



Universidad
Nacional
de Córdoba



Procesos electroquímicos acoplados: aproximación teórico-experimental.

Franco Martín Zanotto

Director: Dr. Sergio A. Dassie

*Comisión evaluadora
de tesis de doctorado*

Evaluador externo: Dr. Abel C. Chialvo
Dr. Marcelo M. Mariscal
Dra. Gabriela I. Lacconi
Dr. Marcelo Puiatti

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba - CONICET
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba

Procesos electroquímicos acoplados: aproximación teórico-experimental.

Franco M. Zanotto

Director: Dr. Sergio A. Dassie

Comisión evaluadora de tesis de doctorado:

Dr. Abel C. Chialvo

Dr. Marcelo M. Mariscal

Dra. Gabriela I. Lacconi

Dr. Marcelo Puiatti

Universidad Nacional de Córdoba

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

2019, Córdoba, Argentina

Resumen

Los procesos electroquímicos de gran relevancia en diversos campos de la tecnología involucran inevitablemente fenómenos de naturaleza química, superficial y de transporte. Estos aspectos están ampliamente caracterizados de manera aislada, sin embargo, comúnmente se entrelazan de manera tal que generan nuevos fenómenos exclusivos a la electroquímica. Esta tesis doctoral se centra en el estudio de algunos de estos procesos acoplados, orientándose a la interpretación de resultados mediante el planteo de modelos matemáticos y la simulación de señales experimentales. Los resultados se dividen en dos partes.

La primera parte consiste en el desarrollo y análisis de los resultados de modelos que describen el comportamiento de electrodos modificados por un film grueso de fase orgánica. En esta configuración, una interfaz líquido|líquido y una interfaz sólido|líquido se encuentran en serie. En consecuencia, el potencial aplicado sobre el sistema se distribuye entre estas interfaces, y la corriente total debe ser la misma en ambas. De esta manera, ocurren concertadamente procesos de transferencia de electrones y transferencia de iones. Los modelos desarrollados permiten analizar el comportamiento de estos sistemas frente a modificaciones de las variables experimentales, en un amplio intervalo de condiciones. Se estudian procesos de transferencia de iones de carga permanente y de iones que participan en equilibrios ácido-base, tanto en presencia como en ausencia de soluciones reguladoras de pH. Se incluyen en los modelos equilibrios de formación de pares iónicos, efectos de no idealidad de la solución y cinéticas explícitas de reacción. Se muestran validaciones experimentales de los modelos utilizando voltamperometría cíclica en films formados por solventes convencionales y por líquidos iónicos y utilizando microscopía de barrido electroquímico.

La segunda parte de esta tesis doctoral se enfoca en el modelado de distintos sistemas electroquímicos que utilizan convección forzada para mejorar la eficiencia del transporte de masa, en particular en la configuración de electrodo de disco rotante y otras afines. Se realiza en primer lugar una cuidadosa validación del modelo general propuesto, a partir de determinaciones experimentales, mediante técnicas electroquímicas y de resonancia magnética nuclear. Posteriormente, el modelo se utiliza para realizar una caracterización de sistemas formados por dos fases líquidas,

en donde una de las fases es agitada y la otra no. Por último, se pone en práctica la metodología desarrollada para el análisis de resultados experimentales en tres configuraciones que utilizan condiciones hidrodinámicas forzadas. Primero, se la usa para validar un método para la determinación de constantes de partición de bases débiles neutras entre dos electrolitos inmiscibles. En segundo lugar, se la emplea como complemento de una estrategia para el monitoreo, mediante resonancia magnética nuclear, de reacciones redox bajo convección. Por último, se utilizan simulaciones para comprender la respuesta electroquímica de la configuración experimental del electrodo de disco-menisco rotante.

En términos generales, se destaca la utilidad de las simulaciones, que permiten acceder a información en un nivel de detalle que no es posible alcanzar en los experimentos. Por otro lado, se plantea como indispensable la validación experimental, que permite verificar si las suposiciones de las que se partió son razonables. La estrategia general que combina ambas aproximaciones permite realizar análisis globales de los problemas planteados mediante diferentes enfoques y en esto radica la fortaleza de esta tesis doctoral.

Índice general

Lista de símbolos	1
Lista de acrónimos	5
1 Introducción	7
1.1 Motivación	7
1.2 Introducción general	8
1.3 Antecedentes	10
1.4 Objetivos	15
1.5 Estructura de esta tesis doctoral	16
2 Métodos	19
2.1 Principios teóricos	19
2.1.1 Interfaces líquido líquido	19
2.1.2 Electrodo modificado por film grueso	21
2.1.3 Potenciales de media onda	22
2.1.4 Soluciones de electrolitos no ideales	23
2.1.5 Transporte de materia	25
2.2 Métodos numéricos	26
2.2.1 Diferenciación finita explícita	26
2.2.2 Método de elemento finito	27
2.3 Técnicas experimentales	30
2.3.1 Voltamperometría cíclica	30
2.3.2 Microscopía de barrido electroquímico	31
2.3.3 Resonancia magnética nuclear	31
I Electrodo modificado por film grueso	33
3 Transferencia de iones con carga permanente	35
3.1 Modelos	36
3.1.1 Sonda redox con difusión libre	36
3.1.2 Sonda redox adsorbida	40
3.2 Análisis del modelo: sonda redox con difusión libre	41
3.2.1 Efecto del cociente de concentraciones iniciales	42

3.2.2	Efecto del potencial estándar de transferencia del ion	45
3.2.3	Transferencias sucesivas de iones	46
3.2.4	Interferencia del electrolito soporte	48
3.3	Análisis del modelo: sonda redox adsorbida sobre la interfaz S L	50
3.3.1	Validación del modelo	50
3.3.2	Efecto del reactivo limitante	52
3.4	Líquidos iónicos como solventes orgánicos	55
3.4.1	Experimental	55
3.4.2	Resultados	56
3.5	Conclusiones	60
3.6	Apéndice	61
4	Transferencia de iones con actividad ácido-base I	63
4.1	Modelo	63
4.1.1	Resolución por diferenciación finita	68
4.1.2	Ecuación general para el potencial de media onda	69
4.2	Experimental	75
4.3	Análisis del modelo: efecto de equilibrios acoplados	76
4.3.1	Significado físico del potencial de media onda	78
4.3.2	Comparación con ITIES	80
4.3.3	Exceso de base débil	83
4.3.4	Exceso de sonda redox	84
4.3.5	Aplicaciones	85
4.3.6	Efecto de la formación de pares iónicos	87
4.3.7	Efecto de la no idealidad de la solución	91
4.3.8	Validación experimental	92
4.4	Aplicación: degradación de especies en solución	94
4.4.1	Modelo	95
4.4.2	Validación experimental	98
4.5	Conclusiones	99
4.6	Apéndice	101
5	Transferencia de iones con actividad ácido-base II	103
5.1	Modelo	103
5.2	Análisis del modelo: ausencia de solución reguladora de pH	107
5.2.1	Transferencias sucesivas de electrones	111
5.3	Validación experimental mediante SECM	115
5.3.1	Experimental	116
5.3.2	Resultados	117
5.4	Conclusiones	119

II	Procesos de transporte de materia por convección y difusión	121
6	Caracterización del transporte convectivo-difusivo en celdas electroquímicas	123
6.1	Modelo	124
6.2	Experimental	125
6.3	Caracterización experimental de la convección en una celda de dos fases	127
6.3.1	Estabilidad mecánica de la interfaz líquido líquido	127
6.3.2	Validación de los campos de velocidad simulados	133
6.4	Efecto de la convección sobre la respuesta electroquímica	137
6.4.1	Modelo monodimensional	137
6.4.2	Parámetro reducido ψ^α	142
6.4.3	Resultados del modelo en 2D	145
6.4.4	Resultados experimentales	147
6.5	Conclusiones	150
6.6	Apéndice	152
7	Aplicaciones utilizando condiciones hidrodinámicas forzadas	155
7.1	Metodología para la determinación de la constante de partición de una base débil	155
7.1.1	Modelos	156
7.1.2	Experimental	159
7.1.3	Descripción de la metodología	160
7.1.4	Validación de la metodología mediante el modelo 2D	164
7.1.5	Determinación experimental de $K_{D,B}$	165
7.2	Seguimiento de reacciones redox mediante RMN	166
7.2.1	Modelo	167
7.2.2	Experimental	168
7.2.3	Determinación del coeficiente de transporte de masa	169
7.2.4	Seguimiento de la concentración de Cu^{2+} por MRI	174
7.3	Electrodo de disco-menisco rotante	177
7.3.1	Modelo	178
7.3.2	Comparación con electrodo de disco rotante	179
7.3.3	Determinación del radio efectivo	181
7.3.4	Efecto de la forma del menisco	183
7.3.5	Efecto del mojado lateral del electrodo	184
7.4	Conclusiones	187
7.5	Apéndice	189
8	Conclusiones generales	191
8.1	Perspectivas	194

Lista de símbolos

a_i^α	Actividad de la especie i en la fase α .
A	Área superficial de la interfaz electroactiva.
α_B	Fracción disociada del ácido débil HB^+ .
α_{OY}	Fracción disociada del electrolito soporte OY en la fase orgánica.
$c_i^{a,\alpha}$	Concentración analítica de la especie i en la fase α .
$c_{i,\alpha}^{ini}$	Concentración inicial de la especie i en la fase α .
$c_i^\alpha(x, t)$	Concentración de la especie i en la fase α , como función de la posición y del tiempo.
$c_i^\alpha(x, 0)$	Concentración de la especie i en la fase α , como función de la posición al comienzo de la simulación.
$c_{B,tot}^{ini}$	Suma de las concentraciones la base débil neutra y su forma protonada en ambos lados de la interfaz.
$c_{B,tot}^W$	Concentración total de B en la fase acuosa, en su forma protonada o neutra.
γ_i^α	Coefficiente de actividad de la especie i en la fase α .
$\Gamma_{Red}(t)$	Cubrimiento superficial de la especie Red como función del tiempo.
$\Gamma_{Ox^+}(t)$	Cubrimiento superficial de la especie Ox^+ como función del tiempo.
Γ_{tot}	Suma de los cubrimientos superficiales de Red y Ox^+ .
D_i^α	Coefficiente de difusión de la especie i en la fase α .
ΔE_p	Diferencia de potencial entre pico catódico y anódico.
$\Delta_\beta^\alpha \phi$	Potencial de Galvani de la fase α con respecto a la fase β .

$\Delta_o^w \phi_{eq}$	Diferencia de potencial en el estado de equilibrio o potencial de distribución de la fase acuosa con respecto a la orgánica.
$\Delta_o^w \phi_i^o$	Potencial estándar de transferencia del ion i desde la fase acuosa hacia la orgánica.
$\Delta_o^w \phi_i^{o'}$	Potencial formal de transferencia del ion i desde la fase acuosa hacia la orgánica.
$\Delta_o^s \phi$	En electrodos modificados por film grueso, la diferencia de potencial de Galvani entre el electrodo y la fase orgánica.
$\Delta_o^s \phi_{Red}^o$	Potencial estándar de reducción de la sonda redox en la fase orgánica.
$\Delta \phi_{1/2}$	Potencial de media onda (ver sección 2.1.3).
$\Delta_o^s \phi_{1/2}$	Potencial de media onda correspondiente al proceso de transferencia de electrón, que ocurre en la interfaz sólido líquido.
$\Delta_o^w \phi(\Delta_o^s \phi_{1/2})$	Potencial de la interfaz líquido líquido cuando el potencial de la interfaz sólido líquido es $\Delta_o^s \phi_{1/2}$.
$\Delta_o^w \phi_{1/2}$	Potencial de media onda correspondiente al proceso de transferencia de ion, que ocurre en la interfaz líquido líquido.
$\Delta_o^s \phi(\Delta_o^w \phi_{1/2})$	Potencial de la interfaz sólido líquido cuando el potencial de la interfaz líquido líquido es $\Delta_o^w \phi_{1/2}$.
$E(t)$	Potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de Galvani de la fase acuosa.
E_{mid}	Potencial de medio pico.
F	Constante de Faraday.
k	Constante cinética de primer orden o pseudo primer orden.
k_m	Coefficiente de transporte de masa.
$K_{D,B}$	Constante termodinámica de partición de la especie B entre las fases acuosa y orgánica.
$K'_{D,B}$	Constante efectiva de partición de la especie B entre las fases acuosa y orgánica.
K_{a,HB^+}^α	Constante termodinámica de disociación del ácido HB^+ en la fase α .
K'_{a,HB^+}^α	Constante efectiva de disociación del ácido HB^+ en la fase α .
K_{ORed}	Constante termodinámica de formación del par iónico ORed.
K'_{ORed}	Constante efectiva de formación del par iónico ORed.

K_{HBY}	Constante termodinámica de formación del par iónico HBY.
K'_{HBY}	Constante efectiva de formación del par iónico HBY.
K_{OY}	Constante termodinámica de formación del par iónico OY.
K'_{OY}	Constante efectiva de formación del par iónico OY.
K_w	Constante de equilibrio de la reacción de autoionización del agua.
L	Espesor del film de fase orgánica.
λ	Tiempo al cual se invierte la dirección de barrido del potencial en voltamperometría cíclica.
n	Número de electrones intercambiados en una reacción de transferencia de carga.
q	Carga transferida durante el barrido directo de potencial en voltamperometría cíclica.
r	Coordenada radial del sistema de coordenadas cilíndricas.
r_v	Cociente entre los volúmenes de las fases orgánica y acuosa.
R	Constante universal de los gases.
R_0	Radio geométrico del electrodo.
t	Tiempo.
T	Temperatura.
T_1	Tiempo característico de relajación de la magnetización longitudinal en resonancia magnética nuclear (ver sección 7.2).
v	Velocidad de barrido de potencial en voltamperometría cíclica.
\mathbf{v}	Velocidad del fluido.
v_x, v_y, v_z	Componentes cartesianas de \mathbf{v} .
v_r	Componente radial de \mathbf{v} .
v_x^α	Velocidad efectiva del fluido en dirección perpendicular a la interfaz en la fase α .
ω	Velocidad angular del vástago o electrodo rotante.
x, y, z	Coordenadas cartesianas.
ψ^α	Parámetro reducido definido en la sección 6.4.
z_i	Carga eléctrica del ion i .

Lista de acrónimos

CHF	Condiciones hidrodinámicas forzadas.
ET	Transferencia de electrón
ET-IT	Proceso acoplado de transferencia de electrón y transferencia de ión
HMRD	Electrodo de disco-menisco rotante
IT	Transferencia de ión
ITIES	Interfaz entre dos soluciones electrolíticas no miscibles
LI	Líquido iónico
L L	Interfaz líquido líquido
MRI	Imágenes por resonancia magnética
RDE	Electrodo de disco rotante
RMN	Resonancia magnética nuclear
S L	Interfaz sólido líquido
SECM	Microscopía de barrido electroquímico
UME	Ultramicroelectrodo

Introducción

” *Las ciencias han sido tratadas o por los empíricos o por los dogmáticos. Los empíricos, semejantes a las hormigas, sólo deben recoger y gastar; los racionalistas, semejantes a las arañas, forman telas que sacan de sí mismos; el procedimiento de la abeja ocupa el término medio entre los dos; la abeja recoge sus materiales en las flores de los jardines y los campos, pero los transforma y los destila por una virtud que le es propia. Ésta es la imagen del verdadero trabajo de la filosofía, que no se fía exclusivamente de las fuerzas de la humana inteligencia y ni siquiera hace de ella su principal apoyo; que no se contenta tampoco con depositar en la memoria, sin cambiarlos, los materiales recogidos en la historia natural y en las artes mecánicas, sino que los lleva hasta la inteligencia modificados y transformados.*

— Francis Bacon

Novum organum (1620)

- Nuevos instrumentos de la ciencia -

1.1 Motivación

El impacto tecnológico de las aplicaciones de la electroquímica es gigantesco. Algunos ejemplos de ellas son el desarrollo de distintos tipos de sensores, la producción a gran escala de diversos materiales e insumos, la inhibición de procesos de corrosión y la producción y almacenamiento de energía mediante celdas solares, celdas de combustible y baterías. El desarrollo de estas tecnologías requiere, en primer lugar, de la investigación básica de distintos procesos electroquímicos.

El inicio del estudio de la electroquímica se puede ubicar en el siglo XVIII, cuando Alessandro Volta (1745-1827) fabricó las primeras baterías a partir de discos de zinc y plata separados por soluciones de sales o ácidos [1]. Posteriormente, las experiencias llevadas a cabo por Michael Faraday (1791-1867) permitieron relacionar de manera cuantitativa reacciones químicas en interfaces metal|solución con corrientes eléctricas en circuitos externos [2]. Esta nueva área del conocimiento impulsó el avance de la química y la electricidad, al mismo tiempo que continuó su desarrollo de manera independiente.

Hoy, la electroquímica se ocupa de las propiedades químicas, de transporte, superficiales y eléctricas de diversos sistemas. En este contexto único, se relaciona estrechamente con muchos otros campos de la ciencia, y su estudio requiere un enfoque que contemple procesos de distinta naturaleza: transporte de materia, transferencia de carga y reacciones químicas. En muchos de estos casos, estos procesos están bien descritos por separado, pero al presentarse de manera simultánea, emergen fenómenos que son específicos a una determinada condición experimental.

Esta tesis doctoral propone aportar a la mejor interpretación de resultados experimentales obtenidos mediante distintas técnicas experimentales clásicas, prestando particular atención a los fenómenos que surgen como consecuencia del acoplamiento de dos o más de estos procesos.

1.2 Introducción general

En general, un proceso electroquímico que ocurre sobre la superficie de un electrodo o en una interfaz entre dos líquidos inmiscibles puede involucrar procesos como [3]:

- Transporte de masa de reactivos y productos entre el seno de la solución y las cercanías de la interfaz. Este transporte de masa puede estar dado por difusión, convección y/o migración.
- Transferencia de carga a través de la interfaz. Puede ser la transferencia de un electrón entre un conductor y una especie en solución o la transferencia de un ion entre dos fases líquidas inmiscibles, entre otras.
- Reacciones químicas que preceden o suceden a la transferencia de carga.
- Procesos superficiales de adsorción, desorción, formación de una nueva fase, etcétera.

Si uno solo de los procesos mencionados es mucho más lento que el resto, es este el que limita la velocidad de la reacción global. Sin embargo, para obtener una descripción completa de la reacción electroquímica, en muchos casos es necesario tener en cuenta más de uno de estos procesos, que ocurren de manera acoplada.

Esta tesis doctoral se centra en el estudio particular de reacciones en las que se acoplan dos procesos distintos de transferencia de carga (en la parte I) y en sistemas

en los cuales el transporte de masa ocurre por convección y por difusión (en la parte II).

En un experimento electroquímico convencional, la señal de corriente proviene del proceso de transferencia de carga, aunque existan otros procesos acoplados a este. Comúnmente, para observar directamente los otros procesos mencionados, se pueden utilizar técnicas acopladas in-situ o técnicas de caracterización de superficies, tales como microscopía de barrido de efecto túnel, microscopía de fuerza atómica [4], microscopía de barrido electroquímico [5], espectroelectroquímica UV-visible [6], absorción de rayos X [7], fluorescencia [8], resonancia magnética nuclear [9], entre muchas otras.

Los experimentos electroquímicos simples, como la voltamperometría cíclica, por ejemplo, presentan la ventaja de requerir un diseño experimental relativamente simple y de bajo costo. La señal adquirida normalmente contiene gran cantidad de información de la celda relacionada a concentraciones, mecanismos de transferencia de carga, de transporte de masa, la presencia de reacciones químicas acopladas, entre muchos otros aspectos. Sin embargo, toda esta información resulta difícil de interpretar más allá de algunos casos simples.

En todo experimento, la interpretación de los resultados se basa en un modelo que representa la realidad. Este modelo puede ser más o menos detallado, según la cantidad de aspectos que influyen en el resultado y la profundidad de conocimiento del experimentalista sobre el sistema. Los modelos más acabados normalmente incluyen una descripción matemática de cada uno de los aspectos relevantes del problema. En el caso de los experimentos más simples en electroquímica, estas ecuaciones se conocen y se aceptan como válidas desde hace mucho tiempo. Como ejemplos se pueden citar las ecuaciones de Fick y de Nernst-Planck para el transporte de masa, las ecuaciones de Nernst y de Butler-Volmer para describir la transferencia de carga o las expresiones de constantes de equilibrio de reacciones químicas. Usualmente, la complejidad del problema no permite encontrar soluciones analíticas que describan la respuesta experimental. No obstante, es posible dividir o discretizar el problema en una serie de pasos que se pueden resolver de manera secuencial, con la ayuda de distintas herramientas computacionales. Al resultado de este proceso se lo denomina simulación computacional. Estas simulaciones permiten predecir el resultado de un experimento en una amplia variedad de condiciones experimentales para un dado un mecanismo propuesto.

Estas predicciones pueden ser comparadas con los resultados experimentales obtenidos en distintas condiciones. De este modo, es posible obtener información cuantitativa o cualitativa sobre los fenómenos de interés que ocurren en el sistema. A su vez, esta información permite corregir o mejorar el modelo propuesto, creando

una retroalimentación positiva entre teoría y experimento. A esta etapa se la denomina validación del modelo. En esta retroalimentación se basa una de las principales motivaciones de esta tesis doctoral: extraer la mayor cantidad posible de información a partir de señales electroquímicas, desde una aproximación teórico-experimental, mediante iteración entre etapas de simulación computacional y validación.

1.3 Antecedentes

Dos solventes inmiscibles definen entre sí una interfaz con propiedades fisicoquímicas diferentes a las de cada fase. Estas interfaces, en particular cuando se hace referencia a sus propiedades electroquímicas y en presencia de solutos cargados, se denomina ITIES (de *Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*). Normalmente los solventes involucrados son agua y un solvente orgánico polar de constante dieléctrica relativamente alta, suficiente para mantener parcialmente disociados los electrolitos disueltos. Estos sistemas han adquirido gran importancia debido a sus características biomiméticas [10-15] y su relevancia en aplicaciones prácticas como electroanálisis [16], extracción [17], catálisis de transferencia de fase y electrocatálisis [18, 19]. Estas interfaces presentan muchos aspectos en común con las interfaces electrodo | solución más comúnmente estudiadas en electroquímica. Por ejemplo, es posible definir una ITIES idealmente polarizable como aquella en la que no ocurre transferencia de iones entre las fases al aplicar una diferencia de potencial externa, dentro de un determinado intervalo. Esta condición se cumple cuando en la fase acuosa se encuentra disuelta una sal formada por iones hidrofílicos y en la fase orgánica una sal formada por iones altamente hidrofóbicos. En este caso, es posible modificar el potencial de la interfaz utilizando un potenciostato [19, 20]. Por el contrario, una ITIES idealmente no polarizable es aquella en la cual una pequeña perturbación del potencial ocasiona la transferencia de una gran cantidad de iones a través de la interfaz. El caso más simple de una ITIES idealmente no polarizable es una en la cual las sales disueltas en las fases comparten un ion en común [21].

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente son sales líquidas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Normalmente están formados por iones asimétricos, polarizables y cuya carga se encuentra deslocalizada. Entre sus propiedades se destacan su alta conductividad eléctrica, alta estabilidad electroquímica y térmica y muy baja presión de vapor [22]. Estas sustancias han adquirido atención como alternativas amigables al medio ambiente a solventes convencionales en una gran cantidad de aplicaciones, particularmente en electroquímica [23]. La interfaz formada entre una fase acuosa y un líquido iónico hidrofóbico puede ser polarizada electroquímicamente [24-26], por lo que es posible usar las técnicas tradicionales

para el estudio de transferencia de iones en ITIES para estudiar estas interfaces. Algunos ejemplos de estos estudios se pueden encontrar en las referencias [27-30].

La transferencia de carga heterogénea en interfaces líquido|líquido (L|L) comprende los procesos de transferencia de iones y transferencia de electrones. La transferencia de iones puede ocurrir de manera directa o facilitada por un ligando disuelto [14, 31, 32]. La configuración experimental más común para estudiar estos sistemas involucra el uso de cuatro electrodos con una única interfaz polarizable [33]. Esta configuración se ha usado para analizar la transferencia directa y facilitada de iones y de transferencia de electrón entre un par redox hidrofílico y un par hidrofóbico [14, 19].

En los últimos años, los electrodos de tres fases [34-43] y electrodos modificados por films delgados de fase orgánica [41, 44-53] han surgido como una herramienta experimental simple para el estudio indirecto de ITIES mediante transferencias acopladas de electrón y de iones [27, 54-57]. En el caso de electrodos de tres fases, la superficie del electrodo sólido no está completamente cubierta por la fase orgánica, por lo que existe una zona en donde tres fases adyacentes se encuentran en contacto. La transferencia de electrón ocurre en la interfaz sólido|líquido (S|L). Esta reacción comienza en la zona de unión de las tres fases y luego se propaga hacia dentro de la fase orgánica, que no contiene electrolito soporte, a medida que los iones de la fase acuosa ingresan a la fase orgánica. En el caso de electrodos modificados por un film delgado de fase orgánica, la superficie del electrodo se encuentra completamente cubierta por la fase orgánica. Por ende, la fase orgánica debe contener electrolito soporte para asegurar una conductividad eléctrica suficientemente alta para permitir el paso de corriente. En ambas configuraciones, el principio de funcionamiento se fundamenta en la electroneutralidad de la fase orgánica [57]. En el transcurso del experimento, la reacción redox (normalmente la oxidación o reducción de una especie neutra) se acopla con una transferencia de ion simultánea en la interfaz líquido|líquido, de manera de compensar la carga del film o de la fase orgánica. En experimentos de voltamperometría, ambos procesos se registran como una única corriente [57]. Se han usado modelos teóricos para contribuir a la comprensión de la termodinámica, cinética y mecanismos de transferencia de iones en electrodos de tres fases [58-63] y films delgados [64-67].

Más recientemente, una nueva estrategia, basada en un electrodo modificado con un film orgánico grueso fue desarrollado por Niu y colaboradores [68]. Durante el tiempo limitado en el que transcurre el experimento de voltamperometría, el espesor de este film asegura que las capas de difusión de los productos generados en ambas interfaces no entran en contacto. De este modo, sin importar la hidrofobicidad de la especie redox, el producto generado en la interfaz S|L nunca participa en el intercambio de iones a través de la interfaz L|L. Por ende, la neutralidad eléctrica del

film, que contiene un electrolito soporte extremadamente hidrofóbico, se mantiene exclusivamente por la inyección de iones desde la fase acuosa. Los autores presentan un tratamiento termodinámico del proceso acoplado de transferencia de electrón-transferencia de ion (ET-IT). Este método les permite determinar la relación entre el potencial del proceso global y la concentración del ion de interés. También recientemente, los procesos ET-IT en capas de solventes orgánicos han sido aplicados por Girault y colaboradores [69] al desarrollo de baterías de transferencia de ion. Estos dispositivos aprovechan la diferencia de potencial de Galvani entre las fases acuosa y orgánica para almacenamiento de energía.

Por otro lado, nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente modelos que describen la transferencia facilitada de protón o transferencia directa de especies cargadas. Estos modelos incluyen explícitamente efectos de formación de pares iónicos y tienen en cuenta la no idealidad de las soluciones [70, 71]. Estos modelos permiten el cálculo del potencial de media onda (ver sección 2.1.3) para distintos procesos de transferencia de iones en interfaces L|L.

Una especie cuya transferencia en ITIES es de particular interés es el ion H^+ , tanto de manera aislada como asociado a una especie protonable. La transferencia de especies protonadas a través de las interfaces L|L ha sido ampliamente estudiada en años recientes, desde el punto de vista experimental [72-99] y teórico [70, 71, 82, 86, 93, 94, 99-102]. Por lo general, estos estudios se llevan a cabo en una única interfaz polarizable. Existen escasos reportes de estudios relacionados a especies protonadas en configuraciones con dos interfaces polarizables [103, 104]. Independientemente de la configuración experimental, se pueden observar dos mecanismos de transferencia en presencia de especies protonables: transferencia directa de una especie con actividad ácido base y transferencia del ion H^+ facilitada mediante la protonación de una base débil en la fase que lo recibe.

Los procesos de transferencia directa de especies protonadas y transferencia facilitada de H^+ han sido estudiados en presencia y en ausencia de soluciones reguladoras de pH. En el primer caso, la reacción de autoprotólisis del agua no tiene un rol importante y puede ser desestimada sin pérdida de generalidad. Sin embargo, en ausencia de solución reguladora (solución buffer), la forma del perfil voltamperométrico se ve modificada como consecuencia directa de la formación de iones H^+ y OH^- provenientes del solvente.

Nuestro grupo de investigación se ha enfocado en ambas situaciones. Por un lado, se ha examinado la variación de la corriente de pico en función del pH y la relación de volúmenes de las fases, para determinar coeficientes de partición de bases débiles [95, 105]. Por otro lado, se ha procurado entender los procesos fisicoquímicos que tienen

lugar en la transferencia facilitada de H^+ vía autoprotólisis de agua [94, 100-102, 106].

El estudio de la transferencia de carga en ITIES ha permitido la determinación de numerosos parámetros termodinámicos y de transporte en procesos limitados por difusión. Una manera conveniente para estudiar parámetros cinéticos y obtener información mecanística es incrementar la velocidad del transporte de masa mediante flujo convectivo. Existen diversas aproximaciones para lograr este objetivo, como el electrodo de gota de electrolito [107, 108], sistemas en flujo estacionario [109-114] o la celda de difusión rotatoria [115-122].

Nuestro grupo tiene experiencia en el estudio de ITIES en una configuración experimental en la cual se utiliza un vástago que rota a una frecuencia controlada [97, 105, 123]. Esta configuración presenta la ventaja de permitir el control de la contribución convectiva al transporte de masa de manera independiente para cada fase. Esto permite identificar en qué dirección ocurre la transferencia de ion y la dilucidación de mecanismos de transferencia [123-125]. Los sistemas electroquímicos que utilizan esta estrategia para agitar la solución han sido objeto de estudio desde la década de 1960 por Levich [126]. Basado en la solución del problema de dinámica de fluidos propuesta por von Kármán [127] y por Cochran [128], Levich dedujo las expresiones analíticas que describen el movimiento del fluido para el caso particular del electrodo de disco rotante. Para predecir el campo de velocidades del fluido dentro de las celdas electroquímicas, se puede utilizar dinámica de fluidos computacional. Dos aproximaciones pueden ser empleadas, modelos 2D, que reducen la dimensionalidad del problema suponiendo simetría axial [129, 130], o modelos 3D, donde se describe el dominio de simulación completo [131-133].

Recientemente, Alexiadis et al. [134] utilizaron simulaciones computacionales para obtener el campo de velocidades en la totalidad de una celda electroquímica. En este estudio demuestran que las expresiones de Cochran solo son válidas en la inmediata cercanía al vástago rotante. En consecuencia, la ecuación de Levich que predice la corriente en un electrodo de disco rotante en función de su velocidad angular, no puede ser empleada para ITIES. Por esta razón es necesario buscar métodos numéricos alternativos para resolver el transporte de materia en situaciones en las que los procesos convectivos y electroquímicos se encuentran acoplados. Una de estas alternativas es el método de elemento finito, (descrito en la sección 2.2.2). Dickinson y Fontes analizaron el uso de este método y detallaron consideraciones prácticas relevantes para la resolución de modelos [135]. Existen diversos antecedentes del uso de métodos numéricos en problemas electroquímicos y de hidrodinámica. Se puede destacar el trabajo de Prentice y Tobias, en el que se describen los beneficios de utilizar diferenciación finita y elemento finito para simulaciones en electroquímica [136]. Desde entonces, distintos autores han modelado procesos de difusión y

convección usando el método de elemento finito [137-143]. Por otra parte, otras publicaciones muestran los resultados del uso de esta estrategia para interpretar los resultados que se obtienen por técnicas electroquímicas existentes. Como ejemplos problemas analizados se pueden citar la determinación de coeficientes de permeabilidad a través de membranas [144], electrodos cubiertos con films poliméricos [145], caída óhmica [146], transferencia de iones en ITIES en micropipetas [147] o el uso de ultrasonido para acelerar el transporte de masa [148].

1.4 Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral se centra en el estudio de distintos sistemas electroquímicos que involucran procesos acoplados, que no pueden ser estudiados de manera aislada. Para alcanzar este fin, se plantea como hipótesis que existe un efecto de sinergia entre las aproximaciones teóricas y experimentales, que permite una mejor caracterización de los sistemas en estudio.

Los resultados de esta tesis doctoral se presentan en dos partes bien diferenciadas. Por un lado, esta aproximación teórico-experimental se aplica en el estudio de la transferencia acoplada de iones y electrones en la configuración experimental de electrodos modificados por un film grueso de fase no acuosa. Por el otro lado, se estudia el transporte de masa del analito dado simultáneamente por difusión y por convección forzada.

Como objetivos específicos se pueden nombrar los siguientes:

- Implementar la metodología que utiliza un sistema de dos interfaces en serie (sólido|líquido|líquido) para la determinación de parámetros termodinámicos de la transferencia de iones.
- Evaluar la aplicabilidad de esta metodología para el estudio de sistemas experimentales tradicionalmente analizados mediante la configuración de cuatro electrodos.
- Analizar distintos sistemas experimentales modelo de transferencia de carga, iones o electrones, a fin de inferir características generales de los procesos globales de transferencia.
- Caracterizar el movimiento del fluido dentro de una celda electroquímica dada una perturbación mecánica controlada para distintas configuraciones experimentales.
- Evaluar cómo afecta este movimiento al transporte de masa de las especies en solución y, en consecuencia, a la señal electroquímica para distintas configuraciones experimentales.
- Aplicar los resultados de estas caracterizaciones para obtener información sobre distintos sistemas de interés en electroquímica.

1.5 Estructura de esta tesis doctoral

La parte introductoria de esta tesis doctoral incluye el presente capítulo y el capítulo 2. En este último se introducen brevemente algunos principios teóricos que se deben tener en cuenta sobre los sistemas de estudio y los principales métodos utilizados, presuponiendo que el lector conoce los principios más básicos de electroquímica en interfaces electrodo|solución. Las técnicas experimentales o herramientas matemáticas que se usan en una sola sección se explican en el apartado correspondiente.

Los resultados obtenidos se presentan en cinco capítulos, distribuidos en dos partes. La parte I contiene los capítulos 3, 4 y 5, mientras que la parte II contiene los capítulos 6 y 7.

En el capítulo 3 se introducen los primeros modelos de electrodos modificados por film grueso, considerando la transferencia de electrón en dos situaciones distintas: cuando la especie con actividad redox difunde libremente dentro del film y cuando se encuentra adsorbida sobre el electrodo. Los resultados de estas simulaciones se comparan con los reportados por otros autores y con resultados experimentales propios, utilizando films formados por líquidos iónicos hidrofóbicos. Los resultados principales de este capítulo sirven para comprender muchos de los aspectos que se presentan en los dos capítulos siguientes.

En el capítulo 4 se extiende el modelo para considerar la transferencia de especies iónicas con actividad ácido-base, en condiciones de pH acuoso constante. El tratamiento teórico de esta parte se realiza mediante distintos niveles de teoría, lo cual brinda la posibilidad de incorporar la formación de pares iónicos y coeficientes de actividad en el modelo. La información obtenida con este tratamiento se utiliza para evaluar la posibilidad de usar esta configuración experimental para estudiar la cinética de degradación de especies en solución.

En el capítulo 5 también se estudian especies con actividad ácido base, en el caso particular en el que las soluciones no cuentan con capacidad reguladora de pH. La validación experimental de este modelo se realiza mediante la observación de los gradientes de pH generados durante un experimento de voltamperometría, mediante microscopía de barrido electroquímico.

En el capítulo 6 se introducen los modelos que incluyen el movimiento del fluido en la celda. Se valida la metodología empleada para las simulaciones mediante comparación con resultados de resonancia magnética nuclear y con información obtenida a partir de medidas electroquímicas. Luego se usa el modelo para caracterizar el

transporte de materia en una celda electroquímica de dos fases, prestando particular atención a la forma de la respuesta voltamperométrica.

En el capítulo 7 se muestra la puesta en práctica de la metodología desarrollada en el capítulo 6 en tres aplicaciones distintas. Primero, se la usa para validar un método para la determinación de constantes de partición de bases débiles. En segundo lugar, se la emplea como complemento de una estrategia para el monitoreo, mediante resonancia magnética nuclear, de reacciones redox bajo convección. Por último, se utilizan simulaciones para comprender la respuesta electroquímica de la configuración experimental del electrodo de disco-menisco rotante.

Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones generales de la tesis doctoral y las perspectivas a futuro.

Métodos

En este capítulo se introducen algunos aspectos teóricos básicos que se deben tener en cuenta para comprender los resultados desarrollados en los capítulos posteriores. También se presentan los dos métodos numéricos que se utilizan para la resolución de modelos (diferenciación finita y método de elemento finito). Finalmente se detallan brevemente las principales técnicas experimentales empleadas.

2.1 Principios teóricos

2.1.1 Interfaces líquido|líquido

El estudio de la interfaz formada entre dos líquidos inmiscibles es de gran interés debido a su importancia en procesos naturales y aplicaciones en procesos de separación, identificación, caracterización y cuantificación. Cuando estas soluciones poseen iones disueltos, estas interfaces se denominan ITIES.

Al poner en contacto dos soluciones electrolíticas cuyos solventes son inmiscibles, se establece de manera natural una diferencia de potencial de Galvani debido a la presencia de especies cargadas. Esta diferencia de potencial se denomina potencial de equilibrio o potencial de distribución, y se expresa convencionalmente como el potencial de Galvani acuoso con respecto al orgánico: $\Delta_o^w \phi_{eq} = \phi_w - \phi_o$ (el subíndice *eq* se agrega para enfatizar que no es un potencial aplicado externamente). Desde un punto de vista electroquímico, todas las propiedades de equilibrio de la interfaz entre dos soluciones electrolíticas no miscibles son funciones del potencial de distribución. En la década de 1980, Hung [21, 149] desarrolló las ecuaciones que describen el potencial de distribución en base a la electroneutralidad de cada una de las fases. Posteriormente, en la década de 1990, Kakiuchi generalizó este modelo considerando el comportamiento del sistema en presencia de complejantes y formación de pares iónicos [150, 151]. Más recientemente, nuestro grupo de investigación en colaboración con el Profesor Kakiuchi, ha desarrollado un modelo que involucra la disociación de bases y ácidos débiles y la autoprotólisis del agua [152].

El modelo tiene en cuenta en primer lugar la ecuación de Nernst para describir la relación de concentraciones de las especies cargadas en las fases, el balance de masa

para cada especie en las soluciones y la condición de electroneutralidad en ambas fases. Para el caso más simple, en el que las especies cargadas no interactúan entre sí, se cumple la siguiente ecuación [151]:

$$\sum_i z_i \frac{c_i^{a,w} + r_v c_i^{a,o}}{1 + r_v (\theta_{eq} \theta_i)^{z_i}} = 0 \quad (2.1)$$

en donde la sumatoria corresponde a todos los iones i del sistema, con carga z_i y concentraciones analíticas acuosa y orgánica $c_i^{a,w}$ y $c_i^{a,o}$ respectivamente. $\theta_{eq} = \exp(\frac{F}{RT} \Delta_o^w \phi_{eq})$, $\theta_i = \exp(\frac{F}{RT} \Delta_o^w \phi_i^o)$ y r_v es el cociente entre los volúmenes de las fases orgánica y acuosa. Los potenciales estándar de transferencia en interfaces L|L se definen como:

$$\Delta_o^w \phi_i^o = -\frac{\Delta_o^w G^o}{z_i F} \quad (2.2)$$

en donde $\Delta_o^w G^o$ es la energía libre de Gibbs estándar de transferencia del ion desde la fase acuosa hacia la orgánica.

A partir de la expresión 2.1 se puede determinar el valor de θ_{eq} numéricamente y con este se puede calcular $\Delta_o^w \phi_{eq}$. Mediante los balances de masa de cada ion, se determinan las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

Esta estrategia se aplica en el capítulo 3, con la condición de iones monovalentes ($|z_i| = 1$) para determinar el estado inicial de las simulaciones. En los capítulos posteriores, se utilizan las ecuaciones descritas por García et al. [152], que generalizan el procedimiento para especies que interactúan mediante equilibrios ácido-base.

Si bien el potencial de distribución se genera espontáneamente en la interfaz, es posible aplicar externamente una diferencia de potencial y forzar la transferencia de iones de una fase hacia otra. Este movimiento de iones constituye una corriente eléctrica, que puede ser detectada en un circuito externo. A su vez, esto genera cambios en las concentraciones interfaciales de los iones y en consecuencia, se generan gradientes de concentración desde la interfaz hacia el seno de cada una de las fases. Este proceso es análogo al que ocurre en una interfaz S|L para transferencias de electrones, con la diferencia de que el reactante y el producto se encuentran en distintas fases. En consecuencia, existe un área de estudio dedicada exclusivamente al estudio de ITIES mediante técnicas electroquímicas.

2.1.2 Electrodo modificado por film grueso

En 2012, Niu y colaboradores [68] introdujeron un método para estudiar las reacciones de transferencia de carga que ocurren en ITIES mediante el empleo de electrodos modificados. Esta modificación consiste en cubrir el electrodo con un film de solución orgánica cuyo espesor es del orden del milímetro. Esta solución debe contener un electrolito soporte y una sonda redox capaz de oxidarse o reducirse. El electrodo modificado se sumerge en una solución acuosa que contiene el ion de interés. El circuito se cierra con un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar sumergidos en la fase acuosa (ver figura 2.1). Como es habitual en sistemas de tres electrodos en modo potencioestático, se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y se mide la corriente entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. Esto significa que las interfaces S|L y L|L se encuentran en serie, por lo

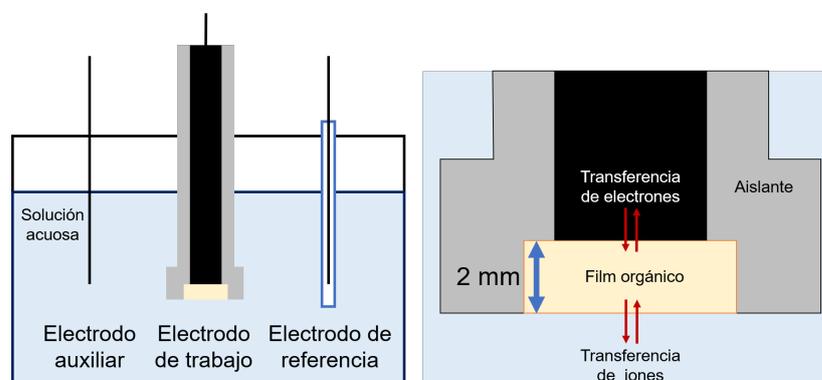


Figura 2.1: Representación esquemática de la configuración experimental usada para el estudio de transferencias acopladas de electrón y de ion en electrodos modificados por film grueso. Adaptado de la referencia [68].

tanto la corriente en ambas debe ser igual, y la diferencia de potencial en ambas debe sumar la diferencia de potencial externa. Cuando ocurre una oxidación (o reducción) en la interfaz S|L, se extrae (o se inyecta) un electrón del (al) film. Para mantener la electroneutralidad del film, se debe transferir un anión (o catión) desde la fase acuosa al film o un catión (o anión) desde el film a la fase acuosa. En consecuencia, el potencial necesario para observar la oxidación depende de la energética de la transferencia del ion en la interfaz L|L. Si bien esta es una medida indirecta del proceso de transferencia del ion, este sistema presenta algunas ventajas importantes: la primera es la posibilidad de estudiar la transferencia de iones altamente hidrofílicos. En el sistema tradicional de cuatro electrodos, estos iones se encuentran fuera de la ventana de potencial polarizable. La segunda es la posibilidad de usar un sistema tradicional de tres electrodos para realizar el experimento electroquímico. Por último, este sistema permite el uso de un volumen mucho menor de solvente orgánico y menos electrolito soporte. Estas sustancias, además de ser de alto costo, en muchos casos son perjudiciales para el medio ambiente.

Cabe destacar que si bien en el párrafo anterior se considera la transferencia de electrón como un proceso que sirve para evaluar de manera indirecta la transferencia de iones, ambos procesos deben ocurrir en simultáneo. Es decir, resulta igualmente posible estudiar la transferencia de iones para evaluar de forma indirecta la transferencia de electrón.

2.1.3 Potenciales de media onda

El potencial de media onda ($\Delta\phi_{1/2}$) es un parámetro frecuentemente usado para la caracterización de reacciones electroquímicas. Se puede determinar experimentalmente a partir de medidas de polarografía, y se define como el potencial al cual la corriente alcanza la mitad de su valor límite, i_L (figura 2.2). Sin embargo, este parámetro resulta de utilidad al analizar resultados a partir de otras técnicas, como por ejemplo la voltamperometría cíclica. Para una transferencia de carga reversible y controlada

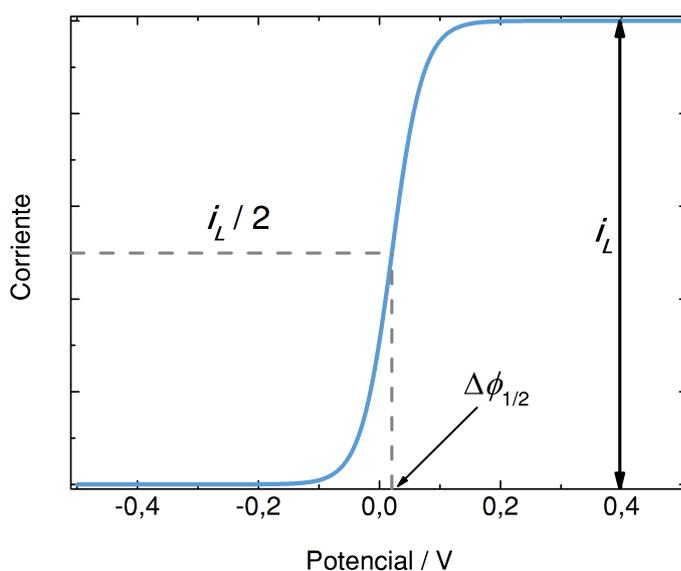


Figura 2.2: Polarograma correspondiente a una reacción electroquímicamente reversible, para una unidad de carga transferida, 298 K, $D_P/D_R = 5$ y potencial estándar de reducción igual a 0,0 V, para condiciones iniciales en las que solo se encuentra reactivo presente en la solución [3].

por difusión, sin reacciones químicas acopladas, $\Delta\phi_{1/2}$ es igual al potencial estándar de la reacción más un término dependiente del cociente entre los coeficientes de difusión de reactante y de producto [3]:

$$\Delta\phi_{1/2} = \Delta\phi^{o'} + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{D_P}{D_R} \right) \quad (2.3)$$

en donde D_P y D_R son los coeficientes de difusión del producto y el reactivo, respectivamente, y $\Delta\phi^{\circ'}$ es el potencial formal de la reacción. En estas condiciones, esta magnitud también es equivalente al potencial de medio pico obtenido a partir de voltamperometría cíclica como el promedio de los potenciales de pico anódico y catódico (ver sección 2.3.1). Si se polariza la interfaz a este potencial, se cumple que $\sqrt{D_P c_P} = \sqrt{D_R c_R}$, en donde las concentraciones corresponden a las del seno de la solución.

En el caso en que los reactantes y/o productos de la reacción electroquímica forman parte de un equilibrio químico, por ejemplo un equilibrio ácido-base, $\Delta\phi_{1/2}$ resulta dependiente de las constantes de equilibrio y del pH. Recientemente, Dassie [70] estudió la transferencia directa de especies protonadas o transferencia facilitada de protón en condiciones en las que el pH de la fase acuosa permanece constante. Su estrategia permite describir mediante ecuaciones analíticas el potencial de media onda para este proceso en interfaces líquido|líquido. Esta metodología se desarrolla a partir de la expresión de la ecuación de Nernst para la especie H^+ en una interfaz agua|solvente orgánico cuando el potencial corresponde al potencial de media onda:

$$\Delta\phi_{1/2} = \Delta\phi_{H^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{\circ}(0, \Delta\phi_{1/2})}{a_{H^+}^w(0, \Delta\phi_{1/2})} \right) \quad (2.4)$$

Reemplazando $a_{H^+}^{\circ}(0, \Delta\phi_{1/2})$ por una expresión equivalente en términos de constantes de equilibrio, coeficientes de actividad, coeficientes de difusión y pH de la fase acuosa, se puede hallar una expresión general válida para todo el intervalo de pH.

En el capítulo 4 se adapta esta metodología para aplicarla a la transferencia acoplada ET-IT en electrodos modificados por film grueso, considerando especies protonables.

2.1.4 Soluciones de electrolitos no ideales

El potencial químico de un componente en una solución se puede describir a partir de su actividad, a_i , como:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, n_s, T, p} = \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (2.5)$$

en donde el superíndice $^\circ$ denota un estado estándar correspondiente a una actividad igual a la unidad. La elección del estado estándar es arbitraria. A lo largo de esta tesis doctoral se considera como estado estándar una solución hipotética de concentración molar $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, en la que no existen interacciones entre los iones debidas a sus cargas eléctricas, tamaño y otras propiedades relevantes. De este modo se puede escribir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\gamma_i c_i}{c_i^\circ} \right) \quad (2.6)$$

en donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i y se define como $a_i c_i^\circ / c_i$ [153]. Separar de esta manera concentraciones y coeficientes de actividad resulta útil en el tratamiento teórico de reacciones electroquímicas. Esto se debe a que las expresiones de constantes termodinámicas y la ecuación de Nernst relacionan actividades de distintas especies, mientras que las ecuaciones de transporte de materia tratan únicamente con concentraciones. Para llevar a cabo simulaciones en electroquímica, es necesario relacionar todas estas expresiones. Resulta conveniente entonces contar con modelos que describan los coeficientes de actividad de iones en distintas concentraciones y entornos.

En la presente tesis doctoral se calcularon los coeficientes de actividad para especies cargadas mediante el modelo *Smaller-ion shell* propuesto por Fraenkel [154]. Este modelo es una generalización del modelo clásico de Debye-Hückel [155], que tiene en cuenta la diferencia de tamaños de iones y los considera esféricamente simétricos. De esta manera, los coeficientes de actividad de cationes y aniones en cada fase α se pueden calcular respectivamente según:

$$\log(\gamma_+^\alpha) = -z_+^2 \frac{A_\alpha}{B_\alpha} \left(\frac{\kappa_\alpha}{1 + \kappa_\alpha a_\alpha} \right) \times \left\{ 1 - \frac{2 \exp[\kappa_\alpha(a_\alpha - b_{+, \alpha})] - \kappa_\alpha(a_\alpha - b_{+, \alpha}) - 2}{1 + \kappa_\alpha b_{+, \alpha}} \right\} \quad (2.7)$$

$$\log(\gamma_-^\alpha) = -z_-^2 \frac{A_\alpha}{B_\alpha} \left(\frac{\kappa_\alpha}{1 + \kappa_\alpha a_\alpha} \right) \times \left\{ 1 - \frac{2 \exp[\kappa_\alpha(b_{-, \alpha} - a_\alpha)] - \kappa_\alpha(b_{-, \alpha} - a_\alpha) - 2}{1 + \kappa_\alpha b_{-, \alpha}} \right\} \quad (2.8)$$

en donde: $A_\alpha = \left(\frac{\delta_\alpha}{2 \ln 10}\right) B_\alpha$, con $\delta_\alpha = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\alpha k_B T}$ y $B_\alpha = \left[\frac{8\pi\delta_\alpha\sigma_\alpha N_A}{10^3}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\kappa_\alpha = \left[\frac{8\pi\delta_\alpha\sigma_\alpha N_A}{10^3} \times I_\alpha\right]^{\frac{1}{2}}$, con la fuerza iónica definida como $I_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$. Además, $b_{+, \alpha}$, $b_{-, \alpha}$ y a_α representan las distancias internucleares de máximo acercamiento catión-catión, anión-anión y catión-anión, respectivamente.

En el caso de pares iónicos sin carga neta, los coeficientes de actividad están dados por otra expresión, que considera la asociación de iones de cargas opuestas en soluciones electrolíticas [156]:

$$\log(\gamma_{\text{par iónico}}^o) = \left[\frac{V^{\text{intr}}(V^{\text{intr}} - V^0)}{10^3 \kappa_T R T} \right] I_\alpha \quad (2.9)$$

en donde V^{intr} es la suma de los volúmenes intrínsecos del catión y del anión, V^0 es el volumen molar parcial estándar del electrolito [157], I_α es la fuerza iónica de la fase α y κ_T es la compresibilidad isotérmica del solvente.

2.1.5 Transporte de materia

El transporte de materia de una región hacia otra de la solución es consecuencia de gradientes de potencial eléctrico o químico o del movimiento de un elemento de volumen de la solución [3]. Bajo ciertas aproximaciones [158], la ecuación de Nernst-Planck puede utilizarse para describir de manera general el flujo de materia, y en consecuencia, la evolución de las concentraciones a lo largo del tiempo en un líquido:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{v} \quad (2.10)$$

en donde \mathbf{J}_i es el flujo de la especie i , D_i su coeficiente de difusión, z_i la carga del ion, ϕ el potencial eléctrico y \mathbf{v} la velocidad del fluido. Esta ecuación puede simplificarse de acuerdo a la geometría y modos de transporte de masa en estudio. En los sistemas que se analizan en la primera parte de esta tesis doctoral, las interfaces son planas y suficientemente grandes para evitar efectos de borde. Por lo tanto, es posible despreciar el efecto de los gradientes de concentración en las direcciones paralelas al electrodo y así reducir el problema a una sola dimensión, perpendicular a las interfaces. Por otro lado, se usó una concentración suficientemente alta de electrolito soporte para reducir al mínimo los gradientes de campo eléctrico, y se evitó la convección para poder despreciar la velocidad del fluido. De este modo, la

ecuación 2.10 se reduce a la ecuación de Fick, que se puede resolver fácilmente mediante métodos numéricos:

$$J_i(x, t) = -D_i \left(\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.11)$$

En la segunda parte se tratan sistemas electroquímicos de geometría más compleja bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. En estos casos se utiliza electrolito soporte para eliminar el gradiente de campo eléctrico, pero aún se debe resolver la ecuación de Nernst-Planck en 3D. Una dificultad adicional en este caso es hallar el campo de velocidades v generado a partir de la agitación de la solución. El movimiento de los fluidos en general es descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes, reconocidas por su complejidad matemática [159]. Este problema se puede evitar utilizando poderosos métodos numéricos de resolución. En todos los resultados que se presentan, se resuelven estas ecuaciones suponiendo condiciones de flujo isotérmico, incompresible, newtoniano, laminar y de bajo número Mach.

2.2 Métodos numéricos

Como se mencionó anteriormente, la simulación de procesos electroquímicos involucra la resolución de ecuaciones diferenciales como la ecuación 2.10. De esta manera, una técnica experimental particular representa el conjunto de condiciones iniciales y de contorno que deben tenerse en cuenta. En la mayoría de los casos, la resolución analítica de estas ecuaciones diferenciales para obtener la respuesta electroquímica es imposible. Por esta razón se hace necesario el uso de estrategias de resolución numérica, en las que el problema se discretiza de manera adecuada y se expresa en términos de ecuaciones algebraicas, que pueden resolverse en una computadora. En el transcurso de esta tesis doctoral, se utilizaron dos métodos de resolución: diferenciación finita explícita y elemento finito.

2.2.1 Diferenciación finita explícita

El método de diferenciación finita es fácil de implementar, y por eso ha sido ampliamente usado en electroquímica [160, 161]. La primera instancia notable de su uso en electroquímica fue en 1948, cuando Randles [162], realizando los cálculos a mano, simuló un experimento de barrido lineal de potencial. La estrategia se basa en utilizar una serie de Taylor truncada para aproximar localmente la ecuación diferen-

cial de interés. Por ejemplo, para obtener la solución a la ecuación 2.11 se desarrolla la concentración como una serie de Taylor alrededor de $x - \Delta x$ y $x + \Delta x$:

$$c(x + \Delta x, t) = c(x, t) + \Delta x \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 c(x, t)}{\partial x^3} + \mathcal{O}(\Delta x^4) \quad (2.12)$$

$$c(x - \Delta x, t) = c(x, t) - \Delta x \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 c(x, t)}{\partial x^3} + \mathcal{O}(\Delta x^4) \quad (2.13)$$

Al sumar estas expresiones se obtiene:

$$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} [c(x + \Delta x, t) - 2c(x, t) + c(x - \Delta x, t)] + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (2.14)$$

De manera similar, la variación de la concentración durante un intervalo de tiempo corto Δt se puede aproximar como:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{c(x, t + \Delta t) - c(x, t)}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t) \quad (2.15)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene la forma discretizada de la segunda ley de Fick:

$$c(x, t + \Delta t) \approx c(x, t) + D_M [c(x + \Delta x, t) - 2c(x, t) + c(x - \Delta x, t)] \quad (2.16)$$

que permite obtener la concentración en un dado punto del espacio a partir de las concentraciones en los puntos cercanos en un paso previo. D_M es un parámetro que relaciona Δt y Δx , que no debe ser mayor a 0,5 para obtener soluciones numéricamente estables [163].

2.2.2 Método de elemento finito

El método de elemento finito tiene origen en la década de 1950 en el modelado físico de tensiones en aeronaves usando placas elásticas conectadas por bisagras [164] y

en los avances matemáticos desarrollados entre 1922 y 1943 por Courant [161, 165]. Desde entonces y hasta la actualidad, ha tenido aplicaciones tan diversas como la predicción de gradientes de temperatura en motores eléctricos [166], la seguridad de estructuras ante incendios [167], el análisis de la estabilidad mecánica de distintas estructuras civiles [168], el estudio del comportamiento de fluidos en lámparas de lava [169], la optimización del arreglo de brasas en una parrilla [170] o para explicar por qué las uvas pueden generar plasma dentro de un horno microondas [171]. Este método es menos intuitivo y de más difícil implementación que la diferenciación finita explícita. Sin embargo, su reciente incorporación en paquetes de software comerciales ha favorecido su uso en electroanálisis [135, 172].

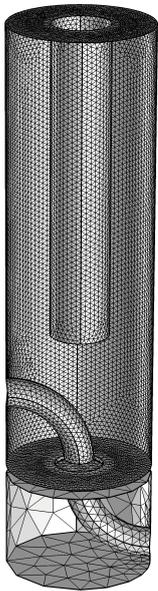


Figura 2.3: Ejemplo de malla en un modelo 3D usado en esta tesis doctoral.

El método se centra en la discretización del espacio en nodos y elementos que se unen formando una malla (figura 2.3). En contraste con la diferenciación finita, la variable de interés se aproxima no mediante valores discretos, sino mediante una combinación lineal de un conjunto de funciones base. Esta estrategia permite aproximar el valor de dicha variable en cualquier punto del dominio. En esto radican las principales ventajas del método: la posibilidad de tratar geometrías complejas o irregulares, y relativa facilidad para tratar problemas en 2D o 3D. A continuación se detalla una aplicación del método a las ecuaciones de transporte de masa en 1D.

Considerando el caso más simple en una dimensión, en el que las especies no interactúan entre sí, se pueden escribir las concentraciones en forma vectorial:

$$\vec{c} = \vec{c}(t, \vec{x}) \quad (2.17)$$

en donde los componentes de \vec{x} corresponden a cada una de las especies en solución, y los componentes de \vec{c} son los coeficientes correspondientes a cada función base para cada especie. La ecuación de Fick puede escribirse como:

$$\frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = \mathbf{D} \nabla^2 \vec{c} + \mathbf{V} \vec{c} \quad (2.18)$$

en donde \mathbf{D} y \mathbf{V} son matrices diagonales que contienen los coeficientes de difusión de cada especie y los vectores velocidad del fluido, respectivamente.

El método de elemento finito involucra aproximar la función deseada \vec{c} mediante una función polinómica continua:

$$\vec{c} = \sum_{j=0}^{N-1} \vec{w}_j \varphi_j \quad (2.19)$$

en donde φ_j son las funciones base del espacio de elementos finitos y w_j son ponderaciones.

Para resolver la ecuación 2.18, se separan los dominios de tiempo y posición en la siguiente ecuación aproximada:

$$\vec{c}(t, \vec{x}) \approx \sum_{j=0}^{N-1} \vec{w}_j(t) \varphi_j(\vec{x}) \quad (2.20)$$

Esta aproximación se incluye en la ecuación 2.18 y se suman los residuales \mathbf{R} :

$$\sum_{j=0}^{N-1} \frac{\partial \vec{w}_j(t)}{\partial t} \varphi_j(\vec{x}) = \mathbf{D} \sum_{j=0}^{N-1} \vec{w}_j(t) \nabla^2 \varphi_j(\vec{x}) + \mathbf{V} \sum_{j=0}^{N-1} \vec{w}_j(t) \varphi_j(\vec{x}) + \mathbf{R}(t, \vec{x}) \quad (2.21)$$

Es posible demostrar [173] que la ecuación 2.21 se puede escribir como el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\mathbf{M} \frac{\partial \vec{c}(t)}{\partial t} + \mathbf{S} \vec{c}(t) = 0 \quad (2.22)$$

que es la ecuación que se resuelve en el método de elemento finito para obtener $\vec{c}(t)$. Los elementos de \mathbf{M} y de \mathbf{S} son, respectivamente:

$$m_{ji} = \int_i \varphi_j \varphi_i d\vec{x} \quad (2.23)$$

$$s_{ji} = \mathbf{D} \int_i \nabla \varphi_j \nabla \varphi_i d\vec{x} - \mathbf{V} \int_i \varphi_j \varphi_i d\vec{x} \quad (2.24)$$

En esta tesis doctoral se utilizó el software comercial COMSOL Multiphysics (versión 4.2a) para implementar el método de elemento finito [174]. Este software está optimizado para realizar simulaciones que involucran más de un proceso físico de manera simultánea o consecutiva. En este caso se empleó para acoplar la dinámica de fluido del solvente, los procesos electroquímicos que ocurren en una interfaz y el transporte de materia por difusión y convección. Su alto grado de automatización lo hace muy simple de usar, pero también hace que sea muy fácil pasar por alto fallas graves en el modelo [175]. Por esta razón, se hace necesario conocer el problema físico que se desea estudiar y una constante comparación con experimentos o resultados obtenidos a partir de otros métodos.

2.3 Técnicas experimentales

2.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica que consiste en aplicar sobre un electrodo de trabajo una diferencia de potencial variable a lo largo del tiempo. Esta perturbación varía linealmente desde un potencial de inicio hasta un potencial de vértice, para luego cambiar el sentido hasta llegar a un potencial final, normalmente igual al potencial inicial (figura 2.4.a). Este ciclo puede realizarse más de una vez. Durante la aplicación de esta perturbación se registra la corriente como función del potencial. A este gráfico se lo denomina voltamperograma. Por convención, las

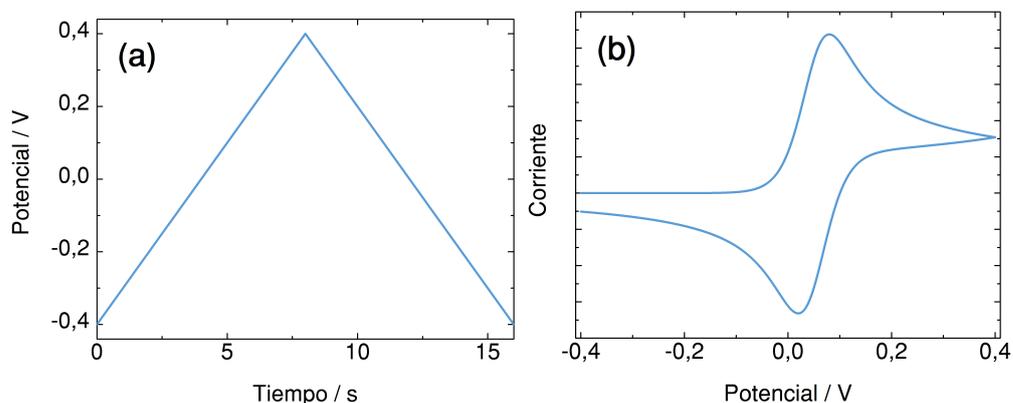


Figura 2.4: (a) Ejemplo de perturbación de potencial aplicada sobre una celda electroquímica en un experimento de voltamperometría. (b) Ejemplo de respuesta experimental obtenida en voltamperometría, para una reacción electroquímicamente reversible bajo control difusional en la que se intercambia una unidad de carga.

corrientes se definen de la siguiente manera: en el sistema de cuatro electrodos usado para ITIES, una corriente positiva indica la transferencia de un catión desde la fase acuosa hacia la orgánica, o un anión en el sentido inverso. En sistemas de tres

electrodos, una corriente positiva indica la oxidación de una especie en la interfaz electrodo|solución. Las corrientes negativas están dadas por los procesos inversos.

Debido al carácter cíclico de la perturbación, es común observar para un mismo experimento picos de corriente positiva y negativa, correspondientes a una reacción química y luego a la reacción inversa. En la gran mayoría de los casos, estos picos no son simétricos, debido a la difusión de reactivos y productos, a la irreversibilidad parcial en el proceso de transferencia de carga o a otros factores. En la figura 2.4.b. se muestra un voltamperograma como ejemplo.

2.3.2 Microscopía de barrido electroquímico

La microscopía de barrido electroquímico o SECM (del inglés, *Scanning ElectroChemical Microscopy*), es una técnica usada para el estudio de procesos electroquímicos que requieren una alta resolución espacial y temporal. El modo de uso típico de esta metodología se basa en el seguimiento de la transferencia de electrones que ocurre en la superficie de un ultramicroelectrodo (UME) cuando se encuentra en las cercanías de una superficie o interfaz a estudiar (sustrato). Mediante el seguimiento de la interacción entre la reacción que ocurre en el UME y sustrato ante una dada perturbación (en uno de ellos o en ambos a la vez), se pueden obtener imágenes de la geometría o reactividad del sustrato, entre muchas otras aplicaciones [176]. Las diferentes perturbaciones que se aplican sobre el UME y el sustrato dan lugar a distintos modos de operación. En esta tesis doctoral se muestran resultados obtenidos para un control potenciométrico sobre el sustrato (voltamperometría cíclica convencional) mientras se registra el potencial sobre el UME.

2.3.3 Resonancia magnética nuclear

En los capítulos 6 y 7 se utilizan las técnicas de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y MRI (del inglés, *Magnetic Resonance Imaging*) para medir campos de velocidad generados en celdas electroquímicas bajo condiciones hidrodinámicas forzadas y la distribución espacial de especies paramagnéticas. Una discusión detallada de los fundamentos teóricos de estas técnicas se encuentra fuera del alcance de esta tesis doctoral. Una descripción en profundidad de estos métodos puede encontrarse en las referencias [177, 178] y aplicaciones específicas en electroquímica en las referencias [9, 179-182]. A continuación se presenta una breve introducción.

La resonancia magnética nuclear se basa en la precesión de los espines nucleares alrededor de la dirección de un campo magnético generado por un imán externo (B_0). En MRI se usa además un conjunto de bobinas que generan campos magnéticos

que cambian linealmente con x , y y z . Estos gradientes (\mathbf{G}) dan lugar a señales de los espines con frecuencias Ω_0 que dependen de la posición (\mathbf{r}) de acuerdo a:

$$\Omega_0(\mathbf{r}) = \gamma(B_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}) \quad (2.25)$$

en donde γ es la relación giromagnética del isótopo observado (por ejemplo, ^{19}F , ^7Li , ^1H , etc). Una transformada rápida de Fourier de la señal obtenida produce una proyección del objeto en la dirección del gradiente aplicado. A esta proyección se la denomina imagen 1D. Para obtener una imagen 3D, un conjunto de tres gradientes ortogonales se usan para codificar las posiciones de los espines en cada dirección.

En RMN la señal adquirida se puede considerar como un número complejo, con una fase y un módulo. Si los núcleos activos en RMN se encuentran en movimiento a lo largo de la coordenada z durante la aplicación de un gradiente de campo magnético de duración δ , se produce una acumulación de fases ϕ adicional de acuerdo a [183]:

$$\phi = \int_0^\delta \gamma G_{\text{vel},z}(t) z(t) dt \quad (2.26)$$

En esta tesis doctoral se aplicó un par de gradientes bipolares para aportar una fase proporcional al desplazamiento de la muestra en la dirección en la cual se aplican los gradientes. Esta fase depende de la intensidad del gradiente de velocidad G_{vel} , la duración del pulso δ y el tiempo entre los pulsos Δ . Si los núcleos se mueven con una velocidad estacionaria en una dirección arbitraria, la fase neta para gradientes bipolares se puede escribir como:

$$\phi = \gamma \delta \Delta \mathbf{G}_{\text{vel}} \cdot \mathbf{v} \quad (2.27)$$

Los mapas de velocidad en una dirección espacial se obtienen calculando la diferencia de fases entre una imagen de referencia obtenida sin gradientes de velocidad y una segunda imagen obtenida con el par de gradientes bipolares a lo largo de la dirección espacial de interés [178]. La diferencia de fases de cada pixel se convierte a velocidades usando la ecuación 2.27, en donde la velocidad promedio de los núcleos contenidos en un elemento de volumen se considera estacionaria.

