se muestra el comportamiento UV-Vis de **IA** en solución en función del tiempo de exposición a la luz, y en ausencia de luz. En presencia de luz los espectros UV-Vis experimentan cambios en función del tiempo de exposición. El espectro UV-Vis de **IA** en solución de DMF (no se muestra figura) no se modificó aún cuando la solución fue expuesta a la luz en tiempos similares a los mostrados en la **Figura 1**. En la **Tabla 1** se muestra el porcentaje de decoloración (%D) causado por fotodegradación de **IA** en solución de HMPA burbujeada con O_2 por exposición a la luz ambiente.

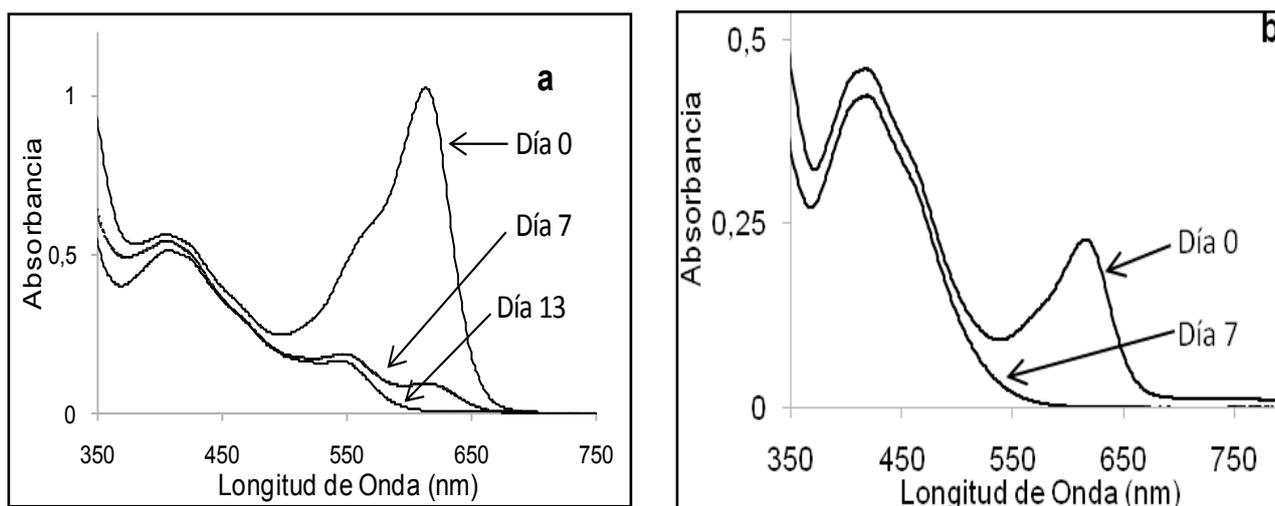


Figura 1. Espectro UV-Vis en función del tiempo de exposición a la luz de: a) IA ($5,09 \times 10^{-4}$ M) en TMU; b) IA ($5,72 \times 10^{-4}$ M) en NMP.

