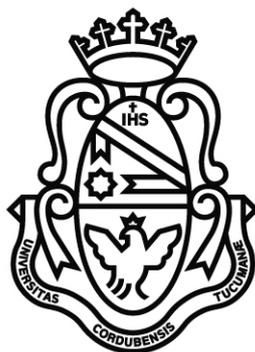

Gradientes de concentración de
especies reactivas. Evolución
espacio-temporal de las reacciones
químicas acopladas.



TESIS DOCTORAL

Franco Vega Mercado

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

Córdoba, 2016

Gradientes de concentración de especies reactivas. Evolución espacio-temporal de las reacciones químicas acopladas.

*Trabajo que se presenta para optar por el título de Doctor en
Ciencias Químicas*

Franco Vega Mercado

Dirigida por

Prof. Dr. Sergio Alberto Dassie

**Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba**

Córdoba, 2016

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Sergio A. Dassie, y se presenta a consideración de dicha facultad para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Dr. Sergio A. Dassie

Comisión evaluadora:

Dra. Adriana B. Pierini

Dr. Rodrigo A. Iglesias

Dr. Rafael G. Oliveira

Dr. José Luis Fernández
Evaluador externo

Agradecimientos

Resumen

La electroquímica en interfases líquido|líquido ha sido un área importante de la electroquímica contemporánea durante casi 40 años, en donde la investigación se ha enfocado principalmente sobre la interfase entre una solución acuosa y una solución orgánica. La diferencia del potencial de Galvani a través de tal interfase controla la distribución de iones entre las fases y puede ser generada químicamente o con una fuente de potencial externa. Las reacciones que ocurren en estas interfases representan un aspecto esencial de varias aplicaciones prácticas en química, incluyendo electroanálisis, catálisis de transferencia de fase, extracción iónica y electrocatálisis.

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de mecanismos de transferencia de bases débiles protonables en interfases líquido|líquido, con especial énfasis en la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis del agua. Este proceso genera iones como productos en ambas fases, siendo el ión hidróxido el producto formado en fase acuosa. La posibilidad de poder controlar los gradientes de concentración de estos iones en las cercanías de la interfase de manera potenciodinámica da lugar a diversas aplicaciones como por ejemplo, acoplar una reacción química a estos gradientes de iones HO^- controlados. Se estudió el agregado de una sonda de pH (azul de timol) para la caracterización espacio-temporal de los gradientes de concentración electrogenerados.

El desarrollo de esta tesis doctoral se fundamenta en el estudio, a través de múltiples enfoques, de procesos de transferencia de carga a través de la interfase líquido|líquido. Se contrastan resultados experimentales con simulaciones digitales. Además, se han empleado simulaciones de dinámica molecular, la cual permite estudiar, desde un punto de vista microscópico, los procesos que ocurren en la interfase.

Índice

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
1. Introducción	1
1.1. Introducción general	1
1.2. Antecedentes bibliográficos	3
1.3. Objetivos	7
1.3.1. Objetivos específicos	8
1.4. Alcances del trabajo	8
2. Procedimientos experimentales	11
2.1. Introducción	11
2.2. Celda electroquímica de cuatro electrodos.	12
2.3. Técnicas electroquímicas	14
2.3.1. Fundamentos	14
2.3.2. Voltamperometría cíclica.	16
2.3.3. Aplicación de técnicas hidrodinámicas controladas.	17
2.4. Técnica espectroscópicas acopladas in-situ: Voltabosortometría.	18
2.5. Sistemas materiales empleados.	19
3. Trasferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido líquido en presencia de una solución reguladora de pH.	21
3.1. Introducción	21
3.2. Modelo de simulación	23
3.2.1. Consideraciones generales	23
3.2.2. Herramienta de cálculo: Método de diferenciación finita explícita.	28
3.3. Mecanismos globales de transferencia facilitada de protones por una base débil neutra.	34
3.4. Aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas: Dilucidación de mecanismos global de transferencia de carga.	37
3.4.1. Base débil neutra hidrofóbica	38
3.4.2. Base débil neutra hidrofílica	40
3.4.3. Base débil neutra semihidrofóbica	41

3.5.	Correlación entre resultados experimentales y simulados.	42
3.6.	Metodología experimental para la determinación de coeficientes de partición de bases débiles neutras a través de una interfase líquido líquido.	45
3.6.1.	Fundamentos generales de la metodológica	47
3.6.2.	Metodología basada en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica.	48
3.6.3.	Validación de la metodología electroquímica a través de resultados experimentales.	53
3.7.	Conclusión	55
4.	Trasferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido líquido en ausencia de una solución reguladora de pH.	57
4.1.	Introducción	57
4.2.	Modelo de simulación: Consideraciones generales.	58
4.3.	Mecanismos globales de transferencia facilitada de protones por una base débil hidrofóbica en función del pH inicial de la fase acuosa	65
4.4.	Efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas sobre la transferencia facilitada de protones: dilucidación de mecanismos.	68
4.4.1.	Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $0 < \Phi < 1,5$	70
4.4.2.	Efecto de la agitación en la fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $\Phi > 2$	74
4.4.3.	Efecto de la agitación en fase acuosa sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $\Phi > 2$	79
4.5.	Correlación entre resultados experimentales y resultados simulados.	80
4.5.1.	Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 6,5 ($0 < \Phi < 1,5$).	82
4.5.2.	Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 9,7 ($\Phi > 2$).	84
4.5.3.	Efecto de la agitación en fase acuosa sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 9,7 ($\Phi > 2$).	86
4.6.	Conclusión.	87
5.	Caracterización de gradientes de concentración a través de espectroelectroquímica.	89
5.1.	Introducción	89
5.2.	Sonda de pH: azul de timol (Timolsulfonftaleína)	91
5.2.1.	Comportamiento de azul de timol en una interfase líquido líquido en presencia de una base débil hidrofóbica.	92

5.3. Modelo de simulación.	94
5.3.1. Espectroelectroquímica: Voltabsortometría	103
5.4. Efecto de la presencia de una sonda de pH sobre el mecanismo de transferencia facilitada de protones.	106
5.4.1. Efecto de la formación de par iónico entre la base débil neutra y una especie ácido-base.	110
5.4.2. Distribución de especies en las cercanías de la interfase: Perfiles de concentración.	112
5.5. Voltabsortometría.	114
5.6. Espectroelectroquímica: Resultados experimentales.	118
5.7. Conclusiones.	124
6. Caracterización molecular de la protonación de una base débil a través de una interfase líquido líquido.	125
6.1. Introducción	125
6.2. Implementación de un potencial disociativo para agua.	129
6.3. Construcción de una interfase líquido líquido utilizando 1,2-dicloroetano y agua.	134
6.4. Transferencia de un ión sodio a través de una interfase líquido líquido	137
6.5. Transferencia de un protón a través de una interfase líquido líquido.	144
6.6. Transferencia de una molécula de Piridina a través de una interfase líquido líquido.	149
6.7. Conclusiones	154
7. Conclusiones generales	157
Bibliografía	159

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción general

Se denomina ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions) a la interfase que se forma entre dos solventes líquidos muy poco miscibles entre sí, normalmente menos del 1 % en peso, conteniendo cada uno de ellos un electrolito. Uno de estos solventes suele ser agua, y el otro un solvente orgánico apolar de constante dieléctrica moderada o relativamente baja. Los electrolitos deben poder disociarse en iones que aseguren la conductividad a través de las fases [1].

En la Fig. 1.1 se muestra una representación de un sistema bifásico [2]. Esta figura no abarca los aspectos estructurales de las interfases, por lo cual, por simplicidad se ilustra una interfaz plana. La interfaz es una superficie, mientras que interfase es una entidad tridimensional, una región espacial alrededor de la interfaz de contacto entre dos fases, la cual posee propiedades físicas y químicas diferentes de las de cada una de estas fases y a su vez, sus propiedades intensivas dependen de la posición. [2].

Al aplicar un potencial externo a una interfase líquido|líquido, esta se polariza y se puede inducir la transferencia de carga de una fase a otra [3]. Si los electrolitos no son significativamente particionables entre las dos fases, la interfase se comporta como un electrodo idealmente polarizable: el potencial a

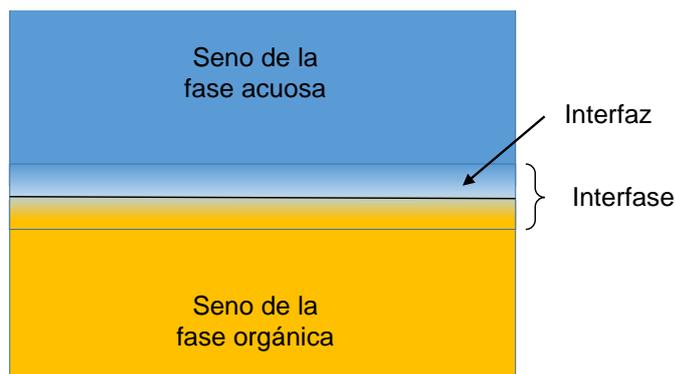


Figura 1.1: Representación esquemática de un sistema bifásico.

través de la interfase puede variar significativamente sin corriente alguna. Los valores de potencial donde la interfase se comporta como un electrodo idealmente polarizable se denomina ventana de potencial. Cuando la fase acuosa se hace muy positiva en comparación con la fase orgánica, ocurre la transferencia de un catión de la fase acuosa a la fase orgánica o la transferencia de un anión en la fase orgánica a la fase acuosa. De igual manera, si la fase acuosa se hace muy negativa en comparación con la fase orgánica, ocurre la transferencia de un anión de la fase acuosa a la fase orgánica o un catión de la fase orgánica a la fase acuosa. Estos casos se muestran en la Fig. 1.2. El signo de la corriente que genera la transferencia de especies a través de la interfase es definido por convención. Es decir que se considera una corriente positiva para la transferencia de un catión desde la fase acuosa a la fase orgánica o un anión en dirección contraria.