Parte I

Electrodos modificados por film grueso

Transferencia de iones con carga permanente

En la sección 1.3 se introdujeron brevemente los principios de funcionamiento de la configuración experimental de electrodo modificado por film grueso. Este tipo de sistema es de gran utilidad para el estudio de la transferencia de iones en la interfaz líquido|líquido. Su principal ventaja es la posibilidad de usar equipamiento convencional para electroquímica, en una configuración de tres electrodos [57]. Por otro lado, se ha planteado como estrategia para la determinación de parámetros termodinámicos de iones de muy alta o muy baja hidrofobicidad [68], para el uso de solventes no convencionales [51, 57, 184] y presenta la ventaja de requerir muy bajo volumen de solvente orgánico. Sin embargo, su principal desventaja consiste en que la interpretación de los resultados presenta mayor dificultad, y la cantidad de variables experimentales se amplía. Por esta razón, en este capítulo y los dos capítulos siguientes se proponen modelos para ayudar en la comprensión de estos sistemas. Se presta particular atención a demostrar la posibilidad de obtener parámetros cinéticos y termodinámicos de los sistemas en estudio, aprovechando la simplicidad del sistema experimental y el poder de interpretación que brindan las simulaciones.

En este capítulo se desarrolla un modelo que permite analizar el comportamiento de electrodos modificados por film grueso. Se consideran la transferencia de electrón entre el electrodo y una especie redox que puede difundir libremente en el film y entre el electrodo y una especie redox adsorbida sobre la interfaz sólido|líquido.

Se presentan en particular los resultados para distintas relaciones de concentración entre la sonda redox y el electrolito a transferir. La variación del potencial de cada una de las interfaces en función del potencial externo aplicado se destaca como un descriptor de las especies químicas que controlan la corriente y en consecuencia, dan lugar a la forma del voltamperograma. Los resultados del modelo se contrastan con el comportamiento experimental reportado en bibliografía para un film formado por un solvente orgánico. Además se presentan resultados experimentales correspondientes a films formados por líquidos iónicos. Los efectos particulares encontrados para líquidos iónicos se explican utilizando el modelo.

3.1 Modelos

Se desarrollaron dos modelos que tienen en cuenta procesos acoplados de transferencia de electrones (ET) y de iones (IT) en electrodos modificados por film grueso. En ambos, la ET se limita a procesos de un único electrón entre un electrodo sólido y una sonda redox en la fase orgánica, mientras que la IT puede ocurrir para cualquier ion monovalente que se encuentre en solución. En el primer caso, detallado a continuación, se considera que la sonda redox en la fase orgánica puede difundir libremente. En la sección 3.1.2 se introduce un modelo en el cual la especie con actividad redox se encuentra adsorbida sobre la interfaz.

3.1.1 Sonda redox con difusión libre

El modelo considera un electrodo completamente cubierto con un film de fase orgánica de espesor L , que contiene las especies oxidada (Ox^+) y reducida (Red) de una cupla redox y un electrolito soporte (formado por O^+ e Y^-). Esta fase orgánica, a su vez, está en contacto con una fase acuosa que contiene electrolitos completamente disociados. La figura 3.1 representa esquemáticamente esta configuración, en donde An^- y Cn^+ representan a cualquier anión y catión del sistema, respectivamente, excepto Ox^+ . Se consideran a los iones N^+ y Z^- como el electrolito soporte acuoso. Otros iones que pueden estar presentes en la fase acuosa son M^+ , K^+ , X^- y A^- . Este modelo también es válido para describir sistemas experimentales en los que se

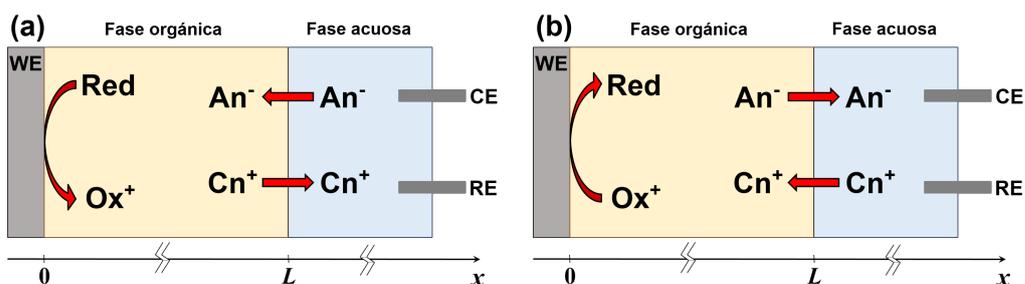


Figura 3.1: Representación esquemática de la celda electroquímica considerada en el modelo. Se muestran las reacciones que involucran transferencia de electrón en la interfaz S|L concertada con transferencia de ion en la interfaz L|L que resultan en corriente positiva (a) y negativa (b). WE: electrodo de trabajo. CE: electrodo auxiliar. RE: electrodo de referencia.

invierte el rol de las soluciones orgánica y acuosa [53] o se utilizan films de líquidos iónicos en contacto con una fase acuosa o una fase orgánica [184]. Modelos similares que describen procesos acoplados de transferencia de iones han sido desarrollados para membranas líquidas [185-188]. Los equilibrios considerados son:



Las suposiciones consideradas en el modelo son las siguientes:

1. Las interfaces entre la fase acuosa y orgánica y entre el electrodo y la fase orgánica son planas y permanecen estáticas durante el experimento.
2. Ambas fases permanecen quiescentes y contienen suficiente electrolito soporte para que el transporte de materia ocurra únicamente por difusión.
3. La conductividad iónica de las fases es alta. La resistencia eléctrica de las soluciones se considera despreciable.
4. La presencia de iones H^+ y OH^- provenientes de la disociación del agua es despreciable.
5. Se desprecia la partición de la especie redox a la fase acuosa, ya sea con carga eléctrica (Ox^+) o neutra (Red). La transferencia del resto de los iones a través de la interfaz L|L es reversible, y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.
6. La reacción redox que ocurre sobre la superficie del electrodo es reversible y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.
7. El espesor de la fase orgánica es suficiente para evitar el contacto entre los frentes de difusión de las especies generadas o consumidas en las interfaces S|L y L|L.
8. Ambas interfaces presentan la misma área superficial, suficientemente grande para evitar efectos de borde. De este modo, es posible suponer que el sistema está en condiciones de difusión lineal semi infinita.
9. La condición de acoplamiento entre los procesos de IT y ET implica que la corriente en ambas interfaces debe ser igual.

10. Los coeficientes de actividad correspondientes a todas las especies en solución son iguales a uno.
11. Los efectos de doble capa eléctrica, equilibrios de adsorción, o formación de pares iónicos no son considerados en el modelo.
12. El potencial total aplicado se distribuye entre las interfaces a lo largo del experimento. La diferencia de potencial de la interfaz S|L define la relación de concentraciones de las especies redox, mientras que la diferencia de potencial en la interfaz L|L define la relación de concentraciones de los iones en ambos lados de la interfaz.

Este conjunto de suposiciones asegura que el sistema puede ser descrito en una dimensión (suposiciones 1 y 2), que la ecuación de Fick es suficiente para describir el transporte de masa (suposiciones 2 y 3), que no es necesario tener en cuenta equilibrios químicos (suposiciones 4 y 11), que se pueden utilizar concentraciones en lugar de actividades en las ecuaciones de Nernst (suposición 10) y que la única conexión entre las interfaces es a través de la caída de potencial y la corriente (suposiciones 3, 5, 6, 7 y 9).

La solución a las ecuaciones de Fick fue determinada mediante diferenciación finita explícita (ver sección 2.2.1), con el fin de obtener las concentraciones de cada especie en función de la distancia a la interfaz y el tiempo.

Para determinar las concentraciones en el estado inicial, se debe calcular el potencial de distribución $\Delta_o^w \phi_{eq}$, que a su vez depende del potencial estándar de transferencia de cada ion i , ($\Delta_o^w \phi_i^o$) y de las concentraciones analíticas de cada ion en cada fase. Es posible determinar $\Delta_o^w \phi_{eq}$ a partir de la ecuación 2.1. En este modelo, la carga está limitada a $z_i = +1$ o $z_i = -1$. Detalles adicionales sobre la determinación del estado inicial se pueden encontrar en la sección 2.1.1.

Con la intención de comenzar cada experimento desde el estado de equilibrio, se fijó en todos los casos el potencial aplicado inicial ($t = 0$) como la suma de los potenciales iniciales de cada interfaz: $E(0) = \Delta_o^s \phi(0) + [-\Delta_o^w \phi(0)]$. El signo negativo correspondiente al potencial de la interfaz L|L se debe a la convención usada para definir estos potenciales: $E(t)$ se define como el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de Galvani de la fase acuosa. $\Delta_o^w \phi(0)$ es el potencial de distribución de la interfaz L|L ($\Delta_o^w \phi_{eq}$). La diferencia de potencial inicial entre el electrodo y la fase orgánica, $\Delta_o^s \phi(0)$, se calcula a partir de las concentraciones iniciales de Ox⁺ y de Red. La concentración inicial de Red se dejó como variable y se fijó el cociente $\frac{c_{Ox^+}(x,0)}{c_{Red}(x,0)} = 10^{-6}$, a menos que se mencione lo contrario. Previamente

se verificó que los voltamperogramas resultan independientes de este cociente para valores menores a 10^{-4} .

Cuando la reacción 3.1 está acoplada con la reacción 3.2 o 4.5, la siguiente ecuación de Nernst global puede ser utilizada como condición de contorno [57]:

$$\frac{c_{\text{Ox}^+}(0, t)}{c_{\text{Red}}(0, t)} \left[\frac{c_i^w(L, t)}{c_i^o(L, t)} \right]^{z_i} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} [E(t) - \Delta_o^s \phi_{\text{Red}}^o + \Delta_o^w \phi_i^o] \right\} \quad (3.4)$$

en donde $c_{\text{Ox}^+}(0, t)$ y $c_{\text{Red}}(0, t)$ son las concentraciones de Ox^+ y Red, respectivamente, correspondientes al tiempo t en la interfaz sólido|líquido ($x = 0$); $c_i^w(L, t)$ y $c_i^o(L, t)$ son las concentraciones del ion i correspondientes al tiempo t a ambos lados de la interfaz líquido|líquido ($x = L$); $\Delta_o^s \phi_{\text{Red}}^o$ es el potencial estándar correspondiente a la reacción 3.1. Dada esta condición de contorno, se cumple la ecuación de Nernst para cada interfaz (ya sea para una transferencia de ion o de electrón). La suma de ambas diferencias de potencial a todo tiempo es el potencial externo aplicado: $E(t) = \Delta_o^s \phi(t) + [-\Delta_o^w \phi(t)]$ [64].

Para $x = 0$ y $x = L$, se deben cumplir las igualdades de flujo:

$$D_{\text{Ox}^+}^o \frac{\partial c_{\text{Ox}^+}(0, t)}{\partial x} = -D_{\text{Red}}^o \frac{\partial c_{\text{Red}}(0, t)}{\partial x} \quad (3.5)$$

$$D_i^o \frac{\partial c_i^o(L, t)}{\partial x} = D_i^w \frac{\partial c_i^w(L, t)}{\partial x} \quad (3.6)$$

en donde $D_{\text{Ox}^+}^o$ y D_{Red}^o son los coeficientes de difusión de las especies redox en la fase orgánica y D_i^o y D_i^w son los coeficientes de difusión de las especies iónicas en la fase orgánica y acuosa respectivamente. El acoplamiento ET-IT implica que la corriente en ambas interfaces es igual. Como sus áreas son iguales, esto puede expresarse mediante la igualdad entre la suma de los flujos de todos los iones en la interfaz L|L y el flujo de electrones en la interfaz S|L:

$$\sum_i \left(z_i D_i^w \frac{\partial c_i^w(L, t)}{\partial x} \right) = D_{\text{Ox}^+}^o \frac{\partial c_{\text{Ox}^+}(0, t)}{\partial x} \quad (3.7)$$

Finalmente, la condición de difusión lineal semi infinita se puede escribir matemáticamente como:

$$c_{\text{Ox}^+}(L, t) = c_{\text{Ox}^+}^{\text{ini}} \quad (3.8)$$

$$c_{\text{Red}}(L, t) = c_{\text{Red}}^{\text{ini}} \quad (3.9)$$

$$c_i^{\text{w}}(\infty, t) = c_i^{\text{w}}(x, 0) \quad (3.10)$$

$$c_i^{\text{o}}(0, t) = c_i^{\text{o}}(x, 0) \quad (3.11)$$

para cada ion i , en donde el superíndice “ini” indica el valor inicial de la variable.

Se simularon voltamperogramas cíclicos variando el potencial aplicado con una velocidad de barrido constante v de la siguiente manera:

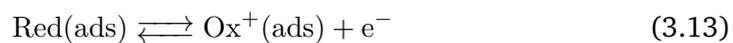
$$E(t) = \begin{cases} \Delta_{\text{o}}^{\text{s}}\phi(0) - \Delta_{\text{o}}^{\text{w}}\phi(0) + vt & \text{si } t \leq \lambda \\ \Delta_{\text{o}}^{\text{s}}\phi(0) - \Delta_{\text{o}}^{\text{w}}\phi(0) + v(2\lambda - t) & \text{si } t > \lambda \end{cases} \quad (3.12)$$

en donde λ es el tiempo al cual se invierte la dirección de barrido del potencial. Dado que el foco de este capítulo es el estudio de la transferencia de aniones desde la fase acuosa hacia la orgánica acoplada con la oxidación de Red, se utilizan valores positivos de v .

Para resolver las ecuaciones correspondientes a las condiciones de contorno (3.4 a 3.12), se utilizó una modificación del método de Powell [189-191]. La convergencia de los resultados se verificó asegurando la independencia de los resultados con respecto al paso de tiempo.

3.1.2 Sonda redox adsorbida

Alternativamente, si se considera que la sonda redox se encuentra adsorbida sobre la interfaz, en lugar de la reacción 3.1, se debe considerar:



El conjunto de suposiciones del modelo es el mismo. No se consideran equilibrios de adsorción-desorción, sino que se supone un cubrimiento superficial total Γ_{tot} (mol cm^{-2}) constante tal que:

$$\Gamma_{\text{Red}}(t) + \Gamma_{\text{Ox}^+}(t) = \Gamma_{\text{tot}} \quad (3.14)$$

y se utiliza esta ecuación en lugar de la ecuación 3.5, que en este contexto carece de sentido ya que las especies adsorbidas no difunden en la dirección x . La ecuación de Nernst para el potencial aplicado resulta:

$$\frac{\Gamma_{\text{Ox}^+}(t)}{\Gamma_{\text{Red}}(t)} \left[\frac{c_i^w(L, t)}{c_i^o(L, t)} \right]^{z_i} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} [E(t) - \Delta_o^s \phi_{\text{Red}}^o + \Delta_o^w \phi_i^o] \right\} \quad (3.15)$$

y la igualdad de corrientes en las interfaces se expresa como:

$$-F A_{\text{L|L}} \sum_i \left(z_i D_i^w \frac{\partial c_i^w(L, t)}{\partial x} \right) = F A_{\text{S|L}} \frac{d\Gamma_{\text{Ox}^+}(t)}{dt} = -F A_{\text{S|L}} \frac{d\Gamma_{\text{Red}}(t)}{dt} \quad (3.16)$$

en donde $A_{\text{S|L}}$ y $A_{\text{L|L}}$ son las áreas superficiales de las interfaces.

3.2 Análisis del modelo: sonda redox con difusión libre

La figura 3.2 muestra un voltamperograma simulado a partir del modelo que considera una sonda redox que difunde libremente. La corriente observada se debe a la oxidación de Red acoplada a la transferencia del ion X^- desde la fase acuosa hacia la orgánica. Los parámetros de simulación corresponden a una condición experimental típica. Resulta conveniente comparar esta respuesta con la esperada para una transferencia de electrón reversible y controlada por difusión en una única interfaz polarizable. Para ello se definen los parámetros ΔE_p (diferencia de potencial entre pico catódico y anódico) y E_{mid} (potencial de medio pico):

$$\Delta E_p = (E_{\text{pico}}^{\text{barrido positivo}} - E_{\text{pico}}^{\text{barrido negativo}}) \quad (3.17)$$

$$E_{\text{mid}} = \frac{1}{2} (E_{\text{pico}}^{\text{barrido positivo}} + E_{\text{pico}}^{\text{barrido negativo}}) \quad (3.18)$$

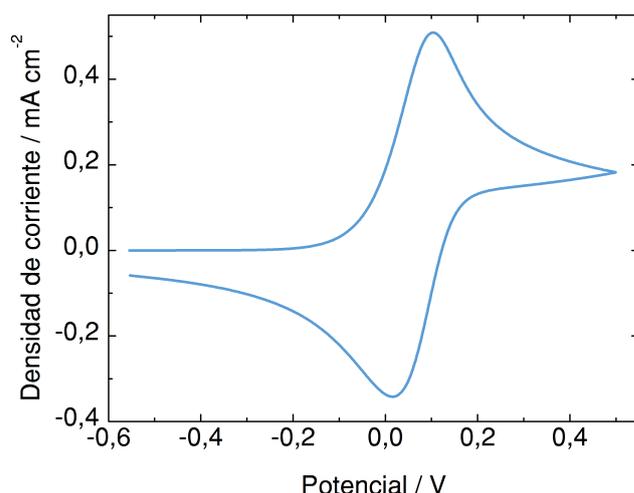


Figura 3.2: Voltamperograma simulado correspondiente a la transferencia de electrón acoplada a la transferencia de X^- . Parámetros de simulación: $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{NZ,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ M}$, $c_{\text{OY,o}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ M}$, $\Delta_o^w \phi_{X^-}^{\circ} = -0,30 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{M^+}^{\circ} = 0,60 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{N^+}^{\circ} = 0,70 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{Z^-}^{\circ} = -0,75 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{O^+}^{\circ} = -0,80 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{Y^-}^{\circ} = 0,73 \text{ V}$, $\Delta_o^s \phi_{\text{Red}}^{\circ} = -0,05 \text{ V}$ y todos los coeficientes de difusión iguales a $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

En la figura 3.2, $\Delta E_p \simeq 87 \text{ mV}$, a diferencia de los 59 mV esperados para la transferencia de un electrón en una única interfaz [192]. Por otro lado, el valor de E_{mid} resulta ser dependiente de las concentraciones de la sonda redox y del ion X^- . Estas son dos de las principales conclusiones encontradas por Niu y colaboradores [68]. En la siguiente sección se utiliza el modelo como una herramienta para dar explicación a estas discrepancias.

3.2.1 Efecto del cociente de concentraciones iniciales

Como se mencionó previamente, E_{mid} depende de las concentraciones analíticas de MX y la especie redox. Sin embargo, si estas dos variables se modifican de manera tal de mantener su cociente constante, E_{mid} no cambia. Es decir, el cociente $\frac{c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}}}{c_{\text{Red}}^{\text{ini}}}$ es una variable reducida del sistema.

En la figura 3.3.a se muestra ΔE_p en función de $\log\left(\frac{c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}}}{c_{\text{Red}}^{\text{ini}}}\right)$ para el proceso ET-IT que corresponde a X^- . Se muestra en línea de puntos una estimación del valor máximo de $\log\left(\frac{c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}}}{c_{\text{Red}}^{\text{ini}}}\right)$ que se puede alcanzar experimentalmente. En este gráfico se puede observar que a pesar de que ambos procesos de transferencia de carga son reversibles, el hecho de que se encuentren acoplados afecta notablemente la forma del voltamperograma.

Resulta conveniente analizar en conjunto el comportamiento de ΔE_p y E_{mid} (figuras 3.3.a. y 3.3.b.) Ambos alcanzan un máximo para $\log\left(\frac{c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}}}{c_{\text{Red}}^{\text{ini}}}\right) = 0,0$. Cuando $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} >$

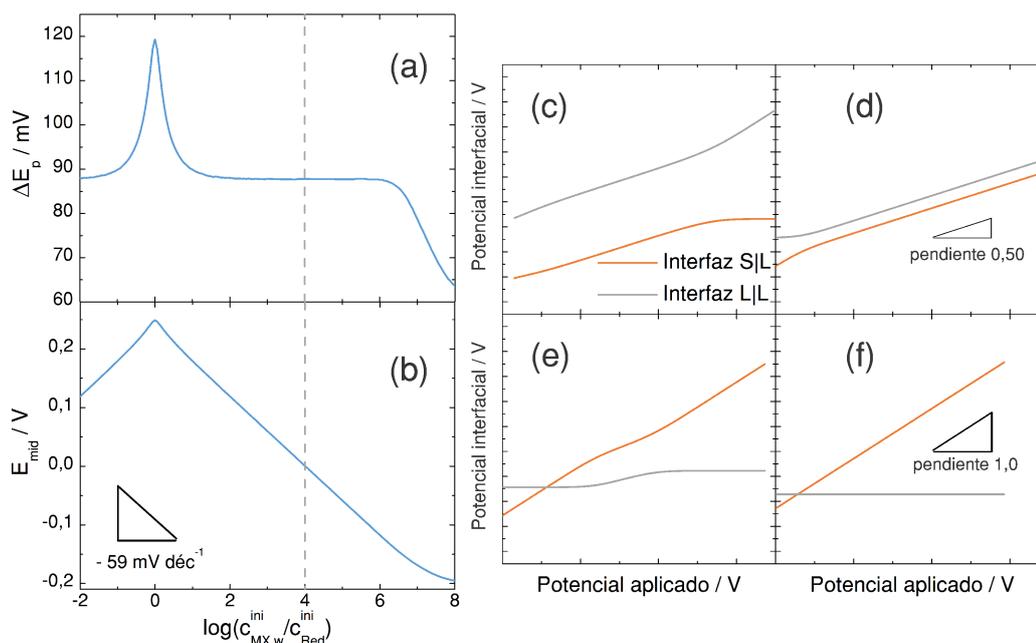


Figura 3.3: (a) Diferencia de potencial entre pico catódico y anódico y (b) potencial de medio pico en función de $\log(c_{MX,w}^{ini}/c_{Red}^{ini})$ para los procesos acoplados ET-IT en presencia de X^- . (c)-(f) Diferencia de potencial en cada interfaz en función del potencial aplicado correspondientes a $\log(c_{MX,w}^{ini}/c_{Red}^{ini}) = -2$ (c), 0 (d), 3 (e) y 8 (f). Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 3.2.

c_{Red}^{ini} , Red es la especie limitante del proceso global, por lo tanto E_{mid} disminuye 59 mV por década de cambio de cociente de concentraciones, tal como observaron Niu y colaboradores [68]. Además, cuando $c_{MX,w}^{ini} \gg c_{Red}^{ini}$, el gráfico de E_{mid} alcanza un valor constante, mientras que ΔE_p se mantiene cercano a 59 mV, que es el valor esperado para un proceso reversible de transferencia de una unidad de carga en un sistema de una única interfaz. Este comportamiento se debe a la alta concentración analítica de MX, que si bien es una sal compuesta por iones hidrofílicos, puede particionarse parcialmente hacia la fase orgánica. Cuando $c_{MX,w}^{ini} \gg c_{Red}^{ini}$, la cantidad inicial del ion M^+ en la fase orgánica supera a la de Red, y el proceso que se observa no involucra la transferencia de X^- sino de M^+ en el sentido contrario. El potencial de este proceso es independiente de $c_{MX,w}^{ini}$. En otras palabras, la interfaz L|L se torna no polarizable [21] bajo estas condiciones, y por ello se observa que $\Delta E_p = 59$ mV. Este resultado evidencia la importancia de tener en cuenta la distribución de iones en el equilibrio para el modelado de estos sistemas.

Las desviaciones con respecto a procesos electroquímicos reversibles controlados por difusión mencionadas anteriormente se pueden explicar al observar cómo evoluciona la diferencia de potencial en las interfaces L|L y S|L al variar el potencial total aplicado [187, 188]. De acuerdo a las suposiciones del modelo, estas diferencias de potencial suman el potencial aplicado. Se puede deducir a partir de la ecuación 3.4 que en cada una de estas interfaces se satisface su propia ecuación de Nernst. Las

figuras 3.3.c a 3.3.f muestran el valor de estos potenciales como función del potencial aplicado para distintos valores de relación de concentraciones. La suma de estas curvas es una recta de pendiente 1,0.

Para cocientes de concentraciones bajos (es decir, $c_{MX,w}^{ini} < c_{Red}^{ini}$, figura 3.3.c.), se puede observar que la perturbación externa afecta a ambas interfaces por igual a potenciales bajos, pero afecta principalmente a la interfaz L|L a potenciales más altos. Es por esto que se observa un voltamperograma con un valor de ΔE_p cercano a 87 mV. Para $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right) = 0,0$ (figura 3.3.d), esta perturbación afecta en igual medida ambas interfaces durante todo el experimento, y para este caso especial se observa que $\Delta E_p \simeq 118$ mV. Cuando MX se encuentra ligeramente en exceso, (figura 3.3.e), la interfaz S|L se ve afectada principalmente, excepto alrededor del potencial de pico. Esto origina nuevamente un voltamperograma con $\Delta E_p \simeq 87$ mV. Por último, para un gran exceso de MX, (figura 3.3.f), la interfaz L|L no ve modificada su diferencia de potencial, debido al efecto de ion común [21], que en este caso es M^+ .

Es importante destacar que los experimentos habitualmente se realizan en situaciones para las cuales se observa $\Delta E_p \simeq 87$ mV. Esto está de acuerdo con lo observado experimentalmente por Niu y colaboradores [68], quienes trabajaron bajo condiciones en las que $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right) \approx 3$. El mismo artículo demuestra que para estos cocientes de concentraciones, el potencial de media onda, $\Delta\phi_{1/2}$, varía linealmente con respecto a $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right)$, con una pendiente de -59 mV por década. Teniendo en cuenta que esta reacción es reversible y limitada por la difusión de las especies, se puede suponer que el potencial de media onda es equivalente a E_{mid} (en el capítulo siguiente se discutirá en más profundidad la relación entre estos dos parámetros). En este aspecto, las simulaciones también acuerdan con el experimento.

Sin embargo, el modelo permite observar un conjunto más amplio de condiciones iniciales e indica que cuando el cociente de concentraciones se encuentra muy alejado de estos valores, las conclusiones obtenidas en la referencia [68] dejan de ser válidas. Esto cobra importancia particularmente en dos casos: en primer lugar, cuando la especie redox se encuentra en exceso, ya que E_{mid} aumenta al aumentar la concentración de X^- en lugar de disminuir, y en segundo lugar, cuando ambas concentraciones son iguales o cercanas, ya que ΔE_p es mayor, aun para procesos reversibles de transferencia de carga.

3.2.2 Efecto del potencial estándar de transferencia del ion

El proceso de transferencia acoplada ET-IT también se ve influenciado por la hidrofobicidad relativa del ion que se transfiere a través de la interfaz L|L, por lo tanto, otra variable de interés es el potencial estándar de transferencia de X^- , $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$. Es conveniente recordar que para un anión, mientras más negativa es esta magnitud, más hidrofílico es el ion, para un catión se cumple lo opuesto.

En la figura 3.4 se observa que para cocientes de concentraciones menores a 10^2 , $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ no tiene efecto sobre la forma del voltamperograma. Sin embargo, para un gran exceso de MX, $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ afecta a ΔE_p . Como se discutió en la sección anterior, en estos casos la distribución de iones en el equilibrio, que está directamente relacionada con $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ y $\Delta_o^w \phi_{M^+}^o$ [151], afecta la forma del voltamperograma. Como ejemplo, para $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right) = 4,0$, ΔE_p varía desde alrededor de 60 mV para $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o = 0,2$ V hasta ≈ 87 mV para $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o = -0,1$ V (recuadro en figura 3.4.a).

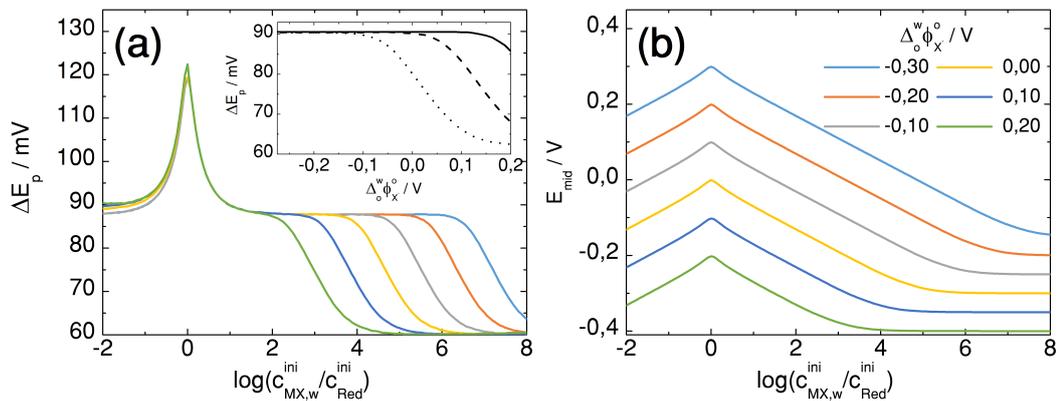


Figura 3.4: (a) Diferencia de potencial entre pico catódico y anódico y (b) potencial de medio pico en función de $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right)$ para los procesos acoplados ET-IT con electrolito soporte explícito en ambas fases. Cada curva corresponde a un valor distinto de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$: -0.30 V (—), -0.20 V (—), -0.10 V (—), 0.00 V (—), 0.10 V (—), 0.20 V (—), **Recuadro en (a):** Diferencia de potencial entre pico catódico y anódico en función de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ para distintos valores de $\log\left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{Red}^{ini}}\right)$: 2,0 (línea continua), 3,0 (línea entrecortada) y 4,0 (línea de puntos). Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 3.2.

La figura 3.4.b también muestra que $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ modula el potencial al cual el proceso ocurre. Es por esto que esta técnica permite la determinación de potenciales estándar de transferencia, si se cuenta con un ion de referencia, como ha sido previamente demostrado mediante experimentos [68].

Es importante notar que se pueden encontrar fácilmente situaciones para las cuales $\Delta E_p < 87$ mV dentro del conjunto de condiciones factibles experimentalmente, para iones semi-hidrofóbicos (figura 3.4.b). En estos casos el potencial de pico no se describe por una dependencia simple con respecto a $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$. Esto demuestra que al

utilizar esta técnica para determinar potenciales estándar de transferencia de iones, es importante asegurarse de trabajar en condiciones en las que $\Delta E_p \approx 87$ mV.

3.2.3 Transferencias sucesivas de iones

En los casos analizados hasta ahora, el anión a ser transferido se encuentra en exceso con respecto a la sonda redox. En esta situación, solo es posible observar un pico en el voltamperograma, correspondiente al anión más hidrofóbico. Esto se debe a que luego de agotar Red en las cercanías de la interfaz S|L, el proceso ET-IT no puede continuar. En cambio, cuando la especie Red se encuentra en exceso, más de un proceso IT puede acoplarse al proceso ET.

Esta situación resulta de interés experimental cuando uno de los iones, por ejemplo A^- , actúa como ion de referencia para la determinación del potencial estándar de transferencia de otro ion, por ejemplo X^- . La figura 3.5 muestra voltamperogramas correspondientes a $\Delta_o^w \phi_{A^-}^\circ = -0,2$ V y distintos valores de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^\circ$.

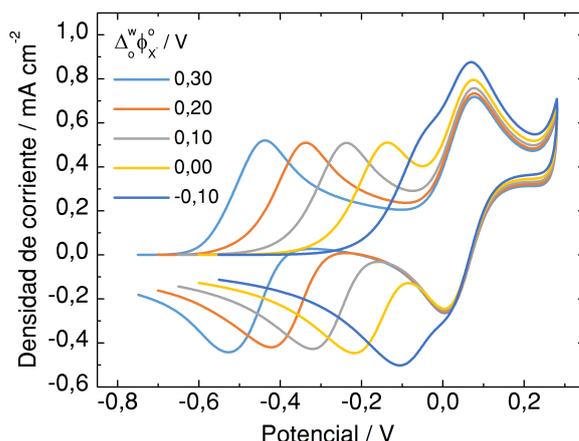


Figura 3.5: Voltamperogramas simulados en condiciones de exceso de la especie Red en presencia de X^- y A^- para distintas hidrofobicidades de X^- . Parámetros de simulación: $c_{Red}^{ini} = 0,1$ M, $c_{MX,w}^{ini} = 1,0$ mM, $c_{KA,w}^{ini} = 1,0$ mM, $\Delta_o^w \phi_{A^-}^\circ = -0,20$ V, $\Delta_o^w \phi_{K^+}^\circ = 0,60$ V. Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 3.2.

Si se realizan distintas simulaciones, en las que se consideran X^- o A^- de manera independiente, se obtiene en cada caso un voltamperograma con un único pico, y la diferencia de potencial entre estos picos es en cada caso igual a $|\Delta_o^w \phi_{A^-}^\circ - \Delta_o^w \phi_{X^-}^\circ|$. En este caso, el uso de A^- como patrón externo no presenta dificultades. Sin embargo, esto no se cumple en el caso de simulaciones en las que se obtienen voltamperogramas en presencia de ambos iones. En los casos que se muestran en la figura 3.5, la diferencia de potenciales de pico es alrededor de 15 mV mayor, y esta diferencia es independiente de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^\circ$. El segundo proceso se ve desplazado hacia potenciales positivos, si se lo compara con respecto a un voltamperograma obtenido sin X^- presente. Como se observa en la figura 3.6, el potencial del segundo

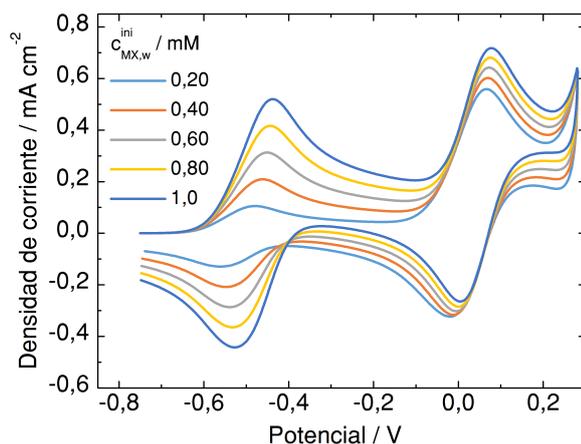


Figura 3.6: Voltamperogramas simulados en condiciones de exceso de la especie Red en presencia de X^- y A^- para distintas concentraciones iniciales de MX. Parámetros de simulación: $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 0,1 \text{ M}$, $c_{\text{KA,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $\Delta_o^w \phi_{X^-}^{\circ} = 0,30 \text{ V}$ y $\Delta_o^w \phi_{A^-}^{\circ} = -0,20 \text{ V}$. Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 3.2.

pico depende de la concentración del ion correspondiente al primer pico. Este efecto ocurre por la acumulación de una pequeña cantidad de Ox^+ en la interfaz S|L. Por ejemplo, en los casos que se muestran en la figura 3.5, $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 100 \text{ mM}$ y $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, luego del primer proceso, $c_{\text{Red}}(0, t)$ (en la interfaz S|L), se reduce a 99 mM y c_{Ox^+} es 1,0 mM. Esto modifica el valor de $\Delta_o^s \phi$ correspondiente a antes de que ocurra el segundo proceso y en consecuencia, esto modifica el valor de E_{mid} .

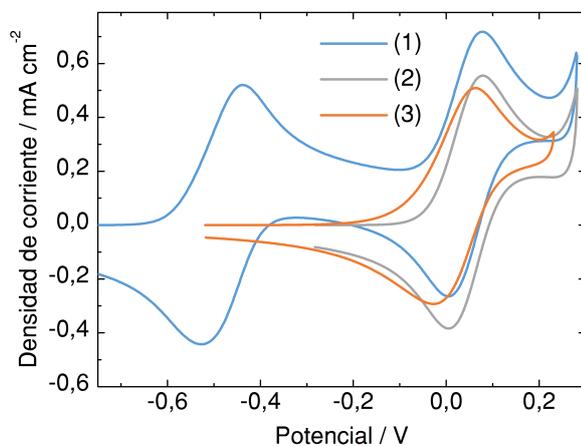


Figura 3.7: Voltamperogramas simulados para las siguientes concentraciones iniciales:
 (1) $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 100 \text{ mM}$, $c_{\text{Ox}^+}^{\text{ini}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mM}$, $c_{\text{KA,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$.
 (2) $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 99 \text{ mM}$, $c_{\text{Ox}^+}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{KA,w}}^{\text{ini}} = 0,0 \text{ mM}$.
 (3) $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 100 \text{ mM}$, $c_{\text{Ox}^+}^{\text{ini}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mM}$, $c_{\text{KA,w}}^{\text{ini}} = 0,0 \text{ mM}$.
 Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 3.6.

Esta explicación se puede verificar mediante los voltamperogramas que se muestran en la figura 3.7. El voltamperograma (1) corresponde a la presencia de ambos electrolitos, mientras que (2) se simula en ausencia de X^- , pero con distintas concentraciones iniciales de las especies redox: $c_{\text{Red}}^{\text{ini}} = 99 \text{ mM}$ y $c_{\text{Ox}^+}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$. Con estas concentraciones iniciales se obtiene para ambos voltamperogramas los

mismos potenciales de pico anódico y catódico: 17 mV mayores que aquellos para únicamente A^- con las concentraciones anteriores del par redox (voltamperograma (3)). De esta manera, se confirma que el corrimiento del pico se debe a la formación de Ox^+ a expensas de la especie Red. Esto subraya la importancia de mantener el cociente de concentraciones iniciales tan bajo como sea posible en los experimentos, ya que reacciones en fase homogénea no deseadas pueden generar Ox^+ antes del comienzo del experimento y modificar el valor de E_{mid} .

3.2.4 Interferencia del electrolito soporte

La presencia de electrolito soporte, especialmente en la fase orgánica, puede ser el factor limitante más importante para la determinación de potenciales estándar de transferencia. Para el caso de aniones hidrofílicos (por ejemplo, X^-), el proceso de transferencia de O^+ desde la fase orgánica hacia la acuosa puede superponerse con la transferencia del anión, dando lugar a resultados difíciles de interpretar, ambiguos o engañosos. La comprensión del sistema experimental que se puede alcanzar mediante el estudio del modelo permite desarrollar un protocolo para identificar si el electrolito soporte interfiere en alguna medida en particular.

La superposición de picos correspondientes a ambos iones se puede cuantificar a partir de las simulaciones. Para ello se define la magnitud q_{X^-}/q_{tot} , como la carga transferida correspondiente al ion X^- , dividida por la carga total transferida durante el barrido directo de potencial. Evidentemente, el grado de superposición depende de la diferencia entre los potenciales estándar de transferencia del ion de interés y el interferente y de las concentraciones iniciales de ambos. La figura 3.8.a muestra q_{X^-}/q_{tot} en función de $\log(c_{MX,w}^{ini}/1 \text{ M})$ para distintos valores de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$. Cuando $q_{X^-}/q_{tot} \geq 0,90$, el error en la determinación de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ con respecto a un ion de referencia es menor a 1,0 mV. Por consiguiente, se define arbitrariamente 0,90 como un valor mínimo aceptable para el cociente q_{X^-}/q_{tot} . En los casos que se muestran en la figura 3.8, existe un valor mínimo de $c_{MX,w}^{ini}$ para los cuales se cumple esta condición, que depende de $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$. Notablemente, debido a esta dependencia, es posible determinar $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ con una incerteza aceptable incluso en casos en los que $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o$ es más negativo que $\Delta_o^w \phi_{O^+}^o$, utilizando las concentraciones adecuadas.

Niu y colaboradores [68], derivaron una expresión para el potencial de media onda del proceso ET-IT que involucra a X^- ($\Delta\phi_{1/2,X^-}$), que se cumple cuando $c_{MX,w}^{ini} \gg c_{Red}^{ini}$, a partir de la cual se puede obtener una similar para $\Delta\phi_{1/2,O^+}$:

$$\Delta\phi_{1/2,X^-} = \Delta_o^s \phi_{Red}^o - \Delta_o^w \phi_{X^-}^o + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(D_{Red}^o)^{1/2} c_{Red}^{ini}}{2(D_{X^-}^o)^{1/2} c_{MX,w}^{ini}} \right] \quad (3.19)$$

$$\Delta\phi_{1/2,O^+} = \Delta\phi_{Red}^s - \Delta\phi_{O^+}^w + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(D_{Red}^o)^{1/2} c_{Red}^{ini}}{2(D_{O^+}^o)^{1/2} c_{OY,o}^{ini}} \right] \quad (3.20)$$

En el capítulo 4 se generalizan estas expresiones para todo el intervalo de concentraciones. Operando sobre las ecuaciones anteriores, la diferencia entre los potenciales de media onda puede escribirse como:

$$\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-} = \Delta\phi_{X^-}^w - \Delta\phi_{O^+}^w + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{MX,w}^{ini}}{c_{OY,o}^{ini}} \right) \quad (3.21)$$

Cuando la especie Red se encuentra en defecto con respecto a MX y OY, q_{X^-}/q_{tot} es función solamente de esta diferencia de potenciales de media onda. En otras palabras, $\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-}$ actúa como un parámetro reducido que incluye otros cuatro: $\Delta\phi_{X^-}^w$, $\Delta\phi_{O^+}^w$, $c_{MX,w}^{ini}$ y $c_{OY,o}^{ini}$. La figura 3.8.b muestra las mismas curvas expuestas en la figura 3.8.a como función de $\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-}$. Todas estas curvas se superponen y están centradas en $\log(c_{MX,w}^{ini}/1 \text{ M}) = 0$ cuando se grafican en función de este parámetro. Se evidencia a partir de esta figura que $q_{X^-}/q_{tot} \geq 0,90$ cuando la diferencia entre potenciales de media onda es mayor a 59 mV.

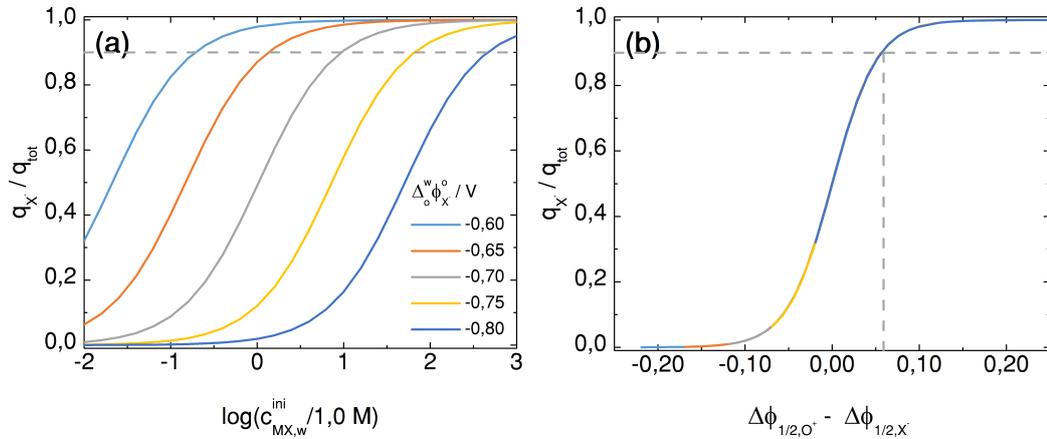


Figura 3.8: (a) q_{X^-}/q_{tot} en función de $\log(c_{MX,w}^{ini}/1 \text{ M})$ para $c_{OY}^{ini} = 0,01 \text{ M}$, $c_{Red}^{ini} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ correspondientes a aniones con distintas hidrofobicidades. (b) q_{X^-}/q_{tot} en función de $\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-}$ en las mismas condiciones. Las 5 curvas se encuentran superpuestas. La línea horizontal entrecortada en ambos gráficos representa $q_{X^-}/q_{tot} = 0,90$. La línea vertical entrecortada en (b) representa $\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-} = 59 \text{ mV}$.

A partir de lo discutido en los párrafos anteriores, se pueden derivar algunas reglas generales para determinar si en un dado experimento el electrolito soporte de la fase orgánica actúa como interferente. En primer lugar, obtener un voltamperograma blanco para el cual la corriente de un pico puede asignarse con certeza a la transferencia de O^+ (es decir, utilizar un electrolito soporte acuoso muy hidrofílico, en concentración relativamente baja). En segundo lugar, obtener un voltamperograma

para la misma concentración inicial de soporte en presencia de X^- . Si la diferencia entre los potenciales de medio pico es mayor a 59 mV, la corriente de pico puede asignarse al proceso correspondiente a la transferencia de X^- . En caso contrario, se debe repetir el procedimiento con una concentración menor de OY, o una concentración mayor de MX, con el fin de aumentar el valor de $\Delta\phi_{1/2,O^+} - \Delta\phi_{1/2,X^-}$.

3.3 Análisis del modelo: sonda redox adsorbida sobre la interfaz S|L

El segundo modelo presentado en la sección 3.1 describe los procesos acoplados ET-IT para el caso en que la sonda redox se encuentra adsorbida sobre la interfaz (figura 3.9). Los resultados obtenidos se presentan en dos secciones. En primer lugar se realiza una validación mediante la comparación de la respuesta electroquímica con soluciones analíticas conocidas. En segundo lugar, se discute brevemente la forma de los voltamperogramas en función del reactivo limitante.

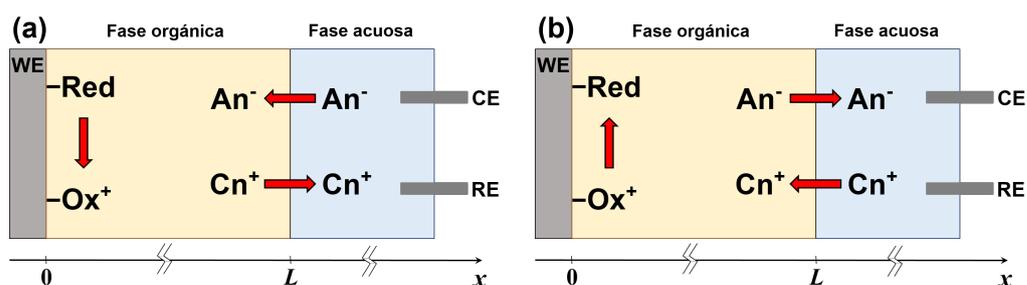


Figura 3.9: Representación esquemática del proceso acoplado ET-IT para el caso en que la sonda redox se encuentra adsorbida sobre la interfaz. Se muestran las reacciones que involucran transferencia de electrón en la interfaz S|L concertada con transferencia de ion en la interfaz L|L que resultan en corriente positiva (a) y negativa (b). WE: electrodo de trabajo. CE: electrodo auxiliar. RE: electrodo de referencia.

3.3.1 Validación del modelo

Se puede considerar a este sistema como formado por dos partes separadas: la primera es la transferencia de un electrón entre un electrodo y una especie redox adsorbida sobre la interfaz. La segunda es la transferencia de un anión desde una fase acuosa hacia una fase orgánica. La respuesta electroquímica para cada una de las partes por separado está ampliamente caracterizada [3]. La diferencia crucial radica en que en el caso del film grueso el potencial no se aplica en una sola de las interfaces sino en ambas a la vez, y la velocidad de reacción debe ser igual en ambas. Teniendo esto en cuenta, es posible evaluar la validez del modelo reduciendo el problema a alguna de estas partes y comparando los resultados con la bibliografía.

Una interfaz es considerada no polarizable cuando su diferencia de potencial no cambia durante el experimento. Si se realizan simulaciones en condiciones en las que una de las interfaces es no polarizable, la totalidad de la perturbación que se aplica sobre el sistema afecta solo a la interfaz que permanece polarizable. Es decir, es posible encontrar condiciones en las cuales el electrodo modificado por film grueso actúa de la misma manera que una sola de las interfaces aislada. Para que una interfaz sea no polarizable, debe estar en presencia de cantidades aproximadamente iguales de reactivo y de producto (Red y Ox⁺ o X⁻ (ac) y X⁻ (o)) [21]. Además, el cociente de las concentraciones no debe variar considerablemente durante el experimento. Es decir, estas cantidades deben ser mucho mayores de lo que se consume de reactivo en la otra interfaz. En la figura 3.10 se presentan situaciones correspondientes a concentraciones y cubrimientos extremos de las especies involucradas. Estos parámetros permiten asegurar condiciones de interfaces no polarizables, con el objetivo de validar el modelo.

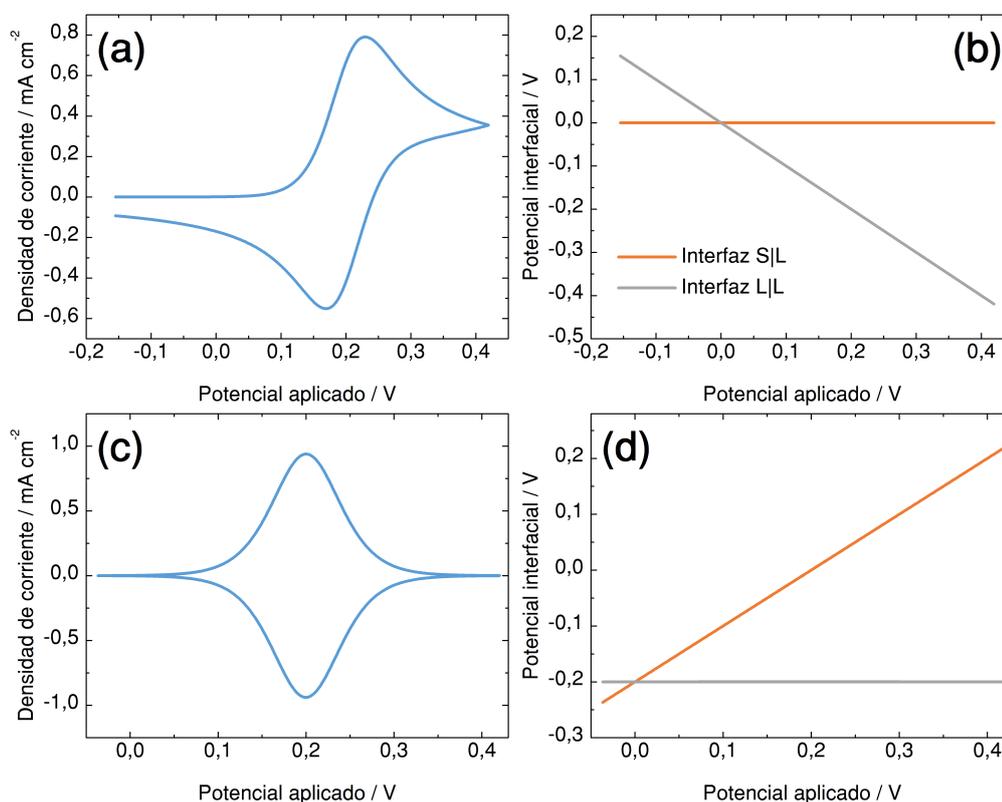


Figura 3.10: (a) Voltamperograma en condiciones en que la interfaz S|L es no polarizable: $c_{MX,w}^{ini} = 3,0 \text{ mM}$, $c_{MX,o}^{ini} = 0$, $\Gamma_{Red}(0) = \Gamma_{Ox^+}(0) = 0,005 \text{ mol cm}^{-2}$. (b) Potencial de cada una de las interfaces en función del potencial aplicado correspondiente al voltamperograma (a). (c) Voltamperograma en condiciones en que la interfaz L|L es no polarizable: $c_{MX,w}^{ini} = c_{MX,o}^{ini} = 10,0 \text{ M}$, $\Gamma_{Red}(0) = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$, $\Gamma_{Ox^+}(0) = 0$. (d) Potencial de cada una de las interfaces en función del potencial aplicado correspondiente al voltamperograma (c). Otros parámetros de simulación: $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$, $\Delta_o^w \phi_{X^-}^o = -0,2 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{M^+}^o = 0,6 \text{ V}$, $\Delta_o^s \phi_{Red}^o = 0,0 \text{ V}$, todos los coeficientes de difusión iguales a $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La figura 3.10.a muestra un voltamperograma para el cual solo la interfaz L|L es polarizable. En estas condiciones, el potencial de la interfaz S|L permanece constante (figura 3.10.b). En el voltamperograma se pueden observar las características distintivas de una transferencia de ion monovalente reversible, controlada por difusión: $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ y la corriente de pico es igual a $0,4463F^{3/2}(RT)^{-1/2}A_{L|L}(D^w v)^{1/2}c_{X^-}^{\text{ini}}$ [3]. De igual manera, en el panel c, correspondiente a la interfaz L|L no polarizable (figura 3.10.d), se observan las características propias de una transferencia de electrón reversible para una especie adsorbida: un pico simétrico con $\Delta E_p = 0$, ancho a mitad de altura de 90 mV y corriente de pico igual a $0,25F^2(RT)^{-1}vA_{S|L}\Gamma_{\text{tot}}$ [3].

En ambas situaciones se encuentra una excelente correlación con los resultados informados para las interfaces no acopladas, por lo que en las siguientes secciones se procede a usar el modelo como herramienta predictiva.

3.3.2 Efecto del reactivo limitante

En el caso en que todas las especies involucradas difunden, para poder definir cuál es el reactivo en exceso, se deben comparar las magnitudes $\sqrt{D_{X^-}^w}c_{X^-}^{\text{ini}}$ y $\sqrt{D_{\text{Red}}^o}c_{\text{Red}}^{\text{ini}}$. El coeficiente de difusión es necesario porque es una medida de la velocidad a la que llegan los reactivos a la interfaz (ver sección 4.3.1).

Cuando uno de los reactantes se encuentra adsorbido, no es posible comparar directamente Γ_{tot} con $c_{X^-}^{\text{ini}}$, ya que sus dimensiones son diferentes. Para encontrar el reactivo limitante, se debe comparar la cantidad de moles disponibles para reaccionar. La cantidad de materia adsorbida sobre la interfaz S|L es $A_{S|L}\Gamma_{\text{tot}}$. La cantidad de materia de X^- que se puede transferir a través de la interfaz L|L es $V^*c_{X^-}^{\text{ini}}$, en donde V^* representa el volumen del cual provienen los iones a ser transferidos. Este volumen se puede aproximar como el de un cilindro cuya base tiene área $A_{S|L}$ y su altura es la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio [193-195] de X^- :

$$V^* = A_{S|L}\langle x^2 \rangle^{1/2} = A_{S|L}\sqrt{2D_{X^-}^w t_{\text{exp}}} \quad (3.22)$$

en donde t_{exp} es la duración del experimento. Por lo tanto, suponiendo por simplicidad que las áreas de las interfaces son iguales, el reactivo limitante del proceso ET-IT depende de la relación entre las variables $c_{X^-}^{\text{ini}}\sqrt{2D_{X^-}^w t_{\text{exp}}}$ y Γ_{tot} . Este hecho trae aparejada una consecuencia relevante: modificando la velocidad de barrido, que determina la duración del experimento, es posible seleccionar el reactivo limitante.

La figura 3.11.a muestra un voltamperograma obtenido bajo condiciones para las cuales $c_{X^-}^{\text{ini}}\sqrt{2D_{X^-}^w t_{\text{exp}}} \gg \Gamma_{\text{tot}}$. En estas condiciones el reactivo limitante es Red, y

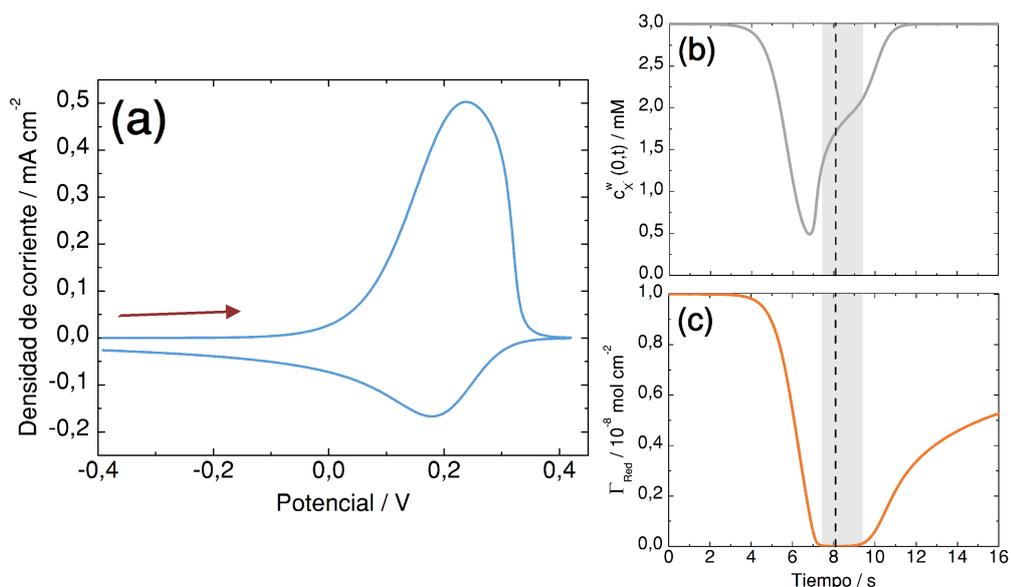


Figura 3.11: (a) Voltamperograma simulado en condiciones de exceso de la especie X⁻. (b) Concentración interfacial de X⁻ (ac) en función del tiempo. (c) Cubrimiento superficial de Red en función del tiempo. La zona sombreada indica los tiempos a los cuales no circula corriente. La línea vertical entrecortada representa el momento en que el barrido de potencial se revierte. Parámetros de simulación: $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$, $c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} = 3,0 \text{ mM}$, $\Gamma_{\text{tot}} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$, $\Delta\phi_{\text{X}^-}^{\text{w}} = -0,2 \text{ V}$, $\Delta\phi_{\text{Red}}^{\text{s}} = 0,0 \text{ V}$, todos los coeficientes de difusión iguales a $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

luego del pico la corriente cae a cero, de manera similar a la figura 3.10.c. En los paneles b y c se presentan la concentración interfacial de X⁻ en la fase acuosa y el cubrimiento de la especie reducida en la interfaz S|L en función del tiempo. En estos gráficos se puede observar que Red se agota completamente alrededor de 9,0 s, y la reacción no puede continuar. Durante el período de tiempo en que la corriente es cero (zona sombreada en gris en el gráfico), X⁻ puede difundir libremente, y su concentración comienza a restablecerse. En el barrido negativo del voltamperograma, el cubrimiento de Red no se restablece por completo. Esto se debe a que el producto (X⁻ en la fase orgánica) difunde hacia el seno del film, y no se encuentra disponible en la cercanía de la interfaz para compensar la transferencia de carga.

Para confirmar la validez del criterio desarrollado, se simuló un voltamperograma en condiciones similares a las anteriores, pero duplicando Γ_{tot} y dividiendo por 4 la velocidad del barrido, (cuadruplicando t_{exp}). De esta manera, el cociente $\frac{c_{\text{X}^-}^{\text{ini}} \sqrt{2D_{\text{X}^-}^{\text{w}} t_{\text{exp}}}}{\Gamma_{\text{tot}}}$ se mantiene constante. Al normalizar estas respuestas por la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, ambas son idénticas (figura 3.12). Es decir, este cociente no solo sirve para generar un criterio válido para identificar el reactivo limitante, sino como variable reducida para identificar grupos de voltamperogramas con la misma forma.

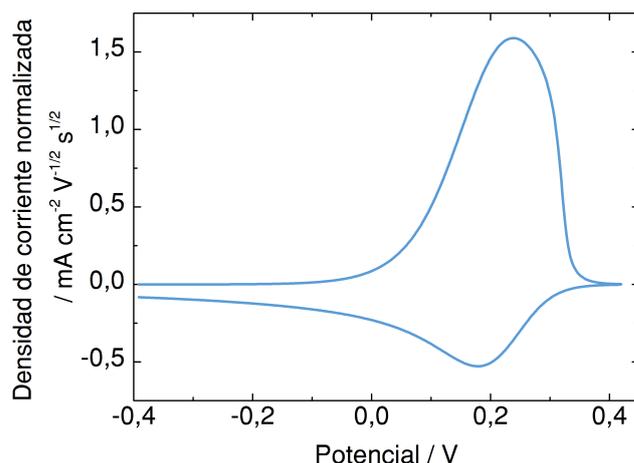


Figura 3.12: El voltamperograma presentado en la figura 3.11 normalizado por $v^{1/2}$ y otro simulado para $\Gamma_{\text{tot}} = 2,0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ y $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$. Ambas curvas se superponen.

Si se utilizan los mismos parámetros de simulación que en la figura 3.11, pero utilizando una velocidad de barrido mucho mayor, la duración del experimento se reduce y es posible llegar a una situación en la que X^- actúa como reactivo limitante. Este es el caso de la figura 3.13.a, que muestra un voltamperograma con forma similar a la esperada para especies que difunden, aunque con algunas características que corresponden a especies adsorbidas, como una diferencia de potencial pequeña entre picos anódico y catódico. El panel b muestra que en este caso, la especie que

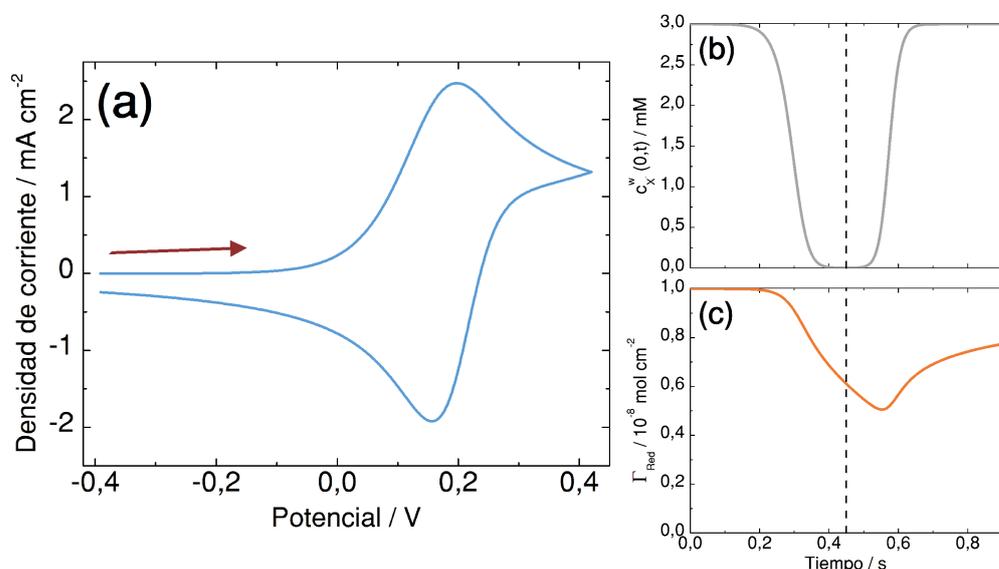


Figura 3.13: (a) Voltamperograma simulado en condiciones de exceso de la especie Red. (b) Concentración interfacial de X^- en la fase acuosa en función del tiempo. (c) Cubrimiento superficial de Red en función del tiempo. La línea vertical entrecortada representa el momento en que el barrido de potencial se revierte. Todos los parámetros son iguales a los usados en la figura 3.11 excepto $v = 1,8 \text{ V s}^{-1}$.

se agota en la interfaz es el ion. Sin embargo, la corriente nunca cae a cero, ya que X^- difunde desde la solución hacia la interfaz y Red no llega a agotarse (panel c).

3.4 Líquidos iónicos como solventes orgánicos

Las interfaces agua|líquido iónico hidrofóbico han atraído interés en las últimas décadas dadas algunas de sus características particulares, como la estructura de su doble capa [196, 197] o adsorción interfacial [198] y sus potenciales aplicaciones en extracción de iones [199], separación [200], biocatálisis [201] o dispositivos electroquímicos [202, 203]. Los estudios de transferencia de iones en estas interfaces se han enfocado en sistemas de una única interfaz polarizable [23, 24, 30, 196]. Estos sistemas se ven limitados por su escasa ventana de potencial, dada por la relativamente baja hidrofobicidad de los iones del líquido iónico (LI). Es por esto que se ha planteado como una alternativa conveniente el uso de electrodos modificados por films de LI, que permiten ampliar el intervalo de potenciales de transferencia que se pueden observar [51, 68].

3.4.1 Experimental

Las medidas experimentales se realizaron utilizando líquidos iónicos como solventes en el film. Los líquidos iónicos utilizados fueron bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butyl-1-metil-piperidinio ([BMP][Tf₂N]) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butyl-2,3-dimetil-imidazolio ([BMMI][Tf₂N]). Estos solventes fueron sintetizados por el grupo de investigación del Dr. Roberto Torresi por el método de metátesis [204] a partir de LiTf₂N y las sales de bromuro de los aniones correspondientes. Las sondas redox usadas fueron tetracianoquinodimetano (TCNQ, *Acros Organics*, 98 %) y ferroceno (*Sigma*, 98 %), disueltas en concentración 1 mM en los líquidos iónicos. Se llevaron a cabo experimentos utilizando un potenciostato-galvanostato comercial *Autolab PGSTAT100* en la configuración convencional de tres electrodos. Como electrodo auxiliar se usó una lámina de platino. Todos los potenciales experimentales se reportan con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl|NaCl(3 M). Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo de oro (área geométrica: 0,031 cm²) se pulió mecánicamente con una suspensión de alúmina de 0,05 μm, se enjuagó con agua deionizada y fue secado a temperatura ambiente. Luego se realizó un pulido electroquímico mediante el ciclado de potencial en una solución 1 M de H₂SO₄ durante 100 ciclos a una velocidad de barrido de 1,00 V s⁻¹. El electrodo se cubrió con una capa de 100 μL de solución de sonda redox en líquido iónico y se sumergió en exceso de solución acuosa. En todos los casos la conductividad de la solución fue lo suficientemente alta para no requerir compensación por caída óhmica.

3.4.2 Resultados

Con el fin de evaluar la factibilidad de realizar medidas de voltamperometría en electrodos modificados con films de LI, se trabajó en colaboración con el Dr. Roberto Torresi, del Instituto de Química de la Universidad de São Paulo. Se comenzó con el estudio de un sistema para el cual la interfaz L|L es no polarizable. Para ello se realizaron experimentos utilizando [BMP][Tf₂N] como solvente no acuoso y disolviendo la sal LiTf₂N en la fase acuosa. La figura 3.14 muestra dos voltamperogramas para distintas concentraciones de LiTf₂N, utilizando ferroceno disuelto en el LI como sonda redox en defecto. Con estos resultados se pudo comprobar que el potencial

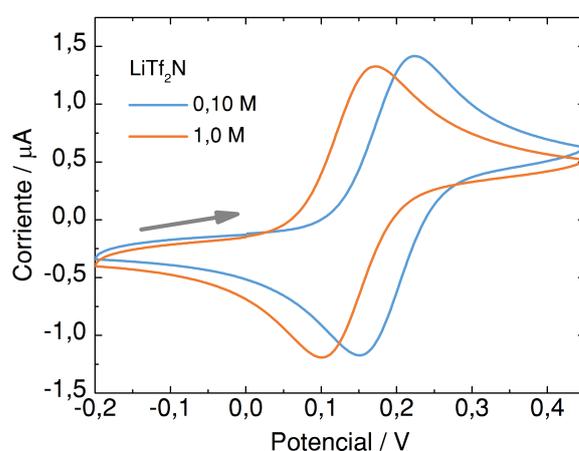


Figura 3.14: Voltamperogramas experimentales en la configuración de film grueso sobre un electrodo de oro. Composición del film: ferroceno 3,3 mM en [BMP][Tf₂N]. Fase acuosa: solución acuosa de LiTf₂N 0,10 M o 1,0 M.

de medio pico se desplaza entre 50 y 60 mV hacia potenciales más positivos al disminuir un orden de magnitud la concentración del ion común Tf₂N⁻, de acuerdo con lo esperado según el modelo. Cabe destacar que en este caso la interfaz L|L es idealmente no polarizable, es decir, su potencial no cambia durante el experimento. En esta serie de medidas también se comprobó que el film de líquido iónico presenta alta conductividad eléctrica y por ello resulta óptimo como solvente no acuoso.