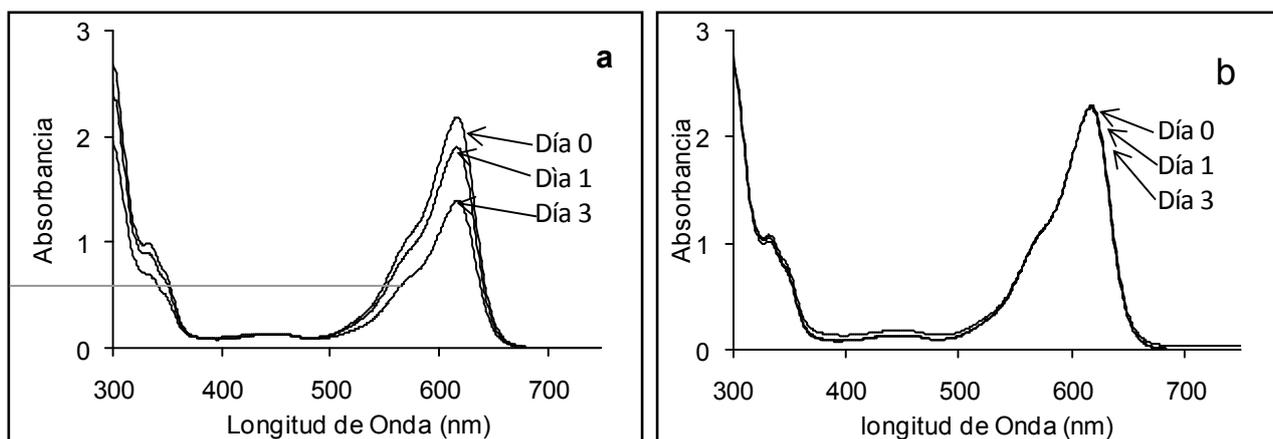


Figura 2. Espectro UV-Vis en de IA ($6,99 \times 10^{-4}$ M) en solución HMPA vs. tiempo. a) Expuesta a la luz solar directa, a 28 ± 1 °C. b) En ausencia de luz.

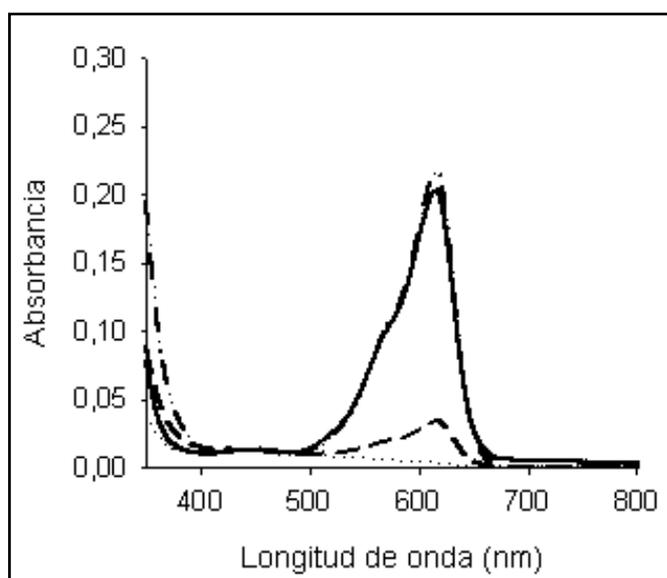


Figura 3. Espectro UV-Vis de la solución de IA ($9,93 \times 10^{-6}$ M) en HMPA burbujeada con O₂, para diferentes tiempo de exposición a luz ambiente a 28 ± 1 °C. (—): solución recién preparada; (---): después de 25 min con burbujeo de O₂ al abrigo de la luz. Solución burbujeada con O₂ expuesta a la luz diferentes tiempos: (- · -): 15 min; (····): 60 min.

Tabla 1. Porcentaje de decoloración (%D) causado por fotodegradación de **IA** en solución de HMPA burbujeada con O₂ por exposición a la luz ambiente, durante diferentes tiempos.

Tiempo de exposición (min)	%D
15	84,4
30	94,7
45	97,1
60	98,4

Comportamiento voltamperométrico cíclico: En la **Figura 4a,b** se muestra el comportamiento VC de **IA** en solución de DMF. Se observa (**Figura 4a**) que **IA** es electroactivo en la ventana de potencial investigada, con dos picos de reducción a -1,16 y -1,50 V, y un pico de oxidación a +0,28 V. La presencia de 10 mM de TFA no modifica (**Figura 4b**) la respuesta del proceso de electrooxidación, pero sí la respuesta al proceso de electroreducción observándose un pico irreversible a -0,64 V. Los resultados hasta ahora obtenidos concuerdan parcialmente con los informados en la literatura para **IA** en solución del solvente aprótico DMSO en presencia de NBu₄PF₆ como electrolito soporte. [6].