La transferencia de carga en una ITIES generalmente se estudia utilizando diversas técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica, pulso de potencial, etc. La transferencia de carga a través de ITIES constituye un proceso fisicoquímico de gran importancia, debido a su gran potencialidad de aplicaciones prácticas, entre las que se incluyen: exploración de mecanismos de extracción, desarrollo de sensores químicos, estudio de nanomateriales, catálisis de transferencia de fase, liberación controlada de fármacos, sistemas de

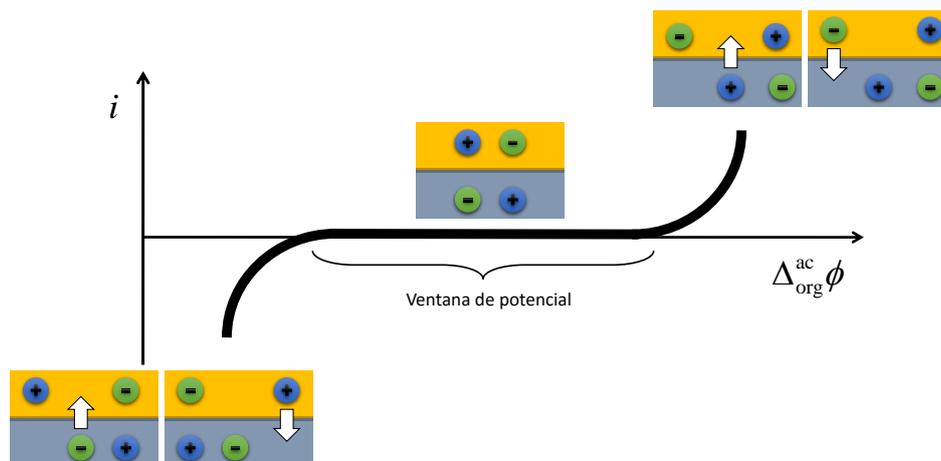


Figura 1.2: Representación esquemática de un perfil corriente-potencial característico de una interfase idealmente polarizable.

conversión de energía solar, o detección de especies iónicas y biomoléculas, determinación de parámetros termodinámicos, entre otras [4–24].

1.2. Antecedentes bibliográficos

Aunque los estudios electroquímicos en una ITIES comenzaron a principios del siglo pasado, este campo de la electroquímica se mantuvo en segundo plano durante un largo periodo de tiempo. En los años 70 esta situación es revertida cuando Gavach y sus colaboradores en Montpellier (Francia) demostraron que este tipo de interfases podrían ser polarizadas [25], y que aplicar un potencial entre las dos fases podría ser utilizado como una fuerza impulsora para reacciones de transferencia de carga. Hay básicamente dos tipos de reacciones que pueden ocurrir electroquímicamente en estas interfases líquido|líquido: (1) transferencia iónica y (2) transferencia electrónica. Históricamente, gran parte de la bibliografía es referida al estudio y caracterización de transferencia iónica y transferencia facilitada de iones. En particular, la transferencia de especies protonadas a través de una interfase líquido|líquido ha sido informada en numerosos trabajos experimentales. En estos estudios, la energía del proceso de

transferencia de ácidos y bases débiles es dependiente del pH de la fase acuosa y de su coeficiente de partición [1, 26–53]. Una aproximación teórica para el modelado de transferencia facilitada de protones o transferencia de especies protonadas fue desarrollado por Girault y colaboradores [37] y Osakai y colaboradores [41]. En trabajos previos de Dassie et al. se han desarrollado las ecuaciones para un modelo de reacciones de transferencia iónica a través de una interfase líquido|líquido, asistida por una base débil neutra [49, 50, 54, 55]. Estos análisis se centran en el estudio del efecto de la autoprotólisis de agua sobre los procesos de transferencia en presencia o ausencia de una solución reguladora de pH. En condiciones experimentales donde la fase acuosa es una solución amortiguadora de pH, la reacción de transferencia a través de la autoprotólisis de agua puede no ser considerada sin pérdida de generalidad en el modelo. Sin embargo, en otros casos la omisión de esta reacción de transferencia en el modelo puede afectar significativamente la forma del perfil voltamperométrico [54]. Recientemente, se han desarrollado las ecuaciones para el potencial de media onda de transferencias facilitadas de protón a través de una interfase líquido|líquido, incluyendo la formación de pares iónicos. La ecuación principal desarrollada en este trabajo permite simular diferentes sistemas químicos (bases neutras hidrofílicas e hidrofóbicas, especies con varios sitios de protonación y la formación de pares iónicos en la fase orgánica) [56].

El estudio electroquímico de la transferencia iónica a través de ITIES ha permitido la determinación de numerosos parámetros termodinámicos y parámetros de transporte en procesos limitados por difusión de la materia. Para el estudio parámetros cinéticos e información mecanística, la velocidad del transporte de masa debe ser incrementada. Diferentes trabajos publicados informan diversas aproximaciones para obtener una velocidad de transporte de materia elevada [1, 57–70]. En particular, la imposición de un flujo convectivo que incrementa el transporte de masa [62–70]. Una aproximación alternativa al estudio

de procesos de extracción en interfases líquido|líquido involucra una celda de difusión rotatoria (RDC de su acrónimo en inglés), presentada por Albery y colaboradores [71–73] y modificada por Manzanares et al. [74] y Kralj y Dryfe [75] para estudiar reacciones de transferencia simple y facilitada de iones mediante la polarización externa de la interfase.

La voltamperometría hidrodinámica ha sido informada en ITIES, usando una configuración RDC. La voltamperometría se basa en un flujo laminar, inducido, separadamente, en la fase acuosa o en la fase orgánica. La interfase se estabiliza por una membrana de poliéster. Esta metodología ha sido usada para la determinación de mecanismos de reacción y parámetros cinéticos de reacciones en interfases líquido|líquido [75]. Este procedimiento alternativo se ha extendido al estudio de reacciones de transferencia facilitada de iones a través de una interfase agua|1,2-Dicloroetano (DCE) [76]. Recientemente, Dryfe et al [77] han presentado un método innovador, el cual emplea una membrana orgánica montada sobre la interfase líquido|líquido, de esta manera permite la rotación de la interfase para la determinación del coeficiente de difusión de especies débilmente ionizadas. En esta configuración de tipo RDC, la corriente límite se mide en función de la velocidad de rotación [78] y a través de la ecuación de Levich [79] se determinan los valores de coeficientes de difusión.

Por otro lado, Wilke et al. [80] han propuesto una metodología que consiste en la agitación mecánica de la fase acuosa o la fase orgánica durante el barrido de potencial para elucidar los mecanismos de transferencia iónica en ITIES. En esta configuración experimental, el flujo convectivo en una de las fases produce un campo de velocidades asimétrico, lo cual provoca una disminución del espesor de la capa de difusión en el lado que es sometido a la agitación. Esto permite distinguir la dirección de la transferencia iónica. Esta metodología ha sido usada para elucidar los mecanismos de transferencia electroquímica de diferentes especies ionizadas [80–82]. En los últimos años,

Dassie et al. han presentado las ecuaciones generales que describen las reacciones de transferencias de iones a través de una interfase líquido|líquido bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. El análisis de este trabajo está enfocado en el efecto de la agitación mecánica de la fase acuosa u orgánica durante el barrido de potencial y su influencia sobre las corrientes límites difusivas [83].

Numerosos esfuerzos se han llevado a cabo para mejorar el conocimiento de los mecanismos moleculares involucrados en el movimiento de iones en líquido y la transferencia de iones a través de una ITIES [84–86] y los resultados sugieren que el paso limitante de velocidad en el transporte de iones es el intercambio necesario, parcial o total, de la esfera de solvatación de un líquido a otro. La rugosidad de la interfase se manifiesta como capilares o dedos de un líquido que sobresalen en el otro líquido [87, 88]. Esta rugosidad, resultado de las interacciones de largo alcance ion-dipolo juegan un papel importante en el reordenamiento e intercambio de la esfera de solvatación [89], lo que implica que la transferencia iónica puede ser un proceso activado. Esto ha sido corroborado por simulaciones de dinámica molecular [89, 90]. Desde un punto de vista experimental, la mayoría de las reacciones de transferencia de carga estudiadas son reversibles (i.e. velocidad de transferencia de carga con una cinética rápida).