Se evaluó también la posibilidad de determinar la hidrofobicidad relativa de distintos aniones. La figura 3.15.a muestra voltamperogramas para tres sales distintas disueltas en la fase acuosa en la misma concentración. De acuerdo a los potenciales de medio pico, los tres aniones utilizados se pueden ordenar de acuerdo a hidrofobicidad creciente de la siguiente manera: NO₃⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻. Este resultado concuerda con los valores de potenciales estándar de transferencia para la interfaz agua|nitrobenceno, para la cual $\Delta_o^w \phi_{\text{NO}_3^-}^\circ = -0,261 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{\text{ClO}_4^-}^\circ = -0,270 \text{ V}$ y $\Delta_o^w \phi_{\text{PF}_6^-}^\circ = 0,025 \text{ V}$ [32, 205].

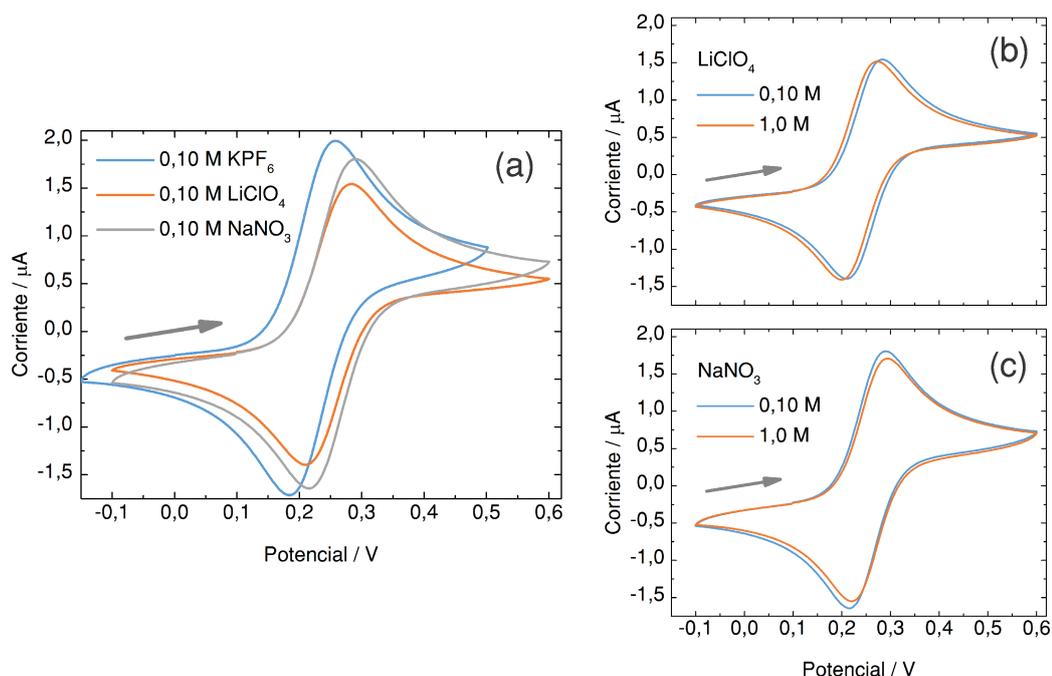


Figura 3.15: Voltamperogramas experimentales en la configuración de film grueso sobre un electrodo de oro. Composición del film: ferroceno 3,3 mM en [BMP][Tf₂N]. Fase acuosa: **(a)** solución acuosa de NaNO₃, NaClO₄ o KPF₆ en concentración 0,10 M, **(b)** solución acuosa de NaClO₄ 0,10 M o 1,0 M, **(c)** solución acuosa de NaNO₃ 0,10 M o 1,0 M.

En la figura 3.15.b y c se muestran voltamperogramas para distintas concentraciones de los iones NO₃⁻ y ClO₄⁻. Aquí se observa que a pesar de cambiar un orden de magnitud la concentración del anión, el potencial se modifica levemente en el caso de ClO₄⁻ y no se modifica en el caso de NO₃⁻. El hecho de que no se modifique es un indicio de que la compensación de carga en el film no se está dando por la transferencia del anión desde la fase acuosa hacia el film sino mayoritariamente por la transferencia del catión del film hacia la fase acuosa. Esto indica que la ventana de potenciales que se puede observar para este solvente es acotada. Como se mostró en la sección 3.2.4, este inconveniente se podría solucionar modificando la concentración de electrolito soporte. Sin embargo, en este caso esto es imposible, ya que los iones que aportan conductividad al film son parte del solvente.

Con el propósito de salvar este inconveniente, se propone la hipótesis de que es posible obtener información de la transferencia de iones en este sistema con la ayuda de simulaciones. Es decir, la comparación de los resultados experimentales con los del modelo permite obtener información en condiciones desfavorables.

En la figura 3.16 se comparan voltamperogramas experimentales en presencia de sales formadas por tres cationes distintos. Para ello se utilizó una sonda redox capaz de reducirse, tetracianoquinodimetano (TCNQ), y en este caso el solvente no acuoso es [BMMI][Tf₂N]. Los voltamperogramas para las sales de Li⁺ y K⁺ presentan

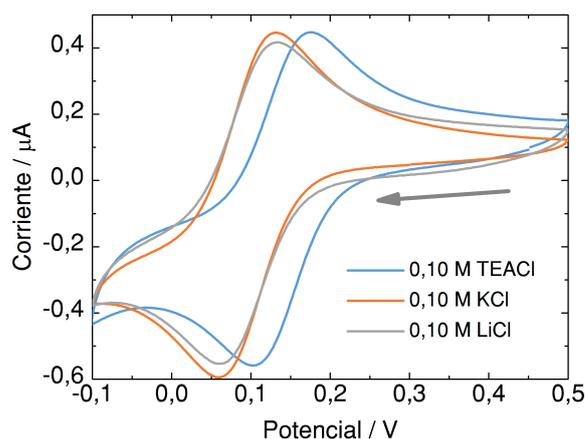


Figura 3.16: Voltamperogramas experimentales en la configuración de film grueso sobre un electrodo de oro. Composición del film: tetracianoquinodimetano 3,3 mM en [BMMI][Tf₂N]. Fase acuosa: soluciones 0,1 M de TEACl, KCl o LiCl.

los mismos potenciales de pico. Esto indica que la transferencia de estos cationes no se puede observar para este solvente, dada su alta hidrofiliidad (la corriente corresponde a la transferencia del anión del Li). En cambio, la transferencia del ion tetraetilamonio (TEA⁺) se puede observar en esta ventana de potencial. En la sección 3.2.4 se planteó que para asegurar que el electrolito soporte no interfiere en una medición, la diferencia entre los E_{mid} del ion de interés y del interferente debe ser mayor que 59 mV. Sin embargo, la diferencia entre el potencial de medio pico para TEA⁺ y para los otros voltamperogramas, que representan el borde de ventana es menor.

De todos modos, con ayuda del modelo es posible realizar determinaciones en estos solventes aun cuando la ventana de potencial es limitada. La figura 3.17 muestra E_{mid} para voltamperogramas simulados en función de $\log \left(c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}} / c_{\text{Red}}^{\text{ini}} \right)$. Para realizar esta figura se modificó levemente el modelo para describir un proceso de reducción acompañado por la transferencia de cationes desde la fase acuosa hacia el film.

Las curvas corresponden a electrolitos soportes en la fase orgánica con distintas hidrofobicidades, es decir, a distintas amplitudes de ventana de potencial polarizable. Los gráficos obtenidos para las ventanas más amplias son rectas con pendiente de 59 mV, como se observó en la sección 3.2.1. Por el contrario, para ventanas mucho más estrechas, la concentración de M⁺ no tiene ningún efecto en los potenciales de pico, ya que la señal observada se debe solo al electrolito soporte. Resultan de interés los casos intermedios, para los cuales las pendientes de las rectas se encuentran en valores mayores a 0 mV y menores a 59 mV. Mediante la observación de las concentraciones iniciales y a lo largo del voltamperograma, se advierte que en estos casos, en el equilibrio inicial se particiona una cantidad considerable de anión y catión del electrolito soporte orgánico hacia la fase acuosa. La respuesta de corriente

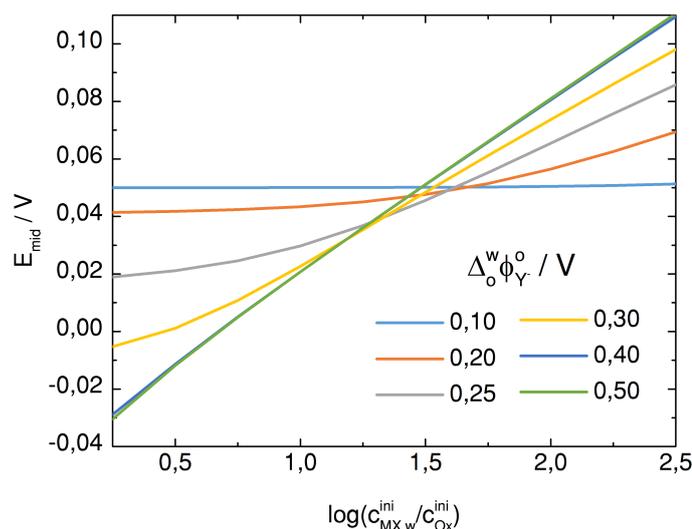


Figura 3.17: E_{mid} en función de $\log(c_{\text{MX,w}}^{\text{ini}}/c_{\text{Ox}}^{\text{ini}})$ a partir de simulaciones para distintos potenciales estándar de transferencia de los iones que forman el soporte orgánico. Parámetros de simulación: $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $c_{\text{OY,o}}^{\text{ini}} = 3,0 \text{ M}$, $\Delta_o^w \phi_{\text{X}^-}^o = -0,50 \text{ V}$, $\Delta_o^w \phi_{\text{N}^+}^o = 0,10 \text{ V}$, $\Delta_o^s \phi_{\text{Red}}^o = -0,05 \text{ V}$. Cada curva corresponde a distintos potenciales estándar de los iones O^+ e Y^- , con $\Delta_o^w \phi_{\text{O}^+}^o = -\Delta_o^w \phi_{\text{Y}^-}^o$.

obtenida, entonces, se debe a la suma de los procesos de transferencia de tres iones: Y^- , O^+ y M^+ , en distintas proporciones.

La figura 3.18 muestra los potenciales de medio pico experimentales en función del logaritmo de la relación de concentraciones de TEACl y TCNQ. El ajuste lineal de estos datos presenta una pendiente de 34 mV por década, lo cual corresponde aproximadamente al electrolito soporte para el cual $\Delta_o^w \phi_{\text{O}^+}^o = -0,200 \text{ V}$ y $\Delta_o^w \phi_{\text{Y}^-}^o = 0,200 \text{ V}$ en la figura anterior. Otro aspecto en el cual existe una buena correlación

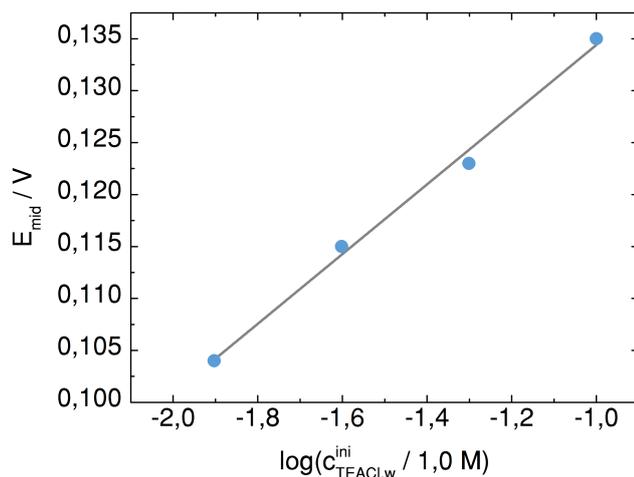


Figura 3.18: E_{mid} en función de $\log(c_{\text{TEACl,w}}^{\text{ini}}/c_{\text{TCNQ}}^{\text{ini}})$ a partir de experimentos de voltamperometría en la configuración de film grueso sobre un electrodo de oro. Composición del film: tetracianoquinodimetano 3,3 mM en [BMMI][Tf₂N]. Fase acuosa: soluciones de TEACl, con KCl como electrolito soporte, concentración total 0,1 M.

entre experimentos y simulaciones es el valor de ΔE_p , que tanto para simulaciones y experimentos se encuentra entre 60 y 80 mV.

En base a estos resultados experimentales, podemos concluir que la retroalimentación entre simulaciones y resultados experimentales resulta valiosa para identificar los factores que determinan el comportamiento del sistema, en particular en situaciones en las que los experimentos por sí solos resultan poco claros.

3.5 Conclusiones

En este capítulo se desarrolló un modelo para describir procesos de transferencias acopladas de electrones y de iones. Este modelo tiene en cuenta la oxidación de una especie en la interfaz electrodo|solución orgánica y la transferencia de un anión desde la solución acuosa hacia la orgánica (o un catión en el sentido opuesto). Se utilizó el modelo para explicar y predecir resultados experimentales en tres situaciones: En primer lugar, cuando la especie con actividad redox difunde libremente en solución. En segundo lugar cuando se encuentra adsorbida sobre la interfaz. Por último se aplicó el modelo para el análisis de resultados experimentales para films formados por líquidos iónicos.

En el primer caso se demostró que la forma de los voltamperogramas depende de la relación de concentraciones iniciales entre la sonda redox y el ion involucrado en el proceso. Esta dependencia se explica en términos de la forma en que la diferencia de potencial aplicada se distribuye entre las interfaces en serie. Se analizó además la dependencia del potencial de medio pico con respecto a las concentraciones iniciales y los potenciales estándar de transferencia de los iones involucrados. Este potencial también depende de si un ion ha sido transferido previamente en el mismo experimento. Finalmente, se discutieron algunas consideraciones de interés experimental que permiten minimizar la interferencia de electrolitos soporte.

En el caso de especies redox adsorbidas sobre la interfaz, se logró validar el modelo mediante la comparación con situaciones análogas en otras configuraciones experimentales conocidas. A partir de las simulaciones se puede concluir que el control difusional en solo una de las interfaces altera notablemente el comportamiento del sistema. Se determinó que el reactante en defecto determina la forma del voltamperograma. Por ello, resultó de utilidad el planteo de un criterio para identificar reactantes en exceso y en defecto. Con este criterio es posible encontrar variables reducidas que determinan la forma del voltamperograma y alterar notablemente la forma del voltamperograma modificando la velocidad de barrido.

El empleo de electrodos modificados por film grueso para el estudio de transferencia de iones en la interfaz agua|líquido iónico presenta algunas dificultades adicionales en la interpretación de resultados. Esta dificultad se puede atribuir a la relativa baja hidrofobicidad de los iones que forman estos solventes, lo cual reduce el intervalo de potenciales accesibles. Sin embargo, se utilizó exitosamente el modelo para explicar y predecir resultados experimentales para la transferencia del catión tetraetilamonio a través de la interfaz agua|[BMMI][Tf₂N], usando TCNQ como sonda redox. Para explicar este comportamiento resultó indispensable la incorporación del equilibrio de partición al estado inicial de las simulaciones.

Este modelo significa un avance en la comprensión de procesos acoplados de transferencia de electrón y transferencia de ion. En los próximos capítulos se consideran iones que presentan equilibrios ácido-base y de formación de pares iónicos en esta configuración experimental. Las conclusiones obtenidas en este capítulo son de utilidad para la interpretación de estos resultados. En el apéndice se resume el comportamiento esperado para el potencial de medio pico bajo distintas condiciones ante cambios de concentraciones de sonda redox y ion a transferir.

3.6 Apéndice

La tabla 3.1 se presenta aquí para su referencia posterior. Esta tabla resume la dirección en la que se espera que se modifique el potencial para los cambios de concentración de sonda redox y de iones a transferir en distintas situaciones.

Tabla 3.1: Resumen de los cambios esperados en E_{mid} en distintas condiciones.

Oxidación + transferencia de anión	Exceso de Red	aumenta c_{ion}^{ini}	aumenta E_{mid}
		aumenta c_{Red}^{ini}	disminuye E_{mid}
	Exceso de anión	aumenta c_{ion}^{ini}	disminuye E_{mid}
		aumenta c_{Red}^{ini}	aumenta E_{mid}
Reducción + transferencia de catión	Exceso de Ox	aumenta c_{ion}^{ini}	disminuye E_{mid}
		aumenta c_{Red}^{ini}	aumenta E_{mid}
	Exceso de catión	aumenta c_{ion}^{ini}	aumenta E_{mid}
		aumenta c_{Red}^{ini}	disminuye E_{mid}

Transferencia de iones con actividad ácido-base I: en presencia de solución reguladora de pH

En este capítulo se estudian las transferencias acopladas de electrón y de iones con actividad ácido-base en electrodos modificados por film grueso mediante dos modelos que consideran diferentes niveles de teoría. Aquí se presentan los resultados correspondientes a sistemas experimentales que utilizan soluciones reguladoras de pH en la fase acuosa, mientras que en el capítulo siguiente se estudian sistemas con pH no regulado. En estos sistemas se pueden observar los mecanismos de transferencia directa de las especies cargadas o la transferencia del ion H^+ facilitada por la presencia de una base débil neutra.

Por un lado, se extiende el modelo resuelto por diferenciación finita en el capítulo anterior para incorporar equilibrios ácido-base. Esta aproximación permite la simulación directa de la respuesta electroquímica para experimentos de voltamperometría cíclica, en una amplia variedad de condiciones experimentales. Por otro lado, se deriva una expresión analítica que describe el potencial de media onda para el proceso global. Este modelo permite considerar la formación de pares iónicos en la fase orgánica y la no idealidad de los electrolitos, calculando explícitamente los coeficientes de actividad de cada especie. Ambos niveles de teoría se comparan entre sí y con determinaciones experimentales de potencial de medio pico. Los resultados presentados se centran mayormente en el comportamiento de bases débiles neutras hidrofóbicas, sin embargo el modelo es general y permite describir bases de hidrofobicidad media o baja.

Por último, se aplica los resultados del modelo para evaluar la posibilidad de usar esta configuración experimental en el estudio de la cinética de degradación de especies en solución. Estos resultados se validan mediante la determinación experimental de la constante cinética de degradación ácida en fase acuosa de tilosina A.

4.1 Modelo

Se modificó el modelo desarrollado en el capítulo anterior para incorporar los equilibrios ácido-base y de partición de una base débil neutra B, capaz de protonarse para dar lugar a su ácido débil conjugado HB^+ . Para observar el proceso de transferencia

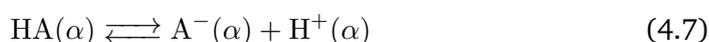
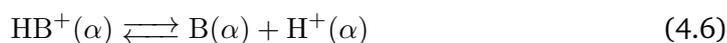
de este catión desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, se considera una sonda redox eléctricamente neutra Ox capaz de reducirse para dar lugar a Red⁻. Además se tiene en cuenta la posibilidad de formación de pares iónicos en la fase orgánica y se incorporan explícitamente coeficientes de actividad para tener en cuenta la no idealidad de las soluciones.

Los electrolitos soporte en la fase acuosa (MX) y orgánica (OY) se incorporan explícitamente en el modelo. La base débil se encuentra inicialmente disuelta en la fase acuosa en su forma ácida con X⁻ como contraión. Con el fin de obtener un estado inicial realista, es necesario considerar explícitamente una solución reguladora (buffer), compuesta por las especies A⁻ y HA, inicialmente disueltas en la fase acuosa como MA y HA, respectivamente. Un cambio en el pH de la fase acuosa, se puede alcanzar al modificar la constante ácida de HA o las concentraciones relativas de las especies que forman el buffer. Por simplicidad, las concentraciones iniciales de MA y HA se mantuvieron ambas en 0,25 M y se utilizó su constante ácida como parámetro para seleccionar el pH.

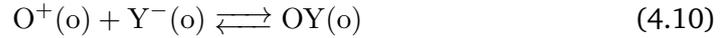
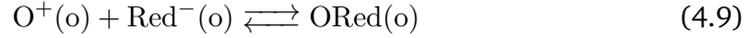
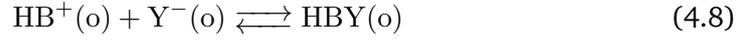
Los equilibrios interfaciales están dados por las reacciones 4.1 a 4.5:



en donde An⁻ representa a X⁻, Y⁻ o A⁻ y Cn⁺ representa a HB⁺, M⁺ u O⁺. Los equilibrios ácido-base en fase homogénea son:



en donde α simboliza la fase orgánica o la fase acuosa. Se considera que la fase orgánica posee una constante dieléctrica mucho menor a la del agua, donde los electrolitos no se encuentran completamente disociados. Por lo tanto, los equilibrios de formación de pares iónicos son:



Dadas las reacciones anteriores, se pueden definir sus correspondientes constantes de equilibrio ácido-base, coeficientes de partición y constantes de formación de pares iónicos en función de sus actividades. Es posible expresar cada actividad como una concentración por su correspondiente coeficiente de actividad γ . Bajo la suposición de que estos coeficientes no varían considerablemente durante un experimento o a lo largo de cada una de las fases, se puede definir una constante efectiva K' para cada reacción de la siguiente manera:

$$K'_{\text{D,B}} = \frac{c_{\text{B}}^{\text{o}}}{c_{\text{B}}^{\text{w}}} = K_{\text{D,B}} \cdot \frac{\gamma_{\text{B}}^{\text{w}}}{\gamma_{\text{B}}^{\text{o}}} \quad (4.11)$$

$$K'_{\text{D,HA}} = \frac{c_{\text{HA}}^{\text{o}}}{c_{\text{HA}}^{\text{w}}} = K_{\text{D,HA}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}^{\text{w}}}{\gamma_{\text{HA}}^{\text{o}}} \quad (4.12)$$

$$K'_{\text{a,HB}^+} = \frac{c_{\text{B}}^{\alpha} \cdot c_{\text{H}^+}^{\alpha}}{c_{\text{HB}^+}^{\alpha}} = K_{\text{a,HB}^+}^{\alpha} \cdot \frac{\gamma_{\text{HB}^+}^{\alpha}}{\gamma_{\text{B}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{\alpha}} \quad (4.13)$$

$$K'_{\text{a,HA}} = \frac{c_{\text{A}^-}^{\alpha} \cdot c_{\text{H}^+}^{\alpha}}{c_{\text{HA}}^{\alpha}} = K_{\text{a,HA}}^{\alpha} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{A}^-}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{\alpha}} \quad (4.14)$$

$$K'_{\text{HBY}} = \frac{c_{\text{HBY}}^{\text{o}}}{c_{\text{HB}^+}^{\text{o}} \cdot c_{\text{Y}^-}^{\text{o}}} = K_{\text{HBY}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HB}^+}^{\text{o}} \cdot \gamma_{\text{Y}^-}^{\text{o}}}{\gamma_{\text{HBY}}^{\text{o}}} \quad (4.15)$$

$$K'_{\text{ORed}} = \frac{c_{\text{ORed}}^{\text{o}}}{c_{\text{O}^+}^{\text{o}} \cdot c_{\text{Red}^-}^{\text{o}}} = K_{\text{ORed}} \cdot \frac{\gamma_{\text{O}^+}^{\text{o}} \cdot \gamma_{\text{Red}^-}^{\text{o}}}{\gamma_{\text{ORed}}^{\text{o}}} \quad (4.16)$$

$$K'_{\text{OY}} = \frac{c_{\text{OY}}^{\text{o}}}{c_{\text{O}^+}^{\text{o}} \cdot c_{\text{Y}^-}^{\text{o}}} = K_{\text{OY}} \cdot \frac{\gamma_{\text{O}^+}^{\text{o}} \cdot \gamma_{\text{Y}^-}^{\text{o}}}{\gamma_{\text{OY}}^{\text{o}}} \quad (4.17)$$

Del mismo modo, se puede definir el potencial formal de reducción a partir del potencial estándar de reducción y los coeficientes de actividad como:

$$\Delta_o^s \phi^{o'} = \Delta_o^s \phi^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{Ox}^o}{\gamma_{Red^-}^o} \right) \quad (4.18)$$

y el potencial formal de transferencia del ion i como:

$$\Delta_o^w \phi_i^{o'} = \Delta_o^w \phi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\gamma_i^o}{\gamma_i^w} \right) \quad (4.19)$$

en donde z_i es la carga del ion. Estas definiciones permiten usar concentraciones en lugar de actividades, si se utilizan constantes efectivas en lugar de constantes de equilibrio y potenciales formales en lugar de potenciales estándar en la expresión de la ecuación de Nernst.

Este modelo está constituido por un conjunto de suposiciones similar al usado en el capítulo anterior, con la inclusión de las aproximaciones necesarias para tener en cuenta el equilibrio ácido-base, la formación de pares iónicos y la no idealidad de las soluciones. La lista completa se detalla a continuación:

1. Las interfaces entre la fase acuosa y orgánica y entre el electrodo y la fase orgánica son planas y permanecen estáticas durante el experimento.
2. Ambas fases permanecen quiescentes y contienen suficiente electrolito soporte para que el transporte de materia ocurra únicamente por difusión.
3. La conductividad iónica de las fases es alta. La resistencia eléctrica de las soluciones se considera despreciable.
4. La presencia de iones OH^- y H^+ provenientes de la disociación del agua es despreciable.
5. Se desprecia la partición de la especie redox a la fase acuosa, ya sea con carga eléctrica (Red^-) o neutra (Ox). La transferencia del resto de los iones a través de la interfaz $L|L$ es reversible, y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.
6. La reacción redox que ocurre sobre la superficie del electrodo es reversible y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.

7. El espesor de la fase orgánica es suficiente para evitar el contacto entre los frentes de difusión de las especies generadas o consumidas en las interfaces S|L y L|L.
8. Ambas interfaces presentan la misma área superficial, suficientemente grande para evitar efectos de borde. De este modo, es posible suponer que el sistema está en condiciones de difusión lineal semi infinita.
9. La condición de acoplamiento entre los procesos de IT y ET implica que la corriente en ambas interfaces debe ser igual.
10. Los coeficientes de actividad correspondientes a los iones en solución se pueden calcular mediante el modelo descrito por Fraenkel [154] y los correspondientes a pares iónicos neutros de acuerdo al modelo de McDevit y Long [156, 206]. Los coeficientes de actividad de especies neutras se consideran iguales en ambas fases e iguales a la unidad.
11. Los efectos de doble capa eléctrica y equilibrios de adsorción no son considerados en el modelo.
12. El potencial total aplicado se distribuye entre las interfaces a lo largo del experimento. La diferencia de potencial de la interfaz S|L define la relación de concentraciones de las especies redox, mientras que la diferencia de potencial en la interfaz L|L define la relación de concentraciones de los iones en ambos lados de la interfaz.
13. El pH en toda la fase acuosa es constante durante el desarrollo del experimento, dependiente únicamente de la relación de concentraciones del buffer HA/A⁻ y de la constante de disociación de HA.
14. El comportamiento de HB⁺ como base débil y la formación de pares iónicos pueden ser descritos por las expresiones de constantes de equilibrio correspondientes. Estos equilibrios son suficientemente rápidos para ser considerados instantáneos, aun cuando circula corriente.
15. La constante dieléctrica del agua es suficientemente alta para evitar la formación de pares iónicos en la fase acuosa.

A diferencia del modelo general presentado en el capítulo anterior, la suposición 13 permite definir una relación de concentraciones fija en la fase acuosa, dada por el pH inicial. Por otro lado, la suposición 14 permite tener en cuenta los procesos de

difusión y de reacción química de manera independiente, dadas las distintas escalas temporales en las que ocurren.

Con el fin de considerar la no idealidad de las soluciones, se diferenciaron distintos tipos de especies en solución: especies eléctricamente neutras, iones libres solvatados y pares iónicos sin carga eléctrica neta. De acuerdo a las suposiciones del modelo, las especies eléctricamente neutras presentan coeficientes de actividad iguales en ambas fases, e iguales a la unidad, por lo tanto, $K'_{D,B} = K_{D,B}$ y $K'_{D,HA} = K_{D,HA}$. Para especies cargadas y pares iónicos sin carga neta se usaron los modelos de Fraenkel [154] y McDevit y Long [156] como se describieron en la sección 2.1.4. Por simplicidad, se considerará que todos los iones tienen el mismo tamaño.

4.1.1 Resolución por diferenciación finita

Un método para obtener información a partir del modelo es realizar simulaciones utilizando el método de diferenciación finita, como se describió en el capítulo anterior. Este método presenta la ventaja de poder incluir todas las especies relevantes de manera explícita, incluyendo las especies que forman parte del buffer y de los electrolitos soporte, por lo tanto permite obtener información sobre las concentraciones durante el experimento y a lo largo de las fases. Al igual que antes, se resolvieron numéricamente las ecuaciones de Fick con las condiciones de contorno adecuadas. Adicionalmente, se deben hallar las condiciones de equilibrio en fase homogénea dentro de cada caja de simulación, usando un método numérico de resolución de sistemas de ecuaciones no lineales [189-191]. Las condiciones de contorno incluyen la ecuación de Nernst para el proceso acoplado ET-IT (ecuación 3.4), las igualdades de flujo (ecuaciones 3.5 a 3.7) y las condiciones de difusión lineal semi infinita (ecuaciones 3.8 a 3.11). En este caso, la igualdad de flujo 3.6 es válida para los iones sin actividad ácido base. Para la base débil, que puede disociarse o protonarse al atravesar la interfaz L|L, se cumple la siguiente expresión, más general:

$$D_B^o \frac{\partial c_B^o(L, t)}{\partial x} + D_{HB^+}^o \frac{\partial c_{HB^+}^o(L, t)}{\partial x} = D_B^w \frac{\partial c_B^w(L, t)}{\partial x} + D_{HB^+}^w \frac{\partial c_{HB^+}^w(L, t)}{\partial x} \quad (4.20)$$

Se simularon voltamperogramas cíclicos aplicando la perturbación que describe la ecuación 3.12, en este caso con $v < 0$, para observar la reducción de Ox acoplada con la transferencia de un catión desde la fase acuosa hacia la orgánica.

El potencial de distribución, las concentraciones de los iones en el equilibrio, las condiciones de contorno y las ecuaciones que describen la difusión de las especies se

calcularon mediante los mismos métodos que en el capítulo anterior. Por simplicidad, todos los coeficientes de difusión en fase acuosa y en fase orgánica se fijaron en $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En las simulaciones obtenidas por este método que se muestran en este capítulo, solo se tienen en cuenta situaciones en las que las soluciones se comportan idealmente y no existe formación de pares iónicos.

4.1.2 Ecuación general para el potencial de media onda

Alternativamente, es posible obtener una expresión que describe el potencial de media onda para el proceso global ET-IT en función de las concentraciones iniciales, pH, coeficientes de difusión, constantes de disociación, de formación de pares iónicos y coeficientes de partición. Mediante esta estrategia no se pueden obtener directamente las concentraciones de todas las especies en función del tiempo a lo largo de las fases. No obstante una expresión analítica resulta conveniente para obtener información del sistema rápidamente, mediante simple inspección o comparación de gráficos.

En electrodos modificados por film grueso, el potencial es aplicado entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia ubicado en la fase externa. Sin embargo, en general el reactivo limitante se agota en una de las interfaces (Ox, B(o) o $\text{HB}^+(\text{ac})$). El objetivo de esta sección es encontrar una expresión para el potencial externo cuando la interfaz en la cual se consume el reactivo limitante se encuentra en su propio potencial de media onda.

Primer caso: sonda redox como reactivo limitante. $\Delta_o^s \phi_{1/2}$ (notar el superíndice s -sólido- y subíndice o -orgánico-) es el potencial de media onda correspondiente al proceso de transferencia de electrón, que ocurre en la interfaz S|L. Se define además $\Delta_o^w \phi(\Delta_o^s \phi_{1/2})$ como el potencial de la interfaz L|L cuando el potencial de la interfaz S|L es $\Delta_o^s \phi_{1/2}$. En este primer caso, el objetivo es encontrar una expresión para el potencial externo en esta situación, es decir, $[\Delta_o^s \phi_{1/2} - \Delta_o^w \phi(\Delta_o^s \phi_{1/2})]$. Para simplificar la notación, esta magnitud se define como $\Delta \phi_{1/2}$ en condiciones en que el limitante es Ox (ver sección 4.3.1).

A partir del balance de flujos de las especies Ox y Red^- en la interfaz S|L, se puede deducir la siguiente expresión (ver apéndice de este capítulo):

$$\sqrt{D_{\text{Ox}}^o} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} = \sqrt{D_{\text{Ox}}^o} c_{\text{Ox}}^o(0, t) + \sqrt{D} [c_{\text{Red}^-}^o(0, t) + c_{\text{ORed}}^o(0, t)] \quad (4.21)$$

En donde $\bar{D} = \frac{D_{\text{Red}^-}^o + D_{\text{ORed}}^o \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o K'_{\text{ORed}}}{1 + \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o K'_{\text{ORed}}}$ es el coeficiente de difusión efectivo [86, 207], siendo c_{OY}^o la concentración de electrolito soporte orgánico y $\alpha_{\text{OY}} = c_{\text{O}^+}^o / c_{\text{OY}}^o$ la fracción de soporte disociado en la fase orgánica [71, 208, 209]. α_{OY} puede calcularse a partir de $K'_{\text{OY}} = \frac{1 - \alpha_{\text{OY}}}{\alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o}$, bajo la aproximación de que la concentración de electrolito soporte es mucho mayor que la de Red^- o HB^+ en el film [70]. $D_{\text{Red}^-}^o$ y D_{ORed}^o son los coeficientes de difusión de Red^- y ORed en la fase orgánica, respectivamente.

Ya que los procesos ET y IT deben producir la misma corriente, y ambas interfaces tienen la misma área superficial, la misma cantidad de producto debe generarse en ambas interfaces. Esto se puede escribir como:

$$\sqrt{D^o} [c_{\text{HB}^+}^o(L, t) + c_{\text{HBY}}^o(L, t)] = \sqrt{\bar{D}} [c_{\text{Red}^-}^o(0, t) + c_{\text{ORed}}^o(0, t)] \quad (4.22)$$

en donde D^α es el coeficiente de difusión de HB^+ , HBY y B en la fase α , bajo la suposición de que son comunes a estas especies en cada fase.

Si la sonda redox es el reactivo limitante, el proceso ET limita la corriente global. En particular, al potencial de media, onda el reactante remanente iguala al producto formado:

$$\sqrt{D_{\text{Ox}}^o c_{\text{Ox}}^o} (0, \Delta_0^s \phi_{1/2}) = \sqrt{\bar{D}} [c_{\text{Red}^-}^o(0, \Delta_0^s \phi_{1/2}) + c_{\text{ORed}}^o(0, \Delta_0^s \phi_{1/2})] \quad (4.23)$$

en donde $c_i^\alpha(x, \Delta_0^s \phi_{1/2})$ representa la concentración de la especie i en fase α en la posición x cuando la diferencia de potencial en la interfaz S|L es igual a su potencial de media onda.

En esta situación particular, la ecuación anterior también implica:

$$\frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{Ox}}^o c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} = \sqrt{D_{\text{Ox}}^o c_{\text{Ox}}^o} (0, \Delta_0^s \phi_{1/2}) \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{Ox}}^o c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} = \sqrt{\bar{D}} [c_{\text{Red}^-}^o(0, \Delta_0^s \phi_{1/2}) + c_{\text{ORed}}^o(0, \Delta_0^s \phi_{1/2})] \quad (4.25)$$

Además, como los procesos IT y ET están acoplados, la cantidad de producto formado para cada uno de ellos debe ser igual, y por lo tanto se relacionan mediante:

$$\begin{aligned} \sqrt{D} \left[c_{\text{Red}^-}^{\circ} (0, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{ORed}}^{\circ} (0, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \right] \\ = \sqrt{D^{\circ}} \left[c_{\text{HB}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{HBY}}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

De acuerdo a trabajos previos [70, 210], la concentración total interfacial de base puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \sqrt{D^w} c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} = \sqrt{D^{\circ}} \left[c_{\text{HB}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{HBY}}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{B}}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \right] \\ + \sqrt{D^w} \left[c_{\text{HB}^+}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{B}}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \right] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Sustituyendo la ecuación 4.25 en la ecuación 4.26 y restando el resultado de la ecuación 4.27, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sqrt{D^w} c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} - \frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{Ox}}^{\circ}} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} \\ = \sqrt{D^{\circ}} c_{\text{B}}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + \sqrt{D^w} c_{\text{HB}^+}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + \sqrt{D^w} c_{\text{B}}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Teniendo en cuenta los equilibrios ácido-base y de partición, la ecuación 4.28 puede expresarse en términos de $c_{\text{HB}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})$ y $c_{\text{H}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})$:

$$\begin{aligned} \sqrt{D^w} c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} - \frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{Ox}}^{\circ}} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} \\ = \frac{c_{\text{HB}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})}{c_{\text{H}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})} K_{\text{a,HB}^+}' \left[\sqrt{\frac{D^{\circ}}{D^w}} + \frac{c_{\text{H}^+}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})}{K_{\text{a,HB}^+}' K_{\text{D,B}}'} + \frac{1}{K_{\text{D,B}}'} \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Como $c_{\text{H}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})$ puede expresarse en términos del potencial de la interfaz L|L y $c_{\text{H}^+}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2})$ de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$c_{\text{H}^+}^{\circ} (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) = c_{\text{H}^+}^w (L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \exp \left\{ \frac{F}{RT} \left[\Delta_o^w \phi (\Delta_o^s \phi_{1/2}) - \Delta_o^w \phi_{\text{H}^+}^{\circ} \right] \right\} \quad (4.30)$$

la siguiente expresión para $c_{\text{HB}^+}^{\circ}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})$ puede obtenerse a partir de la ecuación 4.29:

$$c_{\text{HB}^+}^{\circ}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2}) = \left(c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}^{\circ}}{D^{\text{w}}}} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} \right) \exp \left\{ \frac{F}{RT} \left[\Delta_0^{\text{w}}\phi(\Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2}) - \Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{H}^+}^{\circ'} \right] \right\} \\ \times \frac{1}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/o}}} \left[\frac{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}} K'_{\text{D,B}} c_{\text{H}^+}^{\text{w}}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}} K'_{\text{D,B}} \sqrt{\frac{D^{\circ}}{D^{\text{w}}}} + c_{\text{H}^+}^{\text{w}}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2}) + K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}}} \right] \quad (4.31)$$

La ecuación de Nernst para la interfaz S|L al potencial de media onda es:

$$\Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2} = \Delta_0^{\text{s}}\phi^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Ox}}^{\circ}(0, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})}{c_{\text{Red}^-}^{\circ}(0, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})} \right) \quad (4.32)$$

que, se tienen en cuenta las expresiones para las constantes de formación de pares iónicos (ecuaciones 4.15 y 4.16) y las ecuaciones 4.24 a 4.26, puede escribirse como:

$$\Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2} = \Delta_0^{\text{s}}\phi^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left[2 \left(\frac{\sqrt{D^{\circ}D}}{D_{\text{Ox}}^{\circ}} \right) \right] \\ + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(1 + K'_{\text{HBY}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ})(1 + K'_{\text{ORed}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ}) c_{\text{HB}^+}^{\circ}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})}{c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} \right] \quad (4.33)$$

Reemplazando la ecuación 4.31 en la ecuación 4.33 y reorganizando se obtiene:

$$\Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2} - \Delta_0^{\text{w}}\phi(\Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2}) = \Delta_0^{\text{s}}\phi^{\circ'} - \Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{H}^+}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}} K'_{\text{D,B}}}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/o}}} \right) \\ + \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{2\sqrt{D^{\circ}D}}{D_{\text{Ox}}^{\circ}} \right) \frac{\left(c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}^{\circ}}{D^{\text{w}}}} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} \right) (1 + K'_{\text{HBY}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ}) (1 + K'_{\text{ORed}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ})}{c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} \right] \\ + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_{\text{H}^+}^{\text{w}}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2})}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}} K'_{\text{D,B}} \sqrt{\frac{D^{\circ}}{D^{\text{w}}}} + c_{\text{H}^+}^{\text{w}}(L, \Delta_0^{\text{s}}\phi_{1/2}) + K_{\text{a,HB}^+}^{\text{r/w}}} \right] \quad (4.34)$$

que es la expresión buscada.

Es importante destacar la diferencia entre la concentración analítica de B, c_B^a , que corresponde a la cantidad de HBX disuelta en la fase acuosa, y la concentración inicial total de B, $c_{B,tot}^{ini}$, que es el resultado de los equilibrios ácido-base y de partición de la base débil y depende fuertemente de la relación de volúmenes de las fases [95]. La concentración inicial de la base en la fase orgánica (c_B^o) y la concentración total de B en la fase acuosa, ya sea en su forma ácida o básica ($c_{B,tot}^w$), se pueden expresar en términos de c_B^a de la siguiente manera:

$$c_B^o(x, 0) = \left(\frac{\alpha_B K'_{D,B}}{1 + r_v \alpha_B K'_{D,B}} \right) c_B^a \quad (4.35)$$

$$c_{B,tot}^w(x, 0) = \left(\frac{1}{1 + r_v \alpha_B K'_{D,B}} \right) c_B^a \quad (4.36)$$

en donde $\alpha_B = \frac{K'_{a,HB^+}}{K'_{a,HB^+} + c_{H^+}^w}$.

Particularmente, para $t = 0$ [70, 81, 82, 101, 102],

$$c_{B,tot}^{ini} = \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} c_B^o(x, 0) + c_{B,tot}^w(x, 0) \quad (4.37)$$

esto implica que:

$$c_{B,tot}^{ini} = \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} \alpha_B K'_{D,B}}{1 + r_v \alpha_B K'_{D,B}} \right) c_B^a \quad (4.38)$$

Teniendo esto en cuenta, la ecuación 4.34 se puede simplificar sin pérdida de generalidad escribiendo $\Delta_o^w \phi_{H^+}^{o'}$ en función de $\Delta_o^w \phi_{HB^+}^{o'}$ y utilizando las ecuaciones 4.11 a 4.17 y 4.38:

$$\begin{aligned}
\Delta_o^s \phi_{1/2} - \Delta_o^w \phi(\Delta_o^s \phi_{1/2}) &= \Delta_o^s \phi^{o'} - \Delta_o^w \phi_{\text{HB}^+}^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{2\sqrt{D^o \bar{D}}}{D_{\text{Ox}}^o} \right) \\
&+ \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{\left[\left(\frac{1 + \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} \alpha_B K'_{\text{D,B}}}{1 + r_v \alpha_B K'_{\text{D,B}}} \right) c_{\text{B}}^a - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}^o}{D^w}} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} \right] (1 + K'_{\text{HBY}} \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o) (1 + K'_{\text{ORed}} \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o)}{c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} \right\} \\
&+ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_{\text{H}^+}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2})}{K'_{\text{a,HB}^+}{}^w + K'_{\text{D,B}}{}^w \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} + c_{\text{H}^+}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + K'_{\text{a,HB}^+}{}^w} \right] \quad (4.39)
\end{aligned}$$

También se puede obtener una expresión aproximada válida para situaciones típicas en los experimentos, cuando la especie que se transfiere a través de la interfaz L|L está en gran exceso con respecto a la sonda redox [68] ($c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} \gg \frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{Ox}}^o / D^w} c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}$):

$$\begin{aligned}
\Delta_o^s \phi_{1/2} - \Delta_o^w \phi(\Delta_o^s \phi_{1/2}) &= \Delta_o^s \phi^{o'} - \Delta_o^w \phi_{\text{HB}^+}^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{B}}^a}{c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}} \right) \\
&+ \frac{RT}{F} \ln \left[2 \left(\frac{\sqrt{D^o \bar{D}}}{D_{\text{Ox}}^o} \right) (1 + K'_{\text{HBY}} \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o) (1 + K'_{\text{ORed}} \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^o) \right] \\
&+ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_{\text{H}^+}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2})}{K'_{\text{a,HB}^+}{}^w + K'_{\text{D,B}}{}^w r_v + c_{\text{H}^+}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + K'_{\text{a,HB}^+}{}^w} \right] \quad (4.40)
\end{aligned}$$

Segundo caso: base débil como reactivo limitante. Un análisis similar se puede realizar para obtener $\Delta \phi_{1/2}$ en condiciones en que el reactivo limitante es la base débil neutra. Se definen $\Delta_o^w \phi_{1/2}$ como el potencial de media onda correspondiente al proceso IT, que ocurre en la interfaz L|L y $\Delta_o^s \phi(\Delta_o^w \phi_{1/2})$ como el potencial de la interfaz S|L cuando el potencial de la interfaz L|L es $\Delta_o^w \phi_{1/2}$. De manera análoga a lo anterior, se puede encontrar una expresión para $[\Delta_o^s \phi(\Delta_o^w \phi_{1/2}) - \Delta_o^w \phi_{1/2}]$, que en condiciones de exceso de Ox actúa como potencial de media onda global, $\Delta \phi_{1/2}$.

En lugar de las ecuaciones 4.24 a 4.26, en este caso se cumple:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sqrt{D^w} c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} &= \sqrt{D^o} c_{\text{B}}^o(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \\
&+ \sqrt{D^w} \left[c_{\text{HB}^+}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + c_{\text{B}}^w(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \right] \quad (4.41)
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{D^w} c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}} = \sqrt{D^o} c_{\text{HB}^+}^o(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) + \sqrt{D^o} c_{\text{HBY}}^o(L, \Delta_o^s \phi_{1/2}) \quad (4.42)$$

$$\frac{1}{2}\sqrt{D^w}c_{B,tot}^{ini} = \sqrt{D} \left[c_{Red}^o(0, \Delta_o^s\phi_{1/2}) + c_{Ored}^o(0, \Delta_o^s\phi_{1/2}) \right] \quad (4.43)$$

A partir de lo cual, de manera análoga a la ecuación 4.39 se puede llegar a:

$$\begin{aligned} \Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2} &= \Delta_o^s\phi^{o'} - \Delta_o^w\phi_{HB^+}^{o'} \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left[2 \left(\frac{\sqrt{D^o D}}{D^w} \right) (1 + K'_{HBY}\alpha_{OY}c_{OY}^o) (1 + K'_{Ored}\alpha_{OY}c_{OY}^o) \right] \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_{Ox}^{ini} - \sqrt{\frac{D^w}{D^o}} \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{D^o}{D^w}}\alpha_B K'_{D,B}}{1 + r_v\alpha_B K'_{D,B}} \right) \frac{c_B^a}{2}}{c_B^a} \right] \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\left(K'_{a,HB^+}{}^w K'_{D,B} r_v + c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2}) + K'_{a,HB^+}{}^w \right) c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2})}{\left(K'_{a,HB^+}{}^w K'_{D,B} \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} + c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2}) + K'_{a,HB^+}{}^w \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Para ciertas condiciones experimentales [211], se puede encontrar una expresión simplificada, suponiendo que $c_{Ox}^{ini} \gg \frac{1}{2}\sqrt{D^w/D^o}c_{B,tot}^{ini}$:

$$\begin{aligned} \Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2} &= \Delta_o^s\phi^{o'} - \Delta_o^w\phi_{HB^+}^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{Ox}^{ini}}{c_B^a} \right) \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left[2 \left(\frac{\sqrt{D^o D}}{D^w} \right) (1 + K'_{HBY}\alpha_{OY}c_{OY}^o) (1 + K'_{Ored}\alpha_{OY}c_{OY}^o) \right] \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\left(K'_{a,HB^+}{}^w K'_{D,B} r + c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2}) + K'_{a,HB^+}{}^w \right) c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2})}{\left(K'_{a,HB^+}{}^w K'_{D,B} \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} + c_{H^+}^w(L, \Delta_o^s\phi_{1/2}) + K'_{a,HB^+}{}^w \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.45)$$

4.2 Experimental

El electrolito soporte orgánico utilizado en los experimentos presentados en este capítulo fue dicarbolilcobaltato de tetrafenilarsonio 0,038 M (preparado de acuerdo a lo descrito en [212]) en 1,2-dicloroetano (*Dorwil p.a.*). El solvente orgánico fue

lavado con exceso de agua ultrapura para eliminar impurezas hidrofílicas. En todos los experimentos se usó como sonda redox tetracianoquinodimetano (TCNQ, *Acros Organics*, 98 %), sin purificación previa. El tartrato de tilosina A (*Sigma*) se usó sin purificación previa, disuelto en la fase acuosa en una concentración 3,0 mM. El pH se ajustó usando soluciones reguladoras de fosfato o acetato de concentraciones analíticas 0,5 M.

Los experimentos que se presentan en este capítulo se llevaron a cabo utilizando un potenciostato-galvanostato comercial *Autolab PGSTAT100* en la configuración convencional de tres electrodos. Como electrodo auxiliar se usó una lámina de platino. Todos los potenciales experimentales se reportan con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl|NaCl(3 M). Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo de carbono vítreo (área geométrica: 0,070 cm²) se pulió mecánicamente con una suspensión de alúmina de 0,05 μm, se enjuagó con agua deionizada y se secó a temperatura ambiente. Luego se realizó un pulido electroquímico mediante el ciclado de su potencial en una solución reguladora de pH de fosfato (pH 7,0) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 0,100 V s⁻¹. Las soluciones acuosa y orgánica se pusieron en contacto y se agitaron antes de cada experimento para asegurar condiciones de equilibrio ácido-base y de partición. Los volúmenes acuoso y orgánico de fases que se usaron en esta etapa definen la relación de volúmenes r_v . El electrodo se cubrió con una capa de 100 μL de solución orgánica y se sumergió en exceso de solución acuosa. Se fijó manualmente la compensación por caída óhmica hasta obtener un potencial entre picos catódico y anódico de 100 mV o menor.

4.3 Análisis del modelo: efecto de equilibrios acoplados

Muchos de los conceptos que se discutieron en el capítulo anterior para iones con carga permanente son válidos también para el caso en que la especie que se transfiere a través de la interfaz L|L presenta actividad ácido-base, independientemente del pH. Por ejemplo, la variación de los potenciales individuales de cada una de las interfaces en serie durante el experimento depende de la misma manera con las concentraciones analítica de sonda redox y base débil neutra. De igual manera, las estrategias para evitar interferencia del electrolito soporte son también válidas en presencia de ácidos o bases.

Se diferencian dos mecanismos posibles para la formación de HB⁺ en el film, que pueden contribuir en mayor o menor medida a la corriente detectada en un experimento. Por un lado, la reducción de Ox para dar Red⁻ puede acoplarse a la transferencia de HB⁺ desde la fase acuosa hacia la orgánica (figura 4.1.a). Este mecanismo, que

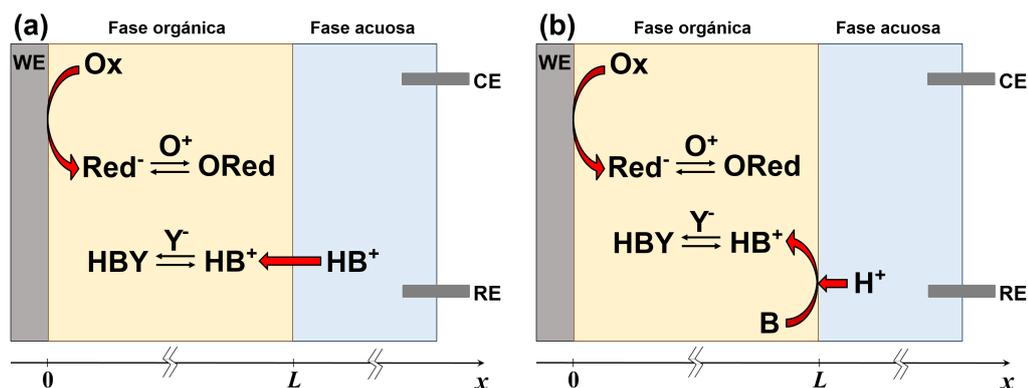


Figura 4.1: Representación esquemática de los dos mecanismos analizados en este capítulo que involucran transferencia de electrón en la interfaz S|L concertada con transferencia de ion en la interfaz L|L, incluyendo la posible formación de pares iónicos en la fase orgánica. **(a)** Transferencia directa. **(b)** Transferencia facilitada.

se denomina transferencia directa de HB^+ , predomina a valores bajos de pH, para los cuales la mayor parte de la base se encuentra protonada. Alternativamente, la compensación de carga puede darse por la transferencia de un ion H^+ desde la fase acuosa hacia la orgánica. Normalmente este proceso es muy desfavorable, debido al carácter altamente hidrofílico de este ion. Sin embargo, la presencia de B en el film disminuye la energía libre de este proceso, y se obtiene HB^+ como producto (figura 4.1). Este mecanismo se denomina transferencia facilitada de protón y predomina para valores altos de pH, para los cuales la base débil hidrofóbica está mayoritariamente deprotonada [95]. Es importante notar que a pesar de que a pH alto la concentración de H^+ es muy baja, la presencia de buffer implica que siempre existe suficiente cantidad de ion H^+ para ser transferido, ya que su concentración es constante [100]. En el capítulo siguiente se analiza el mismo sistema en ausencia de solución reguladora de pH.

Como se observó en el capítulo 3, el potencial de transferencia de electrón acoplado a transferencia de ion depende de las concentraciones de las especies involucradas. Independientemente del pH, la dependencia de E_{mid} con la concentración analítica de base resulta igual a la encontrada para iones de carga permanente (ver figura 3.3.b).

Los voltamperogramas simulados presentan el valor de ΔE_p de 87 mV característica de electrodos modificados por film grueso [68, 213] y membranas líquidas [186]. Esto también resulta independiente de cuál de los mecanismos esquematizados en la figura 4.1 predomina.

4.3.1 Significado físico del potencial de media onda

Las ecuaciones que se encontraron en la sección 4.1.2 presentan dos expresiones analíticas para el potencial aplicado: en el primer caso, las ecuaciones 4.39 y 4.40 indican el potencial externo al cual la interfaz S|L se encuentra en su potencial de media onda. El otro par de expresiones (ecuaciones 4.44 y 4.45) indica el potencial externo al cual la interfaz L|L se encuentra en su potencial de media onda. Solo una de estas ecuaciones resulta de interés para una dada condición experimental, ya que la especie que limita la corriente del sistema es una sola. Se define entonces el potencial de media onda $\Delta\phi_{1/2}$ del proceso ET-IT como el potencial externo cuando la interfaz en la que ocurre el proceso limitante de transferencia de carga está en su potencial de media onda ($\Delta_o^w\phi_{1/2}$ o $\Delta_o^s\phi_{1/2}$). Matemáticamente:

$$\Delta\phi_{1/2} = \begin{cases} \Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2} & \text{si } \sqrt{D^w}c_{B,\text{tot}}^{\text{ini}} \leq \sqrt{D^o}c_{Ox}^{\text{ini}} \\ \Delta_o^s\phi_{1/2} - \Delta_o^w\phi(\Delta_o^s\phi_{1/2}) & \text{si } \sqrt{D^w}c_{B,\text{tot}}^{\text{ini}} > \sqrt{D^o}c_{Ox}^{\text{ini}} \end{cases} \quad (4.46)$$

La justificación para dividir el dominio de esta manera se presenta más adelante.

Para un proceso simple ET o IT, electroquímicamente reversible y controlado por difusión, el potencial de media onda es igual al potencial de medio pico E_{mid} [214]. En el caso de transferencias de carga acopladas, esto no necesariamente se cumple, ya que los voltamperogramas muestran ligeras asimetrías [68, 186]. Esta desviación puede atribuirse a la variación en los potenciales en cada una de las interfaces a lo largo del experimento [186-188] (figura 3.3). Para ilustrar esta diferencia, se seleccionaron cuatro condiciones distintas para comparar estas magnitudes. La figura 4.2 muestra $\Delta\phi_{1/2}$ de acuerdo a la ecuación 4.46 y E_{mid} obtenido a partir de simulaciones de diferenciación finita, en función de pH para distintas condiciones. En general, para pH bajos, HB^+ es la especie predominante y su concentración no depende de r_v . Para pH altos, la base permanece deprotonada y su concentración inicial en la fase orgánica disminuye a medida que la relación de volúmenes aumenta. Este cambio en concentraciones produce un cambio en el potencial de pico. En las secciones siguientes se discute más detalladamente este comportamiento.

Las expresiones analíticas para $\Delta\phi_{1/2}$ representan fielmente el valor de E_{mid} en todas las condiciones experimentales. Sin embargo, existe una pequeña pero constante diferencia entre estos valores. En todos los casos se cumple que $|E_{\text{mid}} - \Delta\phi_{1/2}| \simeq 4 \text{ mV}$, como fue previamente informado para membranas líquidas por Samec et al. [186]. $\Delta\phi_{1/2}$ no puede obtenerse fácilmente a partir de experimentos de voltamperometría. No obstante, en el caso de iguales coeficientes de difusión para todas las espe-

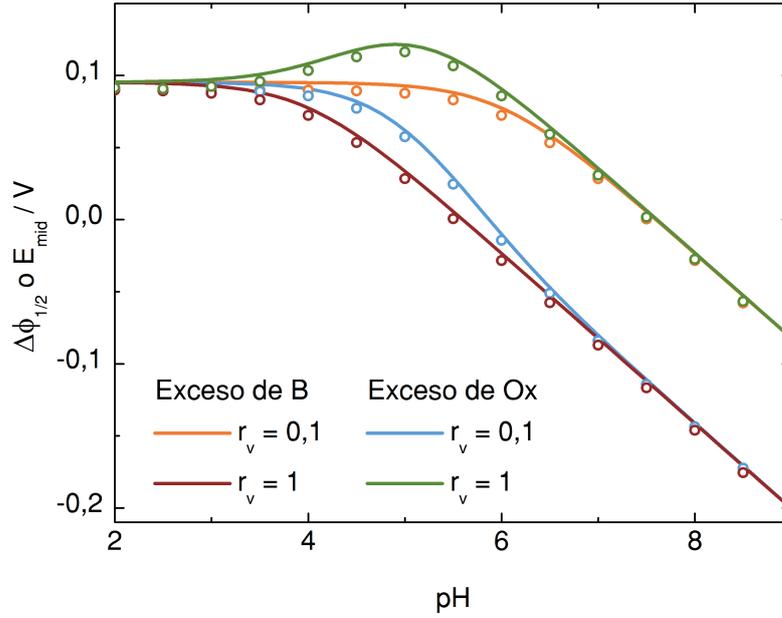


Figura 4.2: Potencial de media onda, a partir de la ecuación 4.46 (líneas continuas), y potencial de medio pico, a partir de simulaciones de diferenciación finita (círculos), en función de pH. Para las simulaciones en exceso de base débil neutra: $c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,0001$ M. Para las simulaciones en exceso de sonda redox: $c_B^a = 0,0001$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,1$ M. Otros parámetros de simulación: $\Delta_s \phi^o = 0,0$ V, $pK_{a,HB^+}^{rw} = 8,00$, $K'_{D,B} = 1000$, $\Delta_o^w \phi_{HB^+}^o = 0,100$ V, $\Delta_o^w \phi_{H^+}^o = 0,550$ V y todos los coeficientes de difusión iguales a 1×10^{-5} cm²s⁻¹.

cies, $\Delta\phi_{1/2}$ es el potencial externo aplicado al cual la concentración interfacial del reactivo limitante y el producto son iguales. Si se determina a partir de las simulaciones por diferenciación finita $\Delta\phi_{1/2}$, este valor coincide exactamente con el de la ecuación 4.46.

El potencial de media onda debe ser una función continua. Por ende, para definir el dominio de cada parte de la ecuación 4.46, los términos de los lados derechos de las ecuaciones 4.39 y 4.44 se igualan. Luego de simplificar y reorganizar, se obtiene la siguiente expresión:

$$\sqrt{D_{Ox}^o} c_{Ox}^{ini} = \sqrt{D^w} \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{D^o}{D^w}} \alpha_B K'_{D,B}}{1 + r_v \alpha_B K'_{D,B}} \right) c_B^a \quad (4.47)$$

que se puede expresar como:

$$\sqrt{D_{Ox}^o} c_{Ox}^{ini} = \sqrt{D^w} c_{B,tot}^{ini} \quad (4.48)$$

Es por esto que el criterio para seleccionar entre las ecuaciones 4.39 o 4.44 para calcular $\Delta\phi_{1/2}$ se definió como específica la ecuación 4.46.

La ventaja de definir $\Delta\phi_{1/2}$ de esta manera se evidencia cuando las condiciones experimentales se modifican gradualmente desde el exceso de una especie hacia el exceso de la otra, como en el caso de la figura 4.3. En ambos paneles, se muestra que $\Delta\phi_{1/2}$ representa el máximo entre $[\Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2}]$ y $[\Delta_o^s\phi_{1/2} - \Delta_o^w\phi(\Delta_o^s\phi_{1/2})]$, es decir el mínimo en energía libre de Gibbs, además de seguir exactamente la tendencia para E_{mid} . Esto permite confirmar, en primer lugar, que las concentraciones iniciales definen si el proceso ET o IT limita la reacción, y en segundo lugar, que $\Delta\phi_{1/2}$ se puede estimar experimentalmente a partir de voltamperometría cíclica en una amplia variedad de condiciones experimentales.

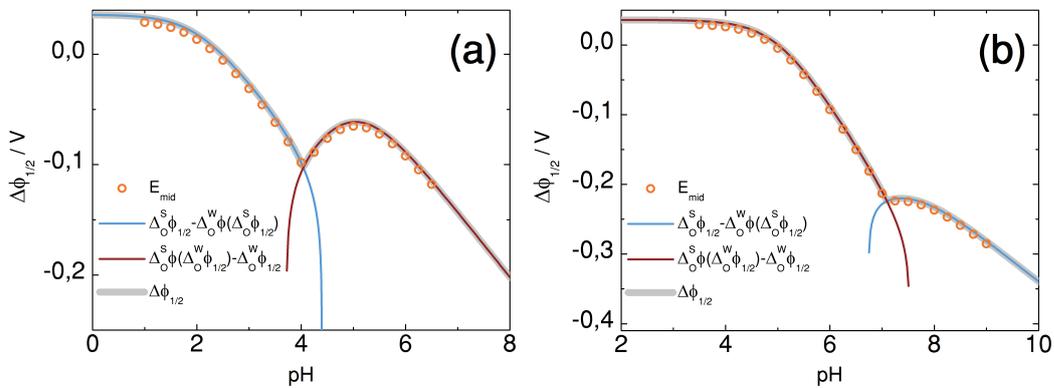


Figura 4.3: Comparación de la dependencia de $\Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2}$, $\Delta_o^s\phi_{1/2} - \Delta_o^w\phi(\Delta_o^s\phi_{1/2})$, $\Delta\phi_{1/2}$ y E_{mid} con pH, ilustrando la definición por partes de $\Delta\phi_{1/2}$. **(a)** $c_B^a = 0,1 \text{ M}$, $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} = 0,001 \text{ M}$, $r_v = 1 \times 10^3$. **(b)** $c_B^a = 0,001 \text{ M}$, $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} = 0,1 \text{ M}$, $r_v = 1 \times 10^{-3}$. Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 4.2.

4.3.2 Comparación con ITIES

La figura 4.4 muestra cuatro ejemplos de voltamperogramas simulados para distintos valores de pH y valores típicos de c_B^a y $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}$, con la base débil neutra en gran exceso. En esta figura se ilustran los mecanismos descriptos: se espera que para el mecanismo de transferencia directa, en el cual no participa la especie H^+ libre, no exista dependencia con el pH. Esto es lo que se observa para los voltamperogramas correspondientes a $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 3$, que se superponen. Por el contrario, para $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 8$, E_{mid} se desplaza 59 mV hacia potenciales negativos, es decir, la reducción se vuelve menos espontánea. Esto es característico de un proceso electroquímico en el cual H^+ actúa como reactante. Este mismo comportamiento ha sido extensamente estudiado en la configuración convencional de cuatro electrodos [70, 72, 74, 75, 79, 84, 86, 95, 105, 215]. La comparación entre ambos arreglos permite una mejor comprensión del sistema de film grueso.

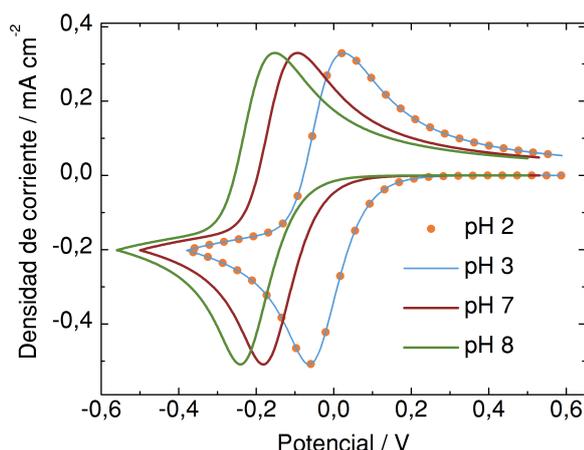


Figura 4.4: Voltamperogramas simulados para el proceso acoplado ET-IT correspondientes a distintos valores de pH de la fase acuosa. Los voltamperogramas correspondientes a pH 2 y pH 3 se encuentran superpuestos. Parámetros: $c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M, $r_v = 0,1$, $pK_{a,HB^+}^w = 7,00$, $K'_{D,B} = 100$. Todos los demás parámetros son iguales a los presentados en la figura 4.2.

Se graficó $\Delta\phi_{1/2}$ de acuerdo a la ecuación 4.46 en función del pH de la fase acuosa y se comparó con el valor de $\Delta\phi_{1/2}^w$ obtenido de acuerdo al procedimiento detallado por Dassie [70] para ITIES. Se utilizaron los mismos parámetros químicos para la base débil (K_{a,HB^+}^w , $K_{D,B}$, $\Delta\phi_{HB^+}^w$, $\Delta\phi_{H^+}^w$ e iguales coeficientes de difusión para todas las especies en fase acuosa y en fase orgánica) para dos relaciones de volúmenes distintas (figura 4.5.a a 4.5.c). En ambos sistemas, los gráficos muestran algunas similitudes: a pH bajos, el potencial de transferencia no depende del pH, ya que predomina el proceso de transferencia directa. Para pH altos, se obtiene una pendiente con valor absoluto de 59 mV, indicando que predomina el mecanismo de transferencia facilitada. A pesar de que el signo de la pendiente en la figura 4.5.a es positivo y en las figuras 4.5.b y 4.5.c es negativo, ambas representan una variación de energía libre en el mismo sentido. Esto se debe a que en ITIES los iones positivos se transfieren hacia la fase orgánica a potenciales más positivos, mientras que en el film esto ocurre a potenciales más negativos.

Se puede observar, además, que $\Delta\phi_{1/2}$ no depende de la relación de volúmenes r_v en ITIES. En el film, la variación con r_v se manifiesta únicamente a valores altos de pH y depende de la relación de concentraciones entre B y Ox. La figura 4.5.b muestra que cuando la base se encuentra en exceso, a valores altos de r_v , $\Delta\phi_{1/2}$ es más negativo, mientras que la tendencia opuesta se observa en la figura 4.5.c, que corresponde a la relación inversa de concentraciones. Para comprender este comportamiento es necesario tener en cuenta dos observaciones: en primer lugar, la base débil, inicialmente disuelta en la fase acuosa, se deprotona y se particiona a la fase orgánica en soluciones alcalinas. Cuando el volumen de fase orgánica es mayor al volumen acuoso, al particionarse su concentración total disminuye.