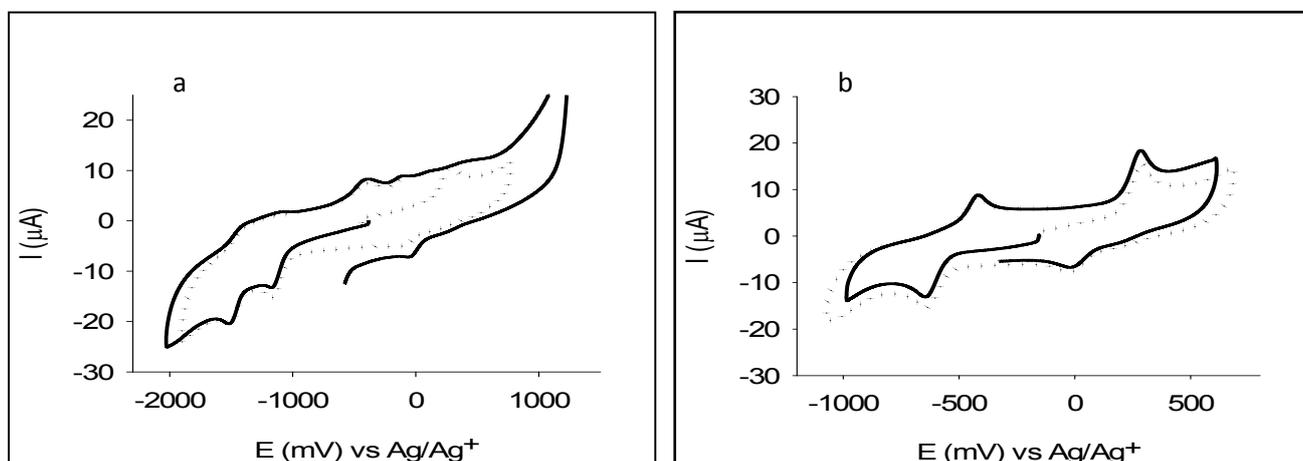


Figura 4. Comportamiento VC de 0,35mM **IA** en solución de DMF seco y desaireado; vb: 200 mV/s; ET: Carbono vítreo; CE: Chapa de Platino; ER: Ag/Ag⁺; ES: 0,1M NaClO₄ en DMF, para barrido anódico (.....) y catódico (—) en **a**) ausencia de TFA, **b**) en presencia de 10 mM TFA.

CONCLUSIONES

1. El sencillo procedimiento de lavado continuo con ACN para purificar **IA** de origen sintético resultó efectivo. Según nuestro buen saber y entender la aplicación de este procedimiento para purificar **IA** no está publicado en la literatura.

2. **IA** en solución de solvente de naturaleza amídica y en presencia de luz solar se fotodegrada a diferentes velocidades relacionadas con la naturaleza del solvente. La presencia de oxígeno molecular acelera el proceso.

3. De los solventes ensayados, el único de utilidad para realizar estudios electroquímicos sobre **IA** es DMF, tanto por solubilidad como por estabilidad del colorante en solución. Otros solventes, si la solubilidad de **IA** es conveniente, podrían emplearse protegiendo el sistema de la luz.

4. En relación con la fotodegradación de **IA** en solución, este trabajo se considera un comienzo de la investigación del comportamiento fotoquímico de **IA** en solución de solventes amídicos.

5. Se observó que el **IA** en solución de DMF para las condiciones evaluadas, resulta electroactivo frente a la oxidación y reducción.

REFERENCIAS

- [1] K. Hunger (Ed.), *Industrial Dyes*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [2] M. V. Mirífico, *Industria & Química*. **2006**, 353,12-17.
- [3] a. A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2001, 40: 4771-4777. b. V.S. Sastri, et al., *Corrosion. Prevention and Protection. Practical solutions*, John Wiley & Sons, Ltd., ISBN 13: 978 0 470 02402 7 (HB), 2007.
- [4] M. Alagbe, L.E. Umoru, A.A. Afonja, O.E. Olorunniwo. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **2009**, 56 (1), 43-50.
- [5] En colaboración con el Grupo *Caracterización y mejoramiento de biomateriales. Influencia de los procesos fisicoquímicos, micro-nanoestructurales y biológicos sobre la biocompatibilidad*, INIFTA. La Plata. Argentina.
- [6] A. M. Bond, F. Marken, E. Hill, R. G. Compton, H. Hügel. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, 2, 1735-1742.