Los gradientes de concentración son formados durante diversos procesos interfaciales, por ejemplo, la disolución de cristales, corrosión y reacciones de transferencia de fase. El estudio de estos gradientes provee información cualitativa y cuantitativa sobre el sistema químico. En reacciones electroquímicas, los perfiles de concentración en la cercanías de la superficie del electrodo contienen valiosa información del transporte de masa y la reactividad. Es por esto que numerosas técnicas *in situ* han sido desarrolladas para caracterizar los perfiles de concentración en la superficie del electrodo y otras superficies. La mayoría de los métodos informados utilizan propiedades ópticas de las especies elec-

trogenadas, monitoreando los cambios locales en la dispersión o absorbancia de luz, mientras la reacción procede. Estas técnicas incluyen interferometría [91–93] y enfoques espectroscópicos tal como espectroscopia Raman [94] y microscopia confocal de resonancia Raman [95]. El método de deflexión de haz de luz [96, 97] provee una caracterización mas selectiva de los gradientes de índices de refracción y así de los gradientes de concentración. En los últimos años esta técnica se ha combinado con una microbalanza de cuarzo electroquímica para investigar el ingreso y egreso de iones durante el switching de electrodos modificados con polímeros [98].

Técnicas basadas en la absorción de luz, más que en el índice de refracción, tienen la ventaja de ser muy sensibles y de mayor selectividad. La absorbancia espectroelectroquímica resuelta espacialmente [99] ha sido usada en los perfiles de especies electrogeneradas que absorben luz. Los perfiles de concentración medidos por esta técnica proveen información de la cinética de reacción, mecanismos y estereoquímica de un sistema en estudio [100–102].

1.3. Objetivos

En esta tesis doctoral se estudiarán diversos mecanismos de reacción de transferencia facilitada de protones mediante bases débiles protonables a través de una interfase líquido|líquido, en ausencia y presencia de una solución amortiguadora de pH. Haciendo especial énfasis en los procesos de transferencia facilitada que involucran la autoprotólisis de agua. Además se utilizarán los gradientes de concentración generados a partir de estos procesos electroquímicos como una fuente de reactantes diferentes a los existentes en el seno de la solución. De esta manera, se podrán generar productos en zonas espaciales restringidas que podrán ser analizados mediante la misma técnica electroquímica y técnicas acopladas *in situ*. La generación electroquímica de especies

puede ser controlada de manera eficiente mediante control potenciodinámico o galvanostático. Esto permitirá dosificar la cantidad y calidad de los reactantes que se incorporarán en la zona de reacción.

1.3.1. Objetivos específicos

- Caracterizar experimental y teóricamente los mecanismos de transferencia facilitada mediante el uso de condiciones hidrodinámicas forzadas, en especial aquellos que involucren la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua.

- Utilizar simulaciones de dinámica molecular junto con la teoría del funcional de densidad (DFT) para estudiar el proceso de autoprotólisis de agua a nivel molecular y caracterizar los perfiles de energía del mismo.

- Modelar mediante diferenciación finita la evolución espacio-temporal de los gradientes de concentración de sistemas experimentales modelo.

- Acoplar reacciones químicas en fase homogénea a las especies reactivas generadas en la interfase que permitan caracterizar experimentalmente los gradientes de concentración.

- Caracterizar mediante técnicas espectroelectroquímicas los gradientes de concentración de especies reactivas electrogeneradas. Aplicar espectroscopia de haz paralelo a la interfase para la determinación de la evolución espacio-temporal de los gradientes de concentración de sistemas experimentales modelo.

1.4. Alcances del trabajo

En este trabajo de tesis doctoral se estudiaron diferentes sistemas obteniendo resultados experimentales y de simulaciones computacionales.

En el Cap. 2 se presentan las metodologías experimentales, sus fundamen-

tos, las sustancias químicas empleadas, así como también la técnica electroquímica empleada.

En el Cap. 3 se presentan las ecuaciones generales para un modelo que describe las reacciones de transferencia facilitada de protón a través de una interfase, en presencia de una solución reguladora de pH, asistida por una base débil bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Las condiciones hidrodinámicas forzadas se utilizan como una herramienta para entender los procesos globales que ocurren en la interfase líquido|líquido durante la aplicación de un potencial externo. Para corroborar los resultados experimentales se utiliza tilosina A como base débil protonable.

En el Cap. 4 se caracterizan los mecanismos globales de transferencia facilitada en ausencia de una solución reguladora de pH. Se estudia los gradientes de concentración de especies electrogeneradas en estas condiciones. Se obtienen resultados de simulación que son contrastados con resultados experimentales utilizando quinidina como base débil protonable.

En el Cap. 5 se caracterizan los gradientes de concentración de las especies electrogeneradas a través de los mecanismos globales expuestos en el Cap. 4, utilizando reacciones químicas acopladas con las especies electrogeneradas y técnicas espectroscópicas *in situ* durante el barrido de potencial. Los resultados provienen de la construcción de un modelo de simulación y resultados medidos experimentalmente.

En el Cap. 6 se caracterizan los mecanismos de transferencia de iones como sodio, protón y una molécula de piridina en una interfase entre agua y 1,2-DCE, utilizando un potencial disociativo para describir la fase acuosa. Se utiliza potencial de fuerza media (PMF) como una herramienta para estudiar la energía de la especie que se transfiere a través de la interfase. En particular, los resultados se centran en discutir algunos aspectos fundamentales de la transferencia a través de agua y una fase orgánica inmiscible. En particular,

se hace especial énfasis en el uso del potencial de fuerza media (PMF) para la transferencia de un ion, la dinámica del cambio de la esfera de solvatación durante el dragado del ión a través de la interfase y el rol de la estructura de la interfase.

Capítulo 2

Procedimientos experimentales

2.1. Introducción

En este capítulo se describen las metodologías experimentales utilizadas a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Se presentan los diseños o arreglos experimentales, y se definen brevemente los fundamentos, y algunas consideraciones básicas de cada metodología empleada.

El arreglo experimental empleado en el estudio de la transferencia de especies cargadas a través de interfases líquido|líquido consiste en: - una celda electroquímica que contiene las soluciones electrolíticas, junto a los sensores electroquímicos (electrodos) que miden las variables con las que se genera un voltamperograma;

- un potencióstato que aplica la perturbación de potencial y mide la corriente generada;

- un generador de onda acoplado al potencióstato para determinar la funcionalidad de la perturbación de potencial con el tiempo;

- un cilindro de Téflon análogo al electrodo de disco rotante, comandado por un controlador de velocidades de alta precisión PINE, el cual permite fijar externamente las velocidades angulares (ω);

- una placa adquisidora de datos de conversión D/A de Computer Boards controlada por un programa apropiado de LABView que permite el almacena-

miento de los datos adquiridos en formato ASCII.

2.2. Celda electroquímica de cuatro electrodos.

Para llevar a cabo las medidas experimentales presentadas en esta Tesis Doctoral se utilizó una celda de vidrio de cuatro electrodos. Una representación esquemática de esta celda se presenta en la Fig. 2.1 . La celda contiene al sistema bifásico en estudio: una solución electrolítica acuosa en contacto con la solución electrolítica de solvente orgánico. En cada una de estas fases está sumergido un contraelectrodo (CE) a través de los que se cierra el circuito eléctrico. La diferencia de potencial existente entre ambas soluciones electrolíticas se puede controlar a través de dos electrodos de referencia (ER) conectados a un potencióstato, uno de cada lado de la interfase. Para disminuir la caída de potencial producida por la resistencia de las soluciones, y además lograr un campo eléctrico uniforme y perpendicular a la interfase, cada uno de los ER está inserto en un capilar Luggin-Haber, los que se extienden hasta las proximidades de la interfase. Las secciones finales de estos capilares son paralelas a la interfase. El electrodo de referencia de la fase acuosa está sumergido directamente en la solución acuosa en estudio, la cual contiene el electrolito soporte (se utiliza para reducir al mínimo la resistencia de la solución) y el ión que controla el potencial de ese electrodo (en general este es uno de los iones del electrolito soporte). En la configuración experimental utilizada, el electrodo de referencia de la fase orgánica está sumergido en una solución acuosa de referencia, la cual contiene un ión que controla el potencial del mismo y, además contiene alguno de los iones que componen el electrolito soporte de la fase orgánica. La solución de referencia acuosa está en contacto con la solución orgánica en estudio, la cual contiene el electrolito soporte.