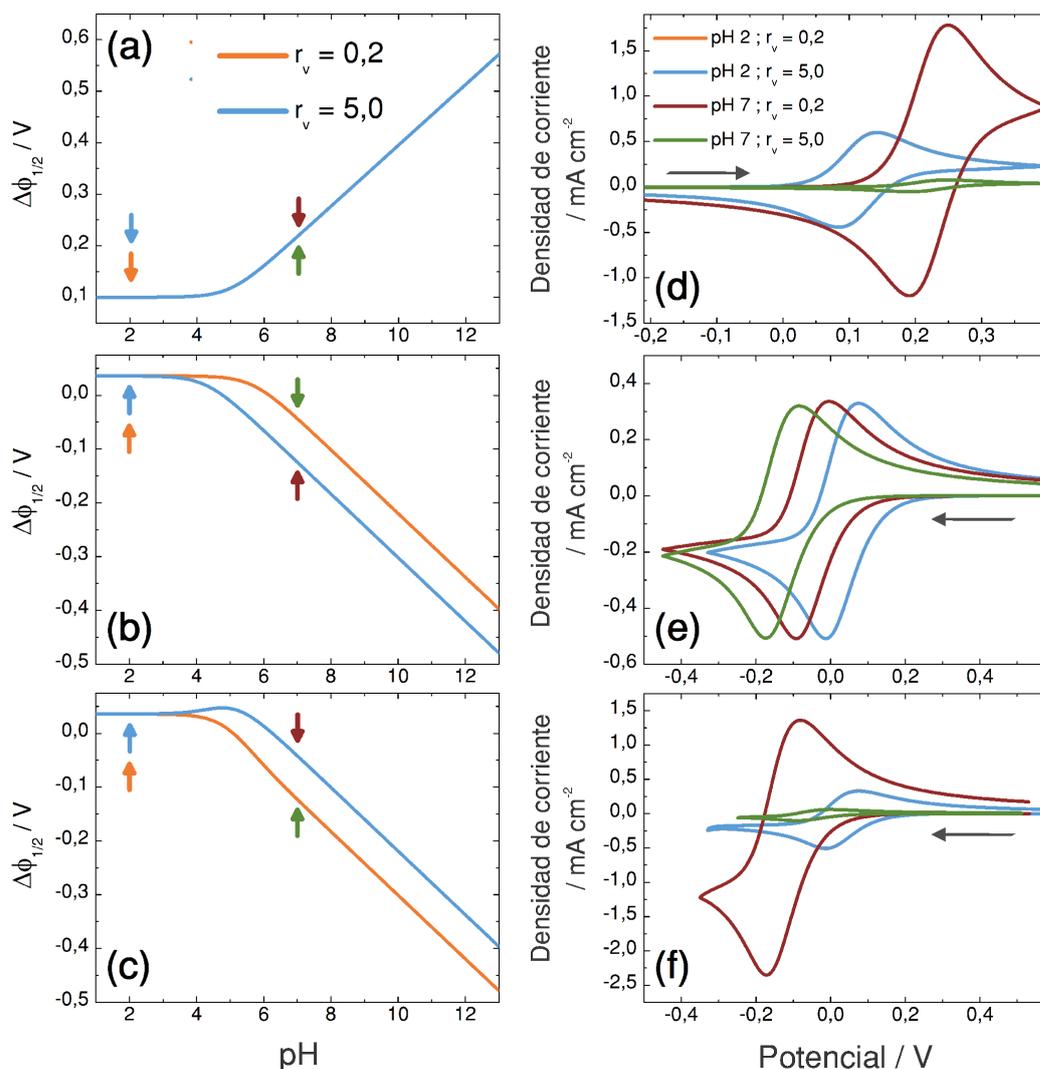


Figura 4.5: (a)-(c) $\Delta\phi_{1/2}$ en función de pH para dos valores distintos de relación de volúmenes. (a) Para la configuración experimental de ITIES [70]. (b) Para la configuración de film grueso cuando la base está en exceso ($c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M). (c) Para la configuración de film grueso cuando la sonda redox está en exceso ($c_B^a = 0,001$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,1$ M). (d)-(f) Voltamperogramas correspondientes a los puntos marcados con flechas en las curvas superiores. Todos los parámetros no indicados en la leyenda son iguales a los usados en la figura 4.4. Las flechas de colores en las figuras (a)-(c) indican el pH y relación de volúmenes de los voltamperogramas en (d)-(f) del color correspondiente.

Se debe notar que esta dilución ocurre como consecuencia del equilibrio inicial, que es independiente de la configuración experimental y de la concentración de la sonda redox en el caso del film grueso. En segundo lugar, como se demostró en el capítulo anterior (ver tabla 3.1), al aumentar la concentración de la especie que está en exceso, $\Delta\phi_{1/2}$ se hace menos negativo. De este modo, en soluciones básicas, aumentar r_v resulta en una disminución de la concentración total de la base, $c_{B,tot}^{ini}$. Esto lleva a $\Delta\phi_{1/2}$ a valores más negativos cuando B está en exceso y menos negativos cuando está en defecto.

$\Delta\phi_{1/2}$ (o E_{mid}) no es el único parámetro importante que permite la comparación entre las dos configuraciones. Su valor solo se puede estimar en un experimento si se detecta una corriente de pico suficientemente alta. Este no es siempre el caso para bajas concentraciones de reactivo limitante. La figura 4.5.d muestra que para ITIES, a pesar de que E_{mid} no se ve afectado por r_v , la corriente de pico sí es muy sensible a este parámetro, ya que es directamente proporcional a $c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}}$, y esta concentración depende de la relación de volúmenes. De este modo, a pH alto, se obtienen corrientes de pico menores cuando $r_v > 1,0$. Este efecto de dilución o preconcentración no se observa para el mecanismo de transferencia simple, ya que HB^+ permanece en la fase acuosa independientemente de r_v .

Una ventaja notable del método de film grueso es que la corriente de pico depende solamente de la concentración de la especie en defecto. Manteniendo una concentración de sonda redox menor a $c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}}$ y constante, se pueden obtener voltamperogramas a distintos valores de pH sin cambio en la corriente de pico, como se muestra en la figura 4.5.e. Esto permite modificar arbitrariamente E_{mid} usando tres variables independientes: pH, r_v y $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}$, mientras que la corriente de pico depende únicamente de $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}$.

Por otro lado, cuando Ox se encuentra en exceso (figura 4.5.f), como la base es el reactivo limitante, al variar su concentración total, varía la corriente de pico proporcionalmente, de manera similar a la configuración de ITIES (panel d).

4.3.3 Exceso de base débil

Como se discutió anteriormente, los gráficos de $\Delta\phi_{1/2}$ en función de pH presentan dos regiones lineales. El punto de corte entre la extrapolación lineal de estas dos regiones es de particular interés para la estimación de coeficientes de partición [81, 95]. Para $r_v = 1,0$ y una base débil neutra e hidrofóbica, este punto ocurre al mismo pH para ITIES y film grueso: $pH = -\log(K_{\text{D,B}} \cdot K_{\text{a,HB}^+}^{\text{w}})$. Sin embargo, este no es el caso para $r_v \neq 1,0$, como se muestra en la figura 4.6 para un exceso de base. Este cambio surge como consecuencia de la dependencia de $\Delta\phi_{1/2}$ con $c_{\text{B,tot}}^{\text{ini}}$. Como se mencionó previamente, para pH bajo, HB^+ es la especie predominante y su concentración en la fase acuosa no depende de r_v , sin embargo para $pH > pK_{\text{a,HB}^+}^{\text{w}}$ y valores altos de $K_{\text{D,B}}$ la base débil se deprotona y su concentración inicial en la fase orgánica disminuye al aumentar r_v . Este cambio en concentración produce un cambio de potencial hacia valores negativos de la región con pendiente negativa del gráfico. De este modo, este punto de corte se mueve hacia valores de pH menores. Se determinó en base al modelo que el valor para estas condiciones es $pH = -\log(r_v \cdot K_{\text{D,B}} \cdot K_{\text{a,HB}^+}^{\text{w}})$. Esto implica que para estimar con confianza $K_{\text{D,B}}$ a partir del punto de corte se requiere determinar con precisión r_v . Cabe destacar

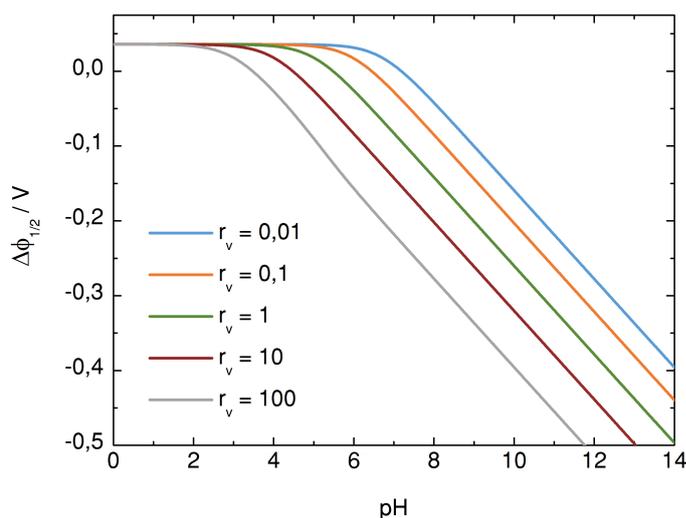


Figura 4.6: $\Delta\phi_{1/2}$ en función de pH para distintas relaciones de volúmenes en exceso de base débil. En todos los casos $c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M. Todos los otros parámetros son iguales a los usados en la figura 4.4.

que el valor de r_v no necesariamente corresponde con los volúmenes de las fases presentes en la celda electroquímica, sino a los volúmenes utilizados en el paso previo de equilibración, en el que ambas fases se ponen en contacto y se agitan en un recipiente separado [105]. Por ende, es posible realizar medidas para un amplio intervalo de valores de r_v .

4.3.4 Exceso de sonda redox

Cuando la sonda redox se encuentra en exceso con respecto a la base en la configuración de film grueso, surgen notables diferencias con respecto a la configuración convencional de ITIES. La figura 4.7 muestra $\Delta\phi_{1/2}$ en función de pH para el caso en que la sonda redox se encuentra 100 veces más concentrada con respecto a la base débil para un mayor volumen de fase orgánica ($r_v \leq 1,0$, figura 4.7.a) o acuosa ($r_v \geq 1,0$, figura 4.7.b).

En ambos casos la forma de la curva se desvía notablemente de lo esperado para $r_v = 1,0$ (presente en ambos paneles para facilitar la comparación). Para el primer caso, $\Delta\phi_{1/2}$ presenta un máximo para $pH = -\log(K_{D,B} \cdot K_{a,HB}^w)$, que representa un mínimo en energía libre para el proceso global. Este efecto surge debido a la disminución de $c_{B,tot}^{ini}$ como consecuencia de la dilución en un volumen mayor de solución, que como se mencionó previamente, modifica el valor de $\Delta\phi_{1/2}$ hacia valores más positivos (en exceso de Ox). Esta tendencia se ve contrarrestada por la pendiente hacia valores negativos a medida que aumenta el pH, de este modo se observa un máximo en la curva. Su posición corresponde a una condición inicial

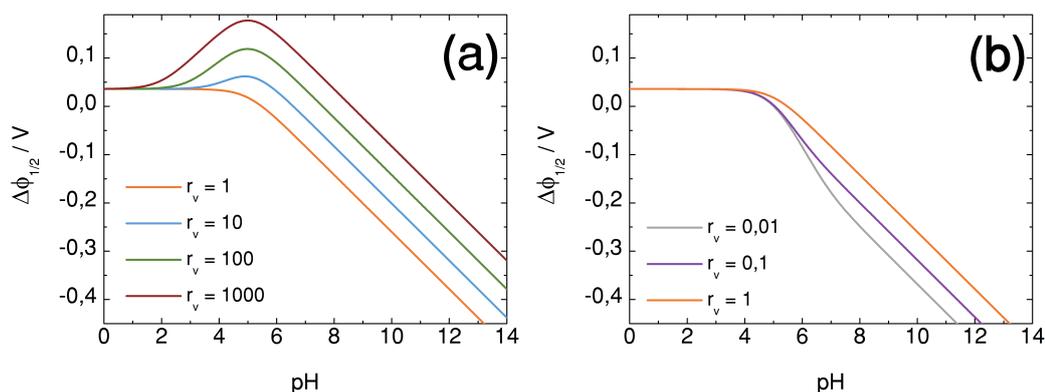


Figura 4.7: $\Delta\phi_{1/2}$ en función de pH para la configuración de film grueso en exceso de sonda redox. **(a)** Mayor volumen de fase orgánica que acuosa ($r_v \geq 1$). **(b)** Mayor volumen de fase acuosa ($r_v \leq 1$). En todos los casos $c_B^a = 0,001$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,1$ M. Todos los otros parámetros son iguales a los usados en la figura 4.4.

para las cuales las concentraciones iniciales de B en la fase orgánica y HB^+ en la fase acuosa son iguales.

Para valores bajos de r_v , es decir para un mayor volumen de fase acuosa, se puede observar el comportamiento opuesto. La figura 4.7.b muestra que el punto de quiebre entre las extrapolaciones de las regiones lineales permanece en $pH = -\log(K_{D,B} \cdot K_{a,HB^+}^w)$. Para soluciones básicas se diferencian claramente dos pendientes distintas, separadas por otro punto de corte que, dependiendo de r_v , puede llegar a $pH = pK_{a,HB^+}^w$. La segunda sección lineal permanece con una pendiente cercana a -59 mV, mientras que la primera alcanza un valor de alrededor de -118 mV.

4.3.5 Aplicaciones

Una comprensión acabada de este sistema a través del análisis del modelo puede ser aprovechada para la determinación de parámetros termodinámicos. Como ejemplo se desarrolla una estrategia para estimar experimentalmente $K_{D,B}$. Un enfoque que se puede aplicar en ITIES es la construcción de la curva de E_{mid} vs. pH, de la cual se puede extraer el punto de quiebre entre las dos regiones lineales, para el cual $pH = -\log(K_{D,B} \cdot K_{a,HB^+}^w)$. El valor de K_{a,HB^+}^w se puede determinar fácilmente mediante titulación ácido-base en solución acuosa. De esta manera se puede calcular $K_{D,B}$. Sin embargo, no siempre es posible hallar este punto de quiebre, ya que puede ubicarse a valores de pH demasiado altos o bajos para ajustar con confianza dos rectas. Otro posible obstáculo puede ser que el electrolito soporte se presente como un interferente. Con el conocimiento del sistema que se ha adquirido mediante el análisis de estos modelos, la configuración de electrodo modificado por film grueso puede ser usada para superar ambas limitaciones. El siguiente análisis se enfoca en condiciones para las cuales la base débil se encuentra en exceso con respecto a la

sonda redox, ya que estas condiciones han sido exploradas en mayor profundidad en experimentos [49, 51, 68].

La transferencia de anhidrotetraciclina (AHTC) a través de la interfaz agua|1,2-dicloroetano es un ejemplo del primer caso. Para AHTC, $pK_{a,HB^+}^w = 3,23 \pm 0,08$ [216] y $\log(K_{D,B}) = 2,4 \pm 0,1$ [97]. En este caso, el punto de quiebre se debe observar a $pH = 0,8$ (figura 4.8.a.) Deberían realizarse varios experimentos en ITIES a distintos valores de pH por debajo de 0,8 para determinar con precisión $K_{D,B}$, lo cual no es viable. Sin embargo, utilizando la configuración de film grueso, se puede desplazar este punto de manera controlada hasta valores de pH tan altos como 2,3, como se observa en la figura 4.8.b, utilizando $r_v = 0,03$. Siempre que la relación entre los volúmenes de las fases utilizados en la etapa de equilibración se midan con precisión, esta estrategia puede ser empleada para hallar condiciones experimentales más convenientes, y de este modo, determinar valores más confiables de $K_{D,B}$. Otro ejemplo similar, de interés farmacológico es O-metil piroxicam, con $pK_{a,HB^+}^w = 2,72$ y $\log(K_{D,B}) = 2,07$ [217], para el cual se puede emplear la misma estrategia.

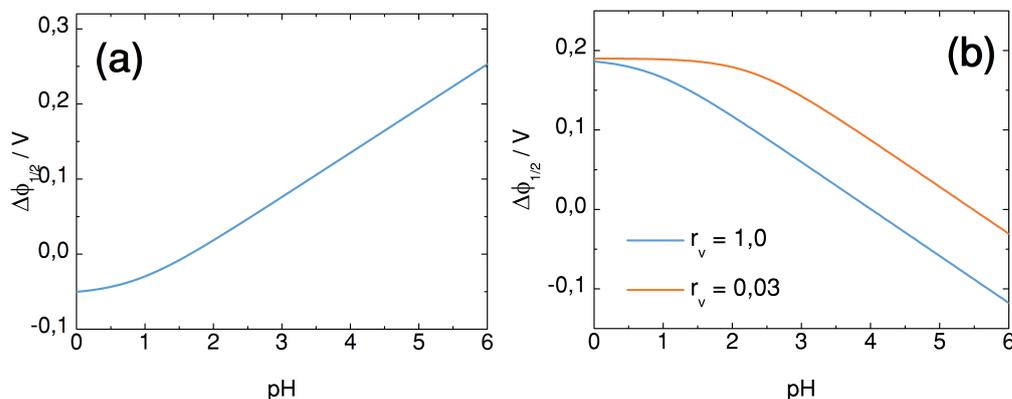


Figura 4.8: Valores esperados de $\Delta\phi_{1/2}$ para AHTC en una interfaz agua|1,2-dicloroetano en distintas configuraciones experimentales: (a) ITIES, (b) film grueso. En el panel a, $\Delta\phi_{1/2}$ es independiente de r_v . Parámetros de simulación: $c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M, $pK_{a,HB^+}^w = 3,23$ [216] y $\log(K_{D,B}) = 2,4$ [97].

Un ejemplo del segundo caso es la transferencia de tilosina B a través de la interfaz agua|1,2-dicloroetano ($pK_{a,HB^+}^w = 8,36$ [218] y $\log(K_{D,B}) = 2,0 \pm 0,1$ [105]). En este caso, utilizando como electrolito soporte en la fase orgánica dicarbolilcobaltato de tetrapentilamonio, la pendiente de 59 mV no se puede observar, ya que el potencial de medio pico se encuentra por fuera de la ventana de potencial polarizable para pH alcalino. La figura 4.9.a muestra la curva correspondiente a ITIES para tilosina B. La línea discontinua indica una estimación del máximo valor observable de E_{mid} para el cual no existe interferencia considerable del electrolito soporte. De acuerdo a este gráfico, solo se puede observar experimentalmente un intervalo muy acotado de pH (alrededor de una unidad de pH) correspondiente la región en donde predomina el mecanismo de transferencia facilitada. Utilizando la configuración de film grueso, este intervalo puede ser extendido modificando únicamente la relación

de concentraciones iniciales, como se muestra en la figura 4.9.b. En esta figura, la línea de puntos representa los valores que se pueden observar utilizando el mismo electrolito soporte en la misma concentración. Se puede alcanzar un cambio de E_{mid} de hasta 90 mV aumentando c_B^a en un factor de 30. Esto es suficiente para para obtener un intervalo de pH de alrededor de 2,5 unidades en el cual se puede observar el mecanismo de transferencia facilitada. De este modo, se puede ajustar una recta y obtener un valor más confiable de $K_{D,B}$.

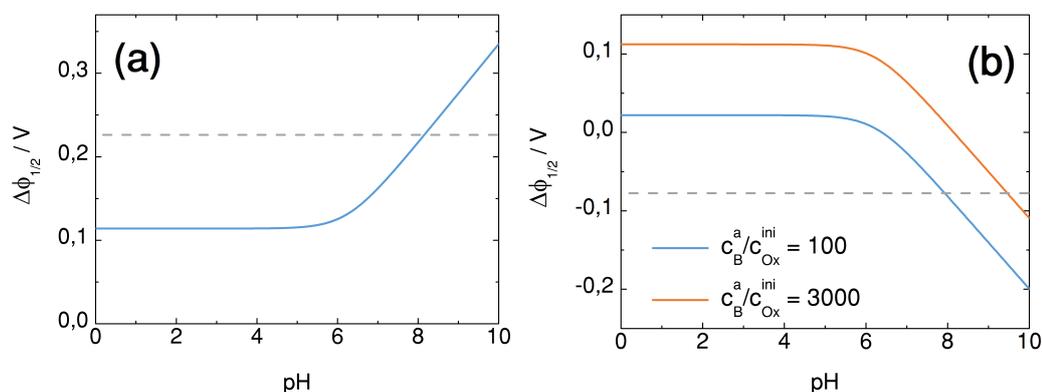


Figura 4.9: Valores esperados de $\Delta\phi_{1/2}$ para Tilosina B en una interfaz agua|1,2-dicloroetano en distintas configuraciones experimentales: (a) ITIES, (b) film grueso. En el panel a, $\Delta\phi_{1/2}$ es independiente de la relación de concentraciones. La línea entrecortada representa una estimación del valor (a) máximo o (b) mínimo que se podría observar utilizando una concentración típica de TPADCC como electrolito soporte en la fase orgánica. Parámetros de simulación: $r_v = 0,1$, $pK_{a,HB^+}^w = 8,36$ [218] y $\log(K_{D,B}) = 2,0$ [105].

4.3.6 Efecto de la formación de pares iónicos

La constante dieléctrica de los solventes orgánicos puede ser mucho más baja que la del agua [151, 208, 219, 220]. Por esta razón, en este modelo solo se tuvo en cuenta la formación de pares iónicos en la fase orgánica. Se identificaron tres pares iónicos como los posiblemente más relevantes: uno es el que forman entre sí los iones que componen el electrolito soporte de la fase orgánica: OY, y los otros son los que forman estos mismos iones con los productos de los procesos de ET o IT: ORed y HBY. Debido a que la configuración de film grueso no permite la superposición de los frentes de difusión de HB^+ y Red^- [68], no resulta necesario tener en cuenta la formación del par iónico HBRed.

Al involucrar la formación de estos pares iónicos en el proceso electroquímico, la concentración de electrolito soporte en la fase orgánica se vuelve una variable de gran importancia. De hecho, realizar experimentos en los que se varía la cantidad de electrolito soporte es un modo de evaluar la formación de pares iónicos [71]. Las figuras 4.10.a y 4.10.b muestran el efecto de la concentración de electrolito soporte en la fase orgánica en el potencial de media onda para distintos conjuntos de constantes de formación de pares iónicos. La figura 4.10.a corresponde a condiciones

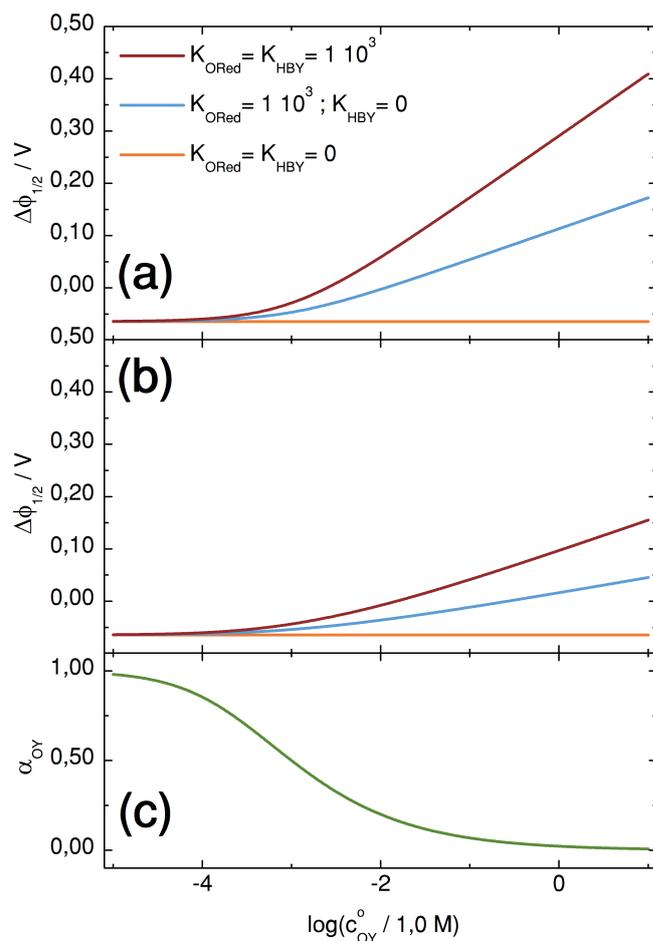


Figura 4.10: (a)-(b) Efecto de la concentración de electrolito soporte orgánico en $\Delta\phi_{1/2}$ cuando se tiene en cuenta la formación de pares iónicos. (a) Constante de formación de OY despreciable ($K'_{OY} = 2 \times 10^{-8}$). (b) Valor realista para la formación de OY [208, 209, 219] ($K'_{OY} = 2 \times 10^3$). Otros parámetros de simulación: $c_B^a = 0,1$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M, $pK_{a,HB^+}^w = 8,36$, $K'_{D,B} = 125$, $\Delta_o^w\phi_{HB^+}^o = 0,100$ V, $\Delta_o^w\phi_{H^+}^o = 0,550$ V y todos los coeficientes de difusión iguales a 1×10^{-5} cm² s⁻¹. (c) Dependencia del grado de disociación de OY (α_{OY}) con la concentración de electrolito soporte orgánico correspondiente a las simulaciones del panel (b).

en las cuales la formación de OY es despreciable, mientras que la figura 4.10.b corresponde a condiciones en las cuales OY está presente. Como se puede observar en las curvas naranja en ambos gráficos, cuando no se forman pares iónicos que involucren los productos de la reacción electroquímica, no se observan cambios en $\Delta\phi_{1/2}$, independientemente de la formación de OY, que no participa en la reacción.

La pendiente que se observa en las curvas 4.10.a y 4.10.b para altas concentraciones de electrolito soporte se pueden inferir directamente a partir del análisis de la

expresión para $\Delta\phi_{1/2}$. Operando sobre las ecuaciones 4.39 y 4.44, ambas se pueden reducir a:

$$\Delta\phi_{1/2} = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln [(1 + K'_{\text{ORed}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ}) (1 + K'_{\text{HBY}}\alpha_{\text{OY}}c_{\text{OY}}^{\circ})] \quad (4.49)$$

en donde el parámetro *constante* es independiente de c_{OY}° y de las constantes de formación de pares iónicos. De aquí se puede ver que las constantes de formación de los pares iónicos ORed y HBY tienen exactamente el mismo efecto sobre $\Delta\phi_{1/2}$, independientemente de las concentraciones iniciales de Ox y base total. El argumento del logaritmo en la ecuación 4.49 es siempre mayor que la unidad. Esto evidencia que el proceso de formación de pares iónicos del producto de las reacciones de transferencia de carga siempre favorece el proceso ET-IT, desplazando $\Delta\phi_{1/2}$ hacia valores más positivos. Este efecto es análogo a lo observado en el mecanismo de transferencia facilitada comúnmente descrito en ITIES y mecanismos electroquímico-químico [192] para reacciones de transferencia de electrón, ambos combinados en la misma configuración experimental.

Cuando el electrolito soporte orgánico se encuentra totalmente disociado, $\alpha_{\text{OY}} = 1,0$ y esta expresión se puede reducir a:

$$\Delta\phi_{1/2} = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln [(1 + K'_{\text{ORed}}c_{\text{OY}}^{\circ}) (1 + K'_{\text{HBY}}c_{\text{OY}}^{\circ})] \quad (4.50)$$

Con esta expresión se pueden racionalizar las pendientes en la figura 4.10.a. La línea azul, para la cual solo la formación del par iónico ORed es significativa, presenta una región lineal para la cual la pendiente es de 59 mV por década. En esta situación, solamente el factor $1 + K'_{\text{ORed}}c_{\text{OY}}^{\circ}$ en la ecuación 4.50 es distinto de 1,0 y en consecuencia el factor RT/F determina la pendiente observada. Se puede notar exactamente el mismo efecto para el otro par iónico, HBY (no mostrado en el gráfico). Cuando ambos pares iónicos están presentes al mismo tiempo, sus efectos se suman y se observa la región lineal con pendiente de 118 mV por década que se muestra en la figura 4.10.a.

Por otro lado, cuando el electrolito soporte no se encuentra completamente disociado, el comportamiento límite de α_{OY} al aumentar c_{OY}° se puede escribir como $\alpha_{\text{OY}} =$

$(K'_{OY}c_{OY}^o)^{-\frac{1}{2}}$ [71]. Reemplazando esta variable en la ecuación 4.49, se puede derivar la siguiente expresión para la situación límite:

$$\Delta\phi_{1/2} = constante + \frac{RT}{F} \ln \left[\left(1 + \frac{K'_{ORed}}{\sqrt{K'_{OY}}} (c_{OY}^o)^{\frac{1}{2}} \right) \left(1 + \frac{K'_{HBY}}{\sqrt{K'_{OY}}} (c_{OY}^o)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (4.51)$$

En esta expresión, el exponente de c_{OY}^o se ve reducido a la mitad con respecto a la ecuación 4.50, lo cual explica el hecho de que en la figura 4.10.b las pendientes de las curvas se reducen a la mitad con respecto a sus análogas en la figura 4.10.a, es decir 29.5 mV para cuando se forma solo un par iónico (curva azul) y 59 mV para ambos pares iónicos presentes (curva roja). Este notable cambio en $\Delta\phi_{1/2}$ se puede explicar por el gran cambio en α_{OY} , evidenciado en la figura 4.10.c, que se traduce en una proporción mucho menor de iones O^+ e Y^- disponibles para formar pares iónicos.

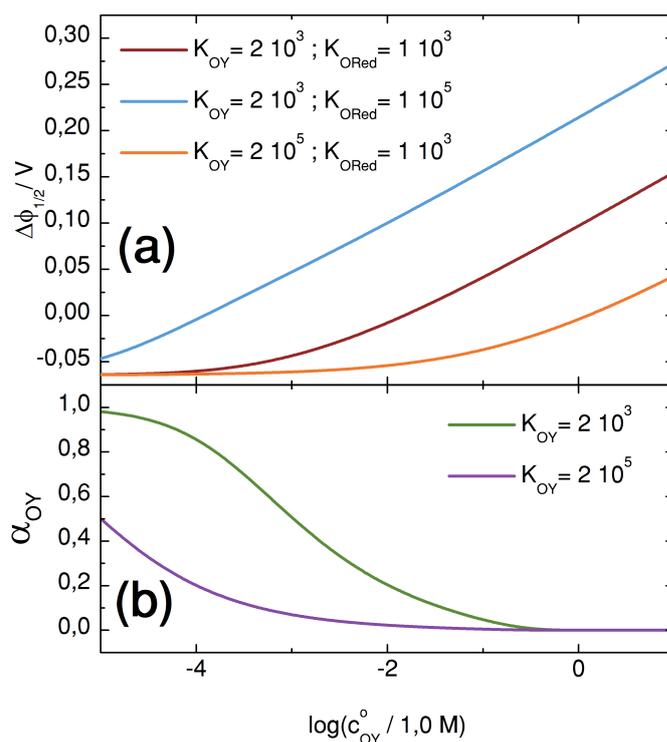


Figura 4.11: (a) Efecto de la concentración de electrolito soporte orgánico en $\Delta\phi_{1/2}$ cuando se tiene en cuenta la formación de pares iónicos. (b) Dependencia del grado de disociación de OY (α_{OY}) con la concentración de electrolito soporte orgánico para los valores de K_{OY} correspondientes al panel (a). En todos los casos, $K'_{HBY} = K'_{ORed}$. Todos los parámetros no indicados en la leyenda son iguales a los usados en la figura 4.10.

La magnitud de las constantes de formación de pares iónicos también afectan en el valor de $\Delta\phi_{1/2}$. En la figura 4.11 se comparan tres conjuntos diferentes de

constantes. En todos los casos, los intervalos lineales presentan una pendiente de 59 mV por década, como se discutió previamente. La primer curva, en rojo, muestra los mismos datos que la curva roja en la figura 4.10.b. Utilizando esta situación como referencia, cuando la constante de formación de par iónico que corresponde a uno de los productos (K'_{ORed} o K'_{HBY}) aumenta, es necesario una menor concentración de electrolito soporte para alcanzar el mismo valor de $\Delta\phi_{1/2}$. En cambio, cuando se aumenta la constante de formación de par iónico para OY, se observa el efecto inverso. $\Delta\phi_{1/2}$ disminuye considerablemente en este caso porque la fracción de iones O^+ o Y^- disponibles para formar pares iónicos disminuye (figura 4.11.b).

El análisis presentado en esta sección da lugar a dos importantes conclusiones: en primer lugar, para evaluar la formación de pares iónicos en la fase orgánica, es importante llevar a cabo experimentos para distintas concentraciones de electrolito soporte. En segundo lugar, para la configuración experimental de film grueso, es imposible diferenciar a partir de medidas de $\Delta\phi_{1/2}$ únicamente, si el producto del proceso ET (Red^-) o del proceso IT (HB^+) forma pares iónicos con el electrolito soporte.

4.3.7 Efecto de la no idealidad de la solución

En esta sección se analiza el efecto de coeficientes de actividad realistas junto con los efectos de pares iónicos examinados en la sección anterior. La figura 4.12 compara $\Delta\phi_{1/2}$ para soluciones de electrolitos ideales y no ideales para los mismos conjuntos de constantes de formación que en la figura 4.11. Los coeficientes de actividad fueron calculados e incorporados al modelo de acuerdo a la estrategia descrita en la sección 2.1.4. Al igual que en la sección anterior, no se observan cambios significativos en las formas de estos gráficos al cambiar el pH. Se observan grandes diferencias entre los sistemas que se comportan idealmente y no idealmente para altas concentraciones de electrolito soporte. Sin embargo, es importante tener en cuenta que para valores típicos ($\log(c_{\text{OY}}^0) \leq -1,0$), la diferencia en $\Delta\phi_{1/2}$ para electrolitos ideales y no ideales es siempre menor a 10 mV, que es una discrepancia razonablemente pequeña. En principio, esto indica que es válido despreciar el efecto de los coeficientes de actividad en el potencial de media onda para procesos acoplados ET-IT, siempre que se tomen los recaudos necesarios para minimizar este efecto.

El cambio abrupto en $\Delta\phi_{1/2}$ que se observa cuando $\log(c_{\text{OY}}^0)$ toma valores por encima de -1,0 puede ser atribuido a los valores de las constantes efectivas de formación de pares iónicos. Estos valores dependen de los coeficientes de actividad de acuerdo a lo que describen las ecuaciones 4.15 a 4.17. Para calcular los coeficientes de actividad de los iones libres, se utilizaron las ecuaciones 2.7 y 2.8, considerando $a_\alpha = b_{+, \alpha} = b_{-, \alpha}$.

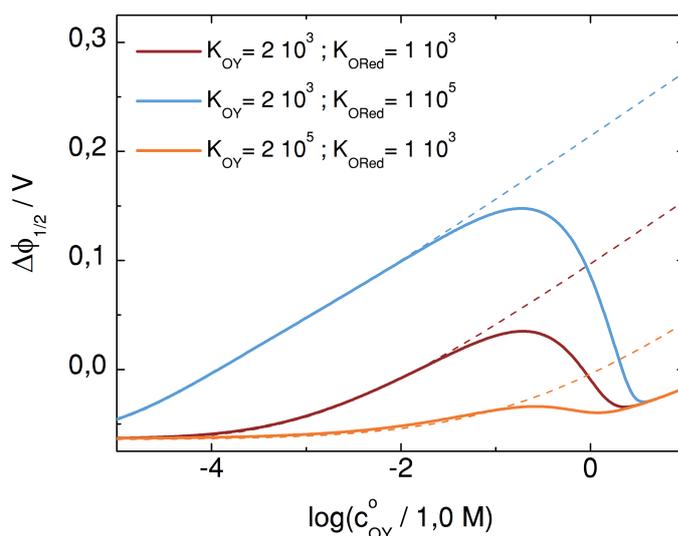


Figura 4.12: (a) Efecto de la concentración de electrolito soporte orgánico en $\Delta\phi_{1/2}$ cuando se tiene en cuenta tanto la formación de pares iónicos como la no idealidad de las soluciones. Las líneas entrecortadas corresponden a las curvas que se muestran en la figura 4.11.a. Parámetros de simulación de las líneas continuas: $\epsilon_w = 78,38$ [221], $\epsilon_{1,2-DCE} = 10,36$ [222], $\sigma_w = 0,99704 \text{ g cm}^{-3}$ [221], $\sigma_{1,2-DCE} = 1,2458 \text{ g cm}^{-3}$ [222], $\kappa_{T,1,2-DCE} = 0,846 \text{ GPa}^{-1}$ [223], $V_{OY}^{intr} = 380 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{OY}^0 = 450 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{ORed}^{intr} = V_{HBY}^{intr} = 250 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{ORed}^0 = V_{HBY}^0 = 280 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [222, 224-227]. El resto de los parámetros son iguales a los de la figura 4.10.

Para pares iónicos neutros se utilizó la ecuación 2.9. Los parámetros particulares usados para la figura 4.12, para los cuales $V^{intr} < V^0$, implican que γ_{OY}^0 disminuye a medida que la fuerza iónica, dada por OY, aumenta, mientras que $\gamma_{K^+}^0$ y $\gamma_{Y^-}^0$ permanecen acotados. En consecuencia, el factor $\gamma_{K^+}^0 \gamma_{Y^-}^0 (\gamma_{OY}^0)^{-1}$ en la expresión para K'_{OY} aumenta y la fracción de electrolito soporte disociado disminuye marcadamente al aumentar $\log(c_{OY}^0)$, limitando la formación de pares iónicos HBY y ORed. De este modo, $\Delta\phi_{1/2}$ toma valores que se esperarían para una situación ideal con concentración de electrolito soporte mucho menor.

4.3.8 Validación experimental

Se llevó a cabo una serie de experimentos para validar los resultados obtenidos a partir del modelo. Se utilizó una concentración de electrolito soporte dentro de los valores típicos, por fuera de la zona en donde la no idealidad de la solución es importante, $c_{TPADCC}^0 = 0,038 \text{ M}$, ($\log(c_{TPADCC}^0/1 \text{ M}) = -1,45$). Se utilizó TCNQ 0,23 mM como sonda redox en la fase orgánica. En la fase acuosa se utilizaron soluciones buffer entre $\text{pH } 3,5 \pm 0,1$ (buffer acetato) y $\text{pH } = 6,7 \pm 0,1$ (buffer fosfato). Se usó tilosina A como base débil, disuelta en la fase acuosa como tartrato de tilosina, en una concentración de 3,0 mM. Se evaluó la reproducibilidad de los experimentos comprobando que al repetir el mismo experimento cinco veces, el valor de E_{mid} no varía. Los experimentos presentados en la figura 4.13 demuestran que E_{mid}

permanece constante para valores bajos de pH para dos valores distintos de relación de volúmenes. En cambio, a valores altos de pH, se observa un desplazamiento hacia valores negativos al aumentar r_v .

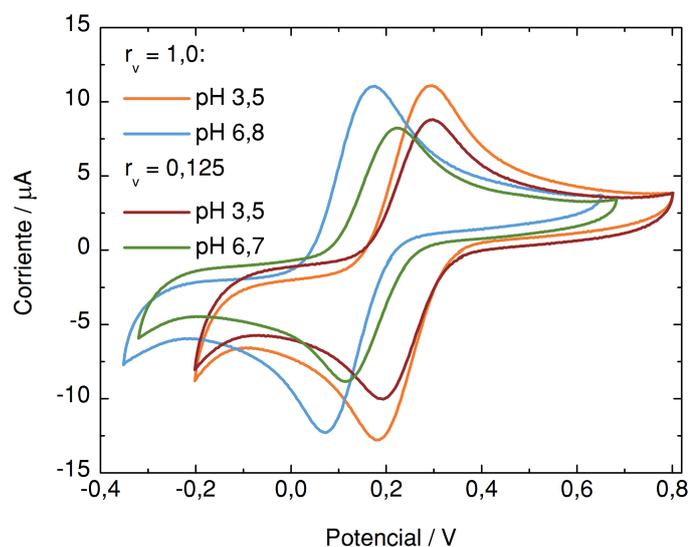


Figura 4.13: Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 100 mV s^{-1} . Fase orgánica: TPADCC $0,038 \text{ M}$ y TCNQ $0,23 \text{ mM}$ en 1,2-DCE. Fase acuosa: solución buffer fosfato o acetato $0,5 \text{ M}$ y tartrato de tilosina A $3,0 \text{ mM}$.

Con el objetivo de mostrar el panorama completo, se eligieron dos valores de relación de volúmenes ($r_v = 1,00$ y $r_v = 0,125$) y se realizaron experimentos de voltamperometría a diferentes valores de pH de la fase acuosa. La figura 4.14.a y 4.14.b muestran valores experimentales de E_{mid} como función de pH. Estos datos

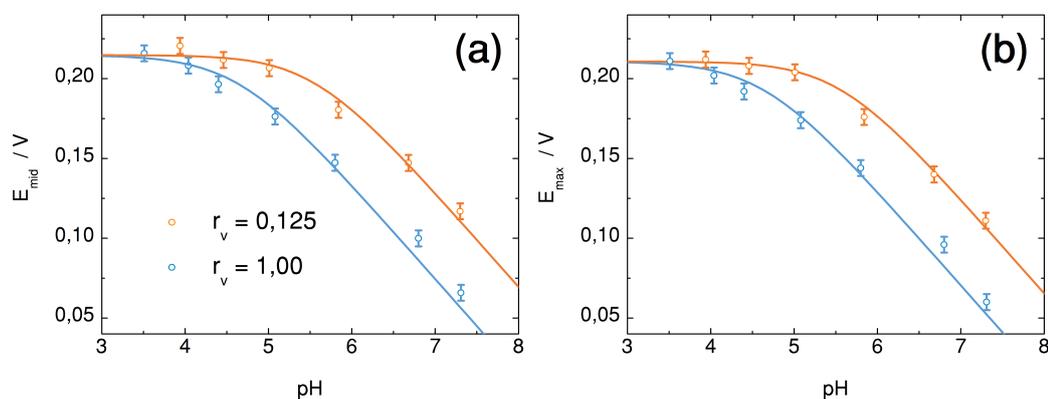


Figura 4.14: (a) Potencial de medio pico a partir de voltamperometría cíclica (valor promedio entre 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5 V/s) en función de pH para dos valores de r_v . (b) Potencial del máximo a partir de voltamperometría de onda cuadrada (frecuencia 50 Hz, amplitud 25 mV y paso de potencial 4 mV) en función de pH para dos valores de r_v . Las barras de incerteza consideran una posible variación de 5mV en el potencial. Condiciones experimentales iguales que en la figura 4.13. Las líneas continuas representan los valores ajustados de $\Delta\phi_{1/2}$ usando: $pK'_{a,\text{HB}^+} = 7,73$ [218] y $\log(K'_{\text{D,B}}) = 3,1$ [105] según la ecuación 4.46.

fueron determinados a partir de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada. En las mismas figuras, en líneas continuas se muestran resultados a partir de la teoría

(ecuación 4.46). Estos datos se ajustaron a los valores experimentales mediante la suma de un parámetro constante. Este parámetro puede ser asociado al potencial formal de reducción de la sonda redox en la fase orgánica ($\Delta_0^s\phi^{\circ'}$), el potencial del electrodo de referencia y posiblemente el efecto de la formación de pares iónicos.

Los datos obtenidos tanto de voltamperometría cíclica como de onda cuadrada muestran la misma tendencia, y se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados de la teoría. En consecuencia, los experimentos confirman que E_{mid} y $\Delta\phi_{1/2}$ dependen de r_v y pH de la manera que se propone en el modelo.

Finalmente, es importante mencionar que los perfiles de corriente-potencial experimentales muestran una diferencia de potencial entre pico anódico y catódico cercanos o menores a 100 mV, cercanos al valor teórico de 90 mV predichos por las simulaciones en este capítulo y el anterior. Esto es un indicador adicional de la buena correspondencia entre modelo y experimentos para procesos ET-IT.

4.4 Aplicación: degradación de especies en solución

Una vez caracterizado experimentalmente y mediante diferentes niveles de teoría el comportamiento de bases débiles hidrofóbicas en electrodos modificados por film grueso, es posible aplicar este conocimiento para la determinación de parámetros termodinámicos o cinéticos de interés.

En esta sección se desarrolla, como prueba de concepto, una estrategia para la determinación de una constante cinética de pseudo primer orden de una reacción química en fase homogénea, cuyo reactante y producto pueden transferirse a través de la interfaz L|L. Como ejemplo, se establece una situación experimental con una reacción de hidrólisis ácida, para la cual el reactivo es más hidrofóbico que el producto, y esta especie se encuentra en exceso con respecto a la sonda redox. Utilizando el modelo, se puede generalizar este procedimiento para una gran variedad de condiciones experimentales y distintas reacciones químicas de interés.

4.4.1 Modelo

El modelo presentado en la sección 4.1 puede adaptarse fácilmente para describir una situación experimental en la que HB_A^+ es el reactante de una reacción de primer orden o pseudo primer orden, dando lugar a HB_B^+ como producto:



Ambos se pueden transferir mediante la aplicación de un potencial externo de acuerdo a lo esquematizado en la figura 4.15.

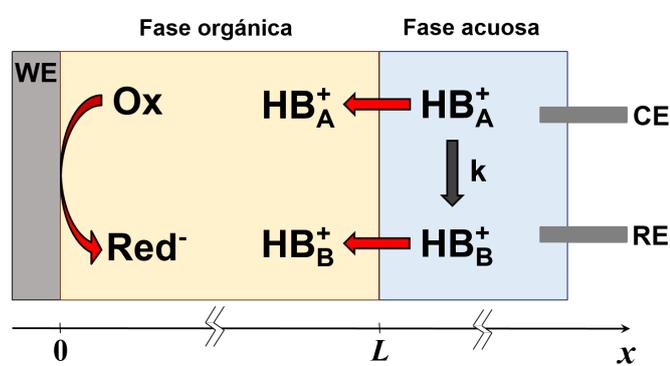


Figura 4.15: Representación esquemática del mecanismo de transferencia de electrón acoplada con la transferencia de dos bases débiles protonadas, relacionadas entre sí por una reacción irreversible con constante cinética de pseudo primer orden.

Se deben tener en cuenta algunas suposiciones adicionales:

1. La reacción química 4.52 es irreversible y presenta una ley de velocidad de primer orden o pseudo primer orden con respecto a HB_A^+ .
2. La presencia de la fase orgánica no modifica la cinética de la reacción química.
3. La reacción química es suficientemente lenta para considerar que no evoluciona significativamente durante el tiempo que lleva realizar un experimento de voltamperometría cíclica.
4. El pH es lo suficientemente bajo (o las constantes ácidas suficientemente bajas) para considerar que el 100% de las bases se encuentran protonadas. Por ende, solo se tiene en cuenta el mecanismo de transferencia directa.

La ley de velocidad de la reacción química 4.52 puede escribirse como:

$$-\frac{d[\text{HB}_A^+]}{dt} = \frac{d[\text{HB}_B^+]}{dt} = k [\text{HB}_A^+] \quad (4.53)$$

en donde k es la constante cinética de pseudo primer orden. Se usan corchetes para simbolizar concentraciones y evitar confusión con la notación de concentraciones usada en diferenciación finita. Las concentraciones $[\text{HB}_A^+]$ y $[\text{HB}_B^+]$ forman parte de los estados iniciales de las simulaciones. Al resolver esta ecuación diferencial se obtienen las concentraciones de reactante y producto en función del tiempo:

$$[\text{HB}_A^+](t) = [\text{HB}_A^+]_0 e^{-kt} \quad (4.54)$$

$$[\text{HB}_B^+](t) = [\text{HB}_A^+]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (4.55)$$

en donde el subíndice 0 indica la concentración antes de que comience la reacción química 4.52 y se ha supuesto que $[\text{HB}_B^+]_0 = 0$.

Teniendo esto en cuenta, es posible simular voltamperogramas mediante diferenciación finita a distintos tiempos a medida que transcurre la reacción química 4.52. Para ello se usan las ecuaciones 4.54 y 4.55 para definir las concentraciones iniciales de dos especies que se pueden transferir a través de la interfaz L|L, como se desarrolló previamente en este capítulo. Es importante notar que al suponer que la totalidad de las bases se encuentran protonadas, no es necesario considerar la dependencia con el pH, y la transferencia de estas especies se puede estudiar usando el modelo presentado en el capítulo anterior.

En el caso en que el producto es más hidrofílico que el reactivo ($\Delta_o^w \phi_{\text{HB}_A^+}^o < \Delta_o^w \phi_{\text{HB}_B^+}^o$) y Ox es el reactivo limitante, es posible aproximar que a tiempos cortos, solo HB_A^+ produce señal. En estas condiciones, se puede obtener una expresión para la constante cinética de la reacción química. A partir de la ecuación 4.40, se pueden agrupar todos los términos que permanecen constantes durante la reacción química:

$$\Delta\phi_{1/2} = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln([\text{HB}_A^+](t)) \quad (4.56)$$

Escribiendo la concentración de HB_A^+ según la ecuación 4.54:

$$\Delta\phi_{1/2} = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln \left([\text{HB}_A^+]_0 e^{-kt} \right) \quad (4.57)$$

$$\Delta\phi_{1/2} = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln ([\text{HB}_A^+]_0) - \frac{RT}{F} kt \quad (4.58)$$

Derivando con respecto al tiempo:

$$\frac{d\Delta\phi_{1/2}}{dt} = -\frac{RT}{F} k \quad (4.59)$$

$$k = -\frac{F}{RT} \frac{d\Delta\phi_{1/2}}{dt} \quad (4.60)$$

Dado que la diferencia entre E_{mid} y $\Delta\phi_{1/2}$ es constante (sección 4.3.1), se puede escribir:

$$k = -\frac{F}{RT} \frac{dE_{\text{mid}}}{dt} \quad (4.61)$$

La figura 4.16.a presenta voltamperogramas simulados de acuerdo al procedimiento presentado más arriba. En este caso, el potencial estándar de transferencia del producto es 100 mV más positivo que el del reactivo. El primer voltamperograma presenta un pico que corresponde al proceso acoplado de ET con la transferencia de HB_A^+ hacia la fase orgánica. A medida que avanza la reacción, los picos se desplazan hacia potenciales más negativos. Este efecto se debe a dos causas: en primer lugar, la disminución de la concentración de HB_A^+ , tal como se espera a partir de la ecuación 4.58. En segundo lugar, luego de consumirse el reactivo, HB_B^+ comienza a ser la especie que se transfiere para mantener la electroneutralidad del film. Como su potencial formal de transferencia es mayor, se espera que $\Delta\phi_{1/2}$ sea más negativo (ver ecuación 4.40).

En la figura 4.16.b se muestra $E_{\text{mid}}F(RT)^{-1}$ en función del tiempo. Para tiempos cortos son válidas las aproximaciones realizadas y a partir de la pendiente de esta región lineal se puede obtener un valor de la constante cinética de primer orden. En este caso se obtuvo el valor $k = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, lo cual representa una desviación de 7% con respecto al valor usado en el modelo.

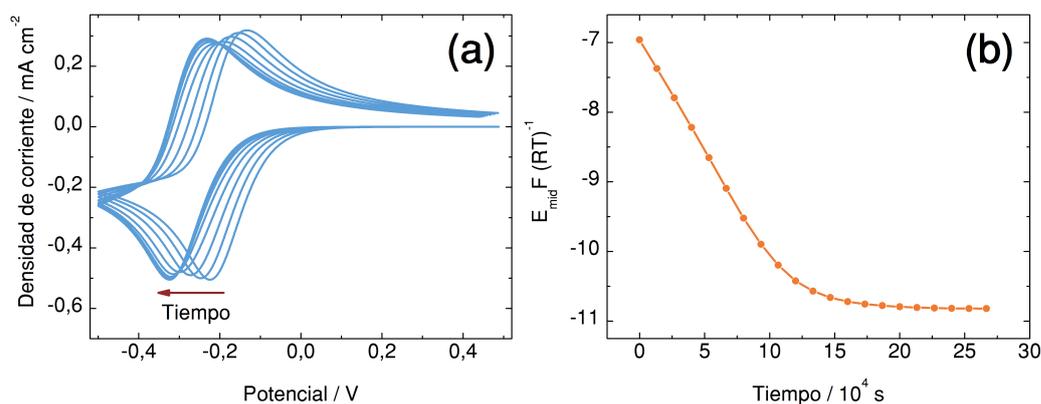


Figura 4.16: (a) Voltamperogramas simulados para distintos grados de avance de la reacción química. (b) Valores de $E_{mid} F(RT)^{-1}$ en función del tiempo. Parámetros de simulación: $c_B^a = 0,01$ M, $c_{Ox}^{ini} = 0,001$ M, $k = 3,0 \times 10^{-5} s^{-1}$, $\Delta_o^w \phi_{HB_A^+}^o = 0,20$ V, $\Delta_o^w \phi_{HB_B^+}^o = 0,30$ V, $\Delta_o^s \phi_{Red}^o = -0,05$ V. $v = 0,5$ V s⁻¹, $T = 298$ K y todos los coeficientes de difusión iguales a 1×10^{-5} cm²s⁻¹.

4.4.2 Validación experimental

Con el fin de verificar experimentalmente la posibilidad de utilizar la configuración de film grueso para la estimación de constantes cinéticas, se estudió la hidrólisis de tilosina A (TA) en medio ácido. Esta reacción, esquematizada en la figura 4.17, genera como productos micarosa, que no produce señal electroquímica, y tilosina B (TB). TA y TB presentan similitudes con las especies HB_A^+ y HB_B^+ presentadas en la

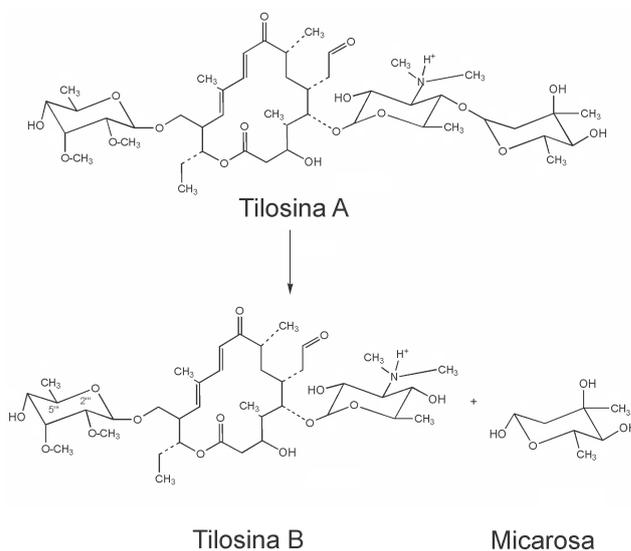


Figura 4.17: Esquema de la reacción de hidrólisis de tilosina A en medio ácido.

sección anterior: el potencial estándar de transferencia de TB es 137 mV más positivo que el de TB ($\Delta_o^w \phi_{TA}^o = -0,023$ V y $\Delta_o^w \phi_{TB}^o = 0,114$ V) [105]. A pH constante, la velocidad de esta reacción presenta una dependencia de pseudo primer orden con

respecto a TA [105]. Cabe destacar que en la reacción global no se consume ion H^+ , sino que este actúa como catalizador.

Se realizaron voltamperogramas cada diez minutos, utilizando los mismos parámetros experimentales que en la sección 4.3.8, con la excepción del uso de HCl 0,5 M como electrolito soporte y para mantener el medio ácido en lugar de solución reguladora de pH. El pH de la fase acuosa fue de 1,41. La figura 4.18 muestra los valores experimentales de $E_{mid}F(RT)^{-1}$ en función del tiempo. Estos resultados presentan la misma tendencia que los valores simulados: inicialmente el potencial disminuye de manera lineal y luego se alcanza un valor constante. El ajuste lineal de los valores correspondientes a los primeros 200 minutos presenta una pendiente de $-(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-4} s^{-1}$, que es equivalente a la constante de pseudo primer orden, con el signo opuesto. Si bien en bibliografía no se reportan valores de constante para este pH, es posible comparar con los valores informados para $pH = 2,00$ [105], que varía entre $(0,6 \pm 0,1) \times 10^{-4} s^{-1}$ y $(1,0 \pm 0,7) \times 10^{-4} s^{-1}$. Estos valores presentan un buen acuerdo con el resultado del método desarrollado en este capítulo, evidenciando un incremento de la constante al disminuir el pH, como se espera para la reacción de hidrólisis ácida planteada.

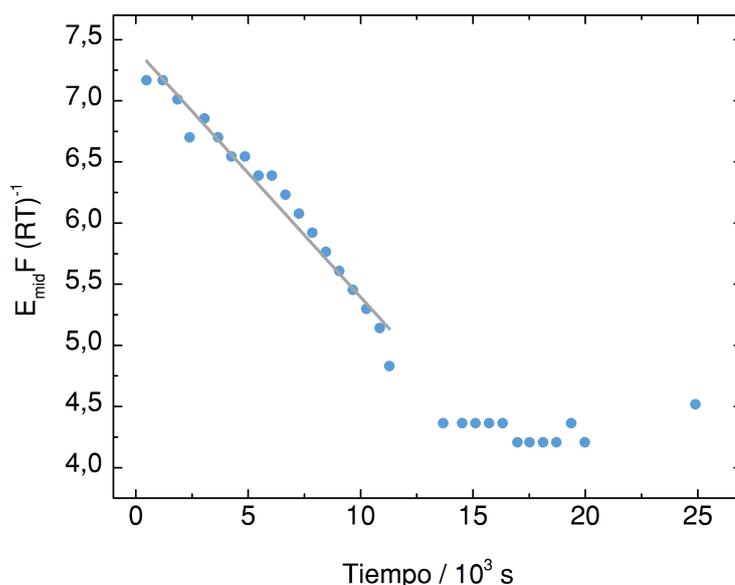


Figura 4.18: Valores experimentales y ajuste lineal de E_{mid} obtenidos usando una velocidad de barrido de $0,500 V s^{-1}$. Electrolito soporte acuoso: HCl 0,5 M. El resto de los parámetros experimentales son iguales a los usados en la figura 4.13.

4.5 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha estudiado extensivamente el comportamiento de especies que presentan actividad ácido-base en electrodos modificados por film grueso. Se desarrolló un modelo teórico que describe adecuadamente el sistema.

Este modelo tiene en cuenta todos los aspectos relevantes del experimento, incluyendo la formación de pares iónicos en la fase orgánica y coeficientes de actividad distintos de uno, para las especies cargadas y pares iónicos. A partir de este modelo es posible obtener información usando dos estrategias distintas: en primer lugar es posible simular la respuesta experimental a partir de diferenciación finita. En segundo lugar se puede obtener una expresión que relaciona todas las variables experimentales con el potencial de media onda de la transferencia acoplada ET-IT. Estas estrategias presentan la gran ventaja de ser directamente contrastables con la respuesta experimental, que también se presenta en este capítulo.

Al igual que en el capítulo anterior, la diferencia de potencial aplicada se distribuye entre las interfaces sólido|líquido y líquido|líquido. Por ende, se obtienen perfiles corriente-potencial con las mismas características que las descritas para iones con carga permanente. La mayor diferencia observada al incorporar equilibrios ácido-base se manifiesta en la variación del potencial de medio pico o el potencial de media onda con pH y la relación de volúmenes orgánico y acuoso. Esta dependencia es el resultado de la pre-concentración (o dilución) de la base débil hidrofóbica en el menor (o mayor) volumen de fase orgánica.

Expresiones analíticas para las magnitudes $\Delta_o^s\phi(\Delta_o^w\phi_{1/2}) - \Delta_o^w\phi_{1/2}$ y $\Delta_o^s\phi_{1/2} - \Delta_o^w\phi(\Delta_o^s\phi_{1/2})$ fueron halladas. Se demostró que su relevancia en los experimentos radica en que se pueden asociar al potencial de medio pico obtenido a partir de voltamperometría cíclica y al potencial de máximo obtenido a partir de voltamperometría de onda cuadrada.

Las simulaciones demostraron que la formación de pares iónicos puede, en ciertas circunstancias, facilitar el proceso de transferencia de carga. Por ende, puede resultar de utilidad realizar experimentos para distintas concentraciones de electrolito soporte orgánico para determinar si estos procesos ocurren. Por otro lado, se demostró que la no idealidad de las soluciones no afecta en gran medida al potencial de media onda en condiciones experimentales típicas.

Los datos experimentales, a partir de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada, muestran exactamente la misma tendencia que los descritos a partir de las expresiones analíticas del potencial de media onda y los valores de potencial de medio pico a partir de voltamperogramas simulados.

Este análisis en profundidad de los modelos permite encontrar distintas aplicaciones experimentales. Por un lado, la posibilidad de ajustar el potencial de medio pico usando la relación de volúmenes ofrece una estrategia práctica para cambiar el perfil de E_{mid} en función de pH y así estimar coeficientes de partición de bases débiles neutras que no serían accesibles con la configuración convencional de ITIES. Por

otro lado, es posible extender el modelo para incluir parámetros cinéticos para la degradación de especies en fase homogénea y utilizar electrodos modificados por film grueso para la estimación de constantes cinéticas.

En resumen, la integración entre distintos niveles de teoría y experimento permite obtener una gran cantidad de información que no resulta accesible de otro modo. Así, es posible plantear estrategias de utilidad para la determinación de parámetros termodinámicos o cinéticos de interés.

4.6 Apéndice

En esta sección se presenta la demostración del balance de flujo de Ox y Red⁻ (ecuación 4.21) a partir de las ecuaciones que describen las reacciones 4.1 y 4.9

La difusión de Ox, Red⁻ y ORed se describe mediante una expresión análoga a la ley de Fick:

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}^{\circ}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}}^{\circ} \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}^{\circ}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.62)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Red, total}}^{\circ}(x, t)}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 c_{\text{Red, total}}^{\circ}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.63)$$

en donde se define la concentración total de Red⁻ como:

$$c_{\text{Red, total}}^{\circ}(x, t) = c_{\text{Red}^-}^{\circ}(x, t) + c_{\text{ORed}}^{\circ}(x, t) \quad (4.64)$$

y el coeficiente de difusión efectivo de ambas especies se define como:

$$\bar{D} = \frac{D_{\text{Red}^-}^{\circ} + D_{\text{ORed}}^{\circ} \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^{\circ} K'_{\text{ORed}}}{1 + \alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^{\circ} K'_{\text{ORed}}} \quad (4.65)$$

en donde se supone que $\alpha_{\text{OY}} c_{\text{OY}}^{\circ}$ permanece constante ya que la concentración de electrolito soporte es mucho mayor a la de la sonda redox.

Se puede demostrar que estas expresiones resultan equivalentes a la ley de Fick para Red⁻ y ORed siguiendo el procedimiento desarrollado por Sawada y Osakai para especies protonadas [86]. Teniendo en cuenta las condiciones de contorno y

condiciones iniciales para la transferencia de electrón seguida de formación de pares iónicos, y usando transformada de Laplace [228], se puede obtener la siguiente expresión:

$$\sqrt{D_{\text{Ox}}^{\circ}} c_{\text{Ox}}^{\circ}(0, t) = \sqrt{D} c_{\text{Red, total}}^{\circ}(0, t) = \sqrt{D} [c_{\text{Red}^{-}}^{\circ}(0, t) + c_{\text{ORed}}^{\circ}(0, t)] \quad (4.66)$$

que corresponde a la ecuación 4.21 cuando $\Delta_{\text{o}}^{\text{s}}\phi = \Delta_{\text{o}}^{\text{s}}\phi_{1/2}$.

Transferencia de iones con actividad ácido-base II:

en ausencia de solución reguladora de pH

Si se consideran sistemas como el estudiado en el capítulo anterior en ausencia de una solución reguladora de pH en la fase acuosa, es posible observar que en algunas condiciones experimentales, el mecanismo de transferencia facilitada de H^+ ocurre acoplado a la reacción de disociación del agua. En este capítulo se desarrolla un modelo que permite simular voltamperogramas en los que se observa este mecanismo, en ausencia de buffer y considerando explícitamente el equilibrio de autoprotólisis del agua.

Un aspecto interesante de esta reacción es que uno de sus productos es el anión OH^- , en la fase acuosa. Se ha demostrado que el gradiente de OH^- formado es una posible fuente de iones que pueden participar en una reacción ácido-base localizada en la interfaz y se ha postulado la posibilidad de usar este mecanismo como fuente de iones OH^- para otros tipos de reacciones [229, 230]. En este capítulo además se utiliza la técnica de microscopía de barrido electroquímico para detectar estos gradientes de pH sobre el film grueso durante un experimento de voltamperometría cíclica.

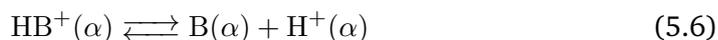
5.1 Modelo

Siguiendo la metodología de los capítulos anteriores, se generó un modelo que considera el mismo tipo de procesos acoplados ET-IT. Con el objetivo de observar el proceso de transferencia facilitada de protón vía autoprotólisis de agua, no se incluye un buffer en la fase acuosa. El pH de la fase acuosa depende entonces de las características de la base, su concentración, el pH inicial y la difusión de las especies. El pH inicial está dado por el agregado de la base fuerte MOH o el ácido fuerte HX, en donde M^+ y X^- además son los iones que forman el electrolito soporte acuoso. El electrolito soporte orgánico está compuesto por los iones O^+ e Y^- . Al igual que antes, se considera una especie Ox capaz de reducirse. En este caso, se agrega al modelo un segundo proceso de reducción no simultáneo, que da lugar a Red^{2-} . Estas especies

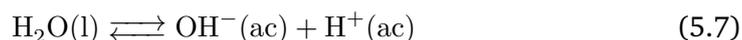
con actividad redox permanecen en la fase orgánica durante el experimento. Con estas condiciones, los equilibrios interfaciales son los siguientes:



en donde C^+ puede ser H^+ , O^+ , M^+ , o HB^+ y An^- puede ser OH^- , X^- o Y^- . En cada fase α se considera el equilibrio ácido-base:



Finalmente, en la fase acuosa el equilibrio de autoprotólisis del agua es:



De acuerdo a estas reacciones, se definen las siguientes constantes de equilibrio:

$$K_{D,B} = \frac{a_B^o}{a_B^w} \quad (5.8)$$

$$K_{a,HB^+}^\alpha = \frac{a_B^\alpha \cdot a_{H^+}^\alpha}{a_{HB^+}^\alpha} \quad (5.9)$$

$$K_w = a_{OH^-}^w \cdot a_{H^+}^w \quad (5.10)$$

Este modelo está constituido por un conjunto de suposiciones similar a los empleados en los capítulos anteriores, la lista completa se detalla a continuación:

1. Las interfaces entre la fase acuosa y orgánica y entre el electrodo y la fase orgánica son planas y permanecen estáticas durante el experimento.
2. Ambas fases permanecen quiescentes y contienen suficiente electrolito soporte para que el transporte de materia ocurra únicamente por difusión.
3. La conductividad iónica de las fases es alta. La resistencia eléctrica de las soluciones se considera despreciable.
4. Se desprecia la partición de la especie redox a la fase acuosa, ya sea con carga eléctrica (Red^- o Red^{2-}) o neutra (Ox). La transferencia del resto de los iones a través de la interfaz L|L es reversible, y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.
5. Las reacciones redox que ocurren sobre la superficie del electrodo son reversibles y pueden ser descritas por la ecuación de Nernst.
6. El espesor de la fase orgánica es suficiente para evitar el contacto entre los frentes de difusión de las especies generadas o consumidas en las interfaces S|L y L|L.
7. Ambas interfaces presentan la misma área superficial, suficientemente grande para evitar efectos de borde. De este modo, es posible suponer que el sistema está en condiciones de difusión lineal semi infinita.
8. La condición de acoplamiento entre los procesos de IT y ET implica que la corriente en ambas interfaces debe ser igual.
9. Los coeficientes de actividad correspondientes a todas las especies en solución son iguales a uno.
10. Los efectos de doble capa eléctrica y equilibrios de adsorción o formación de pares iónicos no son considerados en el modelo.
11. El potencial total aplicado se distribuye entre las interfaces a lo largo del experimento. La diferencia de potencial de la interfaz S|L define la relación de concentraciones de las especies redox, mientras que la diferencia de potencial en la interfaz L|L define la relación de concentraciones de los iones en ambos lados de la interfaz.
12. El comportamiento de HB^+ como base débil y la formación de pares iónicos pueden ser descritos por las expresiones de constantes de equilibrio corres-

pondientes. Estos equilibrios son suficientemente rápidos para ser considerados instantáneos, aun cuando circula corriente.

El acoplamiento entre los procesos IT y ET permiten escribir las siguientes ecuaciones de Nernst:

$$\frac{c_{\text{Red}^-}(0, t)}{c_{\text{Red}^{2-}}(0, t)} \left[\frac{c_i^w(L, t)}{c_i^o(L, t)} \right]^{z_i} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} [E(t) - \Delta_o^s \phi_{\text{Red},2}^o + \Delta_o^w \phi_i^o] \right\} \quad (5.11)$$

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Red}^-}(0, t)} \left[\frac{c_i^w(L, t)}{c_i^o(L, t)} \right]^{z_i} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} [E(t) - \Delta_o^s \phi_{\text{Red},1}^o + \Delta_o^w \phi_i^o] \right\} \quad (5.12)$$

en donde $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},1}^o$ y $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},2}^o$ son los potenciales estándar de reducción para las hemirreacciones 5.1 y 5.2, respectivamente. Las concentraciones iniciales de Ox, Red⁻ y Red²⁻ son calculadas a partir del potencial inicial de la interfaz S|L, elegido arbitrariamente para la relación entre las concentraciones iniciales de Ox y Red⁻ sea 10⁶. Las concentraciones iniciales del resto de los iones son calculadas a partir del potencial de distribución al igual que en los capítulos anteriores.