Las fases acuosa y orgánica están en contacto a través de un orificio en la

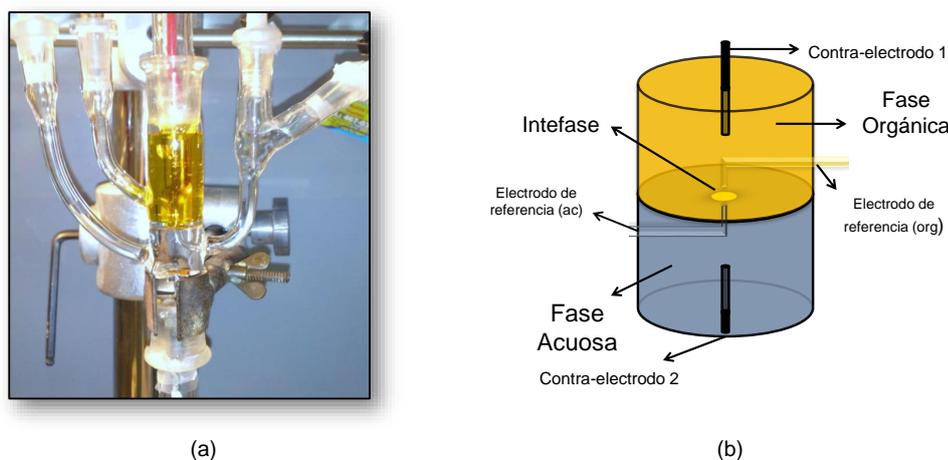


Figura 2.1: Configuración experimental empleada para las medidas electroquímicas. (a) Fotografía de la celda empleada. (b) Representación esquemática de la celda electroquímica empleada.

pared que separa ambos compartimentos, el cual posee dimensiones entre $0,18 \text{ cm}^2$ y $0,20 \text{ cm}^2$. Los contraelectrodos son mallas o espirales de platino. Los electrodos de referencia son de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ [103]. Como electrolito soporte se utilizó Cloruro de Litio (LiCl) en la fase acuosa y tetrakis[4- clorofenilborato] de tetrapentilamonio (TPnACl-TPB) en la fase orgánica.

Todas las medidas voltamperométricas realizadas parten del sistema bifásico en equilibrio. Esto significa que las especies neutras se distribuyen de acuerdo al equilibrio de partición según su valor de coeficiente de partición y las especies cargadas, según la ecuación de Nernst y del potencial de distribución del sistema a circuito abierto. Para alcanzar este estado de equilibrio se ponen en contacto los volúmenes deseados de cada una de las soluciones electrolíticas acuosa (V_{ac}) y orgánica (V_{org}), las cuales ya contienen las especies de interés. El cociente entre los volúmenes de la fase orgánica y de la fase acuosa define el valor r . Luego, se agita el sistema bifásico de forma controlada para no emulsionar las fases, en un sistema cerrado de modo de evitar la evaporación. El tiempo de agitación depende de las especies del sistema, siendo en todos los casos superior a una hora. En el caso de que existan especies con actividad

ácido base, en el procedimiento de agitación se controló el pH de la solución. Al finalizar la agitación se dejó reposar el sistema de modo de permitir una adecuada separación de las fases. Luego, se toman las alícuotas necesarias de cada una las fases para cargar la celda. En este paso es importante detallar que cualquiera sea la relación de volúmenes necesaria para el llenado de la celda, como las especies ya están en equilibrio, las concentraciones de cada fase no se modifican, ya que el equilibrio ha sido establecido a partir de los volúmenes iniciales de cada fase, los cuales definen el valor de r ($r=V_{org}/V_{ac}$). Es necesario aclarar que la celda electroquímica se coloca dentro de una jaula de Faraday para disminuir el ruido en la señal provocado por campos electromagnéticos externos.

2.3. Técnicas electroquímicas

2.3.1. Fundamentos

La diferencia de potencial existente en una interfase líquido|líquido está determinada por la distribución de equilibrio de sus componentes iónicos. Así mismo, un potencial externo aplicado a una dada interfase, produce una distribución de especies característica. Al variar el potencial de la interfase mediante una perturbación externa, se producen variaciones en las distribuciones interfaciales de especies y en consecuencia se generan gradientes de concentración desde la interfase hacia el seno de cada una de las fases. Las formas de estos gradientes en función del tiempo dependen del programa de potencial aplicado.

La diferencia de potencial de la interfase ($\Delta_{org}^{ac}\phi$) es controlado a través de un potenciostato. La diferencia de potencial que efectivamente es aplicada sobre la interfase depende del diseño experimental de la celda y de sus componentes, ya que es necesario tener en cuenta las caídas de potencial en cada una de las interfaces de la celda electroquímica. Para el caso de la celda descrita

en la sección 2.2, la ecuación que describe el potencial es la siguiente:

$$\Delta_{org}^{ac}\phi = \Delta E + \Delta_{org}^{ac}\phi_{eq}(X^{z(x)}) - \Delta_{ac}^M\phi_{RE,ac} - \Delta_M^{ac}\phi_{RE,org} \quad (2.1)$$

donde $\Delta_{org}^{ac}\phi$ es la diferencia de potencial de Galvani en la interfase entre la fase acuosa y la fase orgánica definida como: $\Delta_{org}^{ac}\phi = \phi^{ac} - \phi^{org}$, ΔE es el potencial aplicado por el potenciostato; $\Delta_{org}^{ac}\phi_{eq}(X^{z(x)})$ es la diferencia de potencial de transferencia en el equilibrio del ión X^{z_x} (cuya carga es z_x); $\Delta_{ac}^M\phi_{RE,ac}$ y $\Delta_M^{ac}\phi_{RE,org}$ son las diferencia de potencial en las interfases entre el electrodo de referencia y la solución acuosa en la que está sumergido. El símbolo $\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_i$ denota el valor de la diferencia de potencial necesaria para producir la transferencia de la especie i desde la fase α hacia la fase β . La energía libre involucrada en dicho proceso es:

$$\Delta G_i^{\alpha \rightarrow \beta} = -zF\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_i \quad (2.2)$$

En los experimentos llevados a cabo, la diferencia de potencial $\Delta_{org}^{ac}\phi_{eq}(X^{z(x)})$ es igual al potencial de transferencia estándar del ión $\Delta_{org}^{ac}\phi_{eq}^o(X^{z(x)z(x)})$, ya que en todos los casos la solución orgánica y la solución de referencia acuosa fueron preparadas con la misma concentración del ión X^{z_x} , bajo la aproximación de que los coeficientes de actividad son los mismos en cada una de las fases. La concentración de este ión es la determinante del potencial interfacial debido a que es el único con características semihidrofóbicas, capaz de estar presente en ambas fases con concentraciones comparables. En las medidas en las cuales se utilizó TPADCC como electrolito soporte, el ión X^{z_x} fue el TPA^+ , mientras que cuando se utilizó TPnACl-TPB, fue el $TPnA^+$.

Dado que los electrodos de referencia son del segundo tipo: $M_{(s)}|MX_s|X^-$, donde M es un metal y MX , una sal insoluble del metal, sus potenciales, $\Delta_{ac}^M\phi_{RE,ac}$ y $\Delta_M^{ac}\phi_{RE,org}$ dependen de la concentración en solución del contra-

ión (ión cloruro, en las celdas utilizadas) que forma la sal insoluble con el catión de M (Ag). Tanto la solución de referencia acuosa (en contacto con el electrodo de referencia del lado orgánico RE,org) como la solución acuosa de interés (en contacto con el electrodo de referencia del lado acuoso RE,ac) fueron preparadas con la misma concentración de iones cloruro, por lo que los potenciales $\Delta_{ac}^M \phi_{RE,ac}$ y $\Delta_M^{ac} \phi_{RE,org}$ son iguales en valor absoluto pero de signo opuesto, así la Ec. 2.1 puede reescribirse como:

$$\Delta_{org}^{ac} \phi = \Delta E + \Delta_{org}^{ac} \phi_{eq(X^{zx})} \quad (2.3)$$

donde $\Delta_{org}^{ac} \phi_{eq(X^{zx})}$ toma el valor -0,364 V[104] y -0,360 V[105], para $X^{zx} = \text{TPA}^+$ y TPnA^+ , respectivamente, en la interfase $\text{H}_2\text{O}|1,2\text{-dicloroetano}$.

2.3.2. Voltamperometría cíclica.

Esta técnica consiste en la aplicación de un barrido triangular de potencial sobre una interfase (ver Fig. 2.2 (a)), que genera una señal de corriente que responde a la transferencia electrónica debida a una reacción de reducción u oxidación de especies o bien a una transferencia iónica a través de esta interfase (ver Fig. 2.2 (b)). Este último es el caso de las reacciones de transferencia iónica a través de ITIES estudiadas en este trabajo de tesis doctoral.

La Fig. 2.2 muestra el perfil de la perturbación de potencial en función del tiempo (Fig. 2.2 (a)) y el correspondiente voltamperograma obtenido para la transferencia de un catión de carga permanente +1 en condiciones quiescentes, cuando sólo hay control difusional (Fig. 2.2 (b)). En el marco de transferencia de iones a través de una ITIES por convención se considera que la transferencia de cationes desde la fase acuosa hacia la fase orgánica o bien, de aniones desde la fase orgánica hacia la acuosa, generan una corriente positiva. Las reacciones de transferencia de carga en sentido opuesto generan una respuesta de corriente

negativa. El tiempo en el cual el barrido cambia de pendiente se denomina lambda (λ) y se muestra en la Fig. 2.2 (a) y (b).