Se resolvieron mediante diferenciación finita explícita las ecuaciones de Fick. Las condiciones de contorno incluyen las condiciones de difusión lineal semi infinita (ecuaciones 3.8 a 3.11), igualdades de flujo para O⁺, Y⁻, M⁺, X⁻ (ecuación 3.6), la base débil (ecuación 4.20), H⁺ y OH⁻:

$$\begin{aligned} D_{\text{H}^+}^o \frac{\partial c_{\text{H}^+}^o(L, t)}{\partial x} - D_{\text{OH}^-}^o \frac{\partial c_{\text{OH}^-}^o(L, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^o \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^o(L, t)}{\partial x} \\ = D_{\text{H}^+}^w \frac{\partial c_{\text{H}^+}^w(L, t)}{\partial x} - D_{\text{OH}^-}^w \frac{\partial c_{\text{OH}^-}^w(L, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^w \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^w(L, t)}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.13)$$

y para la transferencia de electrón:

$$D_{\text{Ox}}^o \frac{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{Red}^-}^o \frac{\partial c_{\text{Red}^-}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{Red}^{2-}}^o \frac{\partial c_{\text{Red}^{2-}}(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (5.14)$$

La última condición de contorno es la igualdad de corriente para ambas interfaces, que en este caso se escribe como:

$$\sum_i \left(z_i D_i^w \frac{\partial c_i^w(L, t)}{\partial x} \right) = D_{Ox}^o \frac{\partial c_{Ox}(0, t)}{\partial x} - D_{Red^{2-}}^o \frac{\partial c_{Red^{2-}}(0, t)}{\partial x} \quad (5.15)$$

en donde el primer y el segundo término del lado derecho describen el flujo dado por la primera y la segunda reacción de reducción, respectivamente. Se simularon nuevamente experimentos de voltamperometría cíclica utilizando la perturbación de potencial dada por la ecuación 3.12, con $v < 0$. La resolución del modelo se llevó a cabo usando los mismos métodos que en los capítulos anteriores.

5.2 Análisis del modelo: ausencia de solución reguladora de pH

En la interfaz entre dos líquidos inmiscibles, en ausencia de buffer y en presencia de una base débil hidrofóbica, al menos tres mecanismos de ET-IT distintos pueden dar lugar a una respuesta en corriente: la transferencia directa de HB^+ , la transferencia facilitada de H^+ y la transferencia facilitada de H^+ vía autoprotólisis de agua.

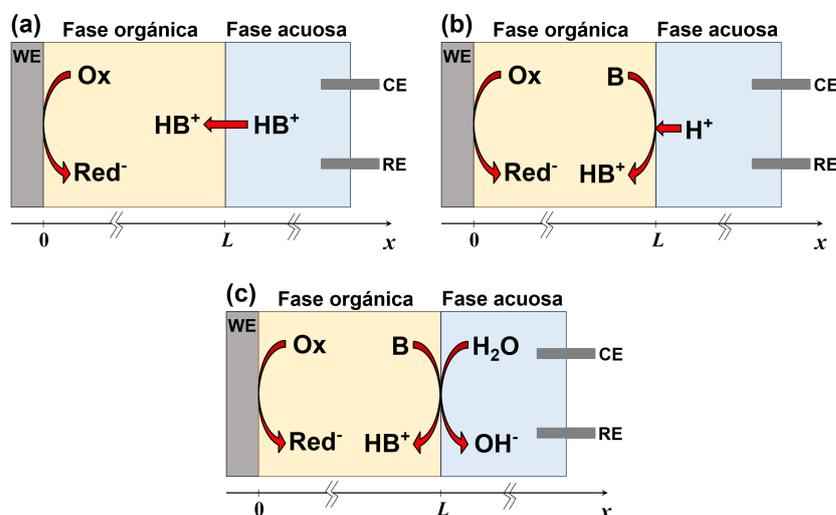


Figura 5.1: Representación esquemática de tres mecanismos que involucran transferencia de electrón en la interfaz S|L concertada con transferencia de ion en la interfaz L|L en soluciones de pH no regulado para una base hidrofóbica. **(a)** Transferencia directa. **(b)** Transferencia facilitada. **(c)** Transferencia facilitada vía autoprotólisis de agua.

De acuerdo a las simulaciones presentadas en este capítulo, estos mecanismos pueden ocurrir en la interfaz entre la solución acuosa y el film acoplados a un proceso de reducción en la interfaz S|L, como se esquematiza en la figura 5.1.

En ITIES o en exceso de Ox la presencia de más de un pico de corriente ayuda a evaluar la ocurrencia del mecanismo mediado por autoprotólisis de agua. Una consecuencia general importante del uso de un exceso de base es que para un único proceso de transferencia de electrón, en la mayoría de los casos, solo se observa un pico de corriente en voltamperometría cíclica. Por ende, evaluar solo a partir de resultados experimentales la formación de OH^- en la interfaz no resulta simple, y se torna necesario realizar simulaciones para comprender el sistema.

De acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior, en presencia de buffer, si se varían las concentraciones analíticas de Ox y de B manteniendo su cociente, no se modifica el potencial de medio pico. La figura 5.2.a muestra dos voltamperogramas simulados para el mismo pH inicial, y el mismo cociente de concentraciones, en ausencia de solución reguladora. En primer lugar se puede observar que la forma de la respuesta corriente-potencial es menos simétrica que en otros casos. Por esta razón, a partir de ahora se usará el potencial de pico catódico para caracterizar estos procesos, en lugar de E_{mid} o $\Delta\phi_{1/2}$. Por otro lado, a pesar de que el cociente $c_B^a/c_{\text{Ox}}^{\text{ini}}$ es el mismo, los potenciales de pico no son iguales. Es decir, en ausencia de solución reguladora de pH, se deben tener en cuenta las concentraciones absolutas además del cociente entre ellas.

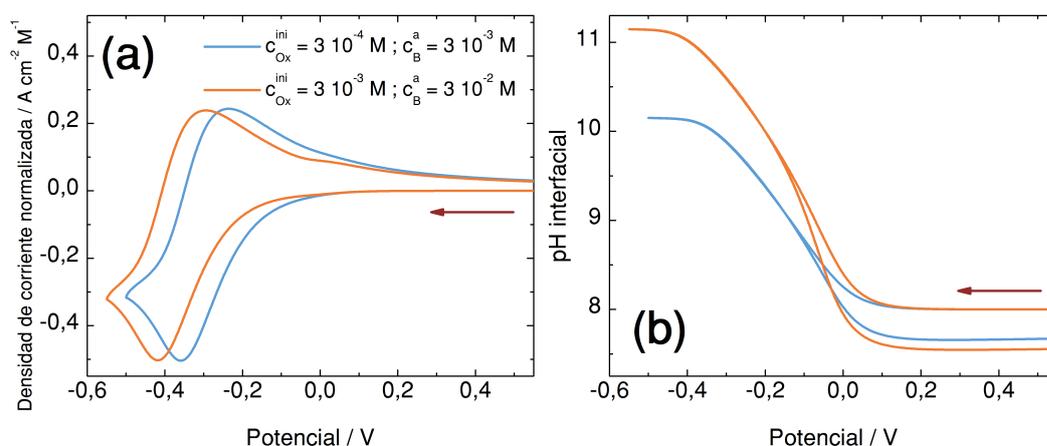


Figura 5.2: (a) Voltamperogramas simulados para pH inicial 8,0 obtenidos con el mismo cociente de concentraciones de base y sonda redox y normalizados por la concentración inicial de Ox. (b) pH interfacial de la fase acuosa en función de potencial aplicado correspondientes a los voltamperogramas en (a). Parámetros de simulación: $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$, $r_v = 0,125$, $\Delta_0^w \phi_{\text{HB}^+}^o = 0,10 \text{ V}$, $\Delta_0^w \phi_{\text{H}^+}^o = 0,55 \text{ V}$, $\Delta_0^w \phi_{\text{OH}^-}^o = -0,65 \text{ V}$, $\Delta_0^s \phi_{\text{Red},1}^o = 0,0 \text{ V}$, $K_{\text{a,HB}^+}^w = 1,86 \times 10^{-8}$, $K_{\text{D,B}} = 2,0 \times 10^3$, $D_{\text{H}^+}^w = 9,31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{OH}^-}^w = 5,27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el resto de los coeficientes de difusión acuosos iguales a $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, coeficientes de difusión orgánicos iguales a $1,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La explicación para este efecto se relaciona con el pH interfacial. La figura 5.2.b muestra el pH en el lado acuoso de la interfaz L|L en función del potencial aplicado correspondiente a los voltamperogramas del panel a. En ambos casos el valor de pH inicial es 8,0, el valor de equilibrio, pero luego del pico se alcanzan distintos

valores. Estos valores están directamente relacionados con la cantidad consumida de reactivo limitante: si hay mayor cantidad de Ox disponible, se genera una mayor cantidad de OH^- y por ende el pH interfacial alcanza un valor más alto. Al igual que el proceso de transferencia facilitada, el potencial de pico para el mecanismo vía autoprotólisis de agua se desplaza a potenciales negativos a medida que aumenta el pH interfacial. En consecuencia, si el mecanismo predominante es vía autoprotólisis de agua, el potencial de pico depende del valor absoluto de la concentración del reactivo limitante.

En la figura 5.3 se muestran los potenciales de pico para las mismas condiciones, en función del pH inicial. La línea entrecortada corresponde a resultados obtenidos a partir del modelo propuesto en el capítulo anterior, en condiciones de pH constante. Aquí se puede apreciar que la variación del potencial de pico con la concentración de Ox solo se observa a valores intermedios de pH. Para pH bajo, el mecanismo predominante es la transferencia directa. En este caso, no se produce la alcalinización de la interfaz L|L y al igual que se discutió en el capítulo anterior, no hay variación con el pH. Si el pH es mayor a 11,0, a pesar de que ocurre la autoprotólisis de agua, el potencial de pico sigue la tendencia esperada para la solución que mantiene el pH constante. Esto se debe a que la cantidad generada de OH^- es pequeña en comparación con la cantidad inicialmente presente en la fase. Es decir, la capacidad reguladora de pH propia del agua es suficiente, a esos valores de pH inicial, para que el proceso observado no altere considerablemente el pH interfacial durante el experimento. Otro aspecto que se puede observar en la figura es que para determinados valores de pH ($\approx 7,0$), en ausencia de buffer se pueden observar dos picos distintos, correspondientes a cada uno de los dos mecanismos.

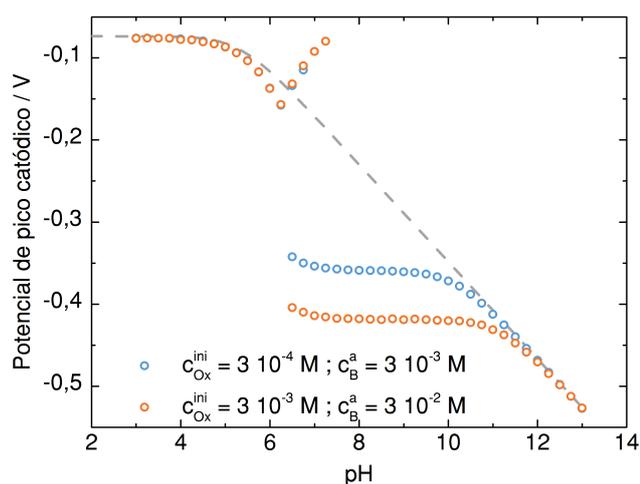


Figura 5.3: Potencial de pico catódico de los voltamperogramas en función del pH inicial para dos conjuntos de concentraciones iniciales, manteniendo el cociente entre concentraciones. Línea entrecortada: Potencial de pico catódico esperado de acuerdo al modelo usado en el capítulo anterior, en presencia de solución reguladora de pH. Todos los parámetros de simulación, excepto pH inicial, iguales a los de la figura 5.2.

Es notable también la influencia de la relación de volúmenes en el potencial de pico. En contraste con ITIES [100], la corriente de pico no se ve afectada, ya que depende de Ox, que de acuerdo a las suposiciones del modelo no se particiona hacia la fase acuosa. Es importante también recordar que el valor de r_v no necesariamente se corresponde con los volúmenes usados al cargar la celda, sino al paso previo de equilibración. A partir de la figura 5.4 se puede deducir que al aumentar r_v , el intervalo de pH al cual ocurre el mecanismo mediado por autoprotólisis de agua se amplía, de manera similar a lo presentado en la sección 4.3.3.

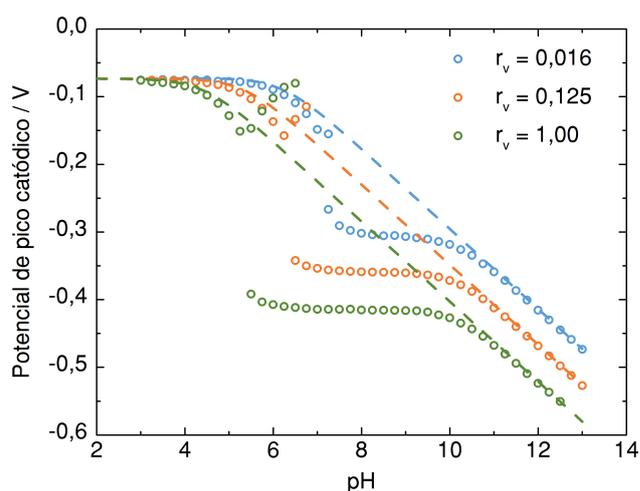


Figura 5.4: Puntos: Potencial de pico catódico de los voltamperogramas simulados en función del pH inicial para distintas relaciones de volúmenes de las fases. Parámetros de simulación: $c_{Ox}^{ini} = 1,0 \times 10^{-4}$ M, $c_B^a = 1,0 \times 10^{-3}$ M. El resto de los parámetros iguales a los usados en la figura 5.2. Líneas entrecortadas: Potenciales de pico catódico de los voltamperogramas simulados en presencia de solución reguladora de pH.

Como se mencionó previamente, en exceso de base débil, no se puede observar más de uno de los mecanismos esquematizados en la figura 5.1. La figura 5.5 muestra un ejemplo notable de esto. En ella se grafica el potencial de pico en función de pH inicial para distintas concentraciones analíticas de base débil. Al aumentar esta magnitud, además del cambio en potencial esperado (ver tabla 3.1), el proceso de transferencia facilitada se ve inhibido. A partir de las concentraciones, es posible notar que a pesar de la semejanza entre las curvas para el sistema en presencia y en ausencia de buffer en el intervalo de pH entre 5,0 y 7,0, el mecanismo predominante es diferente. El panel b muestra el pH interfacial correspondiente a los voltamperogramas con un pH inicial de 7,0. Aquí se puede ver que no hay producción de OH^- ni consumo de H^+ para valores altos de c_B^a . En el sistema con buffer, el mecanismo de transferencia facilitada da origen a la pendiente negativa, pero no es posible observarlo en ausencia de buffer, dada la baja concentración de H^+ a pH 6,0. En su lugar, el mecanismo que predomina es la transferencia directa. La pendiente negativa surge dada la dilución progresiva de HB^+ al aumentar el pH a medida que B se particiona hacia la fase orgánica (ver tabla 3.1). Solo cuando la concentración de HB^+ en la fase acuosa disminuye por debajo de Ox, se puede

observar el mecanismo de autoprotólisis de agua. Para valores mayores de c_B^a , el pH al cual se cumple esta condición es cada vez mayor.

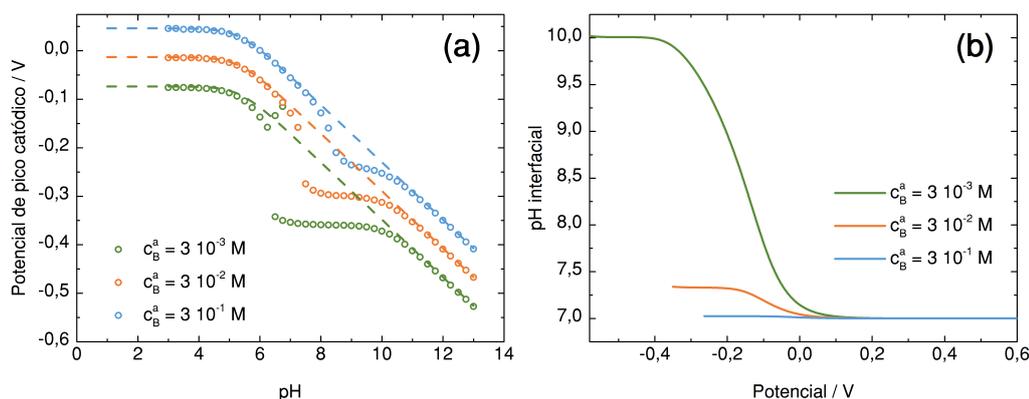


Figura 5.5: (a) Puntos: Potencial de pico catódico de los voltamperogramas simulados en función del pH inicial para distintas concentraciones analíticas de base. Parámetros de simulación: $c_{\text{Ox}}^{\text{ini}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $r_v = 0,125$. El resto de los parámetros iguales a los usados en la figura 5.2. Líneas entrecortadas: Potenciales de pico catódico de los voltamperogramas simulados en presencia de solución reguladora de pH. (b) pH interfacial de la fase acuosa en función de potencial aplicado correspondientes a pH inicial 7,0 en el panel a.

5.2.1 Transferencias sucesivas de electrones

Una forma de obtener más detalle a partir de la información limitada que se puede obtener en exceso de base es utilizar dos sondas redox, o una sola capaz de pasar por dos procesos de reducción no simultáneos reversibles, como el caso de tetracianoquinodimetano (TCNQ).

La figura 5.6 muestra un voltamperograma simulado en condiciones en las que solo ocurre el mecanismo de transferencia directa en la interfaz L|L. En este caso, $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},1}^o = 0,00 \text{ V}$ y $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},2}^o = -0,30 \text{ V}$. El primer y el segundo pico corresponden a los siguientes procesos acoplados:



La diferencia entre los potenciales de pico (0,317 V) no refleja la diferencia entre los potenciales estándar de reducción por las razones que se discutieron en la sección 3.2.3.

Para el análisis de los resultados simulados, es útil contar con la información de las concentraciones en las interfaces como función del tiempo. Sin embargo, la gran

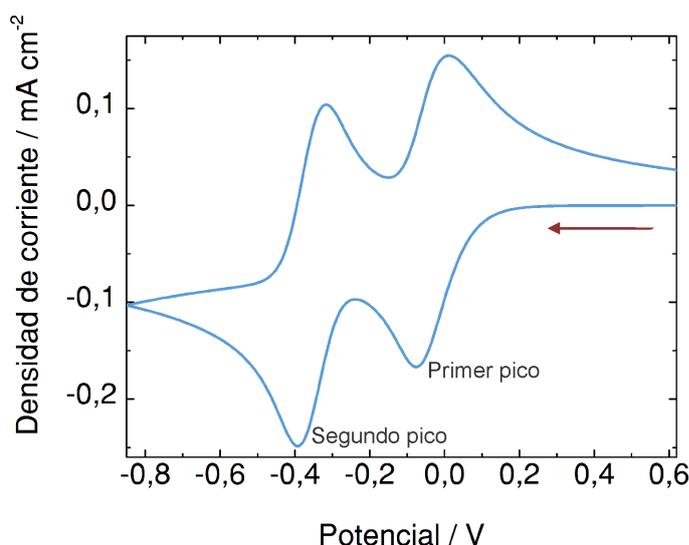


Figura 5.6: Voltamperograma simulado mostrando dos procesos de reducción consecutivos, para pH inicial 2,0. $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},1}^o = 0,00$ V, $\Delta_o^s \phi_{\text{Red},2}^o = -0,30$ V. El resto de los parámetros iguales a los usados en la figura 5.2.

diferencia entre los valores iniciales de estas magnitudes dificulta su visualización. Es por esto que resulta conveniente graficar las derivadas de las concentraciones interfaciales en función del tiempo. A continuación se introducen estas figuras correspondientes al caso simple de la figura 5.6, para luego poder usar esta herramienta en casos de mayor complejidad.

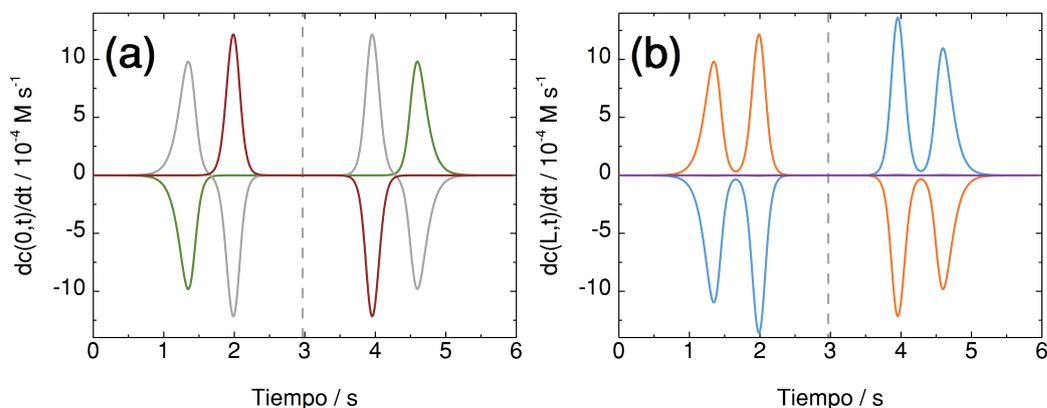


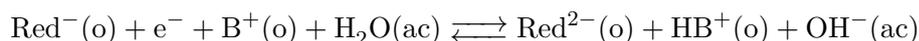
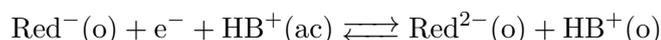
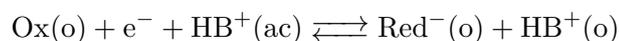
Figura 5.7: (a) $dc(0,t)/dt$ en función de tiempo para las especies que reaccionan en la interfaz S|L ($x = 0$): Ox (—), Red⁻ (—) y Red²⁻ (—). (b) $dc(L,t)/dt$ en función de tiempo para las especies que reaccionan en la interfaz L|L ($x = L$): HB⁺ en la fase orgánica (—), HB⁺ en la fase acuosa (—), B en la fase orgánica (—) y OH⁻ en la fase acuosa (—). La línea entrecortada representa el tiempo al que se invierte la dirección del barrido de potencial. Parámetros de simulación a los usados en la figura 5.2.

La figura 5.7.a muestra $dc(0,t)/dt$ en función del tiempo para la interfaz S|L. La línea vertical entrecortada representa el momento en que la velocidad de barrido cambia de signo. Una derivada positiva indica la formación de una especie en la interfaz, mientras que una derivada negativa indica consumo de la especie. La

altura relativa de los picos está relacionada con los coeficientes de difusión. Se distinguen claramente dos procesos distintos: el primero es la generación de Red⁻ a expensas de Ox, mientras que el segundo es la formación de Red²⁻ a expensas del Red⁻ formado previamente. En el barrido de vuelta, se observan los procesos inversos. En la figura 5.7.b, que corresponde a las especies en la interfaz L|L, se observa que el mecanismo de transferencia de ion es el mismo para ambos picos. Se observa la desaparición de HB⁺ del lado acuoso para formar HB⁺ en el lado orgánico de la interfaz, como cabe esperar para el mecanismo de transferencia directa. La envolvente de los gráficos en ambas interfaces debe ser igual, ya que las corrientes están acopladas (para el caso en que todos los coeficientes de difusión son iguales). A partir de estos gráficos es posible asignar a los picos reacciones definidas, en este caso los procesos 5.16 y 5.17.

En el intervalo de pH en el cual ocurre la transición de transferencia directa a transferencia facilitada vía autoprotólisis de agua, la forma de los voltamperogramas cambia notablemente. Esta forma resulta útil para identificar los procesos que están ocurriendo. En las figuras 5.8.a y d se muestran dos voltamperogramas para distintos pH iniciales.

En el primer caso, el segundo proceso de reducción se desdobra en dos picos, como lo muestran las derivadas en la figura 5.8.b. Este desdoblamiento se debe al agotamiento en la interfaz L|L de HB⁺. La reacción de transferencia directa no puede continuar, y la electroneutralidad en el film solo puede darse por transferencia facilitada vía autoprotólisis de agua, que ocurre a potenciales ligeramente más negativos. El tercer pico en la figura 5.8.c muestra el proceso de autoprotólisis como dos picos positivos correspondientes a HB⁺ orgánico y OH⁻ del lado acuoso y un pico negativo que corresponde a B orgánico. El análisis de los paneles b y c permite identificar a los tres picos del voltamperograma como dados por los siguientes procesos ET-IT, en el orden en que ocurren, de acuerdo al barrido de potencial:



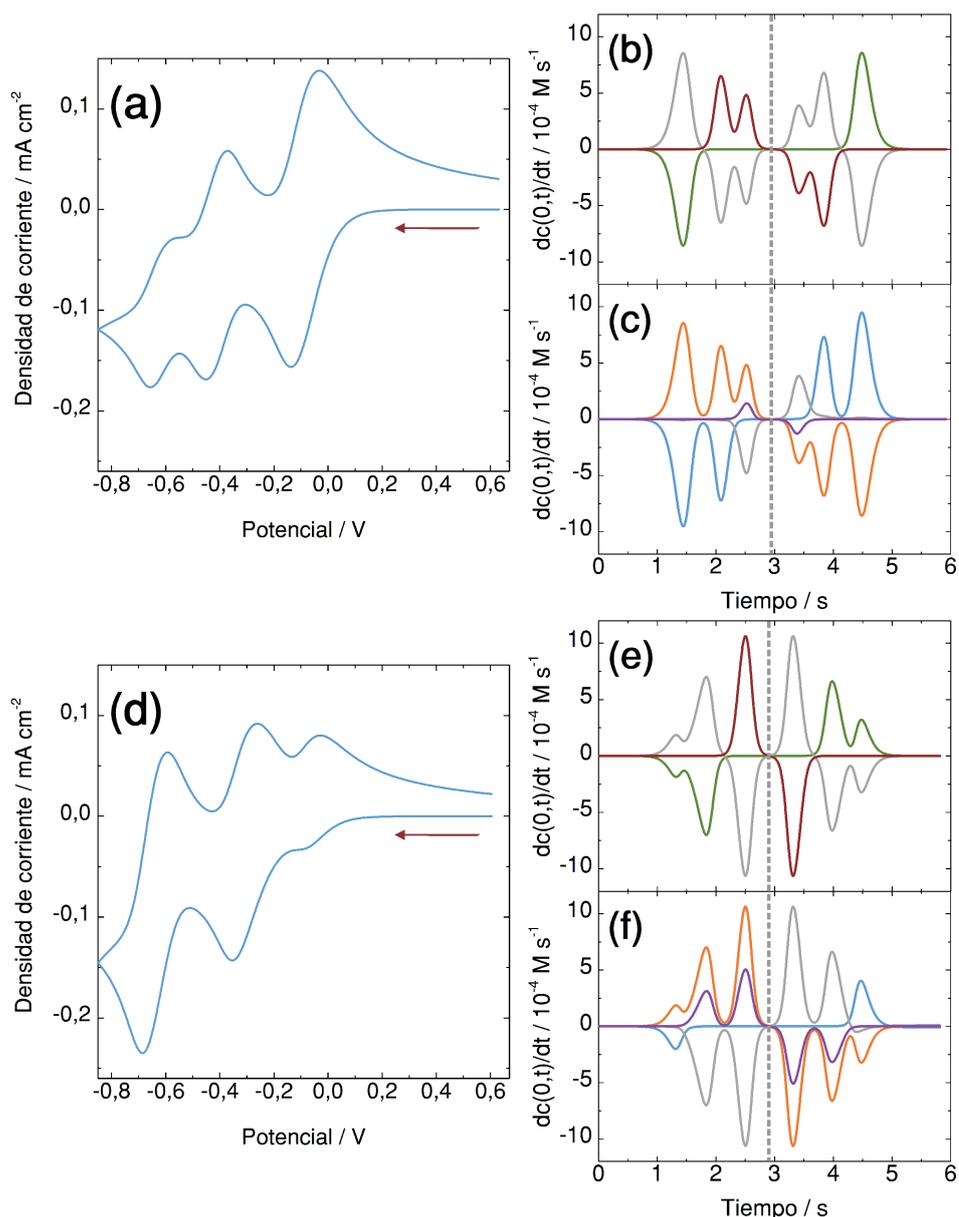
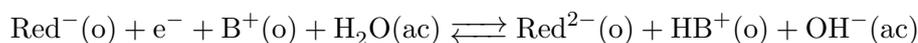
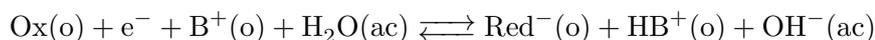
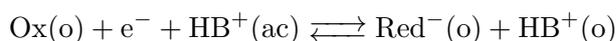


Figura 5.8: Voltamperogramas simulados para distintos pH iniciales y las correspondientes dc/dt en función de tiempo. **(a)-(c)** pH inicial 6,0. **(d)-(f)** pH inicial 7,0. **(b)** y **(e)** $dc(0, t)/dt$ correspondiente a las especies que reaccionan en la interfaz S|L: Ox (—), Red⁻ (—) y Red²⁻ (—). **(c)** y **(f)** $dc(L, t)/dt$ correspondiente a las especies que reaccionan en la interfaz L|L: HB⁺ en la fase orgánica (—), HB⁺ en la fase acuosa (—), B en la fase orgánica (—) y OH⁻ en la fase acuosa (—). El resto de los parámetros iguales a los usados en la figura 5.2.

El segundo caso (panel d), la primera reacción redox se desdobra en dos picos. Mediante el mismo tipo de análisis de las derivadas de las concentraciones interfaciales, es posible determinar que los tres picos corresponden a, en orden:

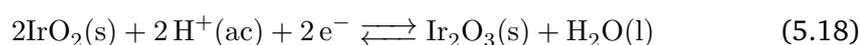


A partir del análisis de la forma de la respuesta corriente-potencial, entonces, es posible obtener información sobre los mecanismos que dan lugar a la transferencia acoplada ET-IT en estos sistemas.

5.3 Validación experimental mediante SECM

Con el objetivo de evaluar experimentalmente el proceso ET-IT que ocurre via autoprotólisis de agua, se propone utilizar la técnica de microscopía de barrido electroquímico para detectar gradientes de iones OH^- en la fase acuosa. Para ello se trabajó en colaboración con el Dr. José Luis Fernández, del Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

Se utilizó como sensor un ultramicroelectrodo (UME) modificado con una capa de iridio oxidado para medir localmente el pH [231, 232]. Este material presenta el siguiente equilibrio redox superficial:



cuyo potencial depende de la concentración de H^+ . Es decir, el UME puede funcionar como un sensor potenciométrico del pH interfacial.

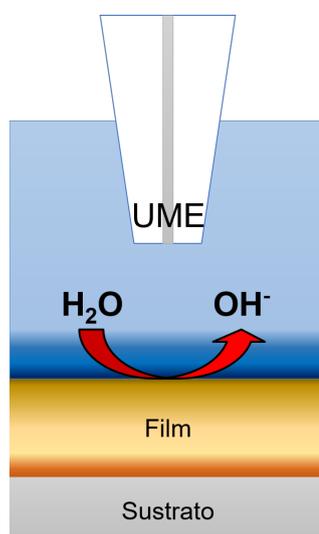


Figura 5.9: Representación esquemática del sensor potenciométrico de pH sobre el electrodo modificado por film grueso. La formación de OH^- como producto del proceso ET-IT vía autoprotólisis de agua ocurre del lado acuoso de la interfaz L|L.

Si se prepara la celda electroquímica con el film grueso en la parte inferior, como se esquematiza en la figura 5.9, es posible utilizar un UME para detectar la formación de

OH^- en la interfaz L|L. Además, aprovechando el tamaño micrométrico del electrodo y la precisión del posicionador del microscopio de barrido electroquímico, se puede obtener información espacial sobre el proceso ET-IT.

5.3.1 Experimental

Preparación del sensor potenciométrico de pH. En primer lugar se depositó electroquímicamente una capa de iridio sobre un UME de platino de $25 \mu\text{m}$ de radio. Se preparó una celda electroquímica utilizando el UME como electrodo de trabajo, colocándolo en posición invertida para evitar la acumulación de burbujas de los gases formados durante la deposición. Se utilizó un alambre de Au como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de calomel saturado. La solución utilizada fue H_2IrCl_6 2,0 mM y H_2SO_4 0,50 M, bajo circulación constante de gas N_2 para eliminar O_2 disuelto y agitar la solución. La electrodeposición se llevó a cabo mediante la aplicación de potencial alterno en forma de onda cuadrada, entre -0,80 V y 0,25 V durante aproximadamente 20 minutos. Se evaluó la deposición del Ir mediante voltamperometría cíclica y microscopía óptica.

La oxidación del Ir depositado se llevó a cabo mediante la repetición de ciclos de voltamperometría en una solución de H_2SO_4 hasta no observar cambios en la respuesta.

Finalmente se realizó una calibración de los sensores con soluciones reguladores de pH 4,0, 7,0 y 10,0, midiendo el potencial del UME con respecto a un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$. Para los distintos sensores preparados se encontraron pendientes de entre -40 y -60 mV por unidad de pH.

Voltamperometría cíclica en film grueso. El equipo utilizado para las medidas de microscopía de barrido electroquímico (SECM) fue diseñado y ensamblado en el Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. El sistema de posicionamiento al cual se encuentra unido el UME cuenta con tres motores de paso de resolución $0,1 \mu\text{m}$ (uno para cada eje cartesiano) y un posicionador piezoeléctrico de tres ejes con resolución de 2 nm para ajustes finos. El control electroquímico se lleva a cabo con un bipotenciostato-galvanostato digital HEKA PG 340.

Se preparó una celda electroquímica utilizando como electrodo de trabajo una placa de carbono vítreo (área geométrica expuesta: $0,38 \text{ cm}^2$) modificada con un film de fase orgánica, un electrodo auxiliar de Au y un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$. La fase orgánica fue una solución de dicarbóvilcobaltato de tetrafenilarsonio 0,038 M y tetracianoquinodimetano 0,23 mM (*Acros Organics*, 98 %)

en 1,2-dicloroetano. El electrolito soporte orgánico fue preparado de acuerdo a lo descrito en la referencia [212]. En la fase acuosa se utilizó clorhidrato de quinidinio (*Sigma*) 3,0 mM como especie que da lugar a la base débil neutra (quinidina) y KCl 0,1 M como electrolito soporte. Las soluciones acuosa y orgánica fueron mezcladas y agitadas para alcanzar el equilibrio, agregando la cantidad necesaria de KOH para ajustar el pH hasta 7,3, para una relación de volúmenes de 0,125. Para quinidina a este valor de pH, la mayor parte de la base neutra se encuentra deprotonada y se particiona hacia la fase orgánica. El potencial del UME se registró con respecto a un segundo electrodo de referencia de Ag|AgCl|KCl(sat.) en la misma celda.

Se realizaron medidas de voltamperometría cíclica con velocidad de barrido de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, registrando la corriente medida en el electrodo de trabajo y el potencial del sensor simultáneamente, en función del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo. La altura del sensor se varió utilizando el posicionador del equipo de SECM.

5.3.2 Resultados

La figura 5.10.a muestra dos ciclos de voltamperometría obtenidos bajo las condiciones experimentales mencionadas previamente, con el sensor alejado de la zona de reacción (4 mm por encima de la interfaz). El pico observado para un potencial apli-

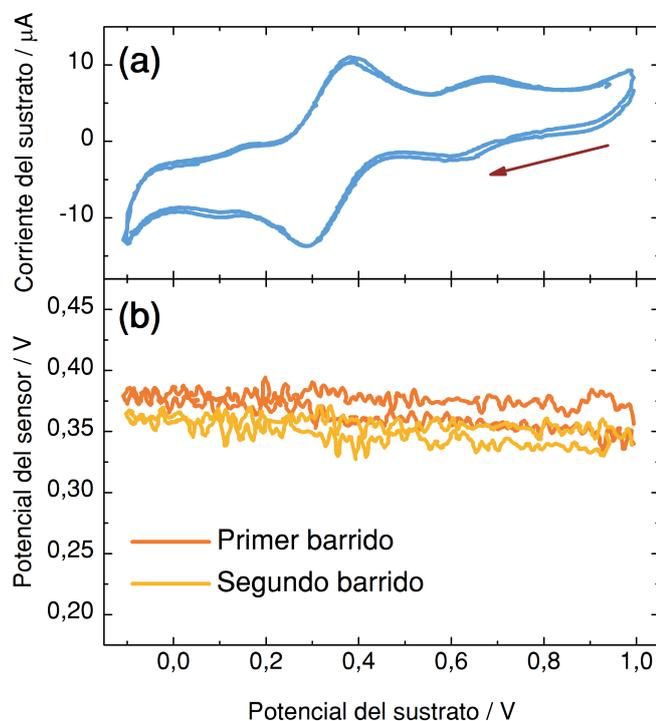


Figura 5.10: (a) Voltamperograma experimental en la configuración de film grueso en la celda de SECM. (b) Potencial del UME registrado durante el experimento de voltamperometría. Distancia de acercamiento UME - interfaz L|L: 4,0 mm.

cado de aproximadamente 0,3 V corresponde a la reducción de TCNQ acoplada con la transferencia facilitada de H^+ vía autoprotólisis de agua. Los picos más pequeños corresponden a reacciones de impurezas presentes en la solución.

En el panel b de la figura 5.10 se presenta el potencial del sensor en función del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo. Como el sensor se encuentra a una distancia mucho mayor que la que puede alcanzar el frente de difusión de OH^- durante el experimento, se observa que el potencial del sensor no varía.

Al acercar el sensor a la interfaz L|L, se comienzan a observar cambios en su potencial durante el barrido de potencial, como se observa en la figura 5.11. En esta figura, los voltamperogramas son similares al presentado para un acercamiento de 4 mm, ya que la presencia del UME no altera significativamente la respuesta electroquímica del electrodo modificado por film grueso. Sin embargo, la respuesta del sensor varía considerablemente a medida que el UME se acerca a la superficie del film. La alcalinización de la fase acuosa en las cercanías la interfaz ocasiona una disminución del potencial del UME. Se puede afirmar entonces que la microscopía de barrido electroquímico resulta útil para verificar la existencia de los gradientes de OH^- formados del lado acuoso de la interfaz L|L que predice el modelo.

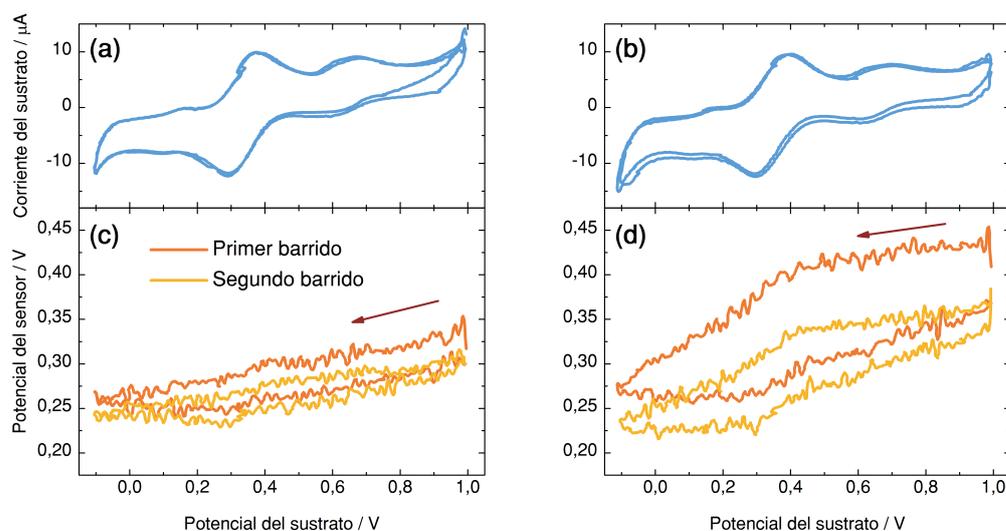


Figura 5.11: (a)-(b) Voltamperogramas experimentales en la configuración de film grueso en la celda de SECM. (c)-(d) Potencial del UME registrado durante el experimento de voltamperometría. Distancia de acercamiento UME - interfaz L|L: (c) 150 μm , (d) 50 μm .

Es importante notar que el potencial comienza a disminuir al mismo tiempo en que en el voltamperograma se observa el pico correspondiente a la formación de OH^- . Luego del pico, se continúa generando OH^- , por lo que el potencial del sensor continúa disminuyendo. El pH en la cercanía de la interfaz comienza a restablecerse en simultáneo con el pico inverso, tanto por la regeneración de reactivos a partir de los productos formados como por la homogenización por difusión. No obstante,

luego de finalizar el primer barrido, el pH no se restablece por completo [106], y durante el segundo barrido vuelve a aumentar.

5.4 Conclusiones

En el capítulo 3 se introdujo el estudio de los procesos acoplados ET-IT, considerando iones que presentan carga permanente. Luego, en el capítulo 4 se usaron estos sistemas para estudiar la transferencia de especies protonables a través de la interfaz L|L. Por último, este capítulo finaliza el estudio de los procesos acoplados ET-IT mediante la consideración de procesos electroquímicos que solo pueden ocurrir en ausencia de solución reguladora de pH. Para ello, se ampliaron los modelos desarrollados previamente y se pudo describir adecuadamente el proceso de transferencia facilitada de H^+ vía autoprotólisis de agua.

Las simulaciones realizadas a partir de este modelo muestran variaciones importantes con respecto a lo observado hasta ahora para procesos ET-IT. La más notable es la dependencia de los potenciales de pico con la concentración absoluta de los reactivos. Mediante las simulaciones fue posible explicar este comportamiento en base a la dependencia del pH interfacial con la concentración del reactivo limitante.

El acceso a las concentraciones interfaciales en cada punto del voltamperograma permite identificar sin ambigüedades los procesos que ocurren en cada una de las interfaces. Por ello, el modelo se puede usar para generar criterios que en el experimento permitan, por ejemplo, la asignación de picos a reacciones particulares.

Finalmente, se utilizó la microscopía de barrido electroquímico para evaluar la formación de iones OH^- mediante el uso de un sensor potenciométrico de pH. Para ello se realizó la electrodeposición de Ir sobre el ultramicroelectrodo, formación del óxido y calibración. Utilizando este sensor se comprobó la formación de frentes de difusión de iones OH^- sobre el film durante un experimento de voltamperometría, y se pudo asignar al pico observado la reacción de transferencia facilitada de H^+ vía autoprotólisis de agua.

Parte II

Procesos de transporte de materia por
convección y difusión

Caracterización del transporte convectivo-difusivo en celdas electroquímicas

Una de las técnicas más utilizadas para aplicar condiciones hidrodinámicas forzadas (CHF) en electroquímica consiste en el empleo de un vástago cilíndrico que rota a una frecuencia controlada. El movimiento del vástago en la solución genera un patrón de circulación del fluido que atrae materia desde el centro de la celda hacia su base, y la expulsa en dirección radial [126, 134]. Por esta razón, comúnmente se ubica el electrodo de trabajo en la base del vástago, maximizando la eficiencia de recolección de materia. Esta configuración se denomina electrodo de disco rotante [233, 234].

La aplicación de CHF puede ser utilizada para calcular la estequiometría de procesos de transferencia de carga, determinar concentraciones, coeficientes de difusión, constantes de transferencia de carga y hallar intermediarios de reacción [3]. Estos sistemas son fáciles de construir con diversos materiales de electrodo y se prestan al tratamiento matemático con facilidad. Este atributo los hace interesantes para su estudio mediante simulaciones computacionales [134].

En estas configuraciones, la transferencia de masa y la velocidad del fluido en las cercanías de la interfaz electroactiva juegan un rol principal en el análisis de la información obtenida. En la figura 6.1 se esquematiza el comportamiento general de un fluido en el plano en presencia de un vástago rotante. Además del movimiento esquematizado en el plano, el fluido se mueve alrededor del vástago en la misma dirección, perpendicular al plano.

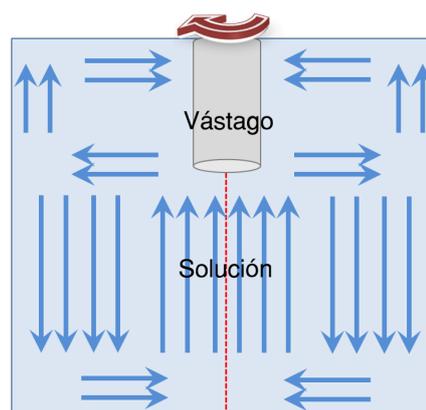


Figura 6.1: Representación esquemática del movimiento del fluido en el plano bajo acción de un vástago rotante. Adaptado de la referencia [134].

En este capítulo se presenta una caracterización en profundidad del patrón de flujo en distintas celdas electroquímicas experimentales modelo bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Se presta particular atención a la aplicación de

CHF en celdas electroquímicas para el estudio de ITIES. La parte experimental de esta caracterización se realizó en colaboración con los doctores Raquel Serial, Manuel Velasco y Rodolfo Acosta, miembros del Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios de Resonancia Magnética en Sólidos, FAMAF-UNC, utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Esta técnica brinda la posibilidad de obtener imágenes en 3D del interior de un objeto y mapas de velocidad en 2D y 3D de fluidos en movimiento, siempre que contengan núcleos activos en RMN. De manera complementaria se usan medidas electroquímicas que permiten evaluar la estabilidad mecánica de la interfaz líquido|líquido cuando solo una de las fases es agitada.

Posteriormente, los resultados de esta caracterización se utilizaron para formular un modelo que permite obtener el campo de velocidades en estos sistemas mediante el método de elemento finito. Al acoplar el transporte de masa por difusión con la convección generada por la agitación mecánica, es posible predecir la respuesta electroquímica bajo CHF.

Este modelo a su vez se puede usar para validar un procedimiento que permite extender la ecuación de Randles-Ševčík a celdas en las que una o ambas fases líquidas se encuentran bajo CHF. Este desarrollo se realizó en colaboración con el Dr. Juan Ovejero, miembro de nuestro grupo de investigación. En este capítulo se muestra este procedimiento junto con su validación tanto por medio de simulaciones de elemento finito como por medidas experimentales con un electrodo de disco rotante.

6.1 Modelo

Los modelos utilizados en este capítulo y en el siguiente comparten aspectos en común relacionados al cálculo de campos de velocidades de fluido, transporte de materia por difusión y convección y reacciones químicas heterogéneas. En esta sección se detallan estos aspectos generales, mientras que en cada sección se discuten los aspectos particulares relevantes a cada sistema de estudio. La estrategia general consiste en calcular inicialmente un campo de velocidades estacionario, \mathbf{v} , y utilizarlo para determinar el transporte de masa acoplado por difusión y convección, considerando las condiciones de contorno dadas por las reacciones heterogéneas y los límites del dominio de la simulación. Se utilizaron tanto modelos en 2D como 3D. En el caso de los modelos en 2D, se utilizan en todos los casos condiciones de contorno de simetría axial, es decir, se utilizan coordenadas cilíndricas y se suponen todas las variables independientes de la coordenada azimutal. Las geometrías utilizadas fueron elegidas de manera de representar fielmente los sistemas experimentales.

La dinámica de fluidos fue resuelta aplicando el método de elemento finito para hallar el campo de velocidades, de acuerdo a las ecuaciones de Navier-Stokes bajo condiciones de flujo incompresible, isotérmico, newtoniano y laminar para bajo número de Mach. Se utilizaron condiciones de contorno de no deslizamiento ($\mathbf{v} = 0$) para representar las paredes externas de las celdas y la interfaz líquido|líquido. Para simular los vástagos rotantes o electrodos de disco rotante se aplicaron condiciones de pared deslizante (\mathbf{v} igual a la velocidad de la frontera del dominio).

La velocidad angular de las paredes móviles (ω) se varió continuamente desde 0 s^{-1} hasta la velocidad angular final durante los primeros 40 segundos de cada simulación. En todos los casos se verificó que se cumplieren las condiciones de estado estacionario comprobando que los campos de velocidades y líneas de flujo no variasen durante los últimos 10 segundos de la simulación. El período de tiempo típico para alcanzar un estado estacionario en los sistemas particulares estudiados varió entre 100 y 120 segundos. En todos los casos, como condición inicial se partió de un fluido quiescente ($\mathbf{v} = 0$).

El transporte de materia fue descrito mediante la ecuación de Nernst-Planck (2.10), ignorando la contribución por migración (suponiendo cantidad suficiente de electrolito soporte). Las condiciones de contorno en las paredes no electroactivas corresponden a flujo nulo, mientras que en las paredes electroactivas varían de acuerdo al modelo planteado.

Todos los cálculos por el método de elemento finito fueron realizados usando el software comercial *Comsol Multiphysics*. La convergencia de los resultados fue asegurada comprobando la independencia de los resultados con respecto a la calidad de la malla y el paso de tiempo usado.

6.2 Experimental

Los experimentos electroquímicos sobre la interfaz L|L se realizaron utilizando un sistema de cuatro electrodos en una celda para dos fases líquidas de $0,25 \text{ cm}^2$ (sección 6.3) o $0,18 \text{ cm}^2$ (sección 6.4) de área interfacial. Como electrodos auxiliares se usaron dos alambres de platino. Los electrodos de referencia fueron $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$. El electrodo de referencia en contacto con la solución orgánica fue sumergido en una solución acuosa de cloruro de tetrafenilarsonio $10,0 \text{ mM}$ (*Merck p.a.*). Los electrolitos soportes usados fueron KCl (*J.T. Baker p.a.*) en agua ultrapura (*Millipore Q*) y dicarbocobaltato de tetrafenilarsonio (TPADCC) en 1,2-dicloroetano (*Dorwil p.a.*). El TPADCC fue preparado de acuerdo a lo descrito en [212]. Se usó bromuro de tetraetilamonio (*Mallinckrodt*) en la fase acuosa en concentración $0,8 \text{ mM}$ (sección 6.3)

o 1,48 mM (sección 6.4). En los experimentos en presencia de ligando se utilizó dibenzo-18-corona-6 (*Sigma*) en concentración 2,0 mM en 1,2-dicloroetano.

Los experimentos de voltamperometría cíclica en ITIES se llevaron a cabo usando un potenciostato con corrección automática de la caída óhmica mediante una técnica de interrupción de corriente [235]. Las CHF fueron aplicadas en la fase superior usando un cilindro rotante recubierto con teflon, aplicando una velocidad angular fija mediante un controlador *Pine*. En los casos en que se agitaron dos fases de manera simultánea, se utilizó un agitador magnético en la fase inferior.

Para los experimentos con la configuración de electrodo de disco rotante (RDE, por su acrónimo en inglés), se utilizó un sistema convencional de tres electrodos con un controlador *Pine* y un potenciostato-galvanostato *Autolab PGSTAT 100*. El electrodo de trabajo es un disco de oro de área geométrica 0,38 cm² pulido con suspensión de alúmina 0,05 μm. Se realizó un pretratamiento electroquímico mediante 20 ciclos de barrido de potencial entre -0,3 V y 1,7 V con velocidad de barrido 0,5 V s⁻¹ en una solución 1 M de H₂SO₄ (*Anedra*). Los potenciales de electrodo son referidos a un electrodo de referencia Ag|AgCl|KCl (sat.). El electrodo auxiliar es una lámina de platino de gran área superficial. La solución utilizada para los experimentos fue K₃[Fe(CN)₆] (*Aldrich*) 5 mM con KCl 0,1 M como electrolito soporte. Se desoxigenó la solución mediante la circulación de gas N₂ antes de la medida electroquímica.

Los experimentos de RMN y MRI se llevaron a cabo para un campo magnético de 7,05 T en un imán superconductor vertical Oxford, operado mediante una consola *Kea2 (Magritek GmbH)*. Se usó un sistema de bobinas de gradientes 3D *Bruker GmbH* con gradientes máximos de 1,5 T m⁻¹. La excitación y detección se llevó a cabo mediante una bobina tipo *birdcage* de 25 mm de diámetro interno y longitud 37 mm *Bruker GmbH*. La radiofrecuencia fue aplicada con un amplificador *Tomco* de 100 W.

Las secuencias de pulsos utilizadas son las informadas en la referencia [236]. Para la determinación de mapas 2D de velocidad, se excitó selectivamente una porción del volumen de 3 mm de espesor en el plano *x-z*. El campo de visión se fijó en 40 mm × 20 mm y se recolectaron matrices de datos de longitud 128 × 64, resultando en una resolución de imagen de 0,3125 mm × 0,3125 mm. Todas las imágenes fueron adquiridas dos veces y los datos promediados. Los datos más relevantes de la secuencia de pulsos son los siguientes: tiempo de eco: $t_E = 14$ ms, $\delta = 1$ ms, $\Delta = 2,2$ ms. Los campos de flujo (*FOF*) se fijaron como $FOF_x = 100$ mm s⁻¹, $FOF_y = 40$ mm s⁻¹ y $FOF_z = 40$ mm s⁻¹ para velocidad angular del vástago de 31,4 s⁻¹ y $FOF_x = 220$ mm s⁻¹, $FOF_y = 120$ mm s⁻¹ y $FOF_z = 120$ mm s⁻¹ para velocidad angular del vástago de 62,8 s⁻¹. Se usó una pequeña cantidad de CuSO₄ disuelto en el agua en todos los experimentos para reducir el tiempo de relajación a

aproximadamente 0,1 s. Dado que el tiempo de relajación de los núcleos de ^1H en el 1,2-dicloroetano es aproximadamente 4,5 s, un tiempo de espera de 20 s fue usado para obtener señal de las dos fases de manera simultánea. Se dejó transcurrir un período de 10 minutos aproximadamente entre el comienzo de la aplicación de CHF y la adquisición de imágenes para asegurar condiciones de flujo estacionario. Todos los experimentos se repitieron al menos tres veces y demostraron ser reproducibles con dispersión en los valores de velocidad menor al 5 %.

6.3 Caracterización experimental de la convección en una celda de dos fases

6.3.1 Estabilidad mecánica de la interfaz líquido|líquido

Estudio mediante resonancia magnética nuclear

Los experimentos electroquímicos en ITIES se realizan generalmente utilizando una celda electroquímica no convencional de cuatro electrodos [20, 237]. Para describir la hidrodinámica en estos sistemas, se estudiaron tres configuraciones distintas, esquematizadas en la figura 6.2. En primer lugar se caracteriza la hidrodinámica de la solución acuosa en una celda de un único compartimento, construida de acrílico (figura 6.2.a). Todos los componentes de esta celda están en perfecta alineación y presentan simetría cilíndrica. En segundo lugar se utiliza una celda de vidrio de dos compartimentos, con un vástago de acrílico (figura 6.2.b). La interfaz entre las

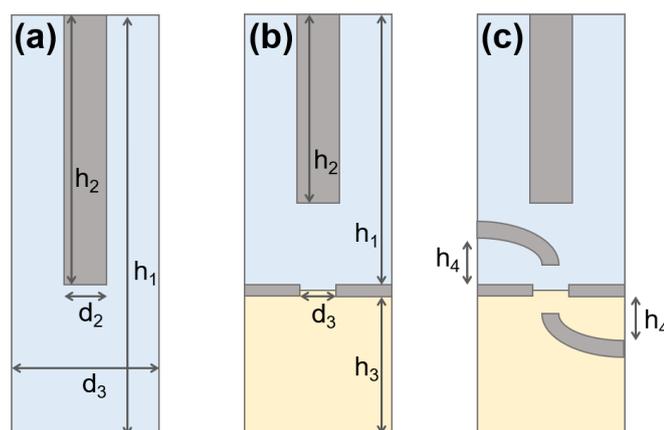


Figura 6.2: Representación esquemática de las celdas analizadas mediante MRI. Los solventes utilizados fueron agua (fase superior) y 1,2-dicloroetano (fase inferior). Las dimensiones se detallan en la tabla 6.1, en el apéndice de este capítulo. (a) celda de acrílico de un único compartimento. (b) celda de vidrio para dos fases líquidas. (c) celda de vidrio para experimentos electroquímicos con capilares Luggin.

dos fases se forma en un orificio en el vidrio que las separa. Debido al método de fabricación, esta celda de vidrio presenta imperfecciones y asimetrías. Por último, se utiliza la celda con la que se realizan los experimentos de ITIES, que presenta dos capilares Luggin a ambos lados de la interfaz L|L para aplicar un potencial eléctrico de manera controlada (figura 6.2.c). En los dos últimos casos, el compartimento inferior se llena con 1,2-dicloroetano y el superior con agua destilada con una pequeña cantidad de CuSO_4 para disminuir el valor de T_1 (ver sección 7.2). Se agitó solo la fase acuosa mediante la rotación controlada de un vástago de acrílico o poliacetil en la parte superior.

Celda de un único compartimento. La hidrodinámica de la celda de mayor simetría se estudió a dos frecuencias de rotación: $31,4 \text{ s}^{-1}$ y $62,8 \text{ s}^{-1}$ (5 y 10 revoluciones por segundo, respectivamente). La figura 6.3 muestra los mapas de cada componente cartesiana de la velocidad adquiridos para un plano vertical que pasa por el centro de la celda. Se distinguen dos regiones de interés: alrededor del vástago y por debajo de su base. En el sector superior de la celda se observa un patrón de flujo similar al encontrado para una celda de Couette, en el que se observan vórtices de Taylor [238]. En el sector inferior se observa una zona de recirculación del fluido. Esta zona resulta

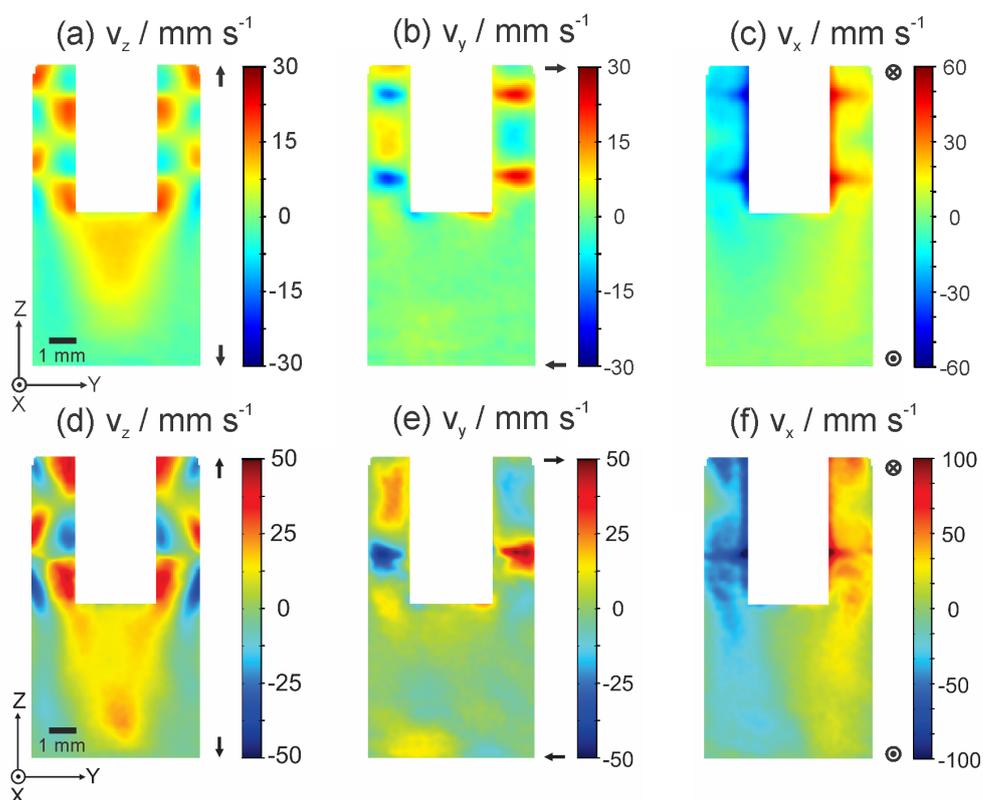


Figura 6.3: Mapas 2D de velocidad bajo CHF del estado estacionario en la celda de acrílico. Los paneles (a) y (d) corresponden a la componente z de \mathbf{v} , los paneles (b) y (e) a la componente y , y los paneles (c) y (f) a la componente x . Fila superior: $\omega = 31,4 \text{ s}^{-1}$. Fila inferior: $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$.

de gran importancia, ya que en el caso de una celda electroquímica, en su base se encuentra la interfaz L|L, en donde se forman los productos o se consumen los reactivos de una reacción electroquímica. El fluido se mueve hacia arriba en el centro de la celda, como se espera para un vástago que rota [126], mientras que el fluido desciende por las paredes laterales de la celda. Resultados similares han sido previamente reportados en bibliografía [238]. Este patrón de circulación resulta en una homogenización muy eficiente del fluido en la zona inferior de la celda, lo cual es crucial para los experimentos electroquímicos bajo CHF.

Celda de dos fases. El patrón de flujos en la sección superior de la celda de dos fases está dominado por los vórtices de Taylor característicos de una celda de Couette. Como la celda es de mayor volumen que el volumen sensitivo de RMN, se presenta solo la región de interés en las imágenes de esta sección.

En primer lugar se evaluó la forma y la estabilidad de la interfaz L|L sin CHF mediante una imagen MRI convencional (figura 6.4.a). En esta imagen ambos líquidos presentan distinto contraste debido a su distinta densidad de protones. Las figuras 6.4.b y c muestran la componente z de la velocidad del fluido para dos frecuencias de agitación distintas. En primer lugar, la comparación de estos datos con la celda de un único compartimento muestra que las imperfecciones en la construcción de la celda de vidrio dan lugar a un patrón de flujo menos simétrico al agitar la fase. Sin embargo, es importante notar que los mapas de velocidad de la fase superior son similares a los observados para la celda de un único compartimento, lo cual implica que la presencia de la fase orgánica no altera significativamente el movimiento de la fase acuosa. Otro aspecto que se puede observar es que al aumentar la frecuencia de agitación, la zona de recirculación se aproxima a las cercanías de la interfaz. Durante un experimento electroquímico esto significa un

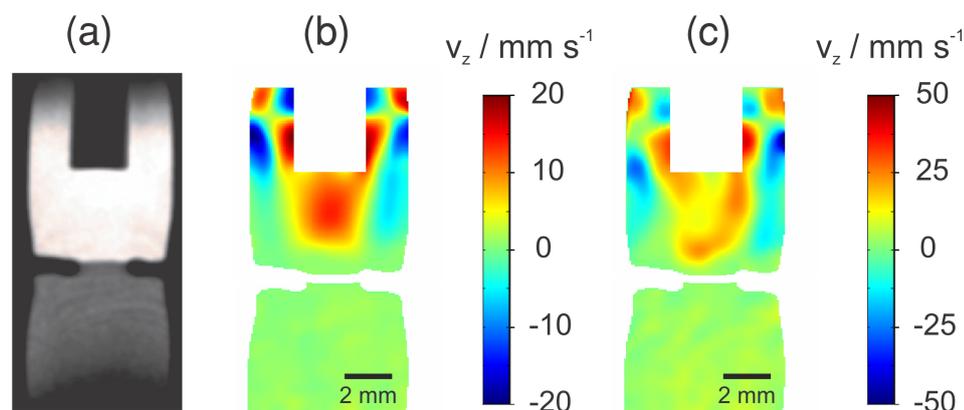


Figura 6.4: (a) Imagen MRI de la celda de dos fases adquirida en ausencia de flujo. Se observa menor intensidad en el compartimento inferior debido a la menor densidad de protones del 1,2-dicloroetano. (b)-(c) Mapas de v_z para velocidad de rotación (b) $31,4 \text{ s}^{-1}$ y (c) $62,8 \text{ s}^{-1}$.

gran aumento en la contribución de la convección al transporte de masa.

Otro aspecto importante que se debe notar en las figuras 6.4.b y c es que todas las componentes de las velocidades del fluido en la fase inferior se encuentran dentro del nivel del ruido experimental. Esto implica que en una medida electroquímica, agitar la fase superior hasta al menos $62,8 \text{ s}^{-1}$ no afecta significativamente el transporte de materia en la fase inferior. Cabe destacar que las medidas electroquímicas se realizan además con capilares Luggin, que cubren parcialmente la interfaz, por lo que es de esperar que la fase inferior permanezca quiescente para frecuencias de agitación aún mayores.

Celda de dos fases con capilares Luggin. Finalmente se analizó el movimiento del fluido en la celda real de dos fases para electroquímica en ITIES. En este caso se realizaron tanto medidas mediante velocimetría por RMN y electroquímica.

La figura 6.5.a muestra la imagen de referencia sin aplicar CHF, en la que se pueden apreciar los capilares Luggin. Al igual que antes, solo se obtuvieron imágenes para el volumen de interés de la celda. En este caso se obtuvieron imágenes para dos cortes verticales, en los planos x - z e y - z . Los paneles b y e muestran los mapas de la componente vertical de la velocidad para $31,4$ y $62,8 \text{ s}^{-1}$. Se puede observar que a pesar de la presencia del capilar, el fluido continúa recirculando de la misma manera: asciende por el centro de la celda y desciende por las paredes laterales. Para la frecuencia de agitación más baja, el capilar apantalla por completo la zona cercana a la interfaz. Esto se puede apreciar claramente para las componentes x e y

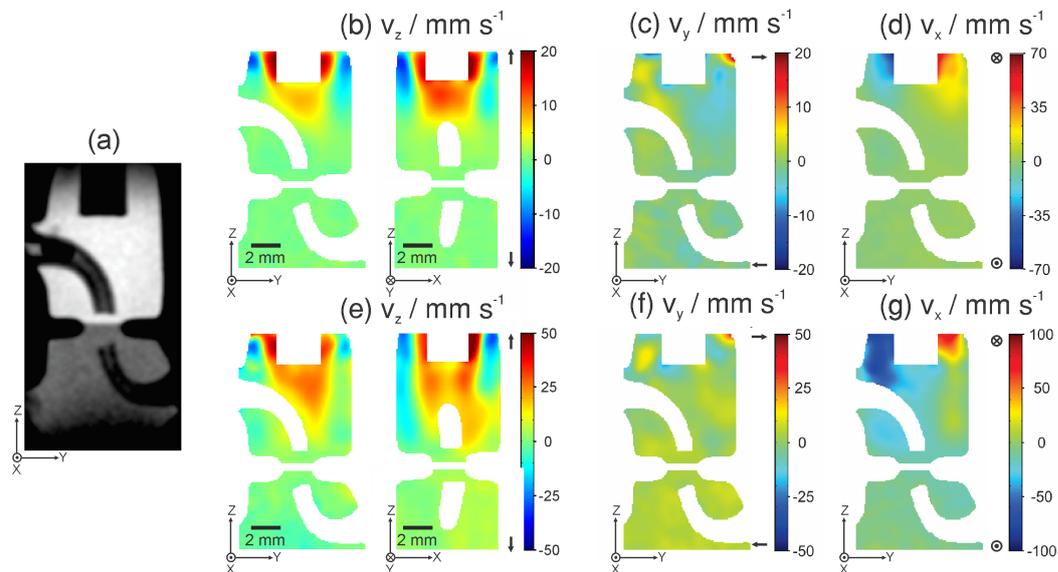


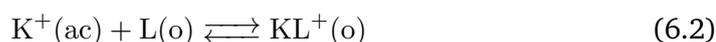
Figura 6.5: (a) Imagen MRI de la celda usada en electroquímica adquirida en ausencia de flujo. (b)-(g) Mapas de velocidad para la celda con capilares luggin bajo CHF. Los paneles (b) y (e) corresponden a la componente z , los paneles (c) y (f) a la componente y , y los paneles (d) y (g) a la componente x . Fila superior: $\omega = 31,4 \text{ s}^{-1}$. Fila inferior: $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$.

de la velocidad (paneles f-i), para los cuales la región de recirculación permanece por encima del capilar. Al agitar a una mayor frecuencia, la zona de recirculación se extiende por debajo del capilar. En ambos casos, los mapas de velocidad en la fase inferior se mantienen dentro del nivel de ruido.

Estudio mediante electroquímica

La estabilidad mecánica de la interfaz formada entre las dos soluciones electrolíticas puede también ser evaluada mediante la respuesta electroquímica. Los mecanismos de transferencia directa y facilitada de iones en estas interfaces han sido ampliamente usados como reacciones modelo, y estudiados por medio de experimentos y teoría [123, 208, 239-242].

Si bien en los capítulos anteriores se mencionaron estos mecanismos en el contexto de equilibrios ácido-base, una definición más general incluye otros tipos de reacciones químicas, por ejemplo formación de complejos. En esta sección se analizan las siguientes reacciones, ambas reversibles en las condiciones empleadas, que transcurren mediante mecanismos de transferencia simple y facilitada de iones, respectivamente:



en donde TEA^+ representa al catión tetraetilamonio, K^+ al catión potasio y L al ligando neutro dibenzo-18-corona-6. Se seleccionaron estas reacciones electroquímicas porque la corriente para la primera está determinada por la transferencia de masa del reactivo en fase acuosa, mientras que para la segunda, en condiciones de exceso de K^+ , la corriente está determinada por la difusión del reactivo en fase orgánica [243].

Para una reacción electroquímica reversible, limitada por la difusión del reactivo, la corriente observada en voltamperometría cíclica es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [3]. Si se observan desviaciones positivas con respecto a esta dependencia, se puede inferir que el control no es difusional. Con este criterio, llevar a cabo estas reacciones de transferencia de iones bajo condiciones hidrodinámicas forzadas permite analizar el efecto de la convección en la estabilidad mecánica de la interfaz.