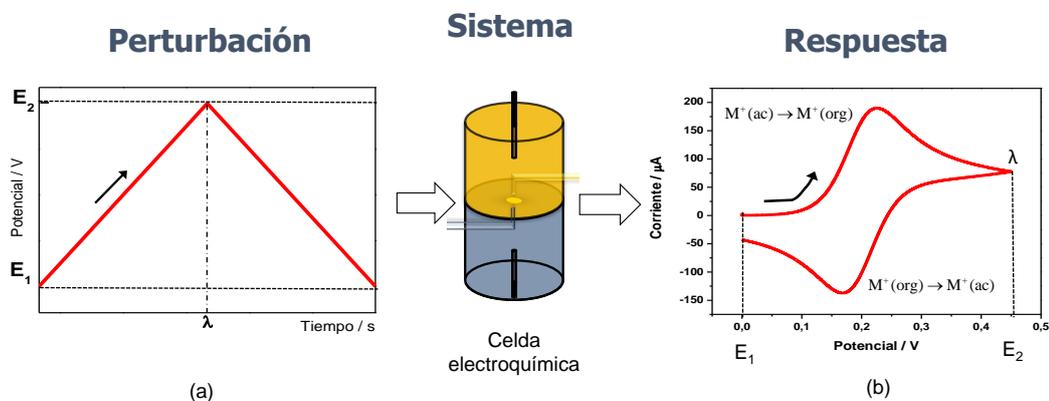


Figura 2.2: Esquema representativo para voltamperometría cíclica: (a) Perturbación de potencial correspondiente a la técnica de voltamperometría cíclica. (b) Su correspondiente respuesta de corriente (voltamperograma) obtenida para la transferencia difusional reversible de un catión de carga permanente $z=+1$.

2.3.3. Aplicación de técnicas hidrodinámicas controladas.

Para poder introducir condiciones hidrodinámicas forzadas en cualquiera de las fases del sistema, se utiliza un vástago de Teflón, el cual gira de manera concéntrica generando las condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase en la que se encuentra sumergido [80]. Las velocidades angulares (ω) se fijan desde un controlador de velocidades de alta precisión, el cual dirige las operaciones del motor unido físicamente al vástago de Teflón. Para utilizar este vástago de Teflón es necesario modificar la ubicación del contra-electrodo, colocando el mismo en un extremo de la celda sin contacto con el vástago. La Fig. 2.3 muestra la configuración experimental empleada, la fase que se desea agitar mecánicamente es la que se debe colocar en la parte superior de la celda en contacto con el vástago. Esto es posible gracias a un sistema de émbolos que permite controlar las presiones en el interior de la celda.

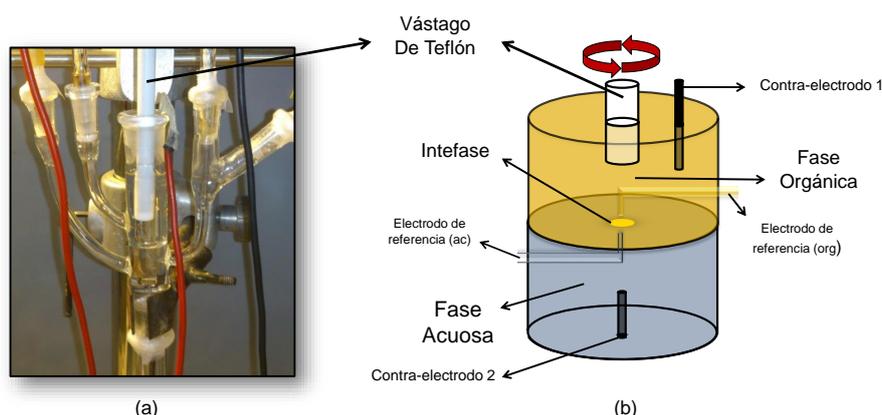


Figura 2.3: Aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas . (a) Fotografía de la celda empleada. (b) Representación esquemática de la celda electroquímica empleada con un vástago de Teflón en la parte superior de la misma para la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas.

2.4. Técnica espectroscópicas acopladas in-situ: Voltabosortometría.

La celda electroquímica utilizada se basa en una cubeta espectrofotométrica de vidrio (45 x 10 x 10 mm) con un paso óptico de 10 mm. El electrodo de referencia orgánico es colocado dentro de un capilar Luggin con un diámetro interno de 1 mm aproximadamente y ubicado cerca de la interfase. El electrodo de referencia acuoso se sumerge en la fase acuosa sin la necesidad de introducirlo en un capilar de vidrio. Ambos electrodos de referencia son $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$. El contra-electrodo de la fase orgánica es un alambre de platino de aproximadamente 0,5 mm de diámetro y esta en gran parte recubierto por vidrio para evitar el contacto con la fase acuosa cuando es sumergido hasta ubicarse en el fondo de la fase orgánica. El contra-electrodo acuoso es un alambre de platino del mismo diámetro que el contra-electrodo orgánico, pero sin el recubrimiento de vidrio. La Fig. 2.4 muestra la configuración de la celda electroquímica utilizada. Para los experimentos electroquímicos se utilizó una fuente de luz Analytical Instruments Systems, Inc AIS MODEL MINI-DT con una lámpara de tungsteno y una lámpara de deuterio que abarca

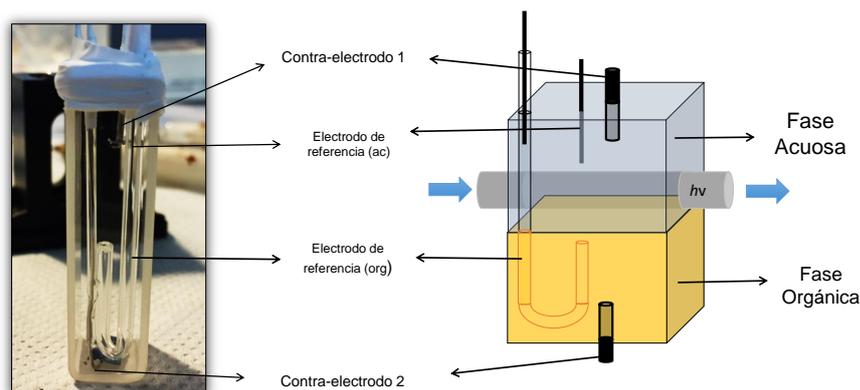


Figura 2.4: Espectroelectroquímica. (a) Fotografía de la celda empleada. (b) Representación esquemática de la celda espectroelectroquímica empleada.

un rango desde 190 a 1200 nm de longitudes de onda. A través de una fibra óptica se hace incidir la luz a través de la celda en forma rasante a la interfase del lado acuoso, la luz que atraviesa la celda es dirigida a través de una fibra óptica (Ocean Optics Inc.) a un espectrómetro Ocean Optics HR2000+ conectado a una computadora portátil. La técnica electroquímica es aplicada mediante un potenciostato Autolab PGTAT101.

2.5. Sistemas materiales empleados.

Las sustancias químicas comerciales empleadas fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificaciones posteriores.

Sales, ácidos y bases

Cloruro de litio (LiCl), Fluka

Cloruro de sodio (NaCl), Merck

Cloruro de potasio (KCl), Merck

Ácido acético glacial (CH_3COOH), Cicarelli

Acido clorhídrico (HCl), Baker, Dorwill

Ácido fosfórico (H_3PO_4), Cicarelli

Carbonato ácido de potasio (KHCO_3), Anedra

Fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), Baker

Fosfato monoácido de potasio (K_2HPO_4), Baker

Fosfato de potasio (K_3PO_4), Baker

Hidróxido de litio (LiOH), Merk

Hidróxido de potasio (KOH), Merk

Cloruro de tetrafenil arsonio (TPAsCl) ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), Aldrich

Bromuro de tetrapentilamonio (TPnABr) ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$), Aldrich

Dicarbórcobaltato de sodio (NaDCC) ($\text{C}_4\text{H}_{22}\text{B}_{18}\text{CoNa}$), Strem Chemicals

Tetrakis[4-cloro-fenilborato] de potasio (KTPB) ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BCl}_4\text{K}$), Fluka

Dicarbórcobaltato de tetrafenil arsonio (TPADCC), Sintetizado en el laboratorio [106]

Tetrakis[4-cloro-fenilborato] de tetrapentilamonio (TPnATPB), Sintetizado en el laboratorio [107]

Solventes

H_2O (ultrapura 18 $\text{M}\Omega$, sistema MilliQ-Millipore)

1,2-Dicloroetano (1,2-DCE), Dorwill

Etanol (EtOH), Dorwill

Acetona, Merck

Otras drogas Tartrato de tilosina ($\text{C}_{50}\text{H}_{83}\text{NO}_{23}$) Aldrich

Hidrocloruro de quinidina monohidratado ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) Sigma

Azul de Timol ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$) Sigma

Capítulo 3

Trasferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido|líquido en presencia de una solución reguladora de pH.

RESUMEN: En este capítulo se presenta un modelo que describe las reacciones de transferencia de protón a través de una interfase líquido|líquido asistida por una base débil neutra bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Las condiciones hidrodinámicas forzadas modifican el transporte de materia en el sistema. De esta manera, se analiza el efecto que tiene sobre las respuestas electroquímicas para varios sistemas en diferentes condiciones experimentales. Simulaciones digitales y resultados experimentales de una base débil (Tilosina A) han sido validadas mediante este análisis.