Transferencia directa. La figura 6.6.a muestra dos voltamperogramas cíclicos en ITIES que corresponden a una transferencia directa para una rampa de potencial asimétrica, bajo CHF en la fase acuosa. Para ambas respuestas, la velocidad de barrido positiva es igual, de manera que al llegar al potencial del vértice, la cantidad total de iones transferida es la misma. Durante el barrido inverso, se usan diferentes velocidades de barrido, y la respuesta presenta la misma forma que la esperada para un proceso reversible controlado por difusión. La figura 6.6.b muestra las corrientes del pico negativo en función de $v^{1/2}$ para los voltamperogramas obtenidos bajo estas condiciones experimentales a distintas velocidades de barrido y frecuencias de agitación. Estos datos muestran que la corriente de pico es proporcional a $v^{1/2}$, como se espera para una reacción reversible, para la cual la fase en la que se encuentra el reactivo permanece quiescente. Esto implica que el movimiento del fluido en la fase acuosa no afecta el transporte de masa en la fase orgánica. Al aumentar la frecuencia de agitación, la cantidad total de iones transferida durante el barrido de ida es mayor, y en consecuencia aumenta la corriente durante el barrido negativo. Por esta razón la pendiente de las rectas aumenta al aumentar ω .

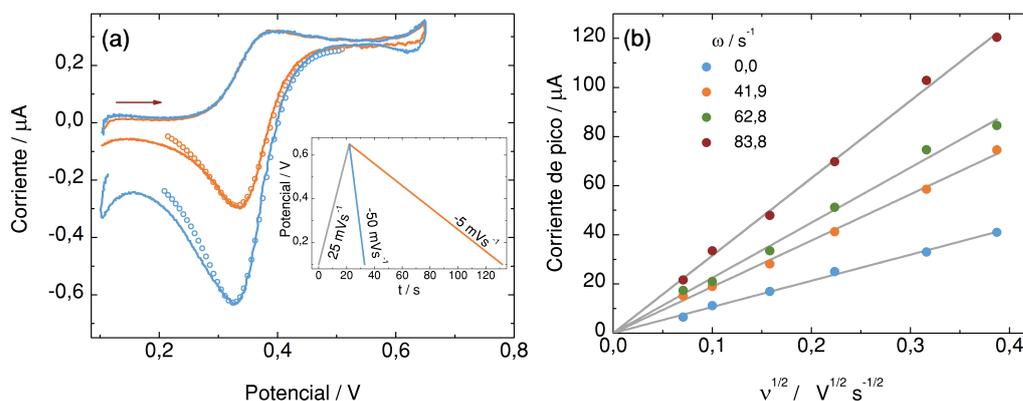


Figura 6.6: (a) Voltamperogramas cíclicos para la transferencia de TEA^+ bajo condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa ($\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$). Barrido directo: $0,025 \text{ V s}^{-1}$. Barrido inverso: $0,005 \text{ V s}^{-1}$ y $0,050 \text{ V s}^{-1}$. Los círculos corresponden a un perfil corriente-potencial simulado considerando transporte de masa únicamente por difusión. El recuadro muestra los barridos de potencial. (b) Valor absoluto de la corriente de pico en función de velocidad de barrido inverso y ajustes lineales correspondientes para distintos valores de ω . La velocidad de barrido directo para todos los casos es $0,025 \text{ V s}^{-1}$. Composición de la fase acuosa: $\text{TEABr } 0,8 \text{ mM} + \text{KCl } 10 \text{ mM}$. Composición de la fase orgánica: $\text{TPADCC } 10 \text{ mM}$.

Transferencia facilitada. El efecto de la convección en la corriente es más notable a bajas velocidades de barrido, y solo si la especie que controla la corriente se encuentra en la fase que está siendo agitada [105, 123, 125]. Es importante destacar que no es necesario aplicar frecuencias de agitación altas para observar cambios apreciables en la corriente. Por lo tanto, es posible detectar electroquímicamente si la cantidad de movimiento de la fase bajo CHF comienza a transferirse hacia la otra fase. Para ilustrar esto, se puede utilizar el mecanismo de transferencia facilitada. La figura 6.7 muestra la corriente de pico para la transferencia facilitada de K^+

aplicando CHF en la fase acuosa. Mientras el movimiento de la fase acuosa no perturbe a la fase orgánica, en la cual se encuentra la especie que limita la corriente, la corriente de pico coincide con la correspondiente a 0 s^{-1} (líneas horizontales). En general esta condición se cumple, sin embargo, se observa una desviación del valor esperado para velocidades angulares altas ($>94,2 \text{ s}^{-1}$). Esta frecuencia marca el límite para la cual se puede suponer que la fase no agitada permanece quiescente durante el experimento para estos solventes y estas dimensiones de celda.

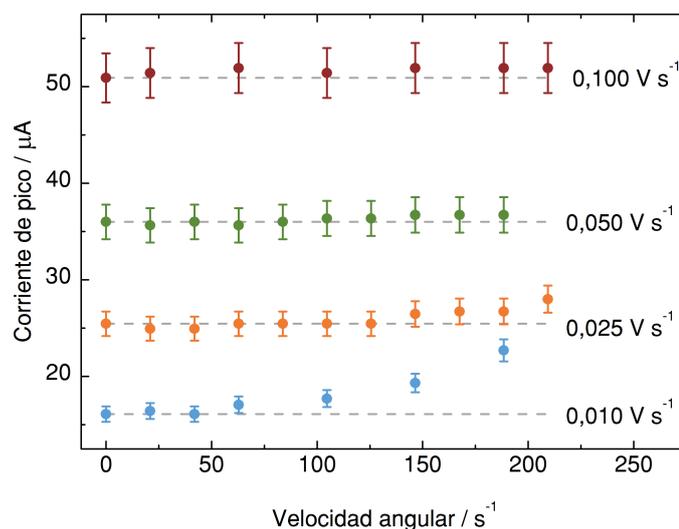


Figura 6.7: Corriente de pico para la transferencia de iones K^+ facilitada por dibenzo-18-corona-6 bajo condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa para distintas velocidades de barrido. Las líneas entrecortadas corresponden a la corriente de pico para $\omega = 0$. Las barras de error son una estimación considerando un 5% de incerteza relativa en la determinación de la corriente de pico. Composición de la fase acuosa: KCl 10 mM. Composición de la fase orgánica: dibenzo-18-corona-6 2,0 mM + TPADCC 10 mM.

Los experimentos electroquímicos para transferencia directa y facilitada de iones concuerdan con las conclusiones obtenidas mediante RMN. Para las frecuencias de rotación que se exploraron, la fase orgánica, que no fue agitada, no presenta perturbación mecánica medible. En el caso de los experimentos electroquímicos, la señal es altamente sensible a la estabilidad mecánica de la interfaz. La buena correlación entre estas dos técnicas independientes es una clara evidencia de la alta estabilidad mecánica de la interfaz L|L bajo CHF. Esta estabilidad asegura que no existe transporte de materia por convección en la fase que no es agitada.

6.3.2 Validación de los campos de velocidad simulados

En la sección anterior se demostró, mediante experimentos electroquímicos y de RMN, que para un intervalo de frecuencias de agitación y velocidad de barrido relativamente amplio, se puede considerar que las dinámicas de fluido de las fases son independientes. Por ende, es válido simplificar considerablemente el modelo considerando que el transporte de masa de la fase inferior está dado solo por

difusión. En esta sección se comparan los mapas de velocidades obtenidos mediante experimentos de RMN con los resultados de simulaciones para distintas geometrías de celda. Los resultados permiten evaluar cuáles son los aspectos que se deben considerar en un modelo para simular correctamente un proceso electroquímico bajo condiciones de convección forzada.

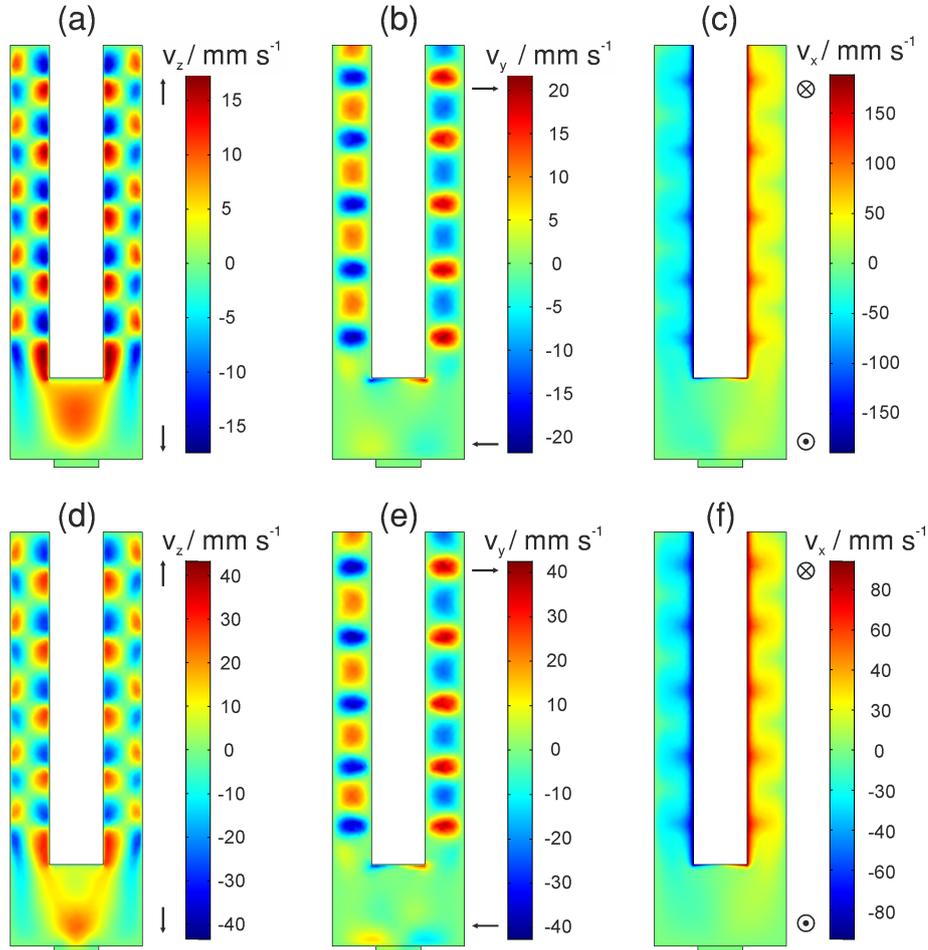


Figura 6.8: Corte en el plano $y-z$ de los campos de velocidad simulados en un modelo 3D en una celda simétrica. Los paneles (a) y (c) corresponden a v_z , los paneles (b) y (d) a v_y , y los paneles (c) y (e) a v_x . Fila superior: $\omega = 31,4 \text{ s}^{-1}$. Fila inferior: $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$.

La figura 6.8 muestra los mapas de cada componente cartesiana de la velocidad del fluido simulados para condiciones comparables a la figura 6.3. Estas simulaciones fueron realizadas en 3D, en una celda que presenta simetría axial. Se comprobó que la velocidad del fluido presenta el mismo tipo de simetría. En la zona superior de la celda, por sobre la base del vástago, se observa un patrón de circulación del fluido conocido como flujo de vórtices de Taylor. Este tipo de flujo se genera en fluidos confinados entre dos cilindros en rotación [244, 245]. Si bien no se adquirieron imágenes MRI en esta zona de la celda, el flujo de vórtices de Taylor ha sido observado por el Dr. Acosta y colaboradores en sistemas similares [238]. En la zona inferior de la celda, los resultados de las simulaciones presentan un buen acuerdo

con los experimentales obtenidos para la celda de acrílico, altamente simétrica y cuyas paredes son regulares. Las simulaciones son capaces de reproducir tanto el patrón general de circulación del fluido como los cambios observados al variar ω , en particular en la dirección z . Sin embargo, como se mencionó previamente, la celda de vidrio presenta imperfecciones que producen un patrón de circulación del fluido menos simétrico (figura 6.4).

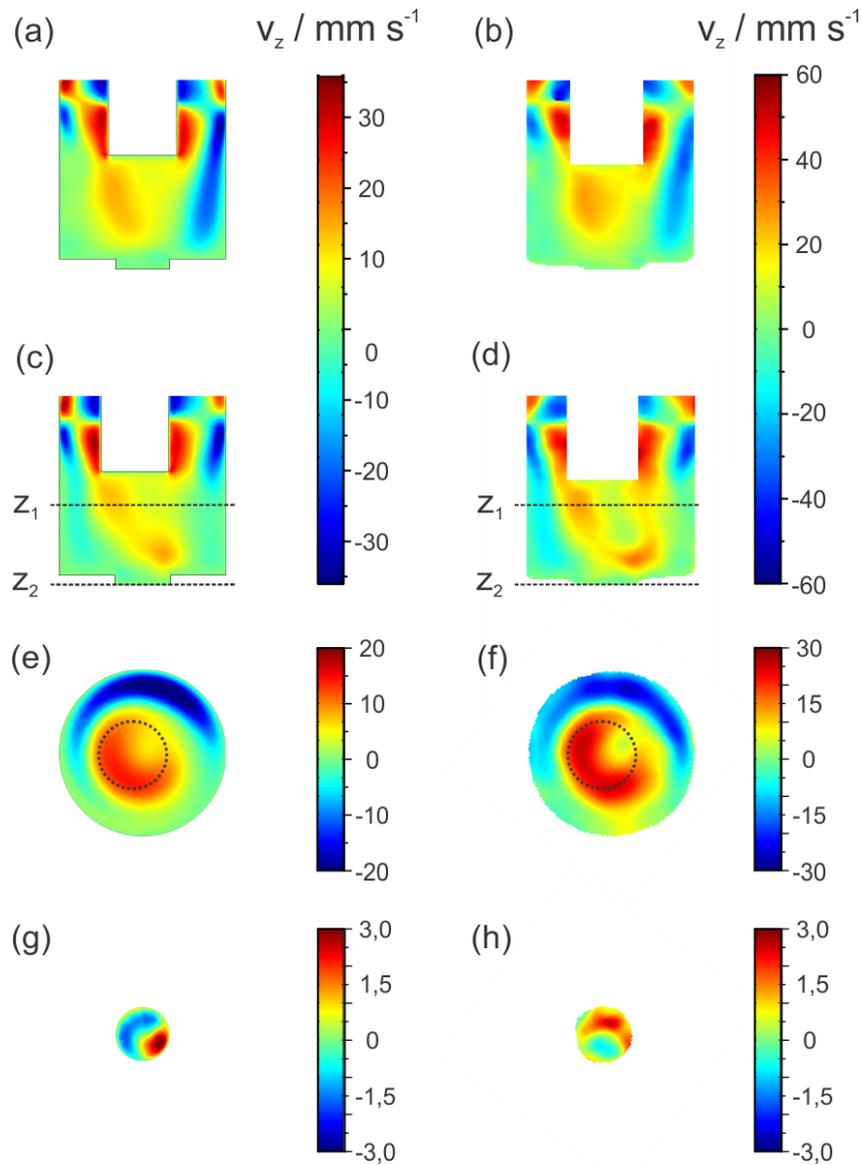


Figura 6.9: Comparación entre los mapas de v_z simulados y experimentales para $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$. Para las simulaciones se omite la zona superior del dominio de simulación. **(a)-(b)** Plano $x-z$. **(c)-(d)** Plano $y-z$. **(e)-(f)** Plano $x-y$, correspondiente a $z = Z_1$ en los paneles (c) y (d). El círculo en línea de puntos representa la posición del vástago. **(g)-(h)** Plano $x-y$, correspondiente a $z = Z_2$ en los paneles (c) y (d). Los paneles **(a),(c),(e),(g)** corresponden a las simulaciones y los paneles **(b),(d),(f),(h)** a resultados experimentales.

Al observar detenidamente los resultados experimentales, es posible determinar que parte de estas desviaciones pueden deberse a que el vástago rotante y la celda

de vidrio no son completamente concéntricos. La distancia entre sus centros es de aproximadamente 0,7 mm. Con el fin de evaluar la magnitud de este efecto, se realizaron simulaciones incorporando esta desviación en la geometría del modelo. Los resultados se comparan con los experimentales en la figura 6.9.

En este caso también se observa un excelente acuerdo entre resultados de las simulaciones y experimentales, lo cual permite confirmar que las desviaciones con respecto a la celda simétrica se originan principalmente en el descentrado del vástago. Los paneles e-h en la figura 6.9 muestran cortes horizontales de la celda, en los cuales se puede apreciar que al aplicar CHF, se generan zonas en las que el fluido se acerca hacia la interfaz ($v_z < 0$) y zonas en las que se aleja de ella ($v_z > 0$). En cuanto al transporte de masa, esto implica que la convección aproxima el reactante hacia la interfaz y aleja el producto formado.

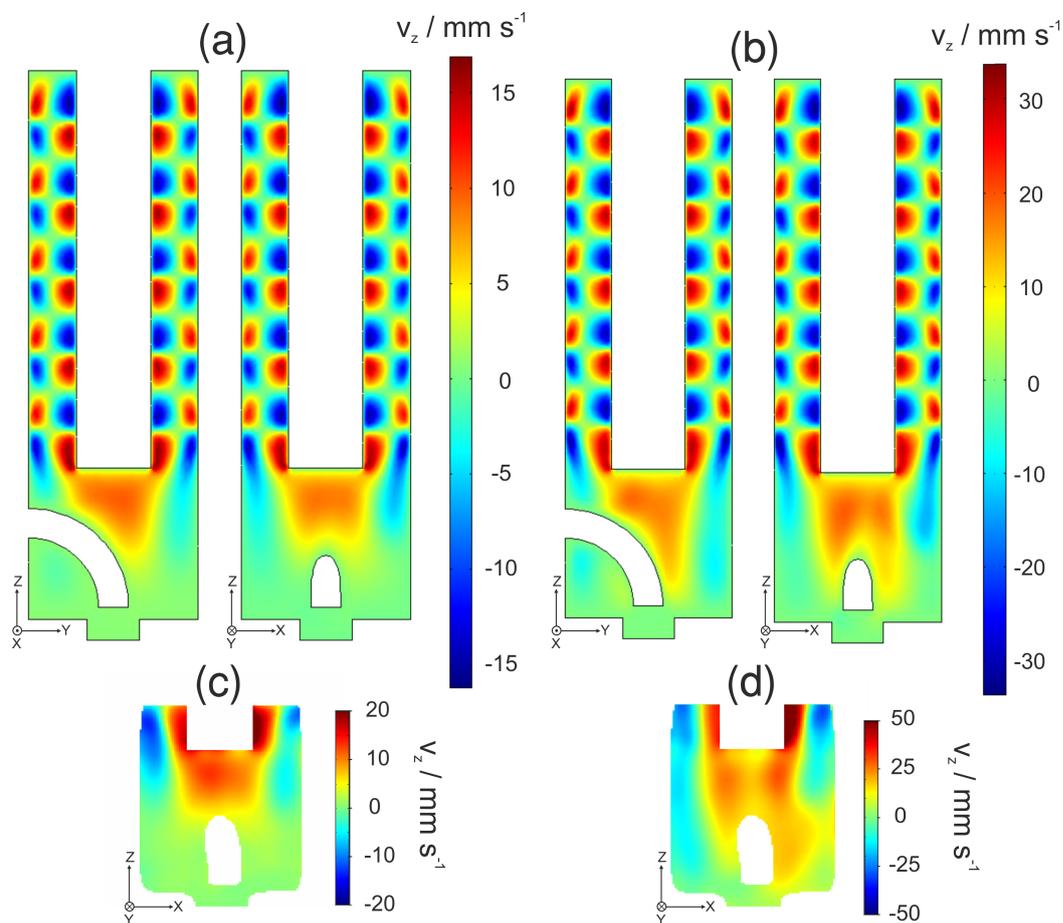


Figura 6.10: (a)-(b) Mapas de v_z simulados en un modelo 3D en una celda con capilares Luggin. (c)-(d) Imágenes experimentales correspondientes a los paneles (a) y (b). (a) y (c) $\omega = 31,4 \text{ s}^{-1}$. (b) y (d) $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$. En el apéndice de este capítulo se presenta una animación que acompaña a esta figura.

Por último, la figura 6.10 muestra los resultados de simulaciones que incorporan el capilar Luggin de la fase superior. La animación 6.1 que se presenta en el apéndice de este capítulo muestra más claramente el movimiento del fluido en el sistema. En

este caso, los mapas de velocidad de la simulación también presentan un excelente acuerdo con los resultados experimentales presentados en la figura 6.5 (que se reproducen en los paneles b y c de la figura 6.10). Estos resultados evidencian que para una velocidad de agitación suficientemente alta, el patrón de circulación transporta el soluto desde y hacia la interfaz, independientemente de la presencia del capilar Luggin.

6.4 Efecto de la convección sobre la respuesta electroquímica

En la sección anterior se validó el modelo de elemento finito que permite obtener simulaciones realistas de los patrones de circulación del fluido en la celda electroquímica. En esta sección se plantea como objetivo realizar una caracterización del transporte de masa mediante difusión y convección y de su efecto en la respuesta experimental en voltamperometría. Con este fin se describe un modelo 1D que incorpora el transporte de masa por convección [125, 246]. Este modelo puede ser usado como prueba de concepto para demostrar la existencia de parámetros reducidos que permiten obtener conjuntos de perfiles corriente-potencial que comparten la misma forma.

6.4.1 Modelo monodimensional

Con el fin de derivar la respuesta corriente-potencial para la transferencia simple del ion M^{z+} , con carga z , entre la fase acuosa y orgánica bajo condiciones hidrodinámicas forzadas, se tienen en cuenta las siguientes suposiciones:

1. La interfaz entre la fase acuosa y orgánica es plana y permanece estática durante el experimento.
2. Ambas fases contienen suficiente electrolito soporte para que el transporte de materia por migración sea despreciable.
3. La interfaz presenta un área superficial suficientemente grande para evitar efectos de borde. De este modo, es posible suponer que el sistema está en condiciones de difusión lineal semi infinita.
4. La reacción de transferencia de carga que ocurre en la interfaz es reversible y puede ser descrita por la ecuación de Nernst.

5. El transporte de masa sucede a lo largo del eje x , normal a la interfaz, definida en $x = 0$. La convección se incorpora como una velocidad de fluido lineal e independiente de la posición, normal a la interfaz.
6. Los coeficientes de actividad correspondientes a todas las especies en solución son iguales a uno.
7. Los efectos de doble capa eléctrica, equilibrios de adsorción, o formación de pares iónicos no son considerados en el modelo.

La transferencia reversible del ion a través de la interfaz se representa por el siguiente equilibrio:



La distribución de especies cargadas en la interfaz se define por la siguiente ecuación de Nernst:

$$\frac{c_{M^{z+}}^{\text{o}}}{c_{M^{z+}}^{\text{w}}} = \theta_{M^{z+}} [S_{\lambda}(t)]^z \quad (6.4)$$

en donde $\theta_{M^{z+}} = \exp\left[\frac{zF}{RT} (\Delta_{\text{o}}^{\text{w}} \phi_{\text{ini}} - \Delta_{\text{o}}^{\text{w}} \phi_{M^{z+}}^{\text{o}})\right]$, siendo $\Delta_{\text{o}}^{\text{w}} \phi_{\text{ini}}$ la diferencia de potencial aplicada a $t = 0$ y

$$S_{\lambda}(t) = \begin{cases} \exp(at) & \text{si } 0 \leq t \leq \lambda \\ \exp[a(2\lambda - t)] & \text{si } t > \lambda \end{cases} \quad (6.5)$$

en donde $a = zFv/RT$, v es la velocidad de barrido y λ es tiempo al cual se alcanza el potencial del vértice.

Con el fin de simular un voltamperograma para una transferencia reversible de carga bajo condiciones hidrodinámicas forzadas, es necesario describir el transporte de las especies hacia y desde la interfaz usando la ecuación de Nernst-Planck en una dimensión:

$$\frac{\partial c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t)}{\partial t} = D_{M^{z+}}^{\alpha} \frac{\partial^2 c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t)}{\partial x^2} - v_x^{\alpha} \frac{\partial c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t)}{\partial x} \quad (6.6)$$

en donde α representa la fase acuosa (w) u orgánica (o) y v_x^α es la velocidad a la cual un elemento de volumen se mueve en la solución a lo largo de la fase α . La fase acuosa se define para valores positivos de x y la fase orgánica para valores negativos.

En contraste al modelo para electrodos de disco rotante propuesto por Cochran y Levich [126, 128], las dimensiones reales y la forma de la celda electroquímica afectan directamente el campo de velocidades del fluido [134, 238]. Como se observó en las secciones anteriores, en las celdas utilizadas en esta tesis doctoral, la interfaz L|L se genera en un orificio en el vidrio que separa las fases. El fluido sigue los patrones de velocidad analizados mediante RMN y simulaciones. En el modelo propuesto, con el fin de simplificar el tratamiento, se supone que la velocidad de convección es independiente de la distancia desde la interfaz (v_x^α es constante).

Teniendo en cuenta esta simplificación, las condiciones de contorno para este sistema se pueden escribir como:

$$x \rightarrow \infty: \quad c_{M^{z+}}^w(x, t) = c_{M^{z+}}^w(x, 0) = c_{M^{z+}}^{w,*} \quad (6.7)$$

$$x \rightarrow -\infty: \quad c_{M^{z+}}^o(x, t) = c_{M^{z+}}^o(x, 0) = c_{M^{z+}}^{o,*} \quad (6.8)$$

$$x = 0: \quad D_{M^{z+}}^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial x} = D_{M^{z+}}^o \frac{\partial c_{M^{z+}}^o(x, t)}{\partial x} \quad (6.9)$$

Aplicando el operador transformada de Laplace (\mathcal{L}) [228] sobre el lado izquierdo de la ecuación 6.6, considerando la fase acuosa, se obtiene:

$$\mathcal{L} \left(\frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial t} \right) = \int_0^\infty \left(\frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial t} \right) \exp(-st) dt \quad (6.10)$$

Integrando por partes:

$$\mathcal{L} \left(\frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial t} \right) = c_{M^{z+}}^w(x, t) \exp(-st) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty s c_{M^{z+}}^w(x, t) \exp(-st) dt \quad (6.11)$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathcal{L} \left(\frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial t} \right) = s\bar{c}_{M^{z+}}^w(x, s) - c_{M^{z+}}^w(x, 0) \quad (6.12)$$

en donde \bar{c} denota la transformada de Laplace de la función c . En el lado derecho de la ecuación 6.6:

$$\mathcal{L} \left[D_{M^{z+}}^w \frac{\partial^2 c_{M^{z+}}^w(x, t)}{\partial x^2} - v_x^\alpha \frac{\partial c_{M^{z+}}^\alpha(x, t)}{\partial x} \right] = D_{M^{z+}}^w \frac{\partial^2 \bar{c}_{M^{z+}}^w(x, s)}{\partial x^2} - v_x^\alpha \frac{\partial \bar{c}_{M^{z+}}^\alpha(x, s)}{\partial x} \quad (6.13)$$

De este modo, el transporte de masa en el espacio de Laplace está dado por:

$$s\bar{c}_{M^{z+}}^w(x, s) - c_{M^{z+}}^w(x, 0) = D_{M^{z+}}^w \frac{\partial^2 \bar{c}_{M^{z+}}^w(x, s)}{\partial x^2} - v_x^\alpha \frac{\partial \bar{c}_{M^{z+}}^\alpha(x, s)}{\partial x} \quad (6.14)$$

Considerando las condiciones iniciales, la solución a la ecuación 6.14 es:

$$\bar{c}_{M^{z+}}^w(x, s) = \frac{c_{M^{z+}}^{w,*}}{s} + \frac{2\bar{i}(s)}{v_x^w - \sqrt{(v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}} \exp \left[\frac{v_x^w - \sqrt{(v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}}{2D_{M^{z+}}^w} x \right] \quad (6.15)$$

Aplicando la transformada inversa y mediante el teorema de convolución [228], se obtiene:

$$c_{M^{z+}}^w(0, t) = c_{M^{z+}}^{w,*} - \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \left[\int_0^t \frac{f(\tau) \exp[-(b^w)^2(t-\tau)]}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau + \int_0^t b^w f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^w \sqrt{t-\tau}) d\tau \right] \quad (6.16)$$

en donde erfc es la función error complementaria, y $b^w = v_x^w/2\sqrt{D_{M^{z+}}^w}$. Realizando el mismo procedimiento en el lado orgánico de la interfaz, y considerando signos opuestos para v_x^w y v_x^o , se obtiene la siguiente ecuación:

$$c_{M^{z+}}^o(0, t) = c_{M^{z+}}^{o,*} + \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^o}} \left[\int_0^t \frac{f(\tau) \exp[-(b^o)^2(t-\tau)]}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau - \int_0^t b^o f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^o \sqrt{t-\tau}) d\tau \right] \quad (6.17)$$

Reemplazando las ecuaciones 6.16 y 6.16 en la ecuación 6.4, se llega a:

$$\frac{c_{M^{z+}}^{o,*} + \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^o}} \left[\int_0^t \frac{f(\tau) \exp[-(b^o)^2(t-\tau)]}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau - \int_0^t b^o f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^o \sqrt{t-\tau}) d\tau \right]}{c_{M^{z+}}^{w,*} - \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \left[\int_0^t \frac{f(\tau) \exp[-(b^w)^2(t-\tau)]}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau + \int_0^t b^w f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^w \sqrt{t-\tau}) d\tau \right]} = \theta_{M^{z+}} [S_\lambda(t)]^z \quad (6.18)$$

Resulta conveniente realizar un cambio de variables para trabajar con la variable adimensional $z (= at)$, que es proporcional al potencial aplicado, y $n (= at/\delta)$, en donde δ es el paso de tiempo asociado con la integración numérica. De esta manera, se obtienen las ecuaciones 6.19 y 6.20:

$$\int_0^t b^\alpha f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^\alpha \sqrt{t-\tau}) d\tau = -\frac{b^\alpha \delta}{a} \left\{ \left[\frac{\sqrt{n} \exp(-(\vartheta^\alpha)^2 n)}{\sqrt{\pi} \vartheta^\alpha} - \frac{\operatorname{erf}(\vartheta^\alpha \sqrt{n})}{2(\vartheta^\alpha)^2} - n \operatorname{erfc}(\vartheta^\alpha \sqrt{n}) \right] g(1) + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{\sqrt{n-i} \exp(-(\vartheta^\alpha)^2 (n-i))}{\sqrt{\pi} \vartheta^\alpha} - \frac{\operatorname{erf}(\vartheta^\alpha \sqrt{n-i})}{2(\vartheta^\alpha)^2} - (n-i) \operatorname{erfc}(\vartheta^\alpha \sqrt{n-i}) \right] \times [g(i+1) - g(i)] \right\} \quad (6.19)$$

$$\int_0^t \frac{f(\tau) \exp[-(b^\alpha)^2(t-\tau)]}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau = \frac{1}{a\psi^\alpha} \times \left\{ g(1) \operatorname{erf}(\sqrt{n\delta\psi^\alpha}) + \sum_{i=1}^{n-1} \operatorname{erf}(\sqrt{(n-i)\delta\psi^\alpha}) [g(i+1) - g(i)] \right\} \quad (6.20)$$

en donde $g(t)$ es una variable proporcional a la corriente y se definen los parámetros $\vartheta^\alpha = -b^\alpha \sqrt{\delta/a}$ y $\psi^\alpha = (b^\alpha)^2/a$. La integración numérica de la ecuación 6.19 fue originalmente propuesta por Nicholson y Shain [247]. Reemplazando las expresiones 6.19 y 6.20 en la ecuación 6.18 se puede utilizar un método recursivo para calcular la corriente. Es posible demostrar que para $v_x^w = 0$ y $v_x^o = 0$, esta ecuación se reduce a la expresión para una transferencia de carga reversible controlada por

difusión [192]. En procesos reversibles controlados por difusión, se destaca que la función corriente $\chi(at)$ es única. Por el contrario, resulta claro que en un régimen difusional-convectivo, no es posible encontrar un perfil corriente-potencial único como en el caso de $\chi(at)$, que describa la forma de todos los voltamperogramas para cada velocidad de barrido y velocidad de convección. Esto se debe a que la forma de cada voltamperograma es particular para cada par de valores de v_x^w y v_x^o , con el resto de los parámetros constantes.

Por otro lado, también cabe destacar que la ecuación para el transporte de masa difusivo-convectivo (ecuación 6.6) puede ser extendido a una configuración clásica de electrodo de disco rotante, considerando $c_{M^{z+}}^w(0, t) = c_{Red}(0, t)$ y $c_{M^{z+}}^o(0, t) = c_{Ox^+}(0, t)$ y $|v_x^w| = |v_x^o|$.

6.4.2 Parámetro reducido ψ^α

Los parámetros ψ^α en cada fase α (ecuación 6.20) se pueden considerar como una comparación entre un parámetro interno del sistema (coeficiente de difusión de M^{z+}) con dos variables externas (velocidad de barrido y velocidad de convección). Se puede interpretar este parámetro como una medida de la competencia entre dos contribuciones al transporte de masa para una dada duración del experimento, de acuerdo a la expresión:

$$\psi^\alpha = \frac{(b^\alpha)^2}{a} = \frac{RT}{4zF} \cdot \frac{(v_x^\alpha)^2}{vD_{M^{z+}}^\alpha} \quad (6.21)$$

El cociente entre el desplazamiento medio dado por convección $\langle \Delta x_{conv}^\alpha \rangle$ y por difusión $\langle \Delta x_{dif}^\alpha \rangle$ se puede considerar de acuerdo a:

$$\frac{\langle \Delta x_{conv}^\alpha \rangle}{\langle \Delta x_{dif}^\alpha \rangle} = \frac{v_x^\alpha t_{exp}}{\sqrt{2D_{M^{z+}}^\alpha t_{exp}}} \quad (6.22)$$

en donde t_{exp} es el tiempo de duración del experimento, que se puede expresar como $t_{exp} = 2|\Delta_o^w \phi_\lambda - \Delta_o^w \phi_{ini}| \cdot v^{-1}$, en donde $\Delta_o^w \phi_\lambda$ es el potencial de vértice. La ecuación 6.22 se puede escribir entonces como:

$$\frac{\langle \Delta x_{conv}^\alpha \rangle^2}{\langle \Delta x_{dif}^\alpha \rangle^2} = \frac{(v_x^\alpha)^2 t_{exp}}{2D_{M^{z+}}^\alpha} = |\Delta_o^w \phi_\lambda - \Delta_o^w \phi_{ini}| \frac{(v_x^\alpha)^2}{vD_{M^{z+}}^\alpha} = |\Delta_o^w \phi_\lambda - \Delta_o^w \phi_{ini}| \frac{4zF}{RT} \psi^\alpha \quad (6.23)$$

por lo tanto,

$$\psi^\alpha \propto \frac{\langle \Delta x_{\text{conv}}^\alpha \rangle^2}{\langle \Delta x_{\text{dif}}^\alpha \rangle^2} \quad (6.24)$$

Teniendo esto en cuenta, es posible mantener constante la relación entre el transporte de masa convectivo y difusivo manteniendo constantes los parámetros ψ^α . En consecuencia, la ecuación de Randles-Ševčík [162, 248] puede ser generalizada, considerando transporte por convección y difusión como función de estos parámetros reducidos:

$$i(\psi^w, \psi^o, t) = zFAc_{M^{z+}}^{w,*} \sqrt{\pi D_{M^{z+}}^w a} X(\psi^w, \psi^o, t) \quad (6.25)$$

en donde $X(\psi^w, \psi^o, t)$ es la nueva función corriente para transporte convectivo-difusivo en el sistema de dos fases. La corriente es, entonces, proporcional a la concentración inicial del ion, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, la raíz cuadrada del coeficiente de difusión acuoso y a la velocidad de convección. Considerando que $a = (v_x^\alpha)^2 / (4\psi^\alpha D_{M^{z+}}^\alpha)$, es posible escribir dos expresiones equivalentes para la corriente (ecuación 6.25) para valores fijos de ψ^w y ψ^o :

$$i(\psi^w, \psi^o, t) = zFAc_{M^{z+}}^{w,*} v_x^w \sqrt{\frac{\pi}{4\psi^w}} X(\psi^w, \psi^o, t) \quad (6.26)$$

$$i(\psi^w, \psi^o, t) = \frac{zFAc_{M^{z+}}^{w,*} v_x^o}{\xi} \sqrt{\frac{\pi}{4\psi^o}} X(\psi^w, \psi^o, t) \quad (6.27)$$

en donde $\xi^2 = D_{M^{z+}}^o / D_{M^{z+}}^w$.

La figura 6.11 ilustra el efecto de variar ψ^w y ψ^o sobre la forma del voltamperograma, para la transferencia de M^{z+} desde la fase acuosa hacia la orgánica. Si $\psi^w = \psi^o = 0$, se obtiene una respuesta típica para un proceso controlado por difusión. Si la aplicación de CHF afecta por igual a ambas fases ($\psi^w = \psi^o > 0$), el resultado obtenido es el equivalente para un electrodo de disco rotante, para el cual el transporte de materia de reactivo y producto ocurre en la misma fase: se observa una corriente límite en lugar de un pico y durante el barrido inverso no se observa corriente. Si $\psi^w > 0$ y $\psi^o = 0$, solo la fase en la cual se encuentra el reactivo se encuentra bajo convección. Esto implica que el M^{z+} no se agota en la interfaz, y se observa una corriente límite en lugar de un pico difusional durante el barrido directo. Como el producto permanece en las cercanías de la interfaz del lado orgánico, durante el

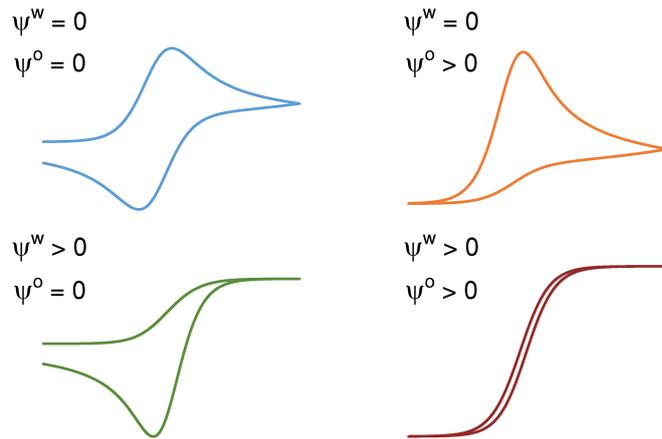


Figura 6.11: Representación esquemática de las formas esperadas de la respuesta electroquímica para distintas combinaciones de los parámetros ψ^w y ψ^o . El catión está inicialmente presente solo en la fase acuosa. Otros parámetros de simulación: $z = 1$, $\xi = 1$, $c_{M^{z+}}^{ini} = 1,0$ mM, $v = 0,05$ V s⁻¹, $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^o = 0,0$ V, $D_{M^{z+}}^w = D_{M^{z+}}^o = 5,0 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.

barrido inverso se observa un pico de corriente negativa, debido a la reacción de transferencia desde la fase orgánica hacia la acuosa. Por último, en el caso en que $\psi^w = 0$ y $\psi^o > 0$, durante el proceso directo se observa un pico de corriente, pero como el producto formado se dispersa en la fase orgánica, no se observa el proceso inverso.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, mantener los parámetros ψ^α constantes permite encontrar conjuntos o familias de voltamperogramas que presentan la misma forma funcional, y se diferencian únicamente por la magnitud de la corriente. La figura 6.12 muestra como ejemplo tres rectas que representan tres

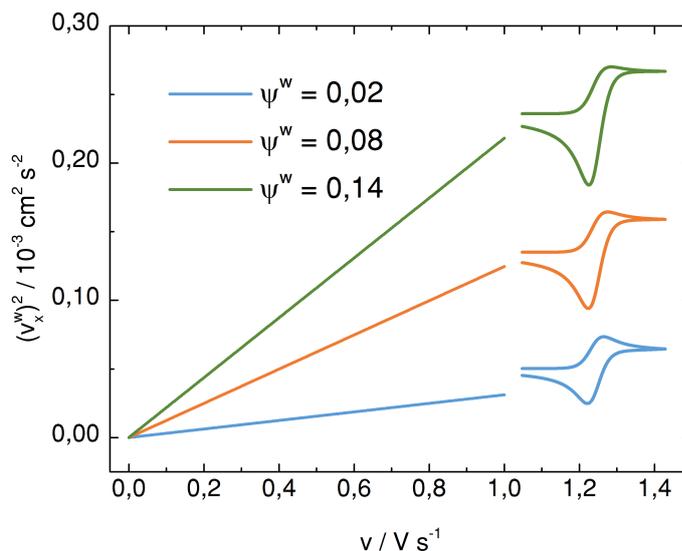


Figura 6.12: Representación gráfica de los pares $(v, (v_x^w)^2)$ que dan lugar a voltamperogramas con la misma función $X(\psi^w, \psi^o, t)$, para $\psi^o = 0$ y distintos valores del parámetro reducido ψ^w .

familias distintas. Para cada una de ellas, para cada valor de v_x^α , se puede hallar un valor de v tal que ψ^w y ψ^o permanezcan constantes, y por ende mantener la forma del voltamperograma.

6.4.3 Resultados del modelo en 2D

Reducir el campo de velocidades que tiene lugar en la celda al agitar a un único parámetro v_x^α es una simplificación importante. Si bien esta simplificación permite utilizar el modelo 1D como prueba de concepto y demostrar la existencia de ψ^α , es necesario evaluar su validez.

Para realizar esta validación se utilizó un modelo en 2D para determinar el campo de velocidades estacionario de los fluidos y así utilizar este resultado para calcular el transporte de materia convectivo-difusivo de acuerdo a lo descrito en la sección 2.1.5. Como condiciones de contorno para el transporte de masa, se fijó una condición de flujo nulo en las paredes que representan los bordes de la celda. En el caso del límite que representa la interfaz, el flujo se describió mediante la ecuación de Butler-Volmer, con una corriente de intercambio suficientemente alta para observar la transferencia de carga como reversible a todas las velocidades de barrido usadas. El potencial de la interfaz fue variado de acuerdo a un barrido triangular de potencial en una ventana de potencial de 600 mV de amplitud centrada en el potencial estándar de transferencia de M^{z+} , que se fijó en 0 V.

Se simularon voltamperogramas bajo CHF, variando los siguientes parámetros: velocidad angular del vástago rotante (ω), velocidad de barrido de potencial (v) y los parámetros que dan identidad al fluido. A los fines de este modelo, el fluido está descrito únicamente por dos parámetros: densidad (ρ) y viscosidad (η). Se utilizaron parámetros correspondientes a agua ($\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ y $\eta = 8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$) y a 1,2-dicloroetano ($\rho = 1247 \text{ kg m}^{-3}$ y $\eta = 7,6 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$). Como se mencionó previamente, en el modelo 1D, el parámetro v_x^α es una forma simplificada de describir el movimiento del fluido en toda la celda. En 2D, ω funciona como una variable equivalente a v_x^α en 1D.

Con el fin de ilustrar más claramente el efecto de la asimetría en el transporte de masa en estos sistemas, se presenta la animación 6.2 en el apéndice de este capítulo. En ella se muestra un voltamperograma obtenido mediante este modelo, acompañado del mapa de concentraciones, con agitación en la fase acuosa. Esta situación corresponde a $\psi^w > 0$ y $\psi^o = 0$ en la figura 6.11.

Con el fin de comprobar la existencia de las familias postuladas a partir de la prueba de concepto, se identificaron seis familias distintas (tres con CHF en fase acuosa y

tres en fase orgánica). Los resultados se muestran en la figura 6.13. Para obtener cada una de ellas, se simuló en primer lugar un voltamperograma inicial utilizando parámetros ω y v elegidos arbitrariamente. Luego se eligieron otros valores de ω y para cada uno se llevaron a cabo simulaciones con distintos valores de v , hasta comprobar la igualdad entre las corrientes normalizadas por $v^{1/2}$ (de acuerdo a la ecuación 6.25).

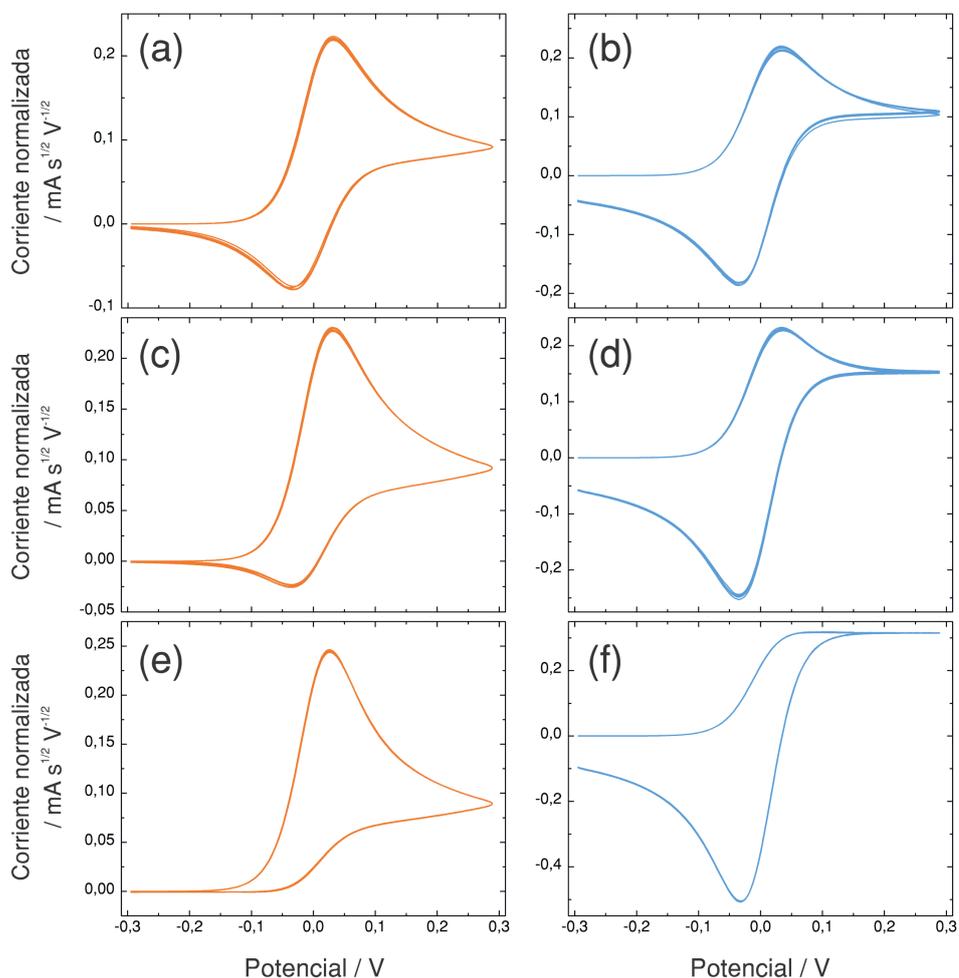


Figura 6.13: Voltamperogramas mostrando la corriente normalizada por $v^{1/2}$ para seis familias distintas. Los paneles de la izquierda corresponden a CHF en la fase orgánica y los de la derecha a CHF en la fase acuosa. En cada panel se presentan cinco voltamperogramas obtenidos para distintos valores de ω , con la velocidad de barrido necesaria para obtener voltamperogramas con la misma forma funcional. Velocidades de agitación usadas: **(a)-(d)** 62,8, 73,3, 83,8, 94,2 y 105 s^{-1} . **(e)-(f)** 83,8, 94,2, 105, 115 y 126 s^{-1} .

La excelente coincidencia entre los distintos voltamperogramas mostrados en cada uno de los paneles de la figura 6.13 muestra que efectivamente existen familias de voltamperogramas para los cuales las componentes difusiva y convectiva del transporte de masa son proporcionales. Sin embargo, no se cuenta con una expresión analítica para la relación entre ω y v , como para el caso de v_x^α y v (ecuación 6.21). La figura 6.14 muestra los gráficos equivalentes a la figura 6.12 para el modelo 2D, con los valores de ω en lugar de $(v_x^\alpha)^2$, es decir, los pares (v, ω) correspondientes a

voltamperogramas que pertenecen a la misma familia. En estos gráficos se puede observar que para una dada familia, la relación entre estas variables es lineal, con una ordenada al origen aproximadamente igual para todas las familias. Es importante notar que para valores de ω menores a los presentados en estas figuras, la forma de las respuestas comienza a variar considerablemente y dejan de ser superponibles con las graficadas. Es decir, en el caso de ITIES, suponer que el campo de velocidades en todo el fluido se puede describir con un único parámetro deja de ser válido para velocidades bajas de agitación. Como se verá más adelante, este no es el caso para un electrodo de disco rotante.

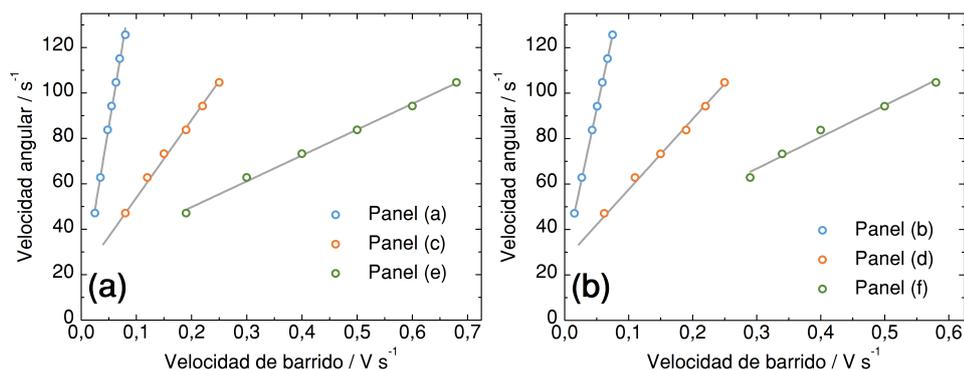


Figura 6.14: Pares (v, ω) correspondientes a las familias de voltamperogramas graficadas en la figura 6.13. Las líneas continuas representan el ajuste lineal de cada familia. **(a)** Agitación en fase orgánica. **(b)** Agitación en fase acuosa.

6.4.4 Resultados experimentales

Con el fin de validar los resultados obtenidos mediante las simulaciones, se realizaron medidas experimentales tanto en la configuración de ITIES como con un electrodo de disco rotante. Con el fin de obtener resultados correspondientes a valores no nulos de ψ^w y/o ψ^o , se realizaron voltamperogramas para la transferencia directa de TEA^+ desde la fase acuosa hacia la fase orgánica.

Si bien experimentalmente no se tiene acceso a los parámetros v_x^α , a partir de la forma del voltamperograma es posible analizar cualitativamente el efecto de aplicar CHF en cada una de las fases. Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica para comparar distintas condiciones de transporte de masa en cada una de las fases. Los resultados se presentan en la figura 6.15. En el panel a, donde se presenta un voltamperograma adquirido para ambas soluciones en reposo, se observa el comportamiento típico para un proceso de transferencia del ion TEA^+ reversible controlado por difusión. En el panel b se muestra que al agitar la fase orgánica, la corriente negativa correspondiente al proceso de transferencia de TEA^+ desde la fase orgánica hacia la acuosa se ve reducida. En el panel c puede observar que el proceso de transferencia da lugar a una corriente límite durante el barrido

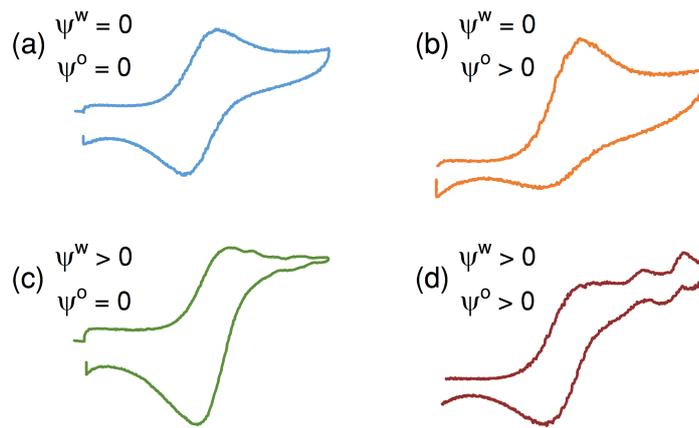


Figura 6.15: Voltamperogramas experimentales correspondientes a la transferencia de TEA^+ desde la fase acuosa hacia la fase orgánica bajo condiciones quiescentes o CHF en las fases acuosa y orgánica. En todos los casos la velocidad de barrido es $0,080 \text{ V s}^{-1}$. **(a)** $\omega_w = 0$, $\omega_o = 0$. **(b)** $\omega_w = 0$, $\omega_o = 94,2 \text{ s}^{-1}$. **(c)** $\omega_w = 94,2 \text{ s}^{-1}$, $\omega_o = 0$. **(d)** $\omega_w = 94,2 \text{ s}^{-1}$ y agitación en fase orgánica. Composición de la fase acuosa: $\text{KCl } 10 \text{ mM} + \text{TEABr } 1,5 \text{ mM}$. Composición de la fase orgánica: 10 mM TPADCC .

directo. Se observa además un incremento en la corriente del proceso inverso, con respecto al voltamperograma en condiciones quiescentes. Por último, en el panel d, a pesar de las dificultades experimentales para aplicar CHF en ambas fases simultáneamente, se puede apreciar la corriente límite debido al aumento en la eficiencia de transporte de masa en la fase acuosa y la desaparición del pico inverso debido a la homogenización de la fase orgánica. En resumen, de manera cualitativa es posible mostrar que los experimentos siguen el comportamiento predicho por el modelo 1D en la figura 6.12.

Con el fin de analizar este comportamiento de manera cuantitativa, se realizaron medidas experimentales utilizando un RDE para hallar la relación que debe mantenerse entre v y ω para conservar la proporción entre las contribuciones difusional y convectiva al transporte de masa. Para caracterizar el transporte de masa se evaluó la reacción de reducción del ion $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{3-}$ sobre un electrodo de oro. Se llevó a cabo un procedimiento similar al realizado en la sección anterior para las simulaciones de ITIES. En la figura 6.16.a se presenta un voltamperograma normalizado representativo de cada una de las tres familias obtenidas, mientras que en el panel b se muestran los valores de v y ω para los cuales se logró la mejor coincidencia entre los miembros de cada familia. En este gráfico resulta notable la relación directamente proporcional entre estos dos parámetros, en contraste con la relación lineal de ordenada al origen no nula para las simulaciones de ITIES. Además, la relación se mantiene aun para velocidades angulares muy bajas, en contraste con ITIES.

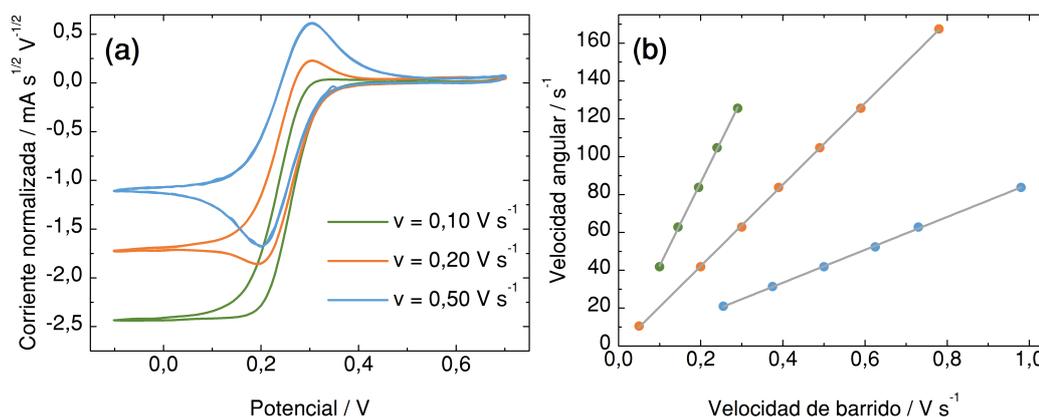


Figura 6.16: (a) Voltamperogramas normalizados representativos de cada una de las tres familias halladas en los experimentos de RDE, correspondientes a la reacción de reducción de $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{3-}$. Para los tres casos, $\omega = 41,9 \text{ s}^{-1}$. (b) Pares (v, ω) correspondientes a las familias de voltamperogramas graficadas en el panel a. Las líneas continuas representan el ajuste lineal de cada familia.

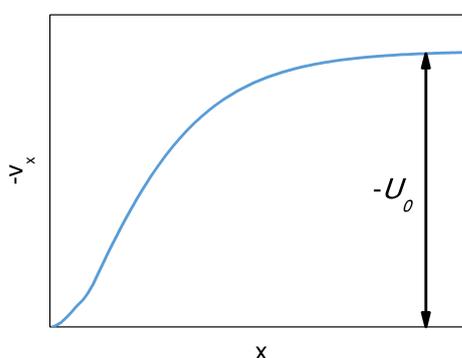


Figura 6.17: Componente vertical de la velocidad del fluido en función de la distancia al electrodo para un electrodo de disco rotante.

En el caso del RDE, para el cual la reacción electroquímica ocurre sobre la base del vástago rotante, el comportamiento del fluido está muy bien caracterizado [3, 126, 128]. En las cercanías del electrodo, la componente vertical de la velocidad del fluido es independiente de r y tiende asintóticamente a U_0 (figura 6.17). Si en el modelo 1D el valor de v_x^α representa solo la componente perpendicular al plano del electrodo, se puede suponer que es proporcional U_0 . A su vez, el valor de U_0 es directamente proporcional a $\omega^{1/2}$ [3]. Como se comprueba experimentalmente a partir de la figura 6.16.b, $\omega^{1/2}$ y $v^{1/2}$ también son proporcionales. En consecuencia, este experimento permite comprobar que en el caso del RDE, la relación entre $(v_x^\alpha)^2$ y v para una misma familia sigue efectivamente la relación determinada a partir del modelo 1D. Simbólicamente:

$$(v_x^\alpha)^2 \propto (U_0)^2 \propto \omega \propto v \quad (6.28)$$

Siguiendo el mismo razonamiento, y en base a la relación lineal observada en la figura 6.14, se puede deducir que existe una relación lineal entre $(v_x^\alpha)^2$ y ω en el caso de ITIES. Esta diferencia puede originarse en que la señal electroquímica proviene de una región de la celda distinta a la que causa el movimiento del fluido. El fluido aproxima el reactante y aleja el producto de la interfaz a causa de los rebotes del fluido en las paredes de la celda. Estos rebotes ocasionan una disminución en la eficiencia en la transferencia de cantidad de movimiento del vástago al fluido en la interfaz. Este efecto se manifiesta como una relación lineal entre ω y $(v_x^\alpha)^2$, con una ordenada al origen positiva.

6.5 Conclusiones

En este capítulo se han alcanzado dos objetivos generales: en primer lugar, se desarrolló y validó un método que permite modelar el movimiento de una solución en una celda electroquímica. En segundo lugar, se caracterizó de manera general el transporte de materia en ITIES bajo CHF en una o ambas fases. Para lograr estos objetivos se utilizó una aproximación que combina experimentos electroquímicos y de MRI y simulaciones que tienen en cuenta distintos niveles de detalle.

En primer lugar se utilizaron experimentos de MRI, que permitieron observar los patrones de circulación del fluido. Con el fin de comprender mejor la dinámica del fluido, se utilizaron celdas de complejidad creciente, finalizando con medidas en la celda real utilizada en los experimentos de electroquímica. Estos resultados permitieron concluir que imperfecciones en las paredes de la celda dan lugar a asimetrías en el campo de velocidades, aunque no alteran los aspectos más generales del patrón de circulación. Una conclusión de particular importancia en electroquímica es que el movimiento del fluido en las cercanías de la interfaz permite el transporte de materia por convección desde y hacia la zona de reacción. Además, se demostró tanto a partir de experimentos de MRI como electroquímicos, que para las velocidades de agitación usadas comúnmente, que el movimiento de la fase superior no afecta a la fase inferior. Esto implica que es posible aplicar de manera independiente condiciones hidrodinámicas forzadas en cada una de las fases.

Por otra parte, se desarrollaron modelos en 2D y 3D que permiten calcular estos mismos patrones de flujo. Se realizó una comparación con las medidas experimentales para las distintas geometrías, encontrando una excelente correspondencia entre experimentos y simulaciones.

Finalmente, se estudió el transporte de materia por convección en ITIES. Para ello se partió de un modelo simple en 1D, que puede ser resuelto mediante el método de

Laplace, lo cual permite una comprensión más acabada de la relación entre distintas variables del problema. Con esta solución se puede encontrar una expresión análoga a la ecuación de Randles-Ševčík (válida para procesos electroquímicos reversibles controlados por difusión), para un caso general en el cual puede existir convección en una o ambas fases. Este método se puede aplicar también a electrodos de disco rotante. La ventaja principal de esta estrategia es la posibilidad de reducir la cantidad de variables. Este método permite postular la existencia de conjuntos o familias de voltamperogramas con la misma forma funcional que, con la normalización adecuada, son superponibles. Por ejemplo, para distintos valores de velocidad de barrido y velocidad del fluido.

Las suposiciones realizadas para resolver el modelo 1D fueron validadas apropiadamente mediante simulaciones en 2D por medio del método de elemento finito y experimentos de electrodo de disco rotante. En estas validaciones se procuró encontrar los conjuntos de velocidades de barrido y velocidades de agitación que dan lugar a voltamperogramas pertenecientes a la misma familia. Se encontraron diferencias entre los resultados para ITIES y RDE, que se pueden atribuir a la pérdida de eficiencia en el transporte de masa en el caso de ITIES, para el cual la agitación y la medida electroquímica se realizan en regiones separadas de la celda.

Desde un punto de vista más general, resaltan dos conclusiones de este capítulo: en primer lugar, se desarrollaron y validaron modelos para describir sistemas electroquímicos bajo convección forzada. En el capítulo siguiente, estos modelos se utilizan para el desarrollo de una aplicación en ITIES, se comparan con resultados obtenidos por MRI en un modelo simple de electrodo de disco rotante, y se emplean para racionalizar distintos resultados experimentales observados en la configuración de electrodo de disco-menisco rotante. En segundo lugar, existen en la actualidad sofisticados métodos de resolución como el método de elemento finito implementado en *Comsol Multiphysics* y el poder de cómputo disponible está en constante avance. Sin embargo, en algunas situaciones su uso puede ser contraproducente. Realizar previamente un modelo simplificado como prueba de concepto o un análisis matemático que permita simplificar expresiones u obtener aproximaciones válidas presenta enormes ventajas. Una de estas ventajas es la posibilidad de hallar variables naturales para el diseño de nuevos experimentos y el análisis de sus resultados, como el caso de la variable ψ^α definida en este capítulo.

6.6 Apéndice

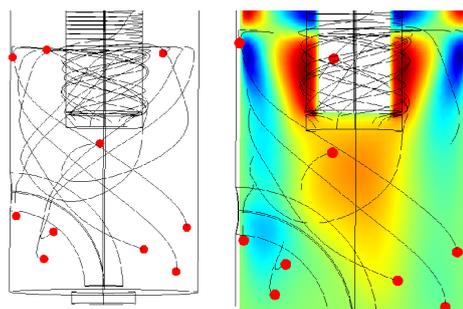
Dimensiones correspondientes a la Figura 6.2

En la siguiente tabla se detallan las dimensiones de las celdas utilizadas, según determinaciones mediante MRI. Se usaron las mismas dimensiones para llevar a cabo las simulaciones.

Tabla 6.1: Dimensiones de las celdas esquematizadas en la figura 6.2

	Dimensiones / mm ($\pm 0,2$ mm)		
	(a)	(b)	(c)
d_1	15,2	14,8	13,6
d_2	6,0	6,0	6,0
d_3	5,0	5,0	5,0
h_1	28,0	47,1	44,5
h_2	14,2	37,6	32,2
h_3	-	32,3	28,5
h_4	-	-	5,0

Animación que acompaña a la figura 6.10



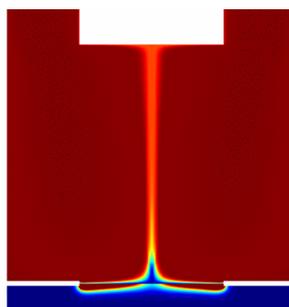
Las animaciones pueden encontrarse en línea en:

(a) <https://www.dropbox.com/s/m8fxh8u8fjtm2m6/1a.gif?dl=0>

(b) <https://www.dropbox.com/s/toogv8qch2khp5f/1b.gif?dl=0>

Animación 6.1: Visualización del movimiento del fluido en la simulación en 3D, con capilares Luggin, para $\omega = 31,4 \text{ s}^{-1}$. Las partículas rojas acompañan el movimiento del fluido durante 5 segundos de tiempo real, correspondientes al campo de velocidades estacionario. (a) Solo partículas. (b) Partículas y mapa de v_z correspondientes al plano central de la celda.

Animación que acompaña a la sección 6.4.3



La animación puede encontrarse en línea en:

<https://www.dropbox.com/s/6losmavibcbf4jh/2.gif?dl=0>

Animación 6.2: Izquierda: Mapa de concentraciones de M^+ en durante un voltamperograma que muestra una transferencia desde la fase acuosa (superior) hacia la fase orgánica (inferior), con agitación en la fase acuosa. **Derecha:** Voltamperograma correspondiente al mapa de concentraciones en la izquierda. La animación completa está acelerada en un factor 2,4 con respecto al tiempo real. Parámetros de simulación: $\omega = 94,2 \text{ s}^{-1}$ y $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, $c_{M^+}^{\text{ini}} = 1,0 \text{ mM}$, $D_{M^+}^w = D_{M^+}^o = 1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Aplicaciones utilizando condiciones hidrodinámicas forzadas

En este capítulo se propone demostrar la utilidad de las estrategias de simulación que se presentaron en el capítulo anterior. Los resultados se dividen en tres aplicaciones. En primer lugar se desarrolla una estrategia para medir la constante de partición entre dos solventes de una base débil neutra. Este método se basa en realizar medidas electroquímicas en ITIES bajo condiciones hidrodinámicas forzadas (CHF) en una de las fases a dos valores de pH distintos. Luego se utiliza el modelo, junto con medidas de RMN, para estudiar la reacción de cementación de cobre sobre zinc metálico. Se determinan parámetros electroquímicos de interés y se realiza el seguimiento de la distribución espacial de reactivo durante la reacción. Por último, se utilizan simulaciones para caracterizar el transporte de masa en la configuración experimental del electrodo de disco-menisco rotante, una variación del electrodo de disco rotante.

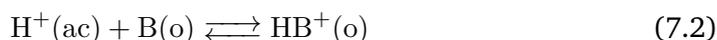
7.1 Metodología para la determinación de la constante de partición de una base débil

En esta sección se propone un método para la determinación, mediante técnicas electroquímicas, de la constante de partición de una base débil neutra. Este método se basa en la medición de los valores de carga total transferida en un experimento de voltamperometría cuando se aplican CHF en una de las fases. El método se desarrolla a partir de un modelo simplificado 1D, similar al usado como prueba de concepto en la sección 6.4 y se valida mediante el método de elemento finito y medidas experimentales.

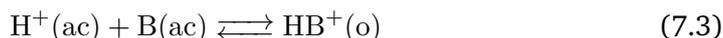
Como se mencionó previamente, la transferencia de la base débil neutra B a pH bajo ocurre mediante el mecanismo directo:



mientras que a pH alto, ocurre mediante el mecanismo de transferencia facilitada. Si la base es hidrofóbica ($K_{D,B} \gg 1$):



en cambio, si la base es hidrofílica ($K_{D,B} \ll 1$):



Si $K_{D,B} \approx 1$, las reacciones 7.2 y 7.3 tienen lugar en simultáneo y de manera proporcional a la concentración de B en cada fase. Es conveniente recordar dos aspectos vistos en el capítulo 4: en primer lugar, en presencia de una solución reguladora de pH, estos mecanismos representan casos límite para un único proceso de transferencia de carga y en segundo lugar, las reacciones de transferencia facilitada requieren mayores energías para la transferencia de ion que la transferencia directa.

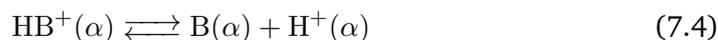
7.1.1 Modelos

Modelo 1D. En esta sección se utiliza un modelo simplificado 1D para obtener la respuesta corriente-potencial. Este modelo es similar al desarrollado en la sección 6.4 del capítulo anterior, con la diferencia de que tiene en cuenta equilibrios ácido-base y se resuelve mediante diferenciación finita. Se consideran las siguientes suposiciones:

1. La interfaz entre las fases acuosa y orgánica es plana y permanece estática durante el experimento.
2. Ambas fases contienen suficiente electrolito soporte para que el transporte de materia por migración sea despreciable.
3. La interfaz presenta un área superficial suficientemente grande para evitar efectos de borde. De este modo, es posible suponer que el sistema está en condiciones de difusión lineal semi infinita.
4. El comportamiento ácido-base de B y HB^+ puede ser descrito por la expresión de la constante de equilibrio. Este equilibrio es suficientemente rápido para ser considerado instantáneo, aun cuando circula corriente.

5. Las reacciones de transferencia de carga que ocurren en la interfaz son reversibles y pueden ser descritas por la ecuación de Nernst.
6. El transporte de masa sucede a lo largo del eje x , normal a la interfaz, definida en $x = 0$. La convección se incorpora como una velocidad lineal del fluido normal a la interfaz [125].
7. Los coeficientes de actividad correspondientes a todas las especies en solución son iguales a uno.
8. Los efectos de doble capa eléctrica, equilibrios de adsorción, o formación de pares iónicos no son considerados en el modelo.
9. El pH en toda la fase acuosa es constante durante el desarrollo del experimento. Es decir, se considera de manera implícita la presencia de una solución reguladora de pH que no interfiere con la medida electroquímica.

El equilibrio ácido-base de B es el siguiente:



La constante de disociación en la fase α se define como:

$$K_{a,\text{HB}^+}^\alpha = \frac{c_{\text{B}}^\alpha \cdot c_{\text{H}^+}^\alpha}{c_{\text{HB}^+}^\alpha} \quad (7.5)$$

El coeficiente de partición de la especie neutra B se define como:

$$K_{\text{D},\text{B}} = \frac{c_{\text{B}}^0}{c_{\text{B}}^w} \quad (7.6)$$

La distribución de especies cargadas en la interfaz se define por la ecuación de Nernst (ecuaciones 6.4 y 6.5). El transporte de las especies por convección y difusión se describe por la ecuación 6.6.

De acuerdo a las condiciones de contorno, el flujo a través de la interfaz ($x = 0$) se puede expresar como:

$$D_B^o \frac{\partial c_B^o(0, t)}{\partial x} + D_{HB^+}^o \frac{\partial c_{HB^+}^o(0, t)}{\partial x} = D_B^w \frac{\partial c_B^w(0, t)}{\partial x} + D_{HB^+}^w \frac{\partial c_{HB^+}^w(0, t)}{\partial x} \quad (7.7)$$

Las concentraciones iniciales en cada fase se calcularon de acuerdo a lo detallado en la sección 2.1.1. Por último, las condiciones de difusión lineal semi infinita implican que:

$$x \rightarrow \infty: \quad c_i^w(x, t) = c_i^w(x, 0) \quad (7.8)$$

$$x \rightarrow -\infty: \quad c_i^o(x, t) = c_i^o(x, 0) \quad (7.9)$$

para cualquier especie i .

El modelo fue resuelto por diferenciación finita tal como se describe en la sección 2.2.1. La convergencia para las ecuaciones que describen el transporte de masa fue asegurada usando la estrategia descrita en la referencia [125]. En cada paso de tiempo se tuvieron en cuenta secuencialmente tres pasos: transferencia interfacial de iones, transporte de masa y equilibrio ácido base en cada elemento de volumen.

Modelo 2D. Con el fin de validar el modelo 1D se realizaron simulaciones en un dominio 2D que representa un sistema 3D con simetría axial. Dado que los resultados del capítulo anterior permiten concluir que la aplicación de CHF en la fase superior no afecta a la fase inferior, solo se tuvo en cuenta la dinámica del fluido en la fase superior, correspondiente en esta sección a la fase orgánica. Por esta misma razón, se utilizaron condiciones de contorno de no deslizamiento para describir la interfaz L|L durante la simulación de la dinámica del fluido. La figura 7.1 muestra el dominio usado para modelar la celda experimental.

En cuanto al transporte de masa, la fase orgánica tiene en cuenta la difusión y convección de las especies B y HB^+ , mientras que la fase inferior tiene en cuenta solo difusión. En la fase acuosa se considera implícitamente una solución reguladora de pH, fijando la relación entre las concentraciones de B y HB^+ de acuerdo al pH y la constante de equilibrio en cada nodo del dominio de simulación. Como condiciones de contorno para el transporte de masa, se fija el flujo en 0 en las paredes de la celda. En la interfaz se utiliza la ecuación de Butler-Volmer para describir el flujo de HB^+ y la constante de partición de B para fijar la relación entre sus concentraciones acuosa

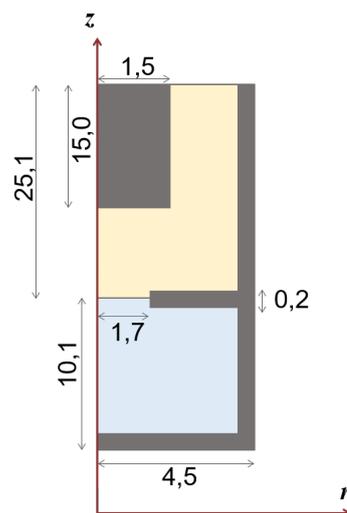


Figura 7.1: Geometría del dominio de simulación usado en las simulaciones correspondientes a esta sección. Se utilizan coordenadas cilíndricas, y se supone simetría axial, omitiendo la dependencia de las variables con la coordenada angular. El compartimento superior corresponde a la fase orgánica y el inferior a la fase acuosa. Todas las longitudes están expresadas en mm.

y orgánica. El potencial de la interfaz fue variado de acuerdo a un barrido triangular de potencial en una ventana de potencial de 600 mV de amplitud centrada en el potencial de media onda calculado según el método descrito en la referencia [70].

7.1.2 Experimental

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un sistema de cuatro electrodos en una celda para dos fases líquidas de $0,18 \text{ cm}^2$ de área interfacial. Como electrodos auxiliares se usaron dos alambres de platino. Los electrodos de referencia fueron $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$. El electrodo de referencia en contacto con la solución orgánica fue sumergido en una solución acuosa de cloruro de tetrafenilarsonio $10,0 \text{ mM}$ (*Merck p.a.*). Los electrolitos soportes usados fueron KCl (*J.T. Baker p.a.*) en agua ultrapura (*Millipore Q*) y dicarbolilcobaltato de tetrafenilarsonio (TPADCC) en 1,2-dicloroetano (*Dorwil p.a.*). El TPADCC fue preparado de acuerdo a lo descrito en [212]. Se utilizó tartrato de tilosina A (*Sigma*) disuelto en la fase acuosa. Los valores de pH se ajustaron usando solución reguladora de pH de acetato o fosfato de concentración analítica 50 mM . Todos los voltamperogramas realizados corresponden a soluciones en equilibrio. Para ello se pusieron en contacto los volúmenes necesarios de fases acuosa y orgánica y se agitaron en un recipiente con tapa durante al menos una hora. La celda electroquímica se prepara tomando alícuotas de estas fases en equilibrio.

Los experimentos de voltamperometría cíclica en ITIES se llevaron a cabo usando un potenciostato con corrección automática de la caída óhmica mediante una técnica de interrupción de corriente [235]. Las condiciones hidrodinámicas forzadas fueron aplicadas en la fase superior usando un cilindro rotante de teflon, fijando una velocidad angular mediante controlador *Pine*. Todos los experimentos se repitieron al menos tres veces y demostraron ser reproducibles con una dispersión en los valores de carga transferida de menos de 5 %.

7.1.3 Descripción de la metodología

En un experimento de voltamperometría, la cantidad total de carga transferida en el barrido directo de potencial, q , se relaciona directamente con la cantidad total de materia transferida y con el mecanismo de transferencia. Esta cantidad transferida depende de los parámetros termodinámicos del sistema, como la constante de disociación ácida de HB^+ en cada fase y la constante de partición. También depende de condiciones experimentales como relación de volúmenes, pH, concentración inicial de base, velocidad de agitación, velocidad de barrido, entre otras. Para el desarrollo de esta metodología se usó el modelo 1D para realizar un análisis exhaustivo de cómo afectan estas variables al resultado experimental.

Las figura 7.2.a muestra el comportamiento de q en función de pH cuando ambas fases permanecen quiescentes y bajo CHF para una base débil neutra hidrofóbica. Cabe destacar que en ausencia de CHF, al aumentar el pH, el mecanismo de transferencia cambia de la reacción 7.1 a 7.2 y como $r_v < 1$ y $K_{D,B} > 1$, se observa un efecto de preconcentración de B en la fase orgánica. En consecuencia, q es mayor para el mecanismo 7.2. Para valores bajos de pH, los valores de q son iguales si se agita la fase orgánica o en condiciones quiescentes. Esto indica que el proceso de transferencia es controlado por la difusión de la especie HB^+ en la fase acuosa, como se detalla en la sección 6.3.1. Sin embargo, para pH mayores, la carga transferida aumenta considerablemente bajo CHF en la fase orgánica. Esto se debe a que en estas condiciones experimentales, el transporte de masa es controlado por la especie B (reacción 7.2) y la fase acuosa tiene una concentración de H^+ constante. Por otro lado, si la fase acuosa se agita a pH bajo, q aumenta con respecto al experimento sin convección, como se observó en la sección 6.4 para la transferencia directa de M^{z+} . En este caso se observa una corriente límite en lugar de un pico para el barrido directo de potencial. Para valores mayores de pH, la carga total disminuye hasta alcanzar los valores esperados para la solución sin agitar, indicando la prevalencia de la transferencia facilitada (ver sección 6.3.1).

Otro parámetro importante que afecta la carga transferida es la velocidad del fluido, en este caso descrito por el parámetro v_x^α . Las figuras 7.2.b y 7.2.c muestran q en

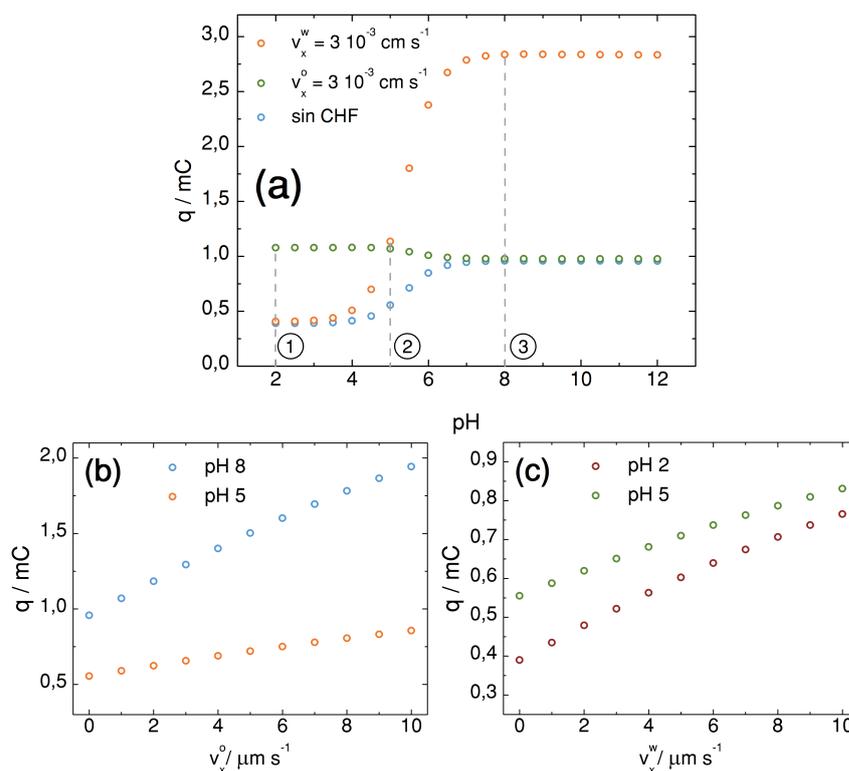


Figura 7.2: (a) Carga transferida durante el barrido de potencial en función de pH para soluciones quiescentes y bajo CHF. Las líneas entrecortadas representan los valores de pH usados como ejemplo en las secciones siguientes. ① = 2,0, ② = 5,0, ③ = 8,0. (b)-(c) Efecto de v_x^o (b) y de v_x^w (c) en la carga transferida para distintos valores de pH. Parámetros de simulación: $c_B^a = 0,001$ M, $r_v = 0,4$, $\Delta_o^w \phi_{HB^+}^o = -0,023$ V, $\Delta_o^w \phi_{H^+}^o = 0,550$ V [209], $\Delta_o^w \phi_{OH^-}^o = -0,700$ V [249], $D_{H^+}^w = 9,31 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ [223], $D_{H^+}^o = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ [209], $D_{OH^-}^w = 5,27 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{OH^-}^o = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{HB^+}^w = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{HB^+}^o = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_B^w = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_B^o = 1,0 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ y $v = 0,015$ V s⁻¹.

función de v_x^α para los tres valores de pH marcados con línea entrecortada en el panel a. En esta figura se observa que la carga transferida aumenta al aumentar la velocidad de convección, debido al aumento en la velocidad del transporte de masa. Este incremento es más pronunciado para pH bajo (cuando predomina el mecanismo 7.1) al agitar la fase acuosa y para pH alto (cuando predomina el mecanismo 7.2) al agitar la fase orgánica. Es decir, q aumenta mucho más cuando se agita la fase en la que se encuentra el reactivo que da lugar a la respuesta de corriente.

La metodología para la determinación de $K_{D,B}$ que se propone en esta sección consiste en medir la carga total transferida para dos valores particulares de pH mientras una de las fases se agita a un valor determinado de velocidad de convección. En general, los dos valores seleccionados de pH deben ser un valor intermedio para los cuales ambos mecanismos coexisten en proporciones similares, y un valor extremo, para el cual uno solo de los mecanismos prevalezca (reacción 7.1 a pH bajo

o reacciones 7.2 o 7.3 a pH alto). Luego se construye una recta graficando el valor de q para un valor de pH en función de q para el otro pH.

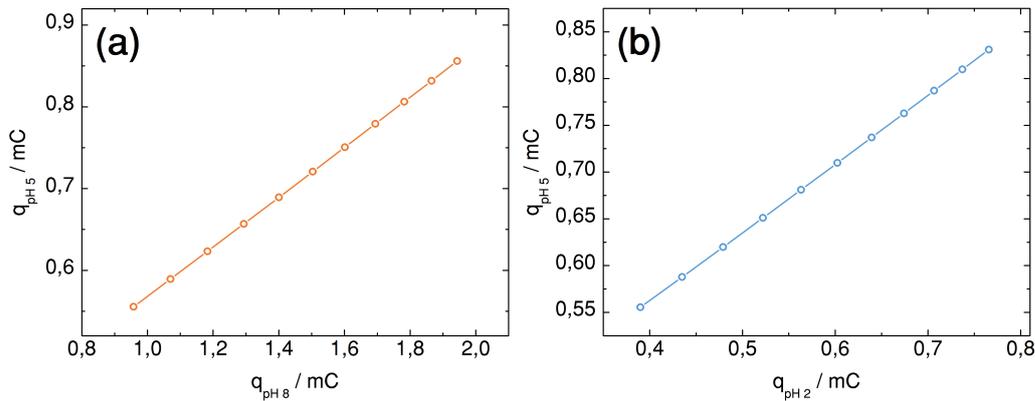


Figura 7.3: (a) Carga correspondiente a pH 5,0 ($q_{\text{②}}$) en función de carga a pH 8,0 ($q_{\text{③}}$) bajo CHF en la fase orgánica. (b) Carga correspondiente a pH 5,0 ($q_{\text{②}}$) en función de carga a pH 2,0 ($q_{\text{①}}$) bajo CHF en la fase acuosa. Resultados obtenidos a partir del modelo 1D. Las líneas rectas se muestran como guía. Los parámetros de simulación son iguales a los presentados en la figura 7.2.

En la figura 7.3 se grafica q a pH 5,0 en función de q a pH 8,0 o pH 2,0 a partir de resultados simulados. Cada uno de los puntos corresponde a una velocidad de convección determinada en una de las fases, igual a ambos pH.

En base a estos resultados, el método desarrollado en esta sección se centra en la dependencia de la pendiente (a) para esta relación con el valor de $K_{D,B}$, que se fundamenta a continuación (ecuaciones 7.12 y 7.15).

Metodología basada en CHF en la fase orgánica

Como se muestra en la figura 7.2.b, cuando se agita la fase orgánica, q aumenta al aumentar la velocidad de convección. Graficando la carga total medida para pH 5,0 ($q_{\text{②}}$) en función de q para pH 8,0 ($q_{\text{③}}$) se puede demostrar que existe una relación lineal entre ellas (figura 7.3.a). Este comportamiento se observa debido a los cambios en la distribución de especies entre las fases y en particular a los cambios de concentración en la fase orgánica, que se encuentra bajo CHF. Como se mencionó en el capítulo 4, la concentración resultante de B en la fase orgánica debido a los equilibrios de partición y ácido-base se puede determinar como:

$$c_B^o(x, 0) = c_B^a \left(\frac{\alpha_B K_{D,B}}{1 + r_v \alpha_B K_{D,B}} \right) \quad (7.10)$$

en donde $\alpha_B = \frac{K_w}{K_{a,HB^+} + c_{H^+}}$. La concentración de B en la fase orgánica depende del pH y de la relación de volúmenes de las fases. Las CHF en la fase orgánica modifican el valor de q con respecto al sistema sin agitación. Esta modificación es proporcional a la concentración de base débil en la fase orgánica. Por ende, la pendiente del gráfico de $q_{\textcircled{2}}$ en función de $q_{\textcircled{3}}$ (figura 7.3.a) se puede escribir como:

$$a = \frac{\Delta Q_{\textcircled{2}}}{\Delta Q_{\textcircled{3}}} = \frac{q_{\textcircled{2}} - q_{\textcircled{2}}^0}{q_{\textcircled{3}} - q_{\textcircled{3}}^0} = \frac{c_B^a \left(\frac{\alpha_{B,\textcircled{2}} K_{D,B}}{1 + r_v \alpha_{B,\textcircled{2}} K_{D,B}} \right) g \left(v, v_x^o, D_{\text{especies}}^\alpha \right)}{c_B^a \left(\frac{\alpha_{B,\textcircled{3}} K_{D,B}}{1 + r_v \alpha_{B,\textcircled{3}} K_{D,B}} \right) g \left(v, v_x^o, D_{\text{especies}}^\alpha \right)} \quad (7.11)$$

en donde $q_{\textcircled{2}}^0$ y $q_{\textcircled{3}}^0$ son las cargas totales transferidas durante el barrido directo sin CHF, a los valores de pH $\textcircled{2}$ y $\textcircled{3}$ respectivamente y $g \left(v, v_x^o, D_{\text{especies}}^\alpha \right)$ es una función que se deriva de la integración de la corriente obtenida con aplicación de CHF. $g \left(v, v_x^o, D_{\text{especies}}^\alpha \right)$ depende de la velocidad de barrido, la velocidad de convección, las propiedades del fluido y los coeficientes de difusión de las especies. Considerando que las concentraciones de la base débil y el pH no afectan la densidad y viscosidad de los solventes, el valor de $g \left(v, v_x^o, D_{\text{especies}}^\alpha \right)$ puede considerarse constante para distintos valores de pH sin pérdida de generalidad. De este modo, la pendiente puede reescribirse como:

$$a = \frac{\alpha_{B,\textcircled{2}}}{\alpha_{B,\textcircled{3}}} \left(\frac{1 + r_v \alpha_{B,\textcircled{3}} K_{D,B}}{1 + r_v \alpha_{B,\textcircled{2}} K_{D,B}} \right) \quad (7.12)$$

con esta expresión se puede determinar $K_{D,B}$ a partir de la pendiente a :

$$K_{D,B} = \frac{1 - a \frac{\alpha_{B,\textcircled{3}}}{\alpha_{B,\textcircled{2}}}}{r_v \alpha_{B,\textcircled{3}} (a - 1)} \quad (7.13)$$

Para una discusión detallada de la validez analítica de esta metodología y los intervalos óptimos de pH, ver la referencia [99].

Metodología basada en CHF en la fase acuosa

El procedimiento presentado previamente se puede extender con facilidad para el caso en que las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican en la fase acuosa. Siguiendo con los parámetros termodinámicos del ejemplo usado en esta sección, se consideran los pH 5,0 ($\textcircled{2}$) y 2,0 ($\textcircled{1}$) (ver figura 7.2.a). La pendiente de la recta

que se observa en la figura 7.3.b es definida, en este caso, por la suma de las concentraciones de las especies HB^+ y B presentes en la fase acuosa, determinadas como:

$$c_{\text{B,tot}}^{\text{w}} = \left(\frac{1}{1 + r_v \alpha_{\text{B}} K_{\text{D,B}}} \right) c_{\text{B}}^{\text{a}} \quad (7.14)$$

La pendiente se puede escribir como:

$$a = \frac{1 + r_v \alpha_{\text{B},\text{①}} K_{\text{D,B}}}{1 + r_v \alpha_{\text{B},\text{②}} K_{\text{D,B}}} \quad (7.15)$$

De este modo, la constante de partición se puede calcular como:

$$K_{\text{D,B}} = \frac{a - 1}{r_v (\alpha_{\text{B},\text{①}} - a \alpha_{\text{B},\text{②}})} \quad (7.16)$$

7.1.4 Validación de la metodología mediante el modelo 2D

En el capítulo anterior se validaron experimentalmente los resultados obtenidos a partir del método de elemento finito. En esta sección se utilizan los resultados obtenidos a partir de este método, para validar la metodología propuesta en base al modelo 1D.

Se realizaron simulaciones para un modelo 2D con simetría axial, en las cuales se tiene en cuenta tanto la dinámica del fluido como el movimiento de las especies por convección y difusión. Para el cálculo de las concentraciones iniciales se utilizaron los parámetros de constante de disociación ácida y de partición correspondientes a tilosina A en la interfaz agua|1,2-dicloroetano, que es el sistema experimental para el cual se muestran los resultados en la sección siguiente. El transporte de materia por convección solo se consideró en la fase orgánica. Se variaron los parámetros velocidad de rotación y se fijaron dos valores distintos de pH. Con el fin de determinar $K_{\text{D,B}}$, se realizó un ajuste lineal del gráfico de carga total medida a pH 4,5 (②) como función de la carga total medida a pH 6,8 (③). En la figura 7.4 se muestra este ajuste. La pendiente de este gráfico puede ser descripta de acuerdo a la ecuación 7.12. Considerando $pK_{\text{a,HB}^+}^{\text{w}} = 7,73$ [218] y que del ajuste se obtiene una pendiente de $(0,251 \pm 0,001)$, de acuerdo a la ecuación 7.13 el coeficiente de partición resulta: $\log(K_{\text{D,B}}) = 3,1 \pm 0,2$, en excelente coincidencia con el valor introducido en el

modelo de $\log(K_{D,B}) = 3,10$. A partir de estos resultados es posible confirmar que el método planteado para determinar $K_{D,B}$, desarrollado a partir de un modelo simplificado 1D también resulta válido en un contexto más realista.

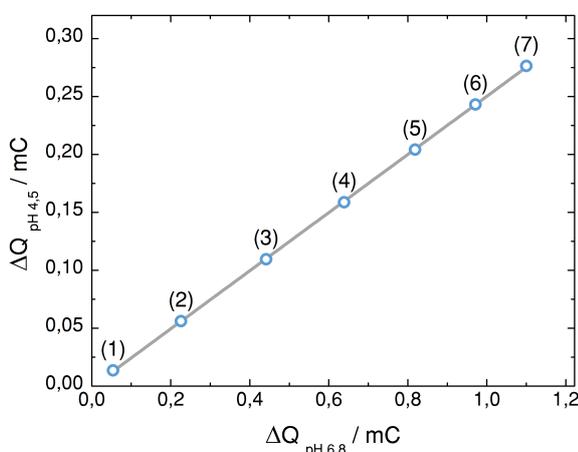


Figura 7.4: Carga obtenida a partir del modelo 2D para pH 4,5 en función de carga para pH 6,8 con CHF en la fase orgánica y ajuste lineal correspondiente. Velocidades de rotación: (1) 31,4, (2) 41,9, (3) 52,3, (4) 62,8, (5) 73,3, (6) 83,7 y (7) 94,2 s⁻¹. Parámetros de ajuste: $r^2 = 0,99994$, ordenada al origen: $(-8 \pm 5) \times 10^{-7}$ mC, pendiente: $(0,2510 \pm 0,0007)$ m. Parámetros de simulación: viscosidad dinámica del fluido = $0,8385 \times 10^{-3}$ Pa s, densidad = 1253 kg m^{-3} , $c_B^a = 0,001 \text{ M}$, $pK_{a,HB^+}^w = 7,73$ [218], $\Delta_o \phi_{HB^+}^o = -0,023 \text{ V}$ [105], $\log(K_{D,B}) = 3,10$ [105], $D_{HB^+}^w = 3,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [105], $D_B^w = 3,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [105], $D_{HB^+}^o = 4,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [105], $D_B^o = 4,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [105], $r_v = 0,4$, $v = 0,015 \text{ V s}^{-1}$.

7.1.5 Determinación experimental de $K_{D,B}$

La metodología desarrollada previamente se aplicó para la determinación del coeficiente de partición entre agua y 1,2-dicloroetano de la base neutra tilosina A. Los perfiles corriente-potencial para distintas velocidades de rotación aplicadas en la fase orgánica, para dos valores distintos de pH, se muestran en los paneles a y b de la figura 7.5. A partir de la integración de la corriente durante el barrido directo de potencial se obtiene la carga total transferida. Para determinar $K_{D,B}$ se realiza un ajuste lineal de la misma manera que para el modelo 2D en la sección anterior. Se usó un valor de relación de volúmenes constante ($r_v = 0,48$). En la figura 7.5.c se muestra $\Delta Q_{\text{pH } 4,5}$ en función de $\Delta Q_{\text{pH } 6,8}$. Del ajuste lineal se determina una pendiente de $0,34 \pm 0,02$. Es importante destacar que este valor se encuentra de acuerdo con los criterios experimentales óptimos de r_v y pH propuestos para aplicar esta metodología [99]. De la misma manera que antes, se calcula el valor experimental de $\log(K_{D,B})$. El resultado obtenido es $\log(K_{D,B}) = 3,3 \pm 0,2$, valor que coincide con resultados previamente informados en bibliografía [105]. El cálculo de la incerteza asociada con este valor de coeficiente de partición puede encontrarse en la referencia [99].

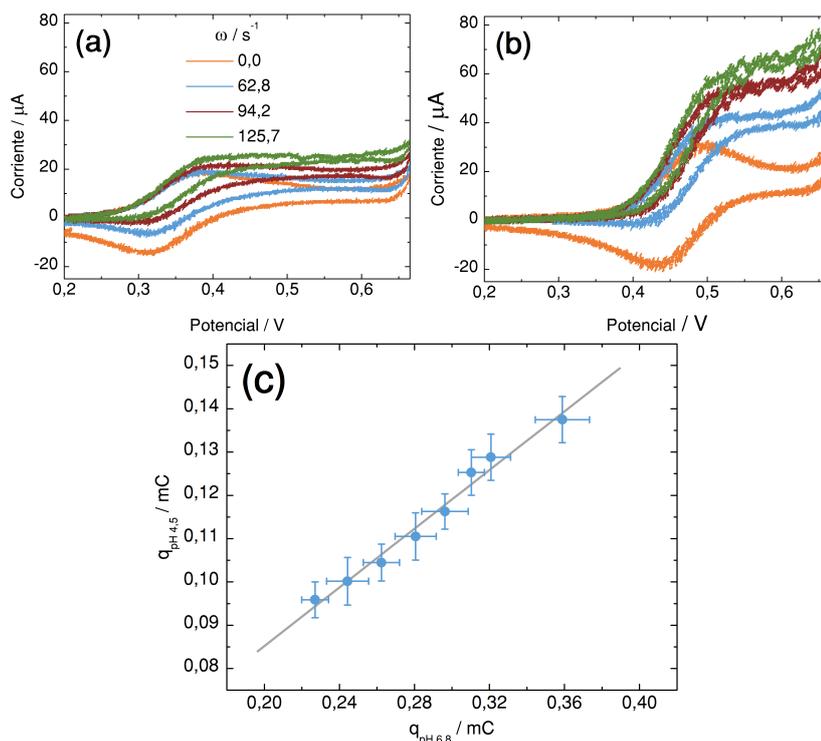
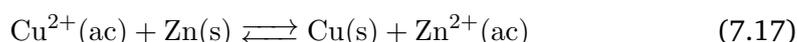


Figura 7.5: (a)-(b) Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la transferencia de tilosina A a través de la interfaz agua|1,2-dicloroetano con agitación en fase orgánica para dos valores de pH: (a) 4,5 y (b) 6,8. (c) Carga obtenida para pH 4,5 en función de carga para pH 6,8. La línea gris representa el ajuste lineal de los puntos experimentales. Fase orgánica: TPADCC $1,0 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: KCl $1,0 \times 10^{-2}$ M + tilosina A $1,0 \times 10^{-3}$ M + buffer acetato (pH 4,5) o fosfato (pH 6,8). $r_v = 0,48$ y $v = 0,015$ V s $^{-1}$.

7.2 Seguimiento de reacciones redox mediante RMN

La RMN provee distintas maneras de monitorear reacciones químicas. La espectroscopía es una de las técnicas más usadas para determinar concentraciones de reactantes a medida que ocurre una reacción química [250-252]. Otra estrategia, que permite conocer la distribución espacial de las especies, es evaluar el cambio local en el tiempo de relajación de la señal de RMN. Por ejemplo, debido a su configuración electrónica, el ion Cu^{2+} es paramagnético, de modo que en presencia de este catión, la señal de relajación de ^1H del agua se modifica sustancialmente. En esta sección se estudia la siguiente reacción redox:



a lo largo de la cual se deposita cobre metálico sobre el zinc. Este tipo de reacción se denomina comúnmente reacción de cementación [253-256]. Con la intención

de emular un electrodo de disco rotante, se utilizó la configuración experimental mostrada en la figura 7.6, en la que una placa de Zn se encuentra adherida a la base de un vástago rotante. Este vástago se encuentra sumergido en una solución de CuSO_4 de concentración conocida.

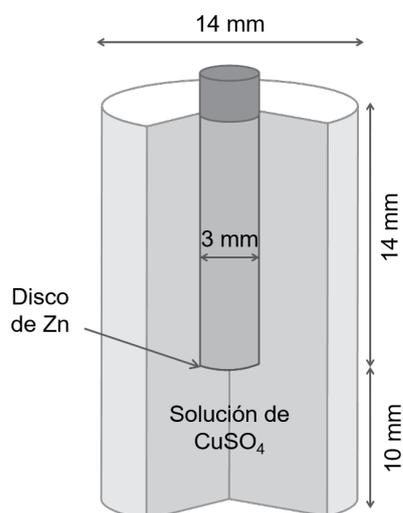


Figura 7.6: Esquema de la celda de reacción usada en esta sección.

A medida que la reacción ocurre, la concentración del ion paramagnético disminuye y el tiempo de relajación del núcleo ^1H aumenta [257]. Como no se forma ninguna otra especie paramagnética, el tiempo de relajación T_1 se puede usar para monitorear la evolución de la reacción usando una curva de calibración, que muestra una dependencia lineal entre la concentración de Cu^{2+} y $1/T_1$ [258]. Utilizando técnicas de imágenes por resonancia magnética, es posible medir localmente el tiempo de relajación y así conocer la distribución del ion de interés en una muestra.

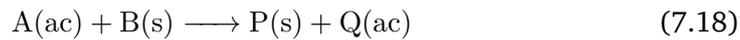
Los resultados de esta sección se presentan en dos partes. En primer lugar se muestra cómo se pueden usar las simulaciones y las medidas experimentales del tiempo de relajación global para obtener el coeficiente de transferencia de masa, agitando la solución para homogeneizar las concentraciones en la celda. En segundo lugar, se analiza la distribución de iones Cu^{2+} a medida que procede una reacción bajo CHF.

7.2.1 Modelo

Las simulaciones presentadas en esta sección se realizaron utilizando el método de elemento finito. Se utilizó un modelo en 2D que representa un espacio en 3D con simetría axial. Para modelar la reacción se utilizaron las dimensiones de la celda experimental. Dos procesos acoplados se tuvieron en cuenta en el modelo: en primer lugar se consideró la dinámica del fluido, para hallar un estado estacionario usando

la misma estrategia que en los capítulos anteriores. En segundo lugar se consideró el transporte de masa por difusión y convección teniendo en cuenta las velocidades del fluido para el estado estacionario y los coeficientes de difusión de las especies, de la misma manera que en secciones anteriores.

Se consideró la siguiente reacción química superficial irreversible:



en donde A representa al ion Cu^{2+} y Q representa al ion Zn^{2+} . Se considera una reacción rápida y completa fijando en cero la concentración de A en el borde inferior del vástago. La formación o consumo de las especies sólidas no se tienen en cuenta en el modelo.

7.2.2 Experimental

Los fundamentos teóricos de las técnicas de RMN utilizadas para medir los tiempos de relajación de los núcleos se encuentran fuera del alcance de esta tesis doctoral. Para más detalles el lector puede dirigirse a la referencia [177].

El equipo de RMN, los sistemas de bobinas, controladores y amplificadores usados en esta sección son los mismos que los descritos en la sección 6.2. La celda de reacción fue fabricada en acrílico, con un diámetro interno de 7 mm y 24 mm de altura (figura 7.6). El vástago rotante presenta un diámetro de 3 mm y una altura de 14 mm.

Los tiempos de relajación T_1 globales se midieron usando la secuencia *Saturation Recovery* descrita en la referencia [258]. Para estos experimentos, se adquirieron 32 puntos con una distribución logarítmica en el tiempo. Los parámetros de la secuencia fueron los siguientes: $\tau^* = 100$ ms, duración del pulso de 90° : $300 \mu\text{s}$, tiempo de repetición: 300 ms.

Los mapas de T_1 se adquirieron seleccionando un corte de 3 mm en el plano $x-z$. El campo de visión se fijó en $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ y se recolectaron matrices de 128×32 puntos, resultando en una resolución espacial de $0,313 \text{ mm} \times 0,625 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Para todos los experimentos de MRI se adquirieron cuatro imágenes y se promediaron. Los parámetros de la secuencia de pulsos para los mapas de T_1 fueron: tiempo de eco: $t_E = 8$ ms, $\tau^* = 100$ ms, $\tau = 240$ ms, duración de los pulsos *hard* de 90° y 180° : $250 \mu\text{s}$, duración de los pulsos *soft* de $90^\circ = 700 \mu\text{s}$.

Los mapas de velocidad se adquirieron con los parámetros $\delta = 1 \text{ ms}$ y $\Delta = 2,2 \text{ ms}$ [258, 259].

7.2.3 Determinación del coeficiente de transporte de masa

Se monitoreó la evolución de la reacción bajo CHF mediante la medición del tiempo de relajación T_1 para la totalidad de la celda. Un vástago con una placa de Zn adherida en su base fue sumergido en una solución de CuSO_4 25 mM en agua ultrapura, como se esquematiza en la figura 7.6. Se evaluaron distintas velocidades de rotación del vástago, entre 0 s^{-1} y $94,2 \text{ s}^{-1}$. A medida que la reacción ocurre, el tiempo de relajación de ^1H tiende a un valor final de $T_1 = 1,9 \text{ s}$, que es un valor similar al esperado para agua pura. Es decir, el Zn^{2+} generado no tiene un efecto medible sobre T_1 , como es de esperar para un ion diamagnético.

Se ha reportado que las reacciones de cementación presentan una cinética de primer orden con respecto al ion que se deposita [253, 254, 260]. Por ende, es posible expresar la concentración en función del tiempo como:

$$-\log \left(\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}(t)}{c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ini}}} \right) = kt \quad (7.19)$$

en donde k es una constante cinética de primer orden, $c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ini}}$ es la concentración inicial de la solución de Cu^{2+} y $c_{\text{Cu}^{2+}}(t)$ representa la concentración promedio en toda la celda en función del tiempo. La figura 7.7 muestra las linealizaciones correspondientes a la evolución de las concentraciones de Cu^{2+} obtenidas mediante RMN para distintas frecuencias de agitación. Como cabe esperar, la velocidad de la reacción de cementación aumenta al aumentar la frecuencia de rotación del vástago [253, 255, 256, 261, 262]. Este efecto puede atribuirse a la disminución del espesor de la capa hidrodinámica, lo cual permite un transporte más eficiente de reactante desde el seno de la solución hacia la superficie del metal [3].

A partir de los ajustes lineales se puede determinar la constante de primer orden. Estos resultados se resumen en la tabla 7.1, en donde se observa que la constante cinética aumenta al aumentar la frecuencia de rotación, aunque se alcanza un valor máximo de $2,5 \text{ h}^{-1}$ para $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$. Las causas de este efecto se discuten más adelante.

Para un electrodo de disco rotante, la ecuación de Levich describe la respuesta de corriente de una reacción electroquímica limitada por transferencia de masa [3]. Esta ecuación [126], que incluye una solución analítica aproximada para las velocidades

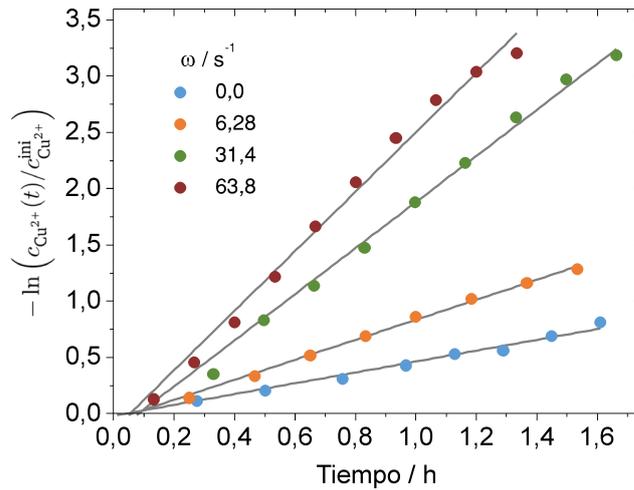


Figura 7.7: $-\ln\left(c_{\text{Cu}^{2+}}(t)/c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ini}}\right)$ en función del tiempo y ajustes lineales para distintas velocidades de agitación. Los resultados para $\omega = 94,2 \text{ s}^{-1}$ se superponen con $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$ y no se muestran por claridad.

Tabla 7.1: Constante cinética de primer orden (a partir de RMN) y k_m (ecuación 7.20) para cada frecuencia de agitación

ω / s^{-1}	k / h^{-1}	$k_m / 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$
0,0	0,51	limitada por difusión
6,3	0,83	1,08
31,4	1,90	2,42
62,8	2,51	3,42
94,2	2,53	4,19

del fluido [128], supone que la celda y el plano del electrodo tienen una extensión infinita, por lo que no se considera el rebote del fluido contra las paredes de la celda. De estas ecuaciones se puede deducir la expresión para el coeficiente de transferencia de masa [3]:

$$k_m = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (7.20)$$

en donde D es el coeficiente de difusión del reactante y ν es la viscosidad cinemática de la solución. k_m es un parámetro importante para la caracterización del transporte de masa en un RDE, por lo que resulta de utilidad poder determinarlo experimentalmente. Adicionalmente, como fue demostrado por varios autores [254,

256, 262-264], la constante de primer orden k (en s^{-1}) puede expresarse en términos de k_m ($m s^{-1}$) como:

$$k = AV^{-1}k_m \quad (7.21)$$

en donde V es el volumen de la solución y A es el área efectiva de la placa de Zn. Por ende:

$$k = 0,62(AV^{-1})D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (7.22)$$

En este capítulo, AV^{-1} se mantiene como una longitud característica que se puede ajustar a los datos experimentales.

Se llevaron a cabo simulaciones por el método de elemento finito para validar esta dependencia. Se calculó la constante cinética de primer orden calculando la concentración promedio en toda la solución a cada tiempo, linealizando de acuerdo a la ecuación 7.19 y realizando un ajuste lineal. En todos los casos, el ajuste fue muy satisfactorio ($r^2 > 0,9999$), comprobando que las simulaciones describen correctamente el comportamiento de primer orden de la reacción. Para comprobar que el coeficiente de transferencia de masa se ajusta a la ecuación 7.22, se llevaron a cabo simulaciones variando independientemente D , ν y ω . La figura 7.8 muestra los valores de k según estas simulaciones como función del parámetro $D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$. Como se puede observar, el comportamiento lineal de este gráfico valida el uso de la ecuación 7.22 para describir este sistema.

Adicionalmente, a partir de las simulaciones se pueden obtener otros parámetros de utilidad que no son accesibles en los experimentos de RMN. Por ejemplo, se puede definir una corriente equivalente, $i_{L,e}$, aun en ausencia de un circuito eléctrico externo. Esta corriente se puede interpretar como la cantidad de carga transferida por unidad de tiempo entre las especies de Zn y Cu. A partir de las simulaciones, se cuenta con la concentración de Cu^{2+} en cada punto del espacio, y por lo tanto $i_{L,e}$ se puede obtener como:

$$i_{L,e} = nF \int_0^{r_{Zn}} D \frac{\partial c_{Cu^{2+}}}{\partial z} r dr \quad (7.23)$$

en donde n es el número de electrones intercambiados y r_{Zn} es el radio del disco de Zn. El argumento de esta integral es el flujo de iones Cu^{2+} hacia la interfaz. $i_{L,e}$

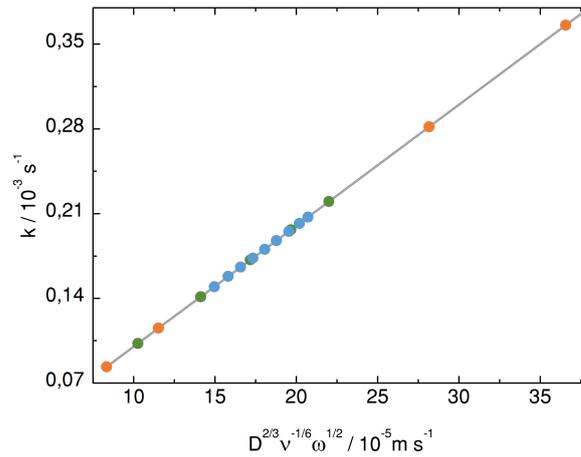


Figura 7.8: Resultados de la simulación usados para validar la ecuación 7.22. Constante de velocidad de primer orden en función de $D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$ y ajuste lineal correspondiente. Cada uno de los tres parámetros fue variado manteniendo los otros dos constantes: ν se varió desde $3,3 \times 10^{-7}$ a $3,8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (●). D se varió desde $3,0 \times 10^{-10}$ a $1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (●). ω se varió desde $6,3$ a 94 s^{-1} (●). Los parámetros constantes se mantuvieron en los siguientes valores: $D = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 1,0097 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 62,8 \text{ s}^{-1}$. Parámetros de ajuste: $r^2 = 0,99989$, ordenada al origen: $(9,5 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, pendiente: $(2,155 \pm 0,005) \text{ m}^{-1}$.

puede ser comparada con la corriente predicha por la ecuación de Levich para un RDE [3]:

$$i_L(t) = k_m n F A C^*(t) \quad (7.24)$$

en donde A es el área del disco de Zn y $C^*(t)$ es la concentración promedio en la celda. Se expresa esta concentración como función del tiempo para resaltar el hecho de que el reactante se consume en toda la celda a medida que ocurre la reacción de cementación. La importancia de esta ecuación reside en que relaciona el proceso interfacial con las concentraciones de Cu^{2+} en toda la celda.

Como consecuencia, k_m puede ser obtenido a partir de la pendiente del gráfico de $i_{L,e}$ en función de la concentración promedio, y este valor puede compararse el obtenido a partir de la expresión analítica 7.20. Se realizó una simulación utilizando los parámetros correspondientes a las condiciones experimentales y se calculó $i_{L,e}(t)$ de acuerdo a la ecuación 7.23. Los resultados se muestran en la figura 7.9. En este gráfico, una vez transcurrido un tiempo suficiente, se observa una relación directamente proporcional entre las variables. El ajuste lineal de estos datos indica un valor de k_m de $1,12 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Para estos parámetros, la ecuación 7.20 indica un valor de $1,08 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Esta diferencia de 3,7% puede atribuirse al hecho de que la concentración no es completamente homogénea a lo largo de la celda y a que la ecuación de Levich no es completamente válida para celdas pequeñas. El valor de

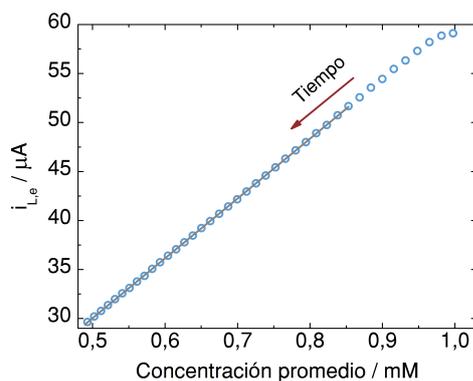


Figura 7.9: $i_{L,e}$ calculada de acuerdo a la ecuación 7.23 en función de la concentración promedio en la celda. La pendiente ajustada corresponde a $k_m n F A$. Parámetros de ajuste: $r^2 = 0,99997$, ordenada al origen: $-0,50 \mu A$, pendiente: $6,11 \mu A \text{ mM}^{-1}$.

k para estas condiciones resulta $3,48 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, por lo tanto, según la ecuación 7.21, $AV^{-1} = 3,42 \text{ m}^{-1}$.

Esta buena concordancia entre los valores de k_m demuestra que este parámetro es útil para caracterizar el transporte de masa para reacciones de cementación bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Teniendo en cuenta además los resultados anteriores, la constante de primer orden k , obtenida mediante RMN u otra técnica que permita medir la concentración promedio en la celda, también puede usarse como indicador de k_m y por extensión del transporte de masa en la celda. Los valores teóricos de k_m correspondientes a los experimentos realizados se muestran en la tabla 7.1.

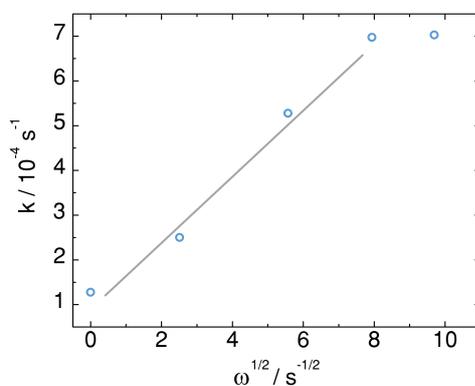


Figura 7.10: Constante de primer orden obtenida experimentalmente en función de $\omega^{1/2}$ según los ajustes lineales presentados en la figura 7.7. La recta se incluye como guía.

Finalmente, se puede comprobar la aplicabilidad de la ecuación 7.22 al graficar los valores experimentales de k en función de $\omega^{1/2}$ (figura 7.10). En esta figura se puede observar que efectivamente existe una relación lineal entre estas variables, aunque no se mantiene para velocidades angulares mayores a $62,8 \text{ s}^{-1}$. Esta desviación del comportamiento lineal para velocidades de rotación mayores puede deberse a dos causas: en primer lugar, la suposición de que el transporte de masa es el

factor limitante para alta ω puede no ser válida y la transferencia de electrón puede limitar el proceso. En segundo lugar, se ha demostrado previamente mediante MRI que por encima de $62,8 \text{ s}^{-1}$ se pueden formar vórtices y la dinámica del fluido en una celda se desvían del comportamiento observado a menores ω [236, 238]. La figura 7.11 muestra las líneas de flujo y los mapas de componente z de la velocidad obtenidos mediante MRI para el estado estacionario a varias frecuencias de agitación. En esta figura se puede observar que para las frecuencias más altas se pierde la

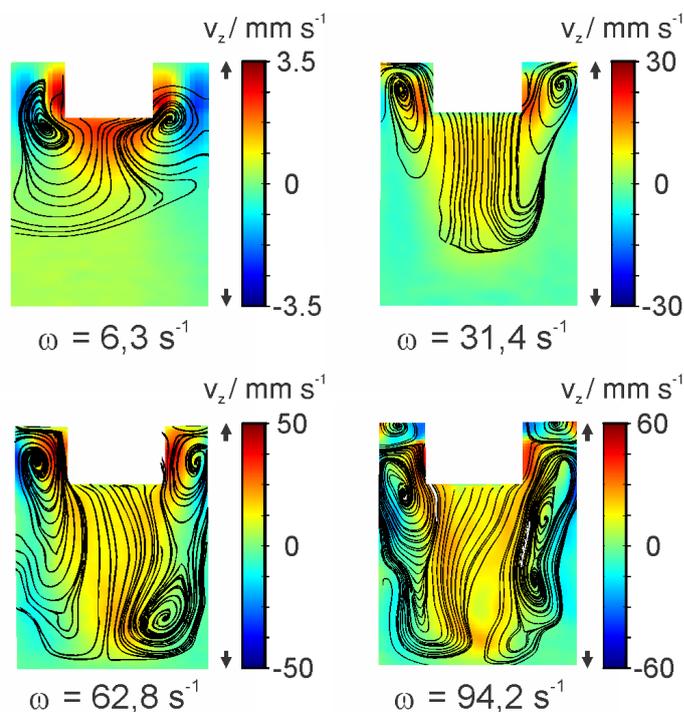


Figura 7.11: Mapas de velocidad y líneas de flujo para los estados estacionarios alcanzados a distintas velocidades de agitación medidas a partir de MRI. La escala de colores representa la componente z de la velocidad del fluido. Las líneas de flujo están construidas a partir de las componentes y y z .

distribución homogénea y paralela de las líneas de flujo debido a la formación de vórtices. Por ende, la materia no llega a la superficie de Zn de manera homogénea, con velocidades mayores en los bordes del vástago. Este comportamiento explica en parte las desviaciones de las velocidades de reacción con respecto a las predichas por la ecuación 7.22, formulada para una situación ideal, considerando flujo laminar sin vórtices.

7.2.4 Seguimiento de la concentración de Cu^{2+} por MRI

Se utilizó la técnica de MRI para monitorear la distribución espacial de reactantes en una reacción química bajo CHF para $\omega = 6,3 \text{ s}^{-1}$. Se adquirieron imágenes cada 90 s durante un período de 1,3 h. Se utilizó una técnica de pulsos adecuada para obtener imágenes 2D en las que la intensidad de cada pixel es proporcional a T_1 , y

luego se convirtieron estos datos en mapas de concentración de Cu^{2+} . La figura 7.12 muestra una serie de imágenes correspondientes a distintos tiempos de reacción.

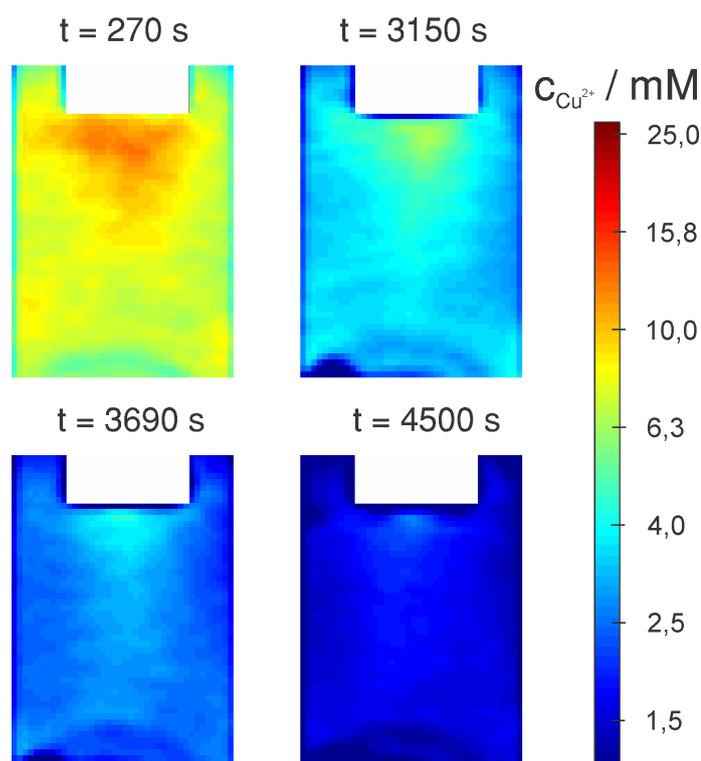


Figura 7.12: Mapas de concentración de Cu^{2+} obtenidos a distintos tiempos de reacción para $\omega = 6,3 \text{ s}^{-1}$. Concentración inicial de CuSO_4 : 23,5 mM.

Estas imágenes muestran que para $\omega = 6,3 \text{ s}^{-1}$, la distribución de especies en la celda no es homogénea. Las concentraciones más altas se observan en la zona cercana a la superficie del metal, mientras que las concentraciones más bajas se observan en las zonas de recirculación. A medida que se desarrolla la reacción, la concentración de Cu^{2+} disminuye en todo el volumen de la solución. La combinación de los mapas experimentales de velocidad (figura 7.11) y de concentración (figura 7.12) permiten entender los fenómenos de transporte de masa que tienen lugar en la celda, y cómo afectan a la reacción de cementación. En estas figuras se puede observar cómo el fluido que se mueve desde el fondo de la celda hacia la superficie del metal lleva una concentración alta de Cu^{2+} . Por el contrario, a los lados del vástago se observan bajas concentraciones de reactante, ya que esta es la zona a la cual llega el fluido luego de pasar por la zona de reacción. La técnica de MRI evidencia cómo el Cu^{2+} se mueve desde el fondo de la celda hacia el electrodo, para reaccionar y generar iones Zn^{2+} , que se mueven hacia los laterales de la celda y al descender, se mezclan con el Cu^{2+} remanente.

Una interesante aplicación de MRI es la posibilidad de monitorear la evolución de la concentración de especies cada punto del espacio a medida que transcurre la reacción. En el apéndice de este capítulo se presenta la animación 7.1, que muestra

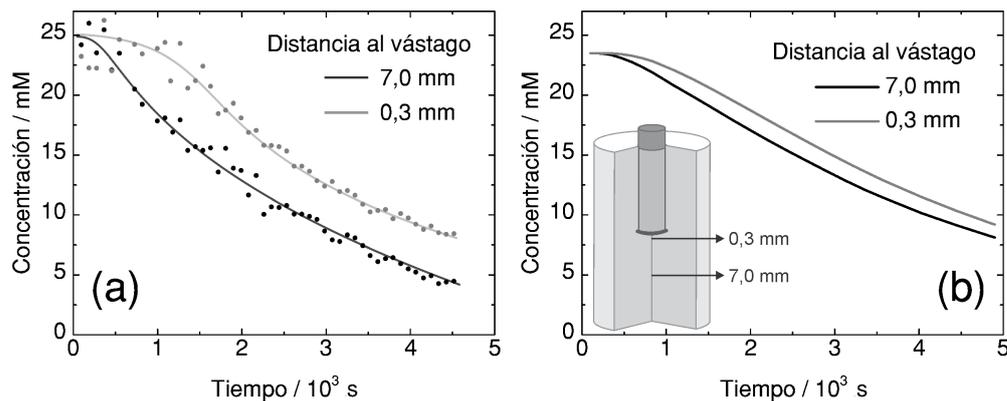


Figura 7.13: Concentración de Cu^{2+} en función del tiempo en dos puntos a distintas distancias del vástago: 0,3 mm y 7,0 mm a lo largo del eje central de la celda. Los datos corresponden a $\omega = 6,3 \text{ s}^{-1}$. **(a)** Datos experimentales. Las líneas se muestran como guía. **(b)** Datos obtenidos de la simulación.

los mapas de concentración completos obtenidos a partir de una simulación. La figura 7.13.a muestra la concentración de Cu^{2+} en un punto del espacio cercano al disco de Zn (0,3 mm) y en el centro de la celda (7 mm) en función del tiempo. En el panel b se muestran los valores correspondientes obtenidos a partir de una simulación. Hasta $t = 500 \text{ s}$ aproximadamente ($t = 380 \text{ s}$ según la simulación) la concentración de Cu^{2+} en ambos puntos del espacio son iguales dentro del nivel de ruido del experimento. Luego de este tiempo, las concentraciones en estas posiciones disminuyen a una velocidad cercana a las observadas para toda la celda. Sin embargo, se observa una diferencia importante entre los dos puntos del espacio, la concentración en las cercanías de la placa de Zn comienza a disminuir antes que en el centro.

Este hecho se encuentra de acuerdo con lo observado previamente sobre cómo el fluido transporta soluto en la celda: para observar los efectos de la reacción química en el centro de la celda, es necesario que transcurra tiempo suficiente para que los elementos de volumen con defecto de Cu^{2+} desciendan por las paredes de la celda y vuelvan a subir por el centro. Si bien los resultados simulados se asemejan cualitativamente a los experimentales, el modelo muestra que la concentración decae más lentamente. Esta discrepancia puede deberse a que algunas de las suposiciones del modelo, como la condición de simetría axial, no se cumplen realmente y, en menor medida, al hecho de que los datos de MRI corresponden a un promedio sobre el tamaño de cada voxel ($0,313 \text{ mm} \times 0,625 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$), mientras que de la simulación se obtiene información correspondiente a un único punto. El efecto del campo magnético sobre la reacción es otro factor que el modelo no tiene en cuenta, sin embargo, se ha reportado que no es un factor dominante en el transporte de masa, que en este caso está dominado por la convección [265].

7.3 Electrodo de disco-menisco rotante

En 1991, Cahan y Villullas [266] desarrollaron el método del HMRD (del inglés, *hanging meniscus rotating disk*: electrodo de disco-menisco rotante) para aplicar condiciones hidrodinámicas forzadas usando monocristales como electrodos. Posteriormente, este método fue estudiado en mayor profundidad. Se analizaron los efectos de distintos parámetros geométricos en la corriente límite [267, 268] y se demostró su aplicabilidad para el estudio de la cinética de transferencia de carga y de reacciones químicas acopladas [269-271]. Este método es similar al del electrodo de disco rotante (RDE), con la diferencia de que el disco de material electroactivo se mantiene por encima del nivel del líquido, en contacto con él por tensión superficial. Una diferencia importante entre estas dos configuraciones es que en el caso del HMRD, los laterales del electrodo no requieren un recubrimiento aislante, ya que se encuentran por fuera de la solución (ver figura 7.14.a). Una de las ventajas principales de este método es la posibilidad de usar un electrodo en ausencia de una cobertura aislante en las superficies laterales del electrodo, evitando problemas de acumulación de gas o percolado del solvente entre el electrodo y la cobertura. Se encuentra experimentalmente que la respuesta electroquímica de estos sistemas se ve modificada con respecto a una configuración de electrodo de disco rotante debido a la hidrodinámica del fluido. Se ha postulado que este comportamiento se debe al recorrido del fluido en la cercanía del electrodo (figura 7.14.b). pero esta hipótesis permanece sin verificación mediante cálculos de dinámica de fluidos [266]. Se trabajó en colaboración con el Dr. Manuel López Teijelo, del INFIQC-CONICET y Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC para modelar este sistema mediante el método de elemento finito. En esta sección se presenta una comparación entre HMRD y la configuración habitual de electrodo de disco rotante. Además se analiza la respuesta electroquímica en términos del radio efectivo del electrodo y de la forma que adopta el menisco.

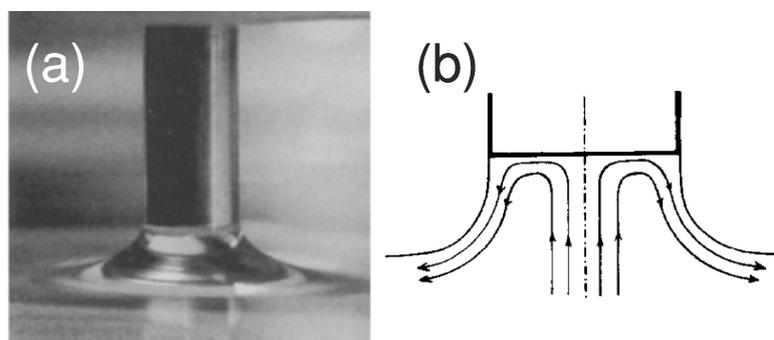
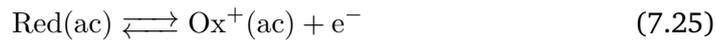


Figura 7.14: (a) Fotografía de un electrodo de platino de 3,0 mm de diámetro adherido a un menisco suspendido 1,62 mm por sobre el nivel del líquido. Adaptado de la referencia [268]. (b) Representación esquemática del recorrido del fluido frente a un electrodo en rotación. La línea entrecortada representa el eje de simetría. Adaptado de la referencia [267].

7.3.1 Modelo

Para realizar simulaciones del sistema experimental HMRD se utilizó un modelo similar al usado en la sección anterior, determinando el campo de velocidades estacionario del fluido para calcular posteriormente el transporte de masa. Sin embargo, se destacan dos diferencias principales. En primer lugar, la reacción electroquímica sobre la superficie del electrodo:



se describe mediante la ecuación de Butler-Volmer, con un valor de constante de transferencia de carga suficientemente alto como para considerar una transferencia reversible del electrón. El sobrepotencial se varió linealmente desde un valor negativo, al cual no ocurre la reacción hasta un valor al cual la concentración de reactivo en la superficie es nula. En estas condiciones, al agitar la solución se observa una corriente límite. Los gráficos de corriente límite en función de $\omega^{1/2}$ presentados en las subsecciones siguientes se realizaron tomando el valor correspondiente al último punto del barrido lineal. Para facilitar el análisis de las figuras, en todos los casos este valor de corriente límite se muestra normalizado por el factor $nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A$. El segundo aspecto que diferencia este modelo de los anteriores es la geometría de la celda. En la figura 7.15 se muestran los dominios de simulación usados para describir las distintas geometrías de menisco evaluadas. En este modelo se considera la interfaz agua|aire como una geometría fija, independiente de la velocidad angular del electrodo. Para modelar esta interfaz se utilizan condiciones de contorno de deslizamiento libre.

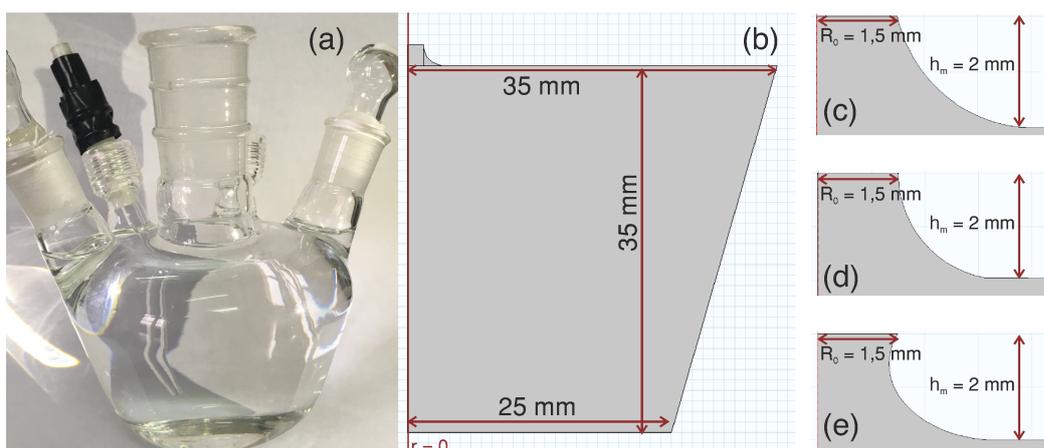


Figura 7.15: (a) Fotografía de una celda de vidrio usada para medidas en las configuraciones HMRD o RDE. (b) Dominio de simulación completo usado en la geometría II. (c)-(e) Región del dominio en las cercanías del menisco y la zona electroactiva. (c) Geometría I. (d) Geometría II. (e) Geometría III.

La convergencia de los resultados se aseguró verificando su independencia con respecto al paso de tiempo y la calidad de la malla, y mediante la comparación con los resultados predichos por la ecuación de Levich [126].

7.3.2 Comparación con electrodo de disco rotante

Con el fin de estudiar el transporte de masa en HMRD, se analizaron en primer lugar las diferencias encontradas entre esta configuración y RDE. La figura 7.16 muestra en mapa de colores el módulo del vector velocidad y las líneas de flujo observadas al rotar el electrodo a $41,9 \text{ s}^{-1}$ (400 rpm) en ambas configuraciones. La versión animada de esta figura se puede encontrar en el apéndice de este capítulo. En ambos casos, las velocidades más altas del fluido se observan en las cercanías del electrodo. Además se observa el ascenso del fluido por el centro de la celda y el descenso por las paredes del recipiente, como en los casos analizados previamente. También es posible notar que en el caso del RDE una mayor superficie del vástago que rota se encuentra en contacto con la solución. El vástago transmite entonces una mayor cantidad de movimiento al fluido, por lo que las velocidades son mayores y

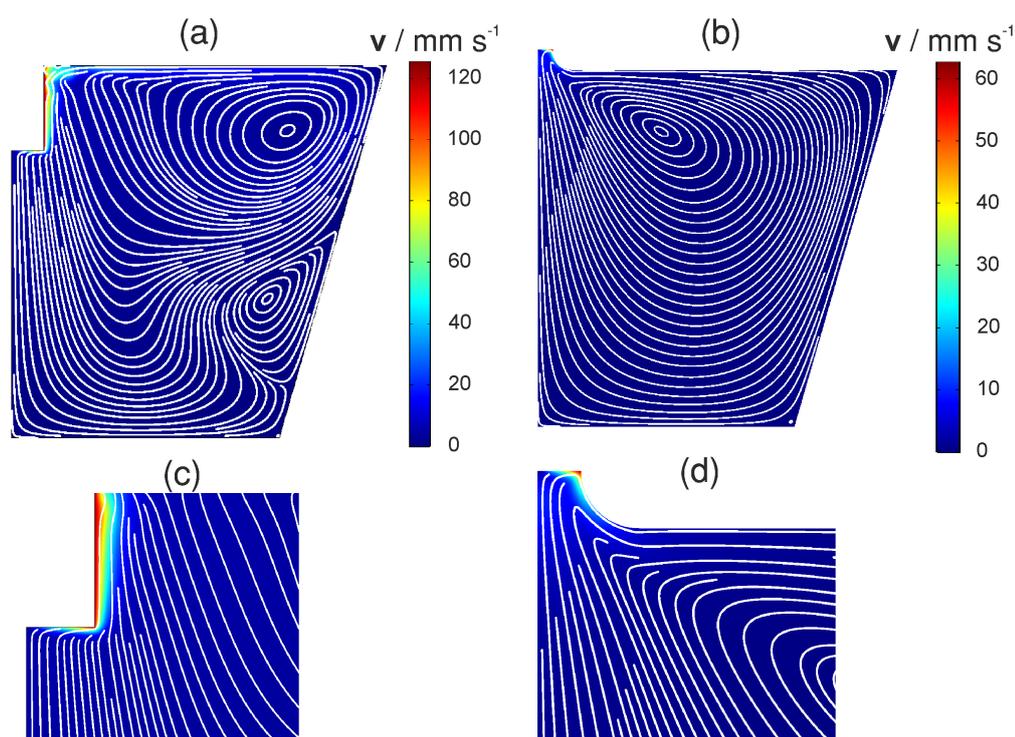


Figura 7.16: Patrones de convección simulados para las configuraciones de (a) electrodo de disco rotante y (b) electrodo de disco-menisco rotante. (c) y (d) son imágenes ampliadas de la zona cercana al electrodo en los paneles a y b, respectivamente. Mapas de colores: módulo de la velocidad del fluido. En blanco se muestran las líneas de flujo en el plano r - z . Parámetros de simulación correspondientes al agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $\nu = 8,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y densidad = 1000 kg m^{-3} . Velocidad angular del electrodo rotante: $41,9 \text{ s}^{-1}$. La versión animada de esta figura se puede encontrar en el apéndice de este capítulo.

se forman vórtices secundarios en la zona inferior de la celda. En el caso del HMRD se observa que el fluido se comporta aproximadamente de la manera propuesta por Villullas y Lopez Teijelo [267], ascendiendo por el centro de la celda, desviándose hacia afuera al llegar a la superficie del electrodo y descendiendo a lo largo del menisco.

En cuanto a la respuesta electroquímica, se logró reproducir satisfactoriamente para ambos sistemas el comportamiento experimental de la corriente límite normalizada en función de $\omega^{1/2}$ [266]. Como se puede observar en la figura 7.17, tanto el RDE como el HMRD muestran una dependencia lineal, con una ordenada al origen cercana a cero en el caso de RDE y negativa en el caso de HMRD. Para un RDE, se espera que esta magnitud sea proporcional a $\omega^{1/2}$, con una constante de proporcionalidad igual a 0,62. Las simulaciones reproducen esta pendiente, tanto en el caso de RDE como de HMRD en un amplio intervalo de velocidades de rotación.