3.1. Introducción

Muchos compuestos orgánicos de interés biológico o fármacos son frecuentemente protonables y pueden estar presentes en forma neutra o iónica a valores de pH fisiológico [108, 109]. El estudio voltamperométrico de estos fármacos en una interfase líquido|líquido brinda información de sus propiedades fisicoquímicas de importancia biológica, tal como el coeficiente de partición de las formas neutra e iónica, entre la fase orgánica y fase acuosa [1, 4, 17, 34–37, 57, 108, 110–119]. La determinación del coeficiente de partición de una especie iónica o neutra es una medida de su hidrofobicidad (lipofilicidad). La

hidrofobicidad representa la no afinidad de un componente con un medio acuosa. Este es un parámetro molecular usado en diferentes áreas de la química, la medicina y la farmacología para predecir el transporte a través de membranas, interacciones con receptores biológicos y enzimas, toxicidad y efectos biológicos en general [120–124]. También es el parámetro mas ampliamente usado para el diseño de fármacos, ya que relaciona las estructuras y las propiedades fisicoquímicas de fármacos a sus actividades biológicas y evalúa efectividad, principalmente a través del planteamiento de relaciones cuantitativas estructura-actividad [125–127].

En una interfase líquido|líquido las especies protonables pueden actuar como ionóforos que facilitan la transferencia de protones en la interfase [27, 128–131]. En estos mecanismos de transferencia de carga, el valor de pH de la fase acuosa y la concentración de la especie protonable o base débil en la fase orgánica influencia el tipo y la naturaleza de la reacción de transferencia facilitada [36]. La dilucidación de los mecanismos de transferencia de carga en interfaces líquido|líquido ha sido de gran interés. En muchos trabajos publicados se muestra como la electroquímica puede ser utilizada para obtener parámetros termodinámicos e información cinética acerca de los procesos de transferencia asistidos o no asistidos [80]. Para lograr estos objetivos se modifica el transporte de materia de estos sistemas para obtener información mecanística de los procesos de transferencia que se llevan a cabo en la interfase [80, 132].

En este capítulo, se presentan las ecuaciones generales para un modelo que describe las reacciones de transferencia de protón a través de una interfase asistido por una base débil bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Este análisis está enfocado en el efecto de la agitación mecánica en la fase acuosa o en la fase orgánica durante el barrido de potencial, como una herramienta para dilucidar mecanismos globales de transferencia de carga. Además, se ha desarrollado una metodología cuantitativa para la determinación del coeficiente

de partición de bases débiles protonables basada en la determinación de la carga total transferida a través de la interfase bajo la agitación mecánica de las fases.

3.2. Modelo de simulación

El modelado de procesos y las simulaciones computacionales han demostrado ser herramientas extremadamente exitosas para el diseño y optimización de procesos físicos, químicos y biológicos. El uso de simulaciones se ha expandido rápidamente en las últimas tres décadas a causa de la disponibilidad de computadoras de alta velocidad y estaciones de trabajo computarizadas.

En la actualidad, una gran variedad de estrategias de simulación son aplicadas a resolver problemas en sistemas electroquímicos. Comúnmente, un modelo numérico que describe el problema a tratar es definido dentro de un entorno que es interpretado por una computadora, y este modelo puede evolucionar de acuerdo a un conjunto de leyes algebraicas derivadas de ecuaciones diferenciales. Es decir, se puede llevar a cabo la simulación de un experimento y extraer representaciones de funciones corriente, perfiles de concentración, etc [132–137].

A continuación se detalla el modelo utilizado para obtener los resultados expuestos en este capítulo.

3.2.1. Consideraciones generales

Para simular la transferencia facilitada de protones asistida por una base débil neutra (B) presente en múltiples formas protonadas, se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones:

a) La interfase entre la fase acuosa y la fase orgánica es estacionaria y plana.

b) Ambas fases son consideradas lo suficientemente grandes para asegurar que el transporte de los iones a través de la interfase satisface la condición semi-infinita.

c) Ambas fases contienen suficiente cantidad de electrolito soporte, de modo que es posible despreciar la migración de las especies cargadas que se transfieren a través de la interfaz.

d) Las velocidades involucradas en la disociación y asociación de las reacciones ácido-base son lo suficientemente altas en comparación con las velocidades de difusión de las especies, de modo que dichas reacciones están en equilibrio aún cuando exista flujo de corriente.

e) La transferencia de todas las especies a través de la interfase es reversible. El transporte de masa ocurre en la coordenada x , que es normal a la interfaz definida en $x = 0$ (véase Eq.??).

f) El transporte de masa resultante de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas es incorporado como una velocidad lineal monodimensional normal a la interfaz [132].

g) El valor del coeficiente de partición de la especie neutra B, $K_{D,B}$, no depende del potencial aplicado.

h) Todas las especies cargadas son perturbadas por el potencial aplicado a la interfaz. La distribución interfacial de estas especies está determinada por la ecuación de Nernst [137].

i) Por simplicidad, se despreció la dependencia de los coeficientes de actividad con la composición de las soluciones. Todos los coeficientes de actividad fueron considerados igual a la unidad.

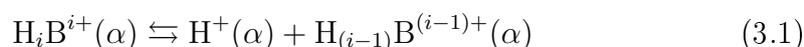
j) Los efectos de la doble capa eléctrica y de adsorción no han sido considerados. Los valores de las constantes termodinámicas de equilibrio de las reacciones no varían entre la interfaz, la capa difusional y el seno de la fase.

k) La concentración total de solución amortiguadora de pH, presente en la

fase acuosa, es mayor que la concentración total de base débil, de manera tal que, el valor de pH se mantiene constante.

El sistema en estudio puede definirse por: I) La distribución de especies cargadas y neutra a través de la interfaz. II) Las condiciones de contorno de continuidad de flujos en la interfaz, es decir, que todo lo que se transfiere de un lado debe aparecer del otro, manteniendo constante el balance de materia. Además debe considerarse cada fase posee un seno de solución que se mantiene inalterada a lo largo del experimento. III) El transporte de materia desde y hacia la interfaz en ambas fases. IV) Las reacciones químicas que suceden en fase homogénea [134, 135, 137–141].

Considerando que nuestro sistema material está formado por una base débil B que posee múltiples sitios de protonación, se puede plantear el siguiente equilibrio ácido-base general:



La constante de disociación ácido-base en ambas fase es definida como:

$$K_{a,(n+1-i)}^\alpha = \frac{c_{\text{H}_{(i-1)}\text{B}^{(i-1)+}}^\alpha c_{\text{H}^+}^\alpha}{c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^\alpha} \quad (3.2)$$

donde $\alpha = \text{org}$ cuando se refiere a la fase orgánica y $\alpha = \text{ac}$ cuando se refiere a la fase acuosa con $i = 1 \dots n$. Teniendo en cuenta que las únicas especies presentes cargadas en el sistema serán H_iB^{i+} y H^+ podemos definir el sistema con $i = 1 \dots n$ para un ácido n -prótico.

I) La distribución de la especie neutra B a través de la interfaz está definida por el siguiente equilibrio de partición:

$$K_{D,B} = \frac{c_B^{\text{org}}}{c_B^{\text{ac}}} \quad (3.3)$$

siendo $K_{D,B}$ el coeficiente de partición de la especie neutra B.

La distribución interfacial de especies cargadas es definida siguiendo las ecuaciones de Nernst:

$$\frac{c_{\text{especie cargada}}^{\text{org}}(0, t)}{c_{\text{especie cargada}}^{\text{ac}}(0, t)} = \exp \left[\frac{zF}{RT} \left(\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi(t) - \Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi'_{\text{especie cargada}} \right) \right] \quad (3.4)$$

donde $c_{\text{especie cargada}}^{\alpha}(0, t)$ es la concentración de dicha especie en la fase α (con $\alpha = \text{org}$ para la fase orgánica y $\alpha = \text{ac}$ para la fase acuosa), z es la carga de la especie y $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi'_{\text{especie cargada}}$, su potencial formal de transferencia. En el caso presentado, se utilizó la voltamperometría cíclica, de manera que, el sistema se perturbó mediante un barrido de potencial triangular a velocidad constante. La distribución de las especies cargadas está dada por:

$$\frac{c_{\text{especie cargada}}^{\text{org}}(0, t)}{c_{\text{especie cargada}}^{\text{ac}}(0, t)} = \exp \left[\frac{zF}{RT} \left(\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{inicial}} + vt - \Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi'_{\text{especie cargada}} \right) \right] \quad (3.5)$$

donde $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{inicial}}$ es el potencial de inicio del barrido de potencial. Reordenando la ecuación 3.5 de acuerdo a la nomenclatura propuesta por Nicholson y Shain [142], se obtiene:

$$\frac{c_{\text{especies}}^{\text{org}}}{c_{\text{especies}}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{especies}} [S_{\lambda}(t)]^z \quad (3.6)$$

siendo

$$\theta_{\text{especie cargada}} = \exp \left[\frac{zF}{RT} \left(\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{inicial}} - \Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi'_{\text{especie cargada}} \right) \right] \quad (3.7)$$

y

$$S_{\lambda}(t) = \begin{cases} \exp(\sigma t) & 0 \leq t \leq \lambda \\ \exp[\sigma(2\lambda - t)] & t > \lambda \end{cases} \quad (3.8)$$

donde $\sigma = \frac{zF}{RT}$, y λ es el tiempo en donde cambia el sentido del barrido de potencial y v es la velocidad de barrido.