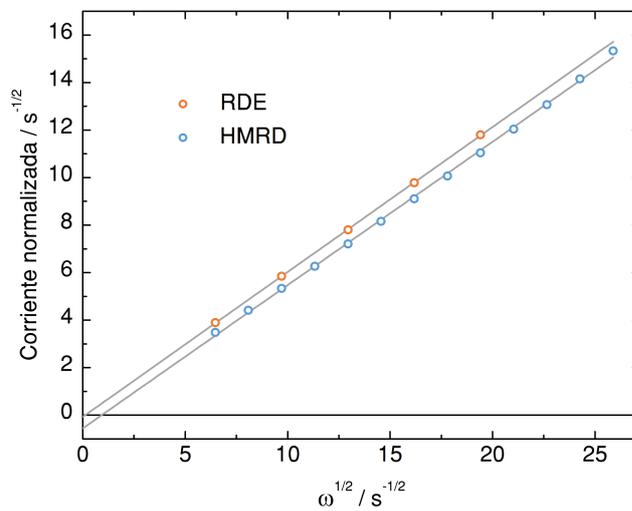


Figura 7.17: Comparación entre las respuestas electroquímicas del RDE y HMRD según el modelo. Corriente límite normalizada en función de $\omega^{1/2}$. El factor de normalización es $nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A$. Las rectas corresponden a los ajustes lineales. Parámetros de ajuste: RDE: pendiente: $0,610 \pm 0,002$, ordenada al origen: $(-0,07 \pm 0,03) s^{-1/2}$, $r^2 = 0,99994$ HMRD: pendiente: $0,603 \pm 0,005$, ordenada al origen: $(-0,55 \pm 0,09) s^{-1/2}$, $r^2 = 0,9990$.

Se ha propuesto que la ordenada al origen negativa en el caso del HMRD tiene su origen en el hecho de que el espesor de la capa de fluido que desciende a lo largo del menisco es proporcional al espesor de la capa hidrodinámica sobre el disco rotante [267]. Como el fluido que desciende no lleva materia hacia el electrodo sino en sentido contrario, se propone entonces una reducción efectiva del radio del electrodo según:

$$R_{ef} = R_0 - K(\nu/\omega)^{1/2} \quad (7.26)$$

en donde R_0 es el radio geométrico del electrodo y K es una constante de proporcionalidad. En consecuencia, el área efectiva para la reacción electroquímica es πR_{ef}^2 .

Introduciendo esta corrección en la ecuación de Levich y despreciando términos de segundo orden con respecto a $\omega^{1/2}$, se puede aproximar la corriente como:

$$i_L = 0,620nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*\omega^{1/2}\pi R_0^2 \times [1 - 2KR_0^{-1}(\nu/\omega)^{1/2}] \quad (7.27)$$

De este modo, al graficar i_L en función de $\omega^{1/2}$ se obtiene una recta con la misma pendiente que en el caso del electrodo de disco rotante y ordenada al origen $-(0,620nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A)2KR_0^{-1}\nu^{1/2}$.

7.3.3 Determinación del radio efectivo

La disminución efectiva del radio del electrodo tiene su justificación en el hecho de que el fluido que llega al electrodo debe cambiar de dirección para descender a lo largo del menisco. En condiciones de corriente límite, la totalidad del reactante que alcanza la interfaz es consumida. En consecuencia, el espesor de la capa de fluido que desciende no contiene reactante, y no aporta a la corriente. Esto se debe tener en cuenta mediante una corrección a la ecuación de Levich. En esta sección se evalúa

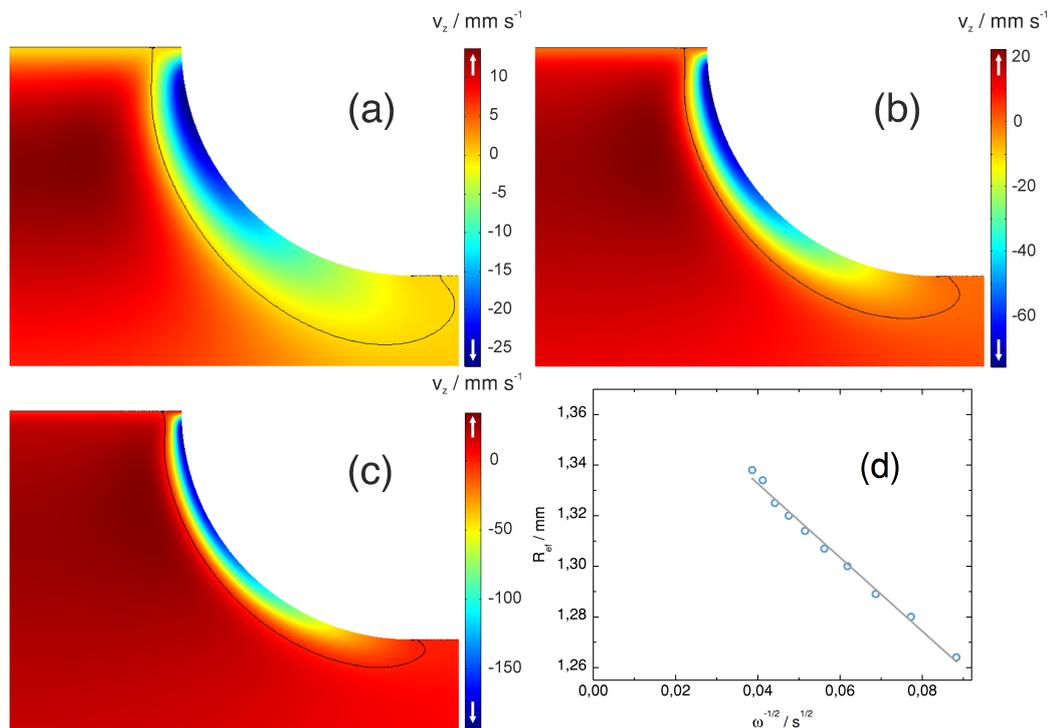


Figura 7.18: (a)-(c) Mapas de la componente vertical de la velocidad en las cercanías de la superficie electroactiva. La curva negra marca el límite en donde la componente vertical de la velocidad cambia de signo. (a) $\omega = 41,9 \text{ s}^{-1}$. (b) $\omega = 261,7 \text{ s}^{-1}$. (c) $\omega = 669,9 \text{ s}^{-1}$. (d) Radio efectivo, determinado a partir de la posición en la que el flujo invierte su dirección, en función de $\omega^{-1/2}$. Parámetros de ajuste: pendiente: $(-1,45 \pm 0,05) \text{ mm s}^{-1/2}$, ordenada al origen: $(1,391 \pm 0,002) \text{ mm}$, $r^2 = 0,990$.

la dependencia del radio efectivo con ω a partir de dos fuentes de información del modelo: el campo de velocidad del fluido y la densidad local de corriente en el electrodo.

Mediante las simulaciones, considerando solo las velocidades del estado estacionario, es posible graficar para cada frecuencia de agitación la componente vertical de la velocidad (v_z) en la zona del menisco. A partir de este gráfico, se puede determinar una línea que delimita las zonas con $v_z < 0$ y $v_z > 0$. El radio para el cual esta línea llega al electrodo se puede considerar como el radio efectivo. La figura 7.18 muestra en mapa de colores v_z junto con la línea de separación entre $v_z < 0$ y $v_z > 0$, para tres velocidades de agitación representativas. En el panel d se grafica el radio efectivo determinado de esta manera en función de $\omega^{-1/2}$. El buen ajuste lineal encontrado para este gráfico indica que efectivamente la disminución del radio efectivo es proporcional a $\omega^{-1/2}$ (ver ecuación 7.26). Es importante también destacar que para la extrapolación a $\omega \rightarrow \infty$ ($\omega^{-1/2} \rightarrow 0$), el radio efectivo se aproxima a 1,39 mm, cercano al valor real del radio (1,5 mm).

Otra forma de estimar el radio efectivo a partir de las simulaciones es a partir de la densidad local de corriente en cada punto del electrodo. Para un RDE, la densidad de corriente es igual en toda la superficie del electrodo. En cambio, en el caso de HMRD, cabe esperar una densidad de corriente menor en la parte más externa de la zona electroactiva.

La figura 7.19.a muestra la densidad local de corriente sobre el electrodo en función de la coordenada r para valores representativos de ω . En este gráfico se puede apreciar que en la zona del centro del electrodo, la densidad de corriente es constante. En esta zona el flujo es el esperado para un electrodo de disco rotante. Para r cercano a R_0 , el fluido principalmente lleva producto hacia el seno de la solución y en consecuencia la corriente es menor. Es decir, la superficie del electrodo no es uniformemente accesible para el reactivo. En este mismo gráfico también se observa que para mayores velocidades angulares, además de aumentar la corriente, se reduce el espesor de la zona en la cual la densidad de corriente disminuye. Esto se puede apreciar claramente en el panel b, en el cual se grafica el valor de r al cual la densidad de corriente cae al 90 % del valor correspondiente a $r = 0$, en función de $\omega^{-1/2}$. Al igual que en la figura 7.18, aquí se observa una dependencia lineal entre estas variables. Cabe destacar que la ordenada al origen, correspondiente a $\omega \rightarrow \infty$ es 1,47 mm, un valor muy cercano a R_0 (1,50 mm).

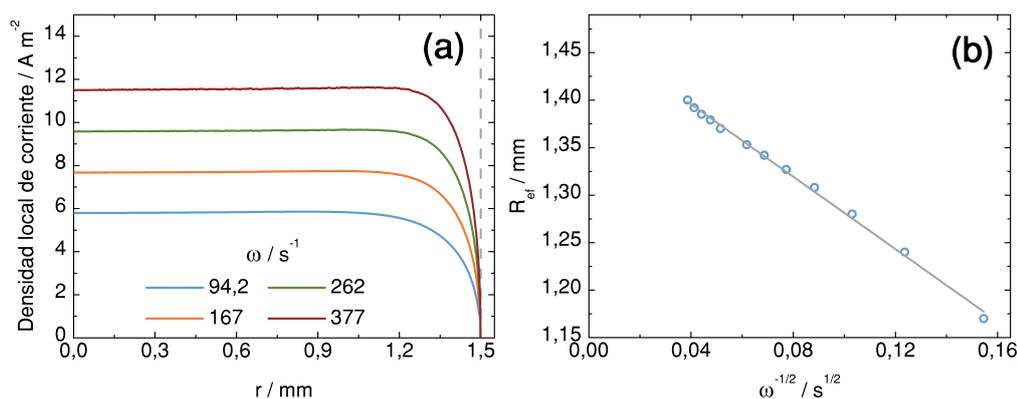


Figura 7.19: (a) Densidad local de corriente a lo largo del electrodo para distintas velocidades de agitación. La línea vertical entrecortada representa la posición del borde del electrodo. (b) Radio efectivo, determinado a partir del valor de r al cual la densidad de corriente cae al 90 % de su valor en el centro del electrodo en función de $\omega^{-1/2}$. Parámetros de ajuste: pendiente: $(-1,90 \pm 0,03) \text{ mm s}^{-1/2}$, ordenada al origen: $(1,472 \pm 0,003) \text{ mm}$, $r^2 = 0,990$. Parámetros de simulación: $c_{\text{Red}}^a = 0,001 \text{ M}$, $E^o = 0,0 \text{ V}$, $D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox}^+} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$.

7.3.4 Efecto de la forma del menisco

La forma que adquiere el menisco influye significativamente en la respuesta electroquímica experimental del HMRD. Se ha demostrado experimentalmente que la forma que adopta el menisco depende principalmente del material del electrodo, la tensión superficial de la solución y la altura por encima del nivel del líquido a la cual está la superficie del electrodo (h_m) [268]. En esta sección se analiza la respuesta electroquímica obtenida a partir de las simulaciones para las tres formas de menisco esquematizadas en la figura 7.15. Estas geometrías corresponden a tres materiales de electrodo con distinto ángulo de contacto y el mismo valor de h_m . Una suposición importante del modelo empleado es que la forma que adopta el menisco es independiente de la frecuencia de rotación del electrodo.

La figura 7.20.a muestra las corrientes límites normalizadas obtenidas a partir de las simulaciones para las tres geometrías en función de $\omega^{1/2}$. Resulta notable que para las geometrías I y II la corriente límite no varía considerablemente, y la pendiente del gráfico de corriente en función de $\omega^{1/2}$ es la misma que para la configuración de RDE. En cambio, para la geometría III, correspondiente a un menor ángulo de contacto o a un valor alto de h_m , la pendiente varía considerablemente con respecto al RDE. Este efecto se puede explicar a partir de las diferencias cualitativas en las líneas de flujo, que se pueden observar en los paneles b a d de la figura 7.20. En la geometría III, el fluido debe descender siguiendo la geometría cóncava del menisco, y no se comporta siguiendo la tendencia observada en los otros casos.

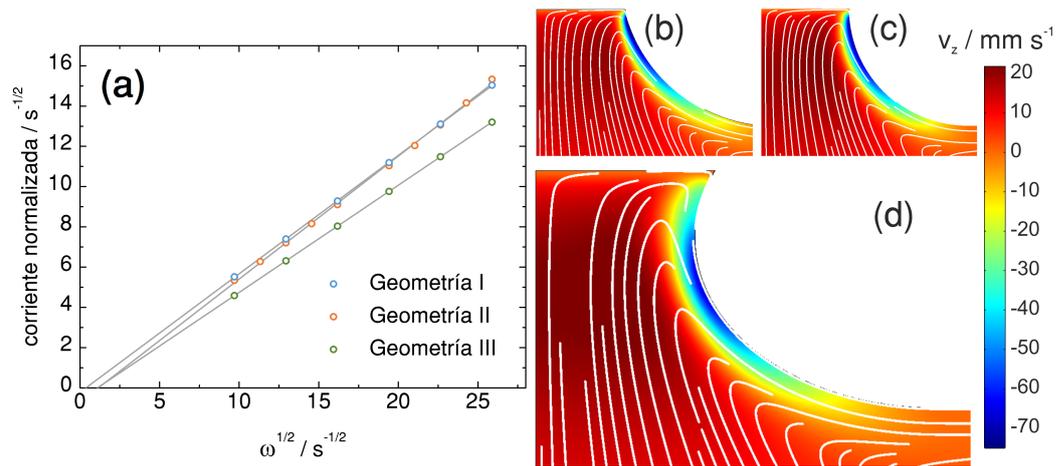


Figura 7.20: (a) Corriente límite en función de $\omega^{1/2}$ para distintas geometrías del menisco y correspondientes ajustes lineales. El factor de normalización es $nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A$. Parámetros de ajuste: Geometría I: $r^2 = 0,99997$, ordenada al origen: $(-0,22 \pm 0,03) \text{ s}^{-1/2}$, pendiente: $0,589 \pm 0,001$. Geometría II: $r^2 = 0,9989$, ordenada al origen: $(-0,7 \pm 0,1) \text{ s}^{-1/2}$, pendiente: $0,611 \pm 0,007$. Geometría III: $r^2 = 0,99997$, ordenada al origen: $(-0,59 \pm 0,01) \text{ s}^{-1/2}$, pendiente: $0,533 \pm 0,001$. (b)-(d) Mapas de la componente vertical de la velocidad en las cercanías de la superficie electroactiva correspondientes a $\omega = 262 \text{ s}^{-1}$. En blanco se muestran las líneas de flujo en el plano r - z . (b) Geometría I. (c) Geometría II. (d) Geometría III. Parámetros de simulación iguales a los usados en la figura 7.19.

7.3.5 Efecto del mojado lateral del electrodo

Villullas y López Teijelo también destacaron la importancia de realizar medidas para valores de h_m superiores a un valor crítico h_0 , por debajo del cual ocurre el mojado lateral del electrodo con solución [268]. Con el fin de analizar la desviación con respecto a la situación ideal, se realizaron simulaciones para esta situación, con una geometría como la que se muestra en la figura 7.21.a

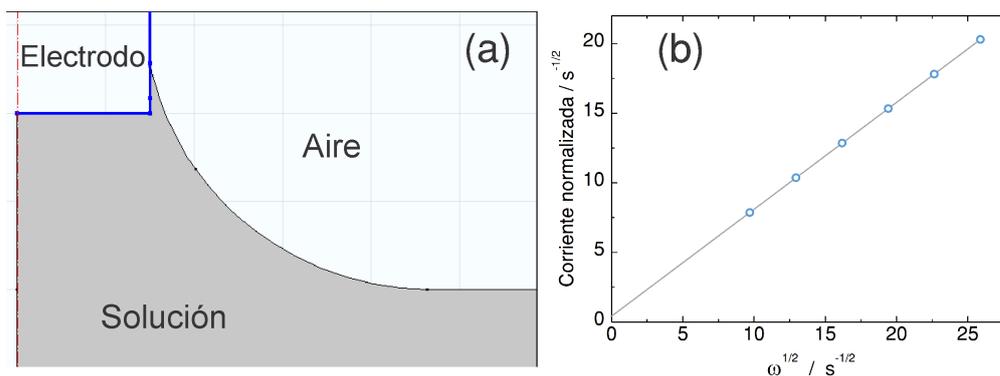


Figura 7.21: (a) Geometría usada para las simulaciones con la solución mojando los bordes laterales del electrodo. En azul se marca la zona electroactiva. (b) Corriente en función de $\omega^{1/2}$ para la geometría mostrada en el panel a. El factor de normalización es $nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A$. Parámetros de ajuste: pendiente: $0,7679 \pm 0,0007$, ordenada al origen: $(0,42 \pm 0,01) \text{ s}^{-1/2}$, $r^2 > 0,9999$. Parámetros de simulación iguales a los usados en la figura 7.19.

En el panel b se grafica la corriente límite en función de $\omega^{1/2}$. Si bien en este caso también se observa una respuesta con un buen ajuste lineal, la pendiente observada (0,77) se encuentra por encima del valor predicho por la ecuación de Levich (0,62), y la ordenada al origen presenta un valor positivo. Resultados similares han sido reportados en bibliografía para valores pequeños de h_m [268, 272]. Cabe destacar que el factor de normalización usado para representar la figura 7.21.b incluye el valor de área correspondiente a la base del electrodo. Sin embargo, la superficie electroactiva en contacto con la solución es mayor.

En este caso, no es posible determinar experimentalmente un valor de radio efectivo a partir de la ordenada al origen. Sin embargo, las simulaciones brindan información sobre el transporte de masa en las cercanías del electrodo. Las figuras 7.22.a y b muestran v_r y v_z en mapa de colores y las líneas de flujo en la zona del menisco, para una frecuencia de agitación intermedia. En esta figura se puede observar que los valores altos de la componente radial de la velocidad (zona en rojo en el mapa de v_r) se extienden por fuera del radio del electrodo. Es decir, el frenado del fluido al alcanzar el menisco ocurre en una zona más pequeña que la distancia entre el borde del electrodo y el menisco. Por otro lado, las líneas de flujo muestran el mismo comportamiento: el punto en el cual el fluido invierte su sentido de circulación en la dirección vertical ocurre por fuera del radio del electrodo. Esto implica que la totalidad de la superficie inferior del electrodo se encuentra disponible para la reacción, como en el caso del RDE. Es decir, el radio efectivo de la base del electrodo es igual al radio geométrico.

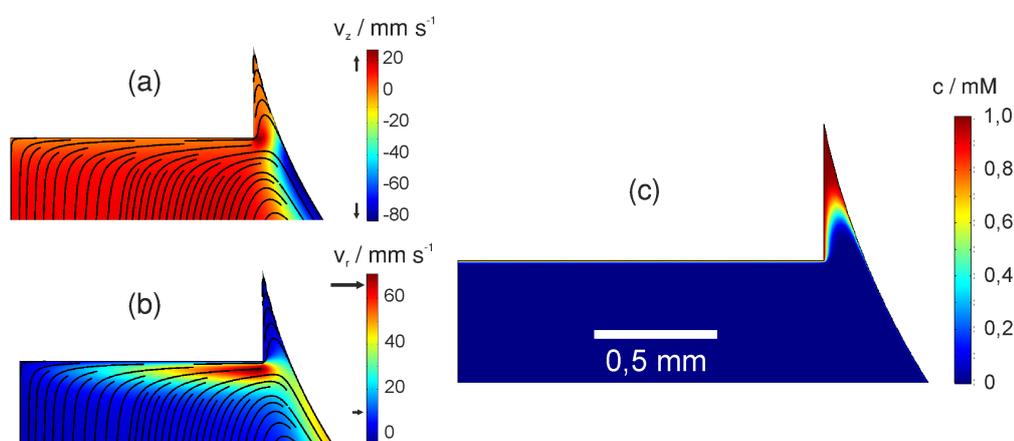


Figura 7.22: Mapas de las componentes z (a) y r (b) de las velocidades del fluido en inmediata cercanía al electrodo para $\omega = 262 \text{ s}^{-1}$. Se muestran en negro las líneas de flujo en el plano r - z . (c) Mapa de concentración de Ox^+ en la misma zona.

La figura 7.22.c presenta el mapa de concentración del producto correspondiente al último punto del barrido de potencial. En esta figura se puede observar en la zona lateral del electrodo se acumula fluido con baja concentración de producto. Esto se debe a que el fluido presenta velocidades mucho menores en esta zona, y al no recircular, no transporta materia desde y hacia esta región.

Cabe destacar que la zona lateral del electrodo también es electroactiva, y aunque la concentración de reactivo en esta zona sea menor, puede aportar considerablemente a la corriente total medida. La figura 7.23.a muestra los mismos datos de corriente límite que en la figura 7.21 y por separado la corriente aportada por la base y el borde lateral del electrodo. La corriente correspondiente a la base del electrodo coincide con la predicha por la ecuación de Levich para RDE. El comportamiento lineal de la corriente de la zona lateral del electrodo contribuye a la ordenada al origen positiva y a una mayor pendiente a la esperada. En los paneles b y c se grafica la densidad local de corriente sobre la base y los laterales del electrodo, respectivamente. A diferencia de los casos analizados anteriormente, para la base se observa una densidad de corriente constante (panel a), que se corresponde también con lo esperado para un RDE. Sobre los laterales, la densidad de corriente es apreciable, sin embargo disminuye considerablemente en la zona en la que la velocidad del fluido es baja (panel c).

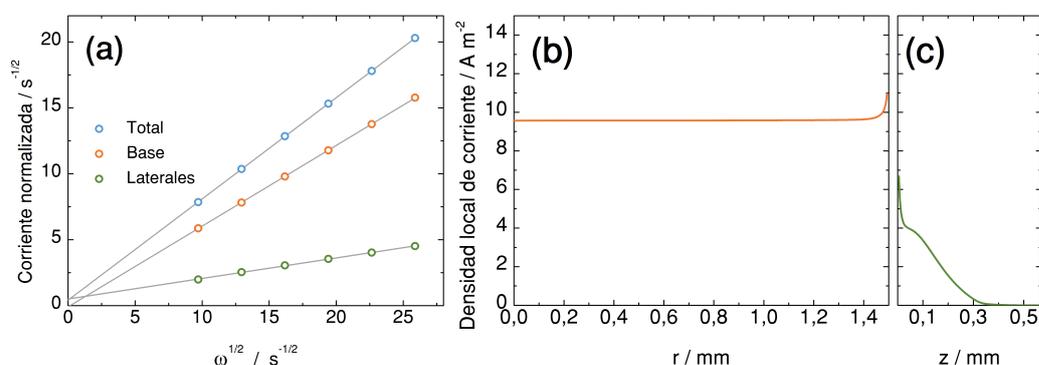


Figura 7.23: (a) Corriente originada en los distintos sectores del electrodo en función de $\omega^{1/2}$. El factor de normalización es $nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*A$. Parámetros de ajuste: Laterales: pendiente: $0,155 \pm 0,002$, ordenada al origen: $(0,51 \pm 0,03) \text{ s}^{1/2}$, $r^2 = 0,9993$. Base: pendiente: $0,612 \pm 0,001$, ordenada al origen: $(-0,09 \pm 0,02) \text{ s}^{1/2}$, $r^2 = 0,99998$. Parámetros de simulación iguales a los usados en la figura 7.19. (b) Densidad local de corriente sobre la base del electrodo en función de la distancia al centro para $\omega = 262 \text{ s}^{-1}$. (c) Densidad local de corriente sobre los laterales del electrodo en función de la altura con respecto a la base para $\omega = 262 \text{ s}^{-1}$.

Los análisis realizados a partir de las simulaciones, que permiten obtener información en gran detalle tanto de la dinámica del fluido como de la reacción electroquímica, demuestran que efectivamente existe una relación de proporcionalidad entre la reducción del radio efectivo del electrodo y el espesor de la capa hidrodinámica. En el caso en que el borde del líquido se separa del borde de la base del electrodo, el electrodo se comporta como RDE, con una desviación positiva debida al mojado lateral del electrodo. En esta situación, la reacción ocurre también sobre los laterales, que no poseen una cobertura aislante.

7.4 Conclusiones

En el capítulo anterior se introdujeron y validaron estrategias de simulación mediante el método de elemento finito para la descripción de procesos electroquímicos en los que el transporte de masa ocurre por difusión y convección. En este capítulo se aplicaron estas herramientas al estudio de tres ejemplos de gran relevancia.

En primer lugar, se utilizó el método de elemento finito para validar una metodología generada a partir de una prueba de concepto, basada en un modelo 1D, para la determinación de la constante de partición de una base débil. Este modelo permite usar condiciones hidrodinámicas forzadas en una de las fases durante el barrido de potencial como una herramienta efectiva para determinar $K_{D,B}$. A diferencia de otros métodos, que requieren medidas a diferentes valores de pH, para aplicar esta estrategia la celda electroquímica debe ser armada solo dos veces, para dos valores de pH distintos. Esto minimiza las posibilidades de errores experimentales y en esto radica su principal ventaja.

El modelo 1D se fundamenta en dos suposiciones: La primera es que el campo de velocidades del fluido en una celda real puede describirse mediante un único parámetro, que representa un valor efectivo de la velocidad del fluido en dirección perpendicular a la interfaz. La segunda suposición es la existencia de una función $g(v, v_x^0, D_{\text{especies}}^\alpha)$, que es independiente del pH de la fase acuosa y del grado de partición de B. Esta función es la constante de proporcionalidad entre la carga total transferida y la concentración de la base débil B. En el capítulo anterior se validó la primera de estas suposiciones. En este capítulo el método de elemento finito se utilizó para demostrar la factibilidad de aplicar esta técnica para la determinación de $K_{D,B}$. Posteriormente se realizó la determinación experimental de la constante de partición de tilosina A, encontrando una buena correlación con resultados informados en bibliografía.

En segundo lugar, se utilizaron en conjunto medidas de RMN y simulaciones por elemento finito para caracterizar y monitorear el progreso de una reacción de cementación de Cu^{2+} bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Se demostró que es posible determinar el valor del coeficiente de transferencia de masa para una reacción reversible a partir de la determinación de la concentración promedio de la celda. Por último, se utilizó MRI para obtener mapas de distribución de la especie Cu^{2+} para una velocidad baja de agitación, y se compararon estos resultados con simulaciones.

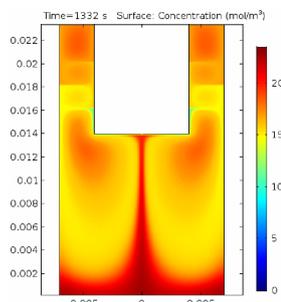
El tercer sistema estudiado fue el electrodo de disco-menisco rotante. En este caso, las simulaciones permitieron encontrar una explicación para el comportamiento

experimental observado previamente por otros autores [266, 268, 272]. Se comprobó que para esta configuración existe una reducción del radio efectivo del electrodo, debida al espacio limitado que tiene el fluido para retornar al seno de la solución. Se pudo comprobar, tanto a partir de la dinámica del fluido como a partir de la reacción electroquímica, que esta disminución presenta una dependencia lineal con $\omega^{-1/2}$, al igual que el espesor de la capa hidrodinámica. También se analizó el efecto que generado por la forma que adopta el menisco sobre la respuesta electroquímica. Se determinó que cuando el electrodo no se eleva lo suficiente por sobre el nivel del líquido y los bordes laterales se mojan con solución, la base del electrodo presenta la respuesta esperada para un electrodo de disco rotante, mientras que los laterales contribuyen significativamente a la corriente medida.

Los métodos que se desarrollaron y validaron en el capítulo anterior y que se usaron en aplicaciones particulares en este, resultan ideales para el estudio de técnicas electroquímicas que utilizan condiciones hidrodinámicas forzadas. Si bien en esta tesis doctoral se presentaron solo tres ejemplos, resulta sencillo adaptar estas herramientas para otras condiciones de contorno que permitan simular una gran variedad de experimentos. Por otro lado, la posibilidad de comparar estos resultados con experimentos de RMN han permitido optimizar tanto el modelo como la configuración experimental para obtener resultados confiables, lo cual no es posible con cada una de estas aproximaciones por separado.

7.5 Apéndice

Animación que acompaña a la sección 7.2.4

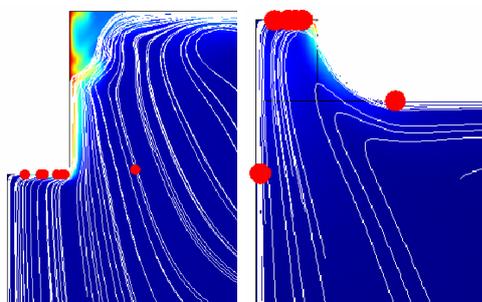


La animación puede encontrarse en línea en:

<https://www.dropbox.com/s/p463od0pj7mwe9n/3.gif?dl=0>

Animación 7.1: Mapa de concentraciones de reactante durante la reacción de cementación bajo agitación, a partir de la simulación. La animación representa 5000 s en tiempo real. Parámetros de simulación: $\omega = 6,3 \text{ s}^{-1}$, $c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ini}} = 23,5 \text{ mM}$, $D_{\text{Cu}^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 8,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y densidad = 1000 kg m^{-3} .

Animación que acompaña a la figura 7.16



Las animaciones pueden encontrarse en línea en:

(a) <https://www.dropbox.com/s/2m1en2i0bqejo2e/4a.gif?dl=0>

(b) <https://www.dropbox.com/s/zp5o0xgw2u05pi/4b.gif?dl=0>

(c) <https://www.dropbox.com/s/kifrd0o4vwzuvff/4c.gif?dl=0>

(d) <https://www.dropbox.com/s/lsadovt6hxlzwo/4d.gif?dl=0>

Animación 7.2: Visualización del movimiento del fluido en simulaciones correspondientes a las configuraciones de RDE (a),(c) y HMRD (b),(d). Las partículas rojas acompañan el movimiento del fluido durante 20 segundos de tiempo real, correspondientes al campo de velocidades estacionario.

Conclusiones generales

El trabajo llevado a cabo en esta tesis doctoral se centró en el desarrollo de modelos que describen procesos acoplados comunes en electroquímica. Principalmente, el trabajo expuesto se centró en dos aspectos: el primero es la transferencia de carga acoplada en la configuración de electrodo modificado por film grueso, en el que una transferencia de electrón en la interfaz sólido|líquido ocurre de manera concertada con una transferencia de ion en la interfaz líquido|líquido. El segundo aspecto es el transporte de masa de manera simultánea por procesos de difusión y de convección.

Los modelos fueron resueltos mediante distintas aproximaciones teóricas: el desarrollo de ecuaciones analíticas que predicen variables importantes del sistema, el método de diferenciación finita explícita y el método de elemento finito. Los diferentes niveles de detalle y la técnica de resolución más adecuada para cada uno de los enfoques empleados respondieron a dos necesidades: primero, a la mínima cantidad de fenómenos que se deben tener en cuenta para reproducir los aspectos de interés del resultado de un experimento dado. Y segundo, la información adicional que se pretende obtener sobre otros aspectos del resultado. En todos los casos, el modelo permitió obtener resultados directamente contrastables con señales experimentales, lo cual permitió su validación de manera directa.

La primera parte de este trabajo se centró en el estudio de transferencias concertadas de electrón y de iones en la configuración experimental de electrodo modificado por film grueso. En general, se demostró la aplicabilidad en estos sistemas de distintas metodologías previamente disponibles para el estudio de transferencias de iones en una única interfaz polarizada. Si bien esta configuración es experimentalmente más simple, la interpretación de los resultados presenta mayor dificultad que en ITIES. Sin embargo, el modelado teórico permitió desarrollar herramientas que resultaron imprescindibles para el análisis de resultados experimentales.

Las situaciones experimentales varían entre condiciones de exceso de la sonda redox que participa en la transferencia de electrón y exceso de las especies iónicas a ser transferidas entre las fases líquidas. Estas condiciones determinan la respuesta general del sistema ante modificaciones de otras variables externas, como el pH o la relación de volúmenes acuoso y orgánico, en los casos en que el sistema presenta

equilibrios ácido-base. Comprender en profundidad el sistema mediante modelos de complejidad creciente permitió explicar el comportamiento de sistemas con equilibrios acoplados en términos del comportamiento de sistemas más simples.

Los sistemas de interés estudiados incluyen fenómenos como la transferencia directa de iones de carga permanente, procesos de adsorción sobre la interfaz sólido|líquido, empleo de films compuestos por líquidos iónicos, equilibrios acoplados ácido-base y de formación de pares iónicos, no idealidad de soluciones electrolíticas, reacciones con cinéticas explícitas en fase homogénea y alcalinización de la zona interfacial por el mecanismo de transferencia facilitada de H^+ mediante autoprotólisis de agua.

En la segunda parte se planteó una estrategia general para la simulación de celdas electroquímicas bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Esta estrategia fue validada cuidadosamente mediante la comparación de los resultados de simulación con resultados experimentales de resonancia magnética nuclear, que permite medir campos de velocidades de fluidos. También se aprovechó la sensibilidad de la respuesta en voltamperometría cíclica en ITIES frente al movimiento de las fases para la validación de estos resultados. Estas simulaciones permiten caracterizar detalladamente el transporte de masa en la celda y explicar cambios en la respuesta electroquímica debidos a las contribuciones convectiva y difusiva al transporte de materia.

Este tipo de modelo se presta para el estudio de una gran variedad de sistemas experimentales, que emplean convección para aumentar la eficiencia del transporte de masa. Se aplicó este tipo de modelos con el fin de aportar información útil en tres situaciones, en colaboración con miembros de este y de otros grupos de investigación: para la validación de una metodología para la determinación de constantes de partición de bases neutras débiles; para monitorear reacciones redox bajo condiciones hidrodinámicas forzadas mediante técnicas de RMN; y para explicar la respuesta experimental del electrodo de disco-menisco rotante.

En general, en las simulaciones computacionales no es posible considerar todos los aspectos físicos del problema en cuestión, por lo que fue necesario involucrar en el modelo solo algunos aspectos del problema considerados como relevantes. De este modo, al realizar una simulación a partir de una serie de suposiciones, se pudieron confrontar los resultados de la simulación con los experimentos y verificar si las suposiciones de las que se partió son razonables. Por otro lado, las simulaciones permitieron acceder a información en un detalle que no es posible tener en los experimentos. Esta estrategia general permitió realizar análisis globales de los problemas planteados mediante diferentes enfoques y en esto radica la fortaleza de esta tesis doctoral.

Publicaciones

Parte de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral han sido publicados en revistas internacionales. A continuación se presenta la lista de artículos publicados, de acuerdo a los capítulos correspondientes.

Capítulo 3:

- *Theoretical model of ion transfer-electron transfer coupled reactions at the thick-film modified electrodes* F. M. Zanotto, R. A. Fernández, S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2017**, 784, 25-32.

Capítulo 4:

- *Ion transfer of weak acids across liquid|liquid interfaces* F. Vega Mercado, F. M. Zanotto, R. A. Fernández, S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2016**, 774, 111–121.
- *Facilitated proton transfer-electron transfer coupled reactions at thick-film modified electrodes*. F. M. Zanotto, R. A. Fernández, S. A. Dassie. *Electrochimica Acta*, **2017**, 258, 727-734.
- *An integrated theoretical-experimental approach to understand facilitated proton transfer-electron transfer coupled reactions at thick-film modified electrodes*. F. M. Zanotto, T. A. Hernández, R. A. Fernández, S. A. Dassie. *Electrochimica Acta*, **2018**, 283, 1719-1731.

Capítulo 6:

- *Facilitated proton transfer across liquid|liquid interfaces under forced hydrodynamic conditions. Determination of partition coefficients of neutral weak bases* F. Vega Mercado, J.M. Ovejero, F. M. Zanotto, M.R. Serial, M.I. Velasco, R. A. Fernández, R.H. Acosta, S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2017**, 791, 64–74.
- *Flow pattern characterization of biphasic electrochemical cells by MRI under forced hydrodynamic conditions* M. R. Serial, M. I. Velasco, E. V. Silletta, F. M. Zanotto, S. A. Dassie, R. H. Acosta. *ChemPhysChem*, **2017**, 18, 3469–3477.

Capítulo 7:

- *Facilitated proton transfer across liquid|liquid interfaces under forced hydrodynamic conditions. Determination of partition coefficients of neutral weak bases* F. Vega Mercado, J.M. Ovejero, F. M. Zanotto, M.R. Serial, M.I. Velasco, R. A. Fernández, R.H. Acosta, S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2017**, 791, 64–74.
- *Magnetic Resonance Imaging in Situ Visualization of an Electrochemical Reaction under Forced Hydrodynamic Conditions.* M. R. Serial, M. I. Velasco, S. Maldonado Ochoa, F. M. Zanotto, S. A. Dassie, R. H. Acosta. *ACS Omega*, **2018**, 3, 18630-18638.

8.1 Perspectivas

Como producto de esta tesis doctoral se destaca la consolidación dentro del grupo de investigación del uso del film grueso como estrategia experimental para la determinación de mecanismos y parámetros cinéticos y termodinámicos de la transferencia de iones en interfaces líquido|líquido. Como se mencionó previamente, una adecuada interpretación de los resultados que brinda esta técnica depende en gran medida de los modelos teóricos que se presentaron en este trabajo. En este sentido, también se debe destacar la formulación de los conocimientos prácticos que se requieren para postular suposiciones, realizar el tratamiento matemático y llevar a cabo las simulaciones computacionales. No obstante, al momento de concluir este trabajo algunos fenómenos físicos relevantes permanecen sin estudiar. Desde el punto de vista del modelado de electrodos modificados por film grueso, resulta necesario ampliar los modelos existentes para considerar procesos de transferencia de carga cuasi-reversibles e irreversibles, mediante la consideración explícita de la cinética de transferencia de carga.

Con respecto al desarrollo experimental, esta técnica permite el estudio de la formación o consumo de especies coloreadas o cambios de pH en presencia de indicadores ácido-base mediante espectroelectroquímica, usando electrodos transparentes. Otro aspecto que se puede explorar es la posibilidad de adaptar esta configuración a su uso como electrodos selectivos, usando electrodos serigrafados descartables con films orgánicos gelificados.

Con respecto a las estrategias desarrolladas para la simulación de celdas electroquímicas mediante elemento finito, una perspectiva de gran interés es la incorporación de otros procesos físicos, tales como la fricción entre dos fases líquidas, deformación de las interfaces como consecuencia del movimiento del fluido, caída óhmica, transporte de masa por migración, cambios de temperatura locales que ocurren

como consecuencia de la reacción interfacial, procesos de adsorción, disolución del electrodo metálico o deposición de una nueva fase sobre él. Por otro lado, este tipo de simulaciones presenta la posibilidad de aportar una gran cantidad de información útil relevante en otras técnicas experimentales que no utilizan un vástago rotante. Entre ellas se pueden mencionar análisis por inyección de flujo, espectroelectroquímica, ultramicroelectrodos, arreglos de ultramicroelectrodos o microscopía de barrido electroquímico, entre muchas otras.

Bibliografía

- [1] A. Volta, *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1800**, *90*, 403-431.
- [2] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1834**, *124*, 77-122.
- [3] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [4] A. A. Gewirth y B. K. Niece, *Chemical Reviews* **2002**, *97*, 1129-1162.
- [5] S. Amemiya, A. J. Bard, F.-R. F. Fan, M. V. Mirkin y P. R. Unwin, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2008**, *1*, 95-131.
- [6] *Spectroelectrochemistry. Theory and Practice*, (ed.: R. J. Gale), Plenum Press, New York, **1988**.
- [7] Y. Gründer, J. F. W. Mosselmans, S. L. M. Schroeder y R. A. W. Dryfe, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5765-5773.
- [8] D. Pant y H. H. Girault, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3457-3463.
- [9] M. M. Britton, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1731-1736.
- [10] J. Koryta, M. Brezina, A. Hofmanová, D. Homolka, L. Q. Hung, M. W. Khalil, V. Mareček, Z. Samec, S. Sen y P. Vanýsek, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1980**, *7*, 61-68.
- [11] Z. Samec y T. Kakiuchi en *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Science, Vol 4*. (Eds.: H. Gerischer y C. Tobias), VCH, Weinheim, **1995**, 297-361.
- [12] A. G. Volkov, D. W. Deamer y D. L. Tanelian, *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [13] Y. Shao en *Handbook of Electrochemistry*, (ed.: C. G. Zoski), Elsevier B.V., Oxford, **2007**, 785-809.
- [14] R. Iglesias y S. Dassie, *Ion Transfer at Liquid|Liquid Interfaces*, Nova Publishers, New York, **2010**.
- [15] T. Osakai, *Analytical Sciences* **2019**, *35*, 361-366.
- [16] T. Osakai y K. Ebina, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 5691-5698.
- [17] *The interface structure and electrochemical process at the boundary between two immiscible liquids*, (ed.: V. Kazarinov), Springer Verlag, **1987**.

- [18]V. J. Cunnane y L. Murtomäki en *Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods*, (eds.: A. G. Volkov y D. W. Deamer), CRC Press, Boca Raton, Florida, **1996**, 401-416.
- [19]Z. Samec, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 2147-2180.
- [20]Z. Samec en *Fundamentals of Electrochemistry*, (ed.: V. S. Bagotsky), John Wiley & Sons, New Jersey, **2006**, 607-619.
- [21]L. Q. Hung, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *115*, 159-174.
- [22]K. E. Johnson, *Interface* **2007**, *16*, 38-41.
- [23]T. Kakiuchi, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 6442-6449.
- [24]B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton y A. J. Bard, *Langmuir* **2002**, *18*, 1734-1742.
- [25]H. Katano y H. Tatsumi, *Analytical Sciences* **2003**, *19*, 651-652.
- [26]N. Nishi, S. Imakura y T. Kakiuchi, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 2726-2731.
- [27]M. Opallo, A. Lesniewski, J. Niedziolka, E. Rozniecka y G. Shul, *Review of Polarography* **2008**, *54*, 21-30.
- [28]Z. Samec, J. Langmaier y T. Kakiuchi, *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 1473-1488.
- [29]M. Opallo, A. Lesniewski, J. Niedziolka, E. Rozniecka y G. Shul, *Review of Polarography* **2010**, *54*, 21-30.
- [30]D. S. Silvester y D. W. Arrigan, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 477-479.
- [31]H. Girault y P. Peljo en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (ed.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, **2012**, 1-28.
- [32]L. J. Sanchez Vallejo, J. M. Ovejero, R. Fernández y S. Dassie, *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 462197.
- [33]Z. Samec, V. Mareček y J. Weber, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, *100*, 841-852.
- [34]F. Marken, R. D. Webster, S. D. Bull y S. G. Davies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *437*, 209-218.
- [35]F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić y M. Lovrić, *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 112-118.
- [36]V. Mirčeski, R. Gulaboski y F. Scholz, *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 814-819.
- [37]M. Donten, Z. Stojek y F. Scholz, *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 324-329.
- [38]G. Bouchard, A. Galland, P.-A. Carrupt, R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz y H. Girault, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 3748-3751.
- [39]R. Gulaboski, A. Galland, K. Caban, A. Kretschmer, P.-A. Carrupt, Z. Stojek, H. Girault y F. Scholz, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4565-4572.
- [40]Š. Komorsky-Lovrić, V. Mirčeski, C. Kabbe y F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *566*, 371-377.

- [41]F. Quentel, V. Mirčeski, C. Elleouet y M. L'Her, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15553-15561.
- [42]H. Deng, X. Huang y L. Wang, *Langmuir* **2010**, *26*, 19209-19216.
- [43]K. Hu, B. Xu y H. Shao, *Electrochemistry Communications* **2015**, *50*, 36-38.
- [44]C. Shi y F. C. Anson, *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 3114-3118.
- [45]C. Shi y F. C. Anson, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 9850-9854.
- [46]H. O. Shafer, T. L. Derback y C. a. Koval, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1025-1032.
- [47]F. Quentel, V. Mirčeski y M. L'Her, *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 1940-1949.
- [48]R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. Silva, F. Quentel, M. L'Her y M. Lovrić, *Langmuir* **2006**, *22*, 3404-3412.
- [49]M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, B. Su y L. Niu, *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, 7857-7860.
- [50]L. Zhong, M. Zhou, S. Gan, Y. Bao, X. Dong, L. Niu y L. Guo, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 221-224.
- [51]S. Gan, M. Zhou, J. Zhang, L. Zhong, J. Ulstrup y L. Niu, *Electroanalysis* **2013**, *25*, 857-866.
- [52]V. Mirceski, B. Mitrova, V. Ivanovski, N. Mitreska, A. Aleksovska y R. Gulaboski, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19*, 2331-2342.
- [53]J. Gu, W. Zhao, Y. Chen, X. Zhang, X. Xie, S. Liu, X. Wu, Z. Zhu, M. Li e Y. Shao, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 11819-11825.
- [54]C. E. Banks, T. J. Davies, R. G. Evans, G. Hignett, A. J. Wain, N. S. Lawrence, J. D. Wadhawan, F. Marken y R. G. Compton, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 4053-4069.
- [55]F. Scholz, *Annual Reports on the Progress of Chemistry Section C* **2006**, *102*, 43-70.
- [56]D. Kaluza, W. Adamiak, M. Opallo y M. Jonsson-Niedziolka, *Electrochimica Acta* **2014**, *132*, 158-164.
- [57]F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski y A. Doménech-Carbó, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Second Ed., Springer, New York, **2015**.
- [58]Q. Fulian, J. C. Ball, F. Marken, R. G. Compton y A. C. Fisher, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1012-1016.
- [59]Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić y F. Scholz, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2001**, *66*, 434-444.
- [60]Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić y F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *508*, 129-137.
- [61]J. C. Myland y K. B. Oldham, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *530*, 1-9.
- [62]M. Lovrić y F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *540*, 89-96.
- [63]V. Mirčeski, R. Gulaboski y F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *566*, 351-360.

- [64]V. Mirčeski, F. Quentel, M. L'Her y A. Pondaven, *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 1122-1128.
- [65]Š. Komorsky-lovrić y M. Lovrić, *Central European Journal of Chemistry* **2005**, 3, 216-229.
- [66]M. Lovrić y Š. Komorsky-Lovrić, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2006**, 10, 852-856.
- [67]Š. Komorsky-Lovrić y M. Lovrić, *ChemElectroChem* **2014**, 1, 436-440.
- [68]M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, X. Dong, J. Ulstrup, D. Han y L. Niu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 3659.
- [69]P. Peljo, M. Bichon y H. H. Girault, *Chemical Communications* **2016**, 52, 9761-9764.
- [70]S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, 728, 51-59.
- [71]F. Vega Mercado, F. M. Zanotto, R. A. Fernández y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 774, 111-121.
- [72]E. Makrlík, W. Ruth y P. Vanýsek, *Electrochimica Acta* **1983**, 28, 575-577.
- [73]Z. Yoshida y H. Freiser, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 162, 307-319.
- [74]D. Homolka, V. Mareček, Z. Z. Samec, K. Baše y H. H. Wendt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 163, 159-170.
- [75]Y. Liu y E. Wang, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **1987**, 83, 2993-2999.
- [76]E. Makrlík, *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 137, 30-35.
- [77]H. Doe, K. Yoshioka y T. Kitagawa, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 324, 69-78.
- [78]L. M. Yudi y A. Baruzzi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 328, 153-164.
- [79]K. Kontturi y L. Murtomäki, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1992**, 81, 970-975.
- [80]L. M. Yudi, A. Baruzzi y V. M. Solis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 360, 211-219.
- [81]F. Reymond, H. H. Girault, G. Steyaert, P.-A. Carrupt y B. Testa, *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79, 101-117.
- [82]F. Reymond, P.-F. Brevet, P.-A. Carrupt y H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 424, 121-139.
- [83]Z. Ding, F. Reymond, P. Baumgartner, D. J. Fermín, P.-F. Brevet, P.-a. Carrupt y H. Girault, *Electrochimica Acta* **1998**, 44, 3-13.
- [84]Y. Kubota, H. Katano, K. Maeda y M. Senda, *Electrochimica Acta* **1998**, 44, 109-116.
- [85]Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojánek, E. Samcová y J. Málek, *Analytical Sciences* **1998**, 14, 35-41.
- [86]S. Sawada y T. Osakai, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, 4819-4825.
- [87]F. Reymond, P.-A. Carrupt, B. Testa y H. Girault, *Chemistry A European Journal* **1999**, 5, 39-47.

- [88]A. Azcurra, L. Yudi y A. Baruzzi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 461, 194-200.
- [89]W. Wickler, A. Mönner, E. Uhlemann, S. Wilke y H. Müller, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 469, 91-96.
- [90]M. Senda, Y. Kubota y H. Katano en *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications*, **2001**, cap. 29, 683-698.
- [91]Y. Kubota, H. Katano y M. Senda, *Analytical Sciences* **2001**, 17, 65-70.
- [92]R. Fernández y S. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 585, 240-249.
- [93]T. Osakai, T. Hirai, T. Wakamiya y S. Sawada, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 985-993.
- [94]J. Garcia, R. Iglesias y S. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 586, 225-236.
- [95]J. Garcia, R. Fernández, A. Ruggeri y S. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 594, 80-88.
- [96]M. Rimboud, C. Elleouet, F. Quentel, J.-M. Kerbaol y M. L'Her, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 622, 233-237.
- [97]R. Fernández y S. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 624, 121-128.
- [98]B. Su, F. Li, R. Partovi-Nia, C. Gros, J.-M. Barbe, Z. Samec y H. Girault, *Chemical Communications* **2008**, 5037-5038.
- [99]F. Vega Mercado, J. Ovejero, F. Zanotto, M. Serial, M. Velasco, R. Fernández, R. Acosta y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, 791, 64-74.
- [100]J. I. Garcia, M. B. Oviedo y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 645, 1-9.
- [101]S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 578, 159-170.
- [102]S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 585, 256-268.
- [103]T. D. Chung y F. C. Anson, *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 337-342.
- [104]A. M. Collins, X. Zhang, J. J. Scragg, G. J. Blanchard y F. Marken, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2862-2870.
- [105]R. Fernández, M. Velasco, L. Rossi y S. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 650, 47-54.
- [106]F. Vega Mercado, J. M. Ovejero, R. A. Fernández y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 765, 100-104.
- [107]J. Koryta, P. Vanýsek y M. Březina, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1976**, 67, 263-266.
- [108]S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui y Z. Yoshida, *Analytical Chemistry* **1986**, 58, 2954-2961.
- [109]S. Wilke, H. Franzke y H. Müller, *Analytica Chimica Acta* **1992**, 268, 285-292.
- [110]S. Wilke y R. Picht, *Analytica Chimica Acta* **1994**, 291, 41-52.

- [111]B. Hundhammer, T. Solomon, T. Zerihun., M. Abegaz, A. Bekele y K. Graichen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 371, 1-11.
- [112]V. Mareček, H. Jänchenová, M. P. Colombini y P. Papoff, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 217, 213-219.
- [113]P. Liljeroth, C. Johans, K. Kontturi y J. A. Manzanares, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 483, 37-46.
- [114]S. S. Hill, R. Dryfe, E. P. L. Roberts, A. C. Fisher y K. Yunus, *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 486-493.
- [115]W. J. Albery, A. M. Couper, J. Hadgraft y C. Ryan, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1974**, 70, 1124-1131.
- [116]J. Albery, J. Burke, E. B. Leffler y J. Hadgraft, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1976**, 72, 1618-1626.
- [117]W. J. Albery y R. A. Choudhery, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 1142-1151.
- [118]J. A. Manzanares, R. Lahtinen, B. Quinn, K. Kontturi y D. Schiffrin, *Electrochimica Acta* **1998**, 44, 59-71.
- [119]B. Kralj y R. Dryfe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 6732-6739.
- [120]B. Kralj y R. Dryfe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 560, 127-133.
- [121]M. Velický, K. Y. Tam y R. Dryfe, *Analytical Chemistry* **2012**, 84, 2541-2547.
- [122]M. Velický, K. Y. Tam y R. Dryfe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 683, 94-102.
- [123]N. Wilke, R. A. Iglesias, S. G. Chesniuk, S. A. Dassie y A. M. Baruzzi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, 235-240.
- [124]M. Fernández, L. M. Yudi y A. Baruzzi, *Electroanalysis* **2004**, 16, 491-496.
- [125]J. M. Ovejero, R. A. Fernández y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 666, 42-51.
- [126]V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1962**.
- [127]T. V. Kármán, *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **1921**, 1, 233-252.
- [128]W. G. Cochran, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1934**, 30, 365.
- [129]P. Mandin, T. Pauporté, P. Fanouillère y D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 565, 159-173.
- [130]Q. Dong, S. Santhanagopalan y R. E. White, *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, 155, B963.
- [131]C. A. Real-Ramirez, R. Miranda-Tello, L. F. Hoyos-Reyes y J. I. Gonzalez-Trejo, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2010**, 8, 1.
- [132]J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda y F. Cervantes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 651, 150-159.

- [133]C. A. Real-Ramírez y J. I. Gonzalez-Trejo en *Computational Simulations and Applications*, (ed.: J. Zhu), InTech, **2011**, 409-426.
- [134]A. Alexiadis, A. Cornell y M. Dudukovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, *669*, 55-66.
- [135]E. J. Dickinson, H. Ekström y E. Fontes, *Electrochemistry Communications* **2014**, *40*, 71-74.
- [136]G. A. Prentice y C. W. Tobias, *Journal of The Electrochemical Society* **1982**, *129*, 72-78.
- [137]M. M. Stephens y E. D. Moorhead, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *220*, 1-30.
- [138]E. D. Moorhead y M. M. Stephens, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *282*, 1-26.
- [139]M. Penczek y Z. Stojek, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *181*, 83-91.
- [140]M. Penczek, Z. Stojek y J. Osteryoung, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *170*, 99-108.
- [141]N. P. Stevens y A. C. Fisher, *Electroanalysis* **1998**, *10*, 16-20.
- [142]N. P. C. Stevens y A. C. Fisher, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *101*, 8259-8263.
- [143]J. Cecilia, J. Galceran, J. Salvador, J. Puy y F. Mas, *International Journal of Quantum Chemistry* **1994**, *51*, 357-367.
- [144]J. M. A. Grime, M. A. Edwards, N. C. Rudd y P. R. Unwin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 14277-14282.
- [145]K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda y N. Oyama, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *176*, 139-150.
- [146]K. Tokuda, *Journal of The Electrochemical Society* **1985**, *132*, 2390-2398.
- [147]P. J. Rodgers y S. Amemiya, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 9276-9285.
- [148]I. E. Henley, A. C. Fisher, R. G. Compton y C. E. Banks, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7843-7849.
- [149]L. Q. Hung, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *149*, 1-14.
- [150]T. Kakiuchi, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2999-3003.
- [151]T. Kakiuchi, *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 3658-3664.
- [152]J. Garcia, R. Fernández, S. Dassie y T. Kakiuchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *640*, 42-50.
- [153]K. S. Pitzer, *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [154]D. Fraenkel, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 1435-1466.
- [155]P. Debye y E. Hückel, *Physikalische Zeitschrift* **1923**, *24*, 185-206.

- [156]W. F. McDevit y F. A. Long, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 1773-1777.
- [157]Y. Marcus, *Journal of Solution Chemistry* **2010**, 39, 1031-1038.
- [158]R. P. Buck, *Journal of Membrane Science* **1984**, 17, 1-62.
- [159]Millenium Problems. Navier-Stokes Equation, <http://www.claymath.org/millennium-problems/navier%E2%80%93stokes-equation> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [160]D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, 3rd, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [161]K. A. Gooch, F. L. Qiu y A. C. Fisher en *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**, 3-30.
- [162]J. E. B. Randles, *Transactions of the Faraday Society* **1948**, 44, 327-338.
- [163]J. Von Neumann y R. D. Richtmyer, *Journal of Applied Physics* **1950**, 21, 232-237.
- [164]M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin y L. J. Topp, *Journal of the Aeronautical Sciences* **1956**, 23, 805-823.
- [165]I. Babuska en *Finite element methods*, (eds.: M. Křížek, P. Neittaanmäki y R. Stenberg), Lecture Notes in Pure and Applied Mathematics, CRC Press, **1994**, 37-52.
- [166]Simulation Applications Enable Digitalization at ABB Traction Motors, **2019**, <https://www.comsol.com/blogs/simulation-applications-enable-digitalization-at-abb-traction-motors/> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [167]Improving Fire Protection for Structures via Building Physics Simulation, **2019**, <https://www.comsol.com/blogs/improving-fire-protection-for-structures-via-building-physics-simulation/> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [168]Efficiently Analyze Civil Engineering Designs Using an App, **2016**, <https://www.comsol.com/blogs/efficiently-analyze-civil-engineering-designs-using-an-app/> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [169]A Closer Look at the Physics Involved in Lava Lamps, **2012**, <https://www.comsol.com/blogs/closer-look-physics-involved-in-lava-lamps/> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [170]Finding the Best Coal Arrangement for Even Heat in a Grill, **2017**, <https://www.comsol.com/blogs/finding-the-best-coal-arrangement-for-even-heat-in-a-grill/> (visitado 1 de mar. de 2019).
- [171]H. K. Khattak, P. Bianucci y A. D. Slepko, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, 116, 4000-4005.
- [172]P. Peljo, M. D. Scanlon y T. J. Stockmann, *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, 7, 200-207.
- [173]*Electrochemistry Communications* **1999**, 1, 289-294.
- [174]Roger W. Pryor, *Multiphysics Modeling Using COMSOL: A First Principles Approach*, Jones y Bartlett Publishers, **2011**.
- [175]I. J. Cutress, E. J. Dickinson y R. G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 638, 76-83.

- [176]A. J. Bard y M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2001**.
- [177]M. Levitt, *Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Second, John Wiley & Sons, **2009**.
- [178]P. Callaghan, *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Philadelphia, **2011**.
- [179]K. Feindel en *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology*, (eds.: C. Hartnig y C. Roth), Elsevier, **2012**, 262-320.
- [180]M. M. Britton, P. M. Bayley, P. C. Howlett, A. J. Davenport y M. Forsyth, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3019-3023.
- [181]A. J. Illott, N. M. Trease, C. P. Grey y A. Jerschow, *Nature Communications* **2014**, *5*, 1-6.
- [182]J. M. Bray, A. J. Davenport, K. S. Ryder y M. M. Britton, *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, *55*, 9394-9397.
- [183]K. Kose, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *92*, 631-635.
- [184]M. Opallo y A. Lesniewski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *656*, 2-16.
- [185]J. Koryta, *Electrochimica Acta* **1987**, *32*, 419-424.
- [186]Z. Samec, A. Trojánec, J. Langmaier y E. Samcová, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *481*, 1-6.
- [187]A. Molina, C. Serna, J. Gonzalez, J. A. Ortuño y E. Torralba, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 1159-1166.
- [188]A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuno y E. Torralba, *Annual Reports Section C: Physical Chemistry* **2012**, *108*, 126-176.
- [189]E. Ziegel, W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky y W. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, vol. 29, Taylor & Francis, **1987**.
- [190]R. L. Burden y J. D. Douglas Faires, *Análisis Numérico*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, **1985**, 531-556.
- [191]Subrutinas en Fortran, <http://www.netlib.org>, **2019**.
- [192]R. S. Nicholson e I. Shain, *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 706-723.
- [193]A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, *17*, 549-560.
- [194]M. von Smoluchowski, *Annalen der Physik* **1906**, *21*, 756-780.
- [195]W. Sutherland, *Philosophical Magazine* **1905**, *9*, 781-785.
- [196]R. Ishimatsu, N. Nishi y T. Kakiuchi, *Langmuir* **2007**, *23*, 7608-7611.
- [197]Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi y T. Kakiuchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 11141-11148.
- [198]T. Goto, K. Maeda e Y. Yoshida, *Langmuir* **2005**, *21*, 11788-11794.
- [199]A. E. Visser, R. P. Swatloski, S. T. Griffin et al., **2007**, 6395, 37-41.

- [200]A. Berthod, M. J. Ruiz-Angel y S. Huguet, *Analytical Chemistry* **2005**, 77, 4071-4080.
- [201]M. Moniruzzaman, N. Kamiya y M. Goto, *Langmuir* **2009**, 25, 977-982.
- [202]T. Kakiuchi y T. Yoshimatsu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 79, 1017-1024.
- [203]T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu y N. Nishi, *Analytical Chemistry* **2007**, 79, 7187-7191.
- [204]A. J. S. McIntosh, J. Griffith y J. Gräsvisk, *Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, Elsevier B.V., **2016**, 59-99.
- [205]K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Darmstadt, **2009**.
- [206]N. C. Deno y C. H. Spink, *The Journal of Physical Chemistry* **1963**, 67, 1347-1349.
- [207]F. M. Zanotto, T. A. Hernández, R. A. Fernández y S. A. Dassie, *Electrochimica Acta* **2018**, 283, 1719-1731.
- [208]T. Wandlowski, V. Mareček y Z. Samec, *Electrochimica Acta* **1990**, 35, 1173-1175.
- [209]A. Sabela, V. Mareček, Z. Samec y R. Fuoco, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 231-235.
- [210]F. Reymond, G. Lagger, P.-A. Carrupt y H. H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 451, 59-76.
- [211]S. Ulmeanu, H. J. Lee, D. J. Fermin, H. H. Girault e Y. Shao, *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, 219-223.
- [212]A. M. Baruzzi y H. Wendt, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, 279, 19-30.
- [213]F. M. Zanotto, R. A. Fernández y S. A. Dassie, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, 784, 25-32.
- [214]F. Scholz et al., *Electroanalytical methods, vol. 1*, Springer, **2010**.
- [215]F. Reymond, G. Steyaert, P.-a. Carrupt, B. Testa y H. Girault, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 11951-11957.
- [216]J. M. De Siqueira, S. Carvalho, E. B. Paniago, L. Tosi y H. Beraldo, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1994**, 83, 291-295.
- [217]F. Reymond, G. Steyaert, A. Pagliara, P.-A. Carrupt, B. Testa y H. Girault, *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79, 1651-1669.
- [218]J. W. McFarland, C. M. Berger, S. A. Froshauer et al., *Journal of Medicinal Chemistry* **1997**, 40, 1340-1346.
- [219]Z. Samec, V. Mareček y M. P. Colombini, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, 257, 147-154.
- [220]Y. Marcus y G. Hefter, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4585-4621.
- [221]D. Fraenkel, *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 3603-3612.
- [222]Y. Marcus, *Journal of Solution Chemistry* **2004**, 33, 549-559.
- [223]D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC press, **1995**.

- [224]Y. Marcus, *Journal of Molecular Liquids* **2006**, *123*, 8-13.
- [225]Y. Marcus, H. Donald Brooke Jenkins y L. Glasser, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 3795-3798.
- [226]Y. Marcus, *Journal of Solution Chemistry* **2008**, *37*, 1071-1098.
- [227]Y. Marcus, *Journal of Solution Chemistry* **2005**, *34*, 317-331.
- [228]W. R. Le Page, *Complex Variables and the Laplace Transform for Engineers*, McGraw-Hill, New York, NY, **1961**.
- [229]F. Vega Mercado, Tesis doct., Universidad Nacional de Córdoba, **2016**.
- [230]F. Vega Mercado, R. Fernández, R. Iglesias y S. Dassie, *Electrochimica Acta* **2019**, *299*, 430-440.
- [231]P. VanHoudt, Z. Lewandowski y B. Little, *Biotechnology and Bioengineering* **1992**, *40*, 601-608.
- [232]D. O. Wipf, F. Ge, T. W. Spaine y J. E. Baur, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 4921-4927.
- [233]K. Blurton y A. Riddiford, *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1965**, *10*, 457-464.
- [234]F. Opekar y P. Beran, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *69*, 1-105.
- [235]A. Baruzzi y J. Ühlken, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *282*, 267-273.
- [236]M. R. Serial, M. I. Velasco, E. V. Silletta, F. M. Zanotto, S. A. Dassie y R. H. Acosta, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3469-3477.
- [237]Z. Samec, V. Mareček y J. Weber, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *100*, 841-852.
- [238]M. Carpinella, M. I. Velasco, E. V. Silletta, J. M. Ovejero, S. A. Dassie y R. H. Acosta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *750*, 100-106.
- [239]A. Berduque, A. Sherburn, M. Ghita, R. A. W. Dryfe y D. W. M. Arrigan, *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 7310-7318.
- [240]G. Bouchard, P.-a. Carrupt, B. Testa, V. Gobry y H. H. Girault, *Pharmaceutical Research* **2001**, *18*, 702-708.
- [241]Y. Shao, M. Osborne y H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *318*, 101-109.
- [242]Y. Yuan, Z. Gao, J. Guo e Y. Shao, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *526*, 85-91.
- [243]F. Reymond, P.-A. Carrupt y H. H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *449*, 49-65.
- [244]G. I. Taylor, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1923**, *223*, 289-343.
- [245]C. D. Andereck, S. S. Liu y H. L. Swinney, *Journal of Fluid Mechanics* **1986**, *164*, 155-183.

- [246]J. M. Ovejero, Tesis doct., Universidad Nacional de Córdoba, **2015**.
- [247]R. S. Nicholson e I. Shain, *Analytical Chemistry* **1965**, *37*, 178-190.
- [248]A. Ševčík, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1948**, *13*, 349-377.
- [249]A. J. Olaya, M. A. Méndez, F. Cortes-Salazar y H. H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *644*, 60-66.
- [250]B. Blümich y K. Singh, *Angewandte Chemie - International Edition* **2018**, *57*, 6996-7010.
- [251]F. Dalitz, M. Cudaj, M. Maiwald y G. Guthausen, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2012**, *60*, 52-70.
- [252]A. Herrera, Z. D. Pardo-Botero, E. Sáez-Barajas, R. Martínez-Álvarez, D. Molero-Vílchez y E. Fernández-Valle, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2015**, *53*, 952-970.
- [253]N. Demirkiran, A. Ekmekyapar, A. Künkül y A. Baysar, *International Journal of Mineral Processing* **2007**, *82*, 80-85.
- [254]G. Power e I. Ritchie, *Australian Journal of Chemistry* **1976**, *29*, 699.
- [255]N. K. Amin y E.-S. Z. El-Ashtoukhy, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2011**, *89*, 609-616.
- [256]A. Ekmekyapar, M. Tanaydin y N. Demirkiran, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **2012**, *48*, 355-367.
- [257]N. Bloembergen, E. M. Purcell y R. V. Pound, *Physical Review* **1948**, *73*, 679-712.
- [258]M. R. Serial, M. I. Velasco, S. A. Maldonado Ochoa, F. M. Zanotto, S. A. Dassie y R. H. Acosta, *ACS Omega* **2018**, *3*, 18630-18638.
- [259]M. R. Serial, Tesis doct., Universidad Nacional de Córdoba, **2018**.
- [260]Y. Ku y C. H. Chen, *Separation Science and Technology* **1992**, *27*, 1259-1275.
- [261]F. Gros, S. Baup y M. Aurousseau, *Hydrometallurgy* **2011**, *106*, 119-126.
- [262]B. Dönmez, F. Sevim y H. Saraç, *Hydrometallurgy* **1999**, *53*, 145-154.
- [263]V. Annamalai y L. Murr, *Hydrometallurgy* **1979**, *4*, 57-82.
- [264]M. El-Batouti, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *283*, 123-129.
- [265]O. A. Fadali, M. Obaid, M. S. Mahmoud, T. E. Farrag, K. TaeWoo, K. A. Khalil y N. A. M. Barakat, *Chemical Engineering & Technology* **2015**, *38*, 441-445.
- [266]B. Cahan y H. M. Villullas, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *307*, 263-268.
- [267]H. M. Villullas y M. López Teijelo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *384*, 25-30.
- [268]H. M. Villullas y M. López Teijelo, *Journal of Applied Electrochemistry* **1996**, *26*, 353-359.
- [269]H. M. Villullas y M. López Teijelo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *385*, 39-44.
- [270]H. M. Villullas y M. López Teijelo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *418*, 159-165.

[271]H. M. Villullas, V. Brunetti y M. López Teijelo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *437*, 255-258.

[272]C. I. Elsner, P. L. Schilardi y S. L. Marchiano, *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23*, 1181-1186.