II) Acorde a la condiciones de contorno, los flujos de las especies a través de la interfaz pueden ser representados por [49, 50, 53]:

$$J_{\text{especies}}^{\alpha} = J_{\text{especies}}^{\alpha} \quad (3.9)$$

es decir:

$$D_{\text{B}}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} + \sum_{i=1}^n D_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} = D_{\text{B}}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{B}}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} + \sum_{i=1}^n D_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} \quad (3.10)$$

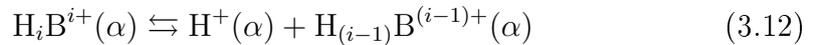
donde $D_{\text{especies}^{\alpha}}$ es el coeficiente de difusión de dicha especie en la fase α , y $c_{\text{especies}}^{\alpha}(0, t)$ es la concentración de una dada especie en la fase α en la interfaz ($x = 0$) durante todo el tiempo del experimento.

III) En este caso, el transporte de materia no sólo es difusional sino también convectivo, por lo tanto, para simular un perfil corriente-potencial para una transferencia de carga reversible es necesario describir el transporte de las especies hacia y desde la interfaz usando la siguiente ecuación monodimensional [132]

$$\frac{\partial c_{\text{especies}^{\alpha}}^{\alpha}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{especies}^{\alpha}}^{\alpha} \frac{\partial^2 c_{\text{especies}^{\alpha}}^{\alpha}(x, t)}{\partial x^2} - v_x^{\alpha} \frac{\partial c_{\text{especies}^{\alpha}}^{\alpha}(x, t)}{\partial x} \quad (3.11)$$

donde x es la posición en la dirección normal a la interfaz, las especies consideradas serán B y H_iB^{i+} , y v_x^{α} es la velocidad de convección en la fase α , esta velocidad es responsable del flujo convectivo de especies desde y hacia la interfaz [79, 143].

IV) En cada fase se deben considerar y resolver los equilibrios ácido-base de la ecuación 3.1 antes mencionados. Es decir:



siendo i el número de especies protonadas del sistema.

3.2.2. Herramienta de cálculo: Método de diferenciación finita explícita.

Una de las principales dificultades que se debe enfrentar al momento de realizar simulaciones, subyace en la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales que describen un sistema electroquímico. El objetivo es encontrar soluciones aproximadas para estos sistemas de ecuaciones diferenciales, es decir, obtener una función (o alguna aproximación discreta de esta función) la cual satisface una dada relación entre sus derivadas, en alguna región de tiempo y espacio, considerando además, las condiciones de contorno para los bordes del sistema. En general, esto no suele ser un problema trivial, ya que muchos de estos sistemas de ecuaciones no tienen una solución analítica. El *método de diferenciación finita* se basa en reemplazar las derivadas en las ecuaciones diferenciales por aproximaciones de diferencias finitas [140, 144]. Esto da como resultado un gran sistema algebraico de ecuaciones que puede ser fácilmente resueltos empleando sistemas de cómputo.

Inicialmente, se considera que tanto el tiempo del experimento como el espacio existente entre la interfaz y el seno de cada una de las fases están divididos en pequeños intervalos [137]. La distancia en la dirección de la coordenada x crece positivamente desde la interfaz ($x = 0$) hacia el seno de la fase orgánica como se muestra en la Fig. 3.1. Los intervalos espaciales son denominados elementos de volumen y cada uno de ellos posee dos elementos de volumen vecinos (excepto en los extremos). El cambio del número de moles en un dado elemento de volumen esta determinado por el flujo neto entre sus dos elementos de volumen vecinos en cada paso de tiempo (aproximación diferenciación finita).

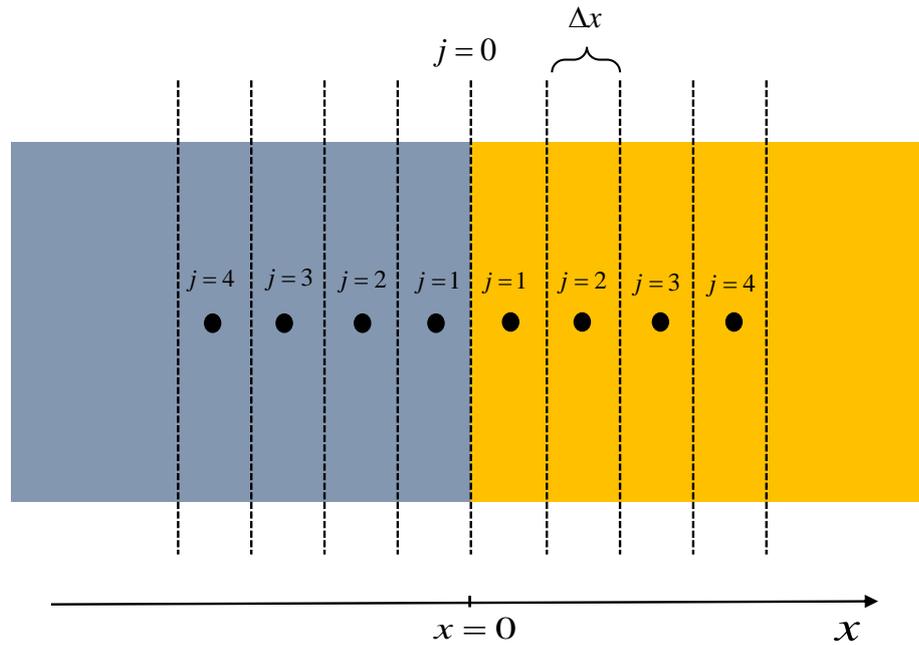


Figura 3.1: Representación esquemática de la discretización espacial uniforme necesaria para utilizar el método de diferenciación finita.

La Fig. 3.1 muestra la discretización espacial cuyos elementos de volumen tienen un tamaño constante. El elemento $j = 0$ representa la interfaz; nótese que existen dos planos de esta interfaz: uno del lado de la fase acuosa y el otro plano del lado de la fase orgánica.

La discretización espacial se realiza considerando que el valor de cada propiedad calculada (concentraciones, pH, capacidad reguladora de pH) en el elemento de volumen o caja j , corresponde al valor medio de x de ese elemento de volumen [134, 137, 145].

Tomando en cuenta que el transporte de masa puede ocurrir por difusión y convección, es necesario seleccionar un intervalo óptimo para discretizar el tiempo y el espacio [132]. Por tanto, el tiempo y el espacio pueden ser divididos en intervalos definidos a continuación:

$$\Delta t = \text{mín} \left[2D_{\text{máx}}^{\alpha} \left(\frac{Pe}{v_{x, \text{máx}}^{\alpha}} \right)^2, \delta t_{\text{converg}}^{\text{difusional}} \right] \quad (3.13)$$

y

$$\Delta x = \sqrt{\frac{D_{\text{máx}}^{\alpha}}{D_{\text{M}}} \Delta t} \quad (3.14)$$

Pe es el número de Péclet [132]; $D_{\text{máx}}^{\alpha}$ y $v_{x,\text{máx}}^{\alpha}$ son los valores más altos de los coeficientes de difusión y velocidades de convección, respectivamente. D_{M} es el coeficiente del modelo, es un valor operativo que se optimiza a 0,45 para asegurar que el recorrido libre medio de las especies en el sistema no exceda una caja (Δx). Para calcular los valores de la discretización temporal, Δt , se considera un mínimo valor entre las siguientes aproximaciones: $\Delta t = 2D_{\text{máx}}^{\alpha} \left(\frac{Pe}{v_{x,\text{máx}}^{\alpha}} \right)^2$, con $Pe = 0,01$, y $\Delta t = \delta t_{\text{converg}}^{\text{difusional}} = 1 \times 10^{-5}$ s (este valor es el paso temporal que asegura la convergencia de la señal mientras no se apliquen condiciones hidrodinámicas forzadas). Estos valores de discretización espacio-temporal garantizan la convergencia de los voltamperogramas en este trabajo [132].

En el caso del sistema tratado en este capítulo, la concentración inicial de todas las especies en cada fase α (todos los elementos de volumen) pueden ser calculados antes de empezar el experimento a ($t = 0$), como una función de la concentración total de la base débil B ($c_{\text{B}}^{\text{inicial}} = c_{\text{B,ac}}^{\text{inicial}} + r c_{\text{B,org}}^{\text{inicial}}$) en el sistema [49, 50, 53]:

$$c_{\text{B,ac}}^{\text{inicial}} + r c_{\text{B,org}}^{\text{inicial}} = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(x, 0) + \sum_{i=1}^n c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{ac}}(x, 0) + r \left(c_{\text{B}}^{\text{org}}(x, 0) + \sum_{i=1}^n c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(x, 0) \right) \quad (3.15)$$

donde $r = \frac{V^{\text{org}}}{V^{\text{ac}}}$, siendo V^{org} y V^{ac} los volúmenes de la fase orgánica y acuosa, respectivamente. Siendo i el contador. Reescribiendo la ecuación 3.15 en función de $c_{\text{B}}^{\text{ac}}(x, 0)$ y $c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(x, 0)$ y considerando que el valor del potencial inicial es fijado, $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{inicial}}$, el cual es cercano al valor del potencial de equilibrio, se

puede obtener la siguiente expresión analítica:

$$c_{B,ac}^{inicial} + r c_{B,org}^{inicial} = c_B^{ac}(x, 0) \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{[c_{H^+}^{ac}(x, 0)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^{ac}} + r K_{D,B} \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{[c_{H^+}^{ac}(x, 0)]^i (\theta_{H^+,eq})^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^{org}} \right) \right] \quad (3.16)$$

donde $\theta_{H^+,eq} = \exp \left[\frac{F}{RT} (\Delta_{org}^{ac} \phi_{eq} - \Delta_{org}^{ac} \phi_{H^+}^{\prime}) \right]$ (con $\Delta_{org}^{ac} \phi_{ini} = \Delta_{org}^{ac} \phi_{eq}$ en la ecuación 3.7).

Todos los valores de concentración en los elementos de volumen son iguales a los valores de equilibrio. Esta condición de contorno se define como:

$$x \rightarrow \infty \quad c_{especies}^{ac}(x, t) = c_{especies}^{ac}(x, 0) \quad (3.17)$$

$$x \rightarrow -\infty \quad c_{especies}^{org}(x, t) = c_{especies}^{org}(x, 0) \quad (3.18)$$

Luego de establecer las condiciones iniciales del sistema, se comienza con el barrido triangular de potencial en la interfaz dando comienzo al experimento ($t > 0$). De acuerdo a lo antes mencionado en la sección 3.2.1, se aplica el método de diferenciación finita a la ecuación 3.10 para obtener:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_B^{ac}(0, k) [D_B^{ac} + D_B^{org} K_{D,B}] + D_B^{ac} c_B^{ac}(0, k) \sum_{i=1}^n \frac{[c_{H^+}^{ac}(0, k)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^{ac}} + \\ D_B^{org} c_B^{ac}(0, k) K_{D,B} \sum_{i=1}^n \frac{[c_{H^+}^{ac}(0, k)]^i (\theta_{H^+})^i [S_\lambda(t)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^{org}} - \\ D_B^{ac} c_B^{ac}(1, k) - D_B^{org} c_B^{org}(1, k) - \sum_{i=1}^n D_{H_i B^{i+}}^{ac} c_{H_i B^{i+}}^{ac}(1, k) - \sum_{i=1}^n D_{H_i B^{i+}}^{org} c_{H_i B^{i+}}^{org}(1, k) \end{array} \right. \quad (3.19)$$

donde $c_{especies}^\alpha(0, k)$ y $c_{especies}^\alpha(1, k)$ representan la concentración de las especies en la interfaz y en el primer elemento de volumen en la fase α , respectivamente, siendo k el contador de tiempo, es decir un valor entero que multiplica a otro

que representa la mínima fracción de tiempo para lograr la convergencia de la simulación (Δt). Esta expresión determina la transferencia de carga en la interfaz y con ello se obtienen las concentraciones luego de la perturbación. Al mismo tiempo, se determina el efecto de estas nuevas concentraciones en el resto del sistema utilizando las ecuaciones del transporte de materia en ambas fases (ec. 3.11). Estas ecuaciones pueden ser convertidas a una forma de diferencias finitas:

$$\begin{aligned}
c_{\text{especies}}^{\alpha}(1, k+1) - c_{\text{especies}}^{\alpha}(1, k) = & \\
\frac{D_{\text{especies}}^{\alpha} \Delta t}{(\Delta x)^2} [c_{\text{especies}}^{\alpha}(2, k) - 3c_{\text{especies}}^{\alpha}(1, k) + 2c_{\text{especies}}^{\alpha}(0, k)] - & \\
\frac{v_x^{\alpha} \Delta t}{\Delta x} [c_{\text{especies}}^{\alpha}(2, k) - c_{\text{especies}}^{\alpha}(1, k)] &
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

para $j = 1$ y

$$\begin{aligned}
c_{\text{especies}}^{\alpha}(j, k+1) - c_{\text{especies}}^{\alpha}(j, k) = & \\
\frac{D_{\text{especies}}^{\alpha} \Delta t}{(\Delta x)^2} [c_{\text{especies}}^{\alpha}(j+1, k) - 2c_{\text{especies}}^{\alpha}(j, k) + c_{\text{especies}}^{\alpha}(j-1, k)] - & \\
\frac{v_x^{\alpha} \Delta t}{\Delta x} [c_{\text{especies}}^{\alpha}(j+1, k) - c_{\text{especies}}^{\alpha}(j, k)] &
\end{aligned}
\tag{3.21}$$

para $j \geq 2$, siendo j el paso del contador de elemento de volumen, es decir un valor entero que multiplica otro que representa la longitud de cada elemento de volumen.

Con esta expresión, se pueden obtener las concentraciones de cada especie para cada elemento de volumen en el sistema como resultado del transporte de materia, tomando en cuenta la difusión y la convección.

En este modelo se considera las reacciones químicas o ácido-base en fase

homogénea son infinitamente rápido, lo cual permite desacoplar dichas reacciones químicas del transporte de materia. Estos equilibrios son considerados en cada elemento de volumen independientemente [49, 50, 53].

En la fase acuosa, el balance de masa para la base débil (B) puede ser definido como sigue:

$$c_{\text{B,box}}^{\text{ac}} = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k) + \sum_{i=1}^n c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{ac}}(j, k) \quad (3.22)$$

donde $c_{\text{B,box}}^{\text{ac}}$ es la concentración total de base débil en cada elemento de volumen j en la fase acuosa. Reescribiendo la ec. 3.22 en función de $c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)$ y $c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)$, se obtiene la siguiente expresión analítica:

$$c_{\text{B,box}}^{\text{ac}} = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k) \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{\text{a},m}^{\text{ac}}} \right] \quad (3.23)$$

donde la concentración de protones es considerada constante en toda la fase acuosa debido a la presencia de una solución amortiguadora de pH. En la fase orgánica el balance de masa de la base débil y el protón son considerados como:

$$\begin{cases} c_{\text{B,box}}^{\text{org}} = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + \sum_{i=1}^n c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(j, k) \\ c_{\text{H,box}}^{\text{org}} = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + \sum_{i=1}^n i c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(j, k) \end{cases} \quad (3.24)$$

donde $c_{\text{B,box}}^{\text{org}}$ y $c_{\text{H,box}}^{\text{org}}$ son las concentraciones totales de base débil y protón en los elementos de volumen en la fase orgánica. Reescribiendo este sistema de ecuaciones en función de $c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)$ y $c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)$, se obtiene el siguiente sistema

de ecuaciones:

$$\begin{cases} c_{\text{B,box}}^{\text{org}} = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) \sum_{i=1}^n \frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{\text{a},m}^{\text{org}}} \\ c_{\text{H,box}}^{\text{org}} = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) \sum_{i=1}^n i \frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)]^i}{\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{\text{a},m}^{\text{org}}} \end{cases} \quad (3.25)$$

Estos sistemas de ecuaciones pueden ser resueltos numéricamente usando el método Powell Modificado [146, 147].

Una vez que las concentraciones interfaciales han sido calculadas para cada especie, la corriente total puede ser calculada por la Ec.3.26 [50, 53, 132, 138, 139].

$$I(t) = \frac{FA}{0,5\Delta x} \left[\sum_{i=1}^n i D_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}} \left(c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(1, t) - c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}(0, t) \right) \right] \quad (3.26)$$

3.3. Mecanismos globales de transferencia facilitada de protones por una base débil neutra.

En esta sección se describen los mecanismos globales de transferencia facilitada de protón por una base débil neutra para distintos sistemas en función del valor de pH de la fase acuosa.

Los siguientes parámetros son fijados para todas las simulaciones mostradas en esta sección: $T = 298,15$ K, $F = 96485$ Cmol⁻¹, $R = 8,314$ JK⁻¹mol⁻¹, $v = 0,015$ Vs⁻¹; $\xi = \sqrt{\frac{D_{\text{especies}}^{\text{org}}}{D_{\text{especies}}^{\text{ac}}}} = 1,12$ para un sistema H₂O|1,2-dicloroetano (1,2-DCE) [148] y $A = 1,0$ cm². Todas las simulaciones digitales que se muestran fueron obtenidas utilizando una solución amortiguadora de pH implícita acorde a la suposición (k) en la sección 3.2.1 [53, 54, 57].

Debido a las características de este sistema, hay un gran número de parámetros involucrados para utilizar las simulaciones numéricas. Por lo tanto, en

esta sección se discute la transferencia de una especie monoprotónada (HB^+). El modelo presentado permite simular distintos sistemas. En primer lugar, se analizaron distintos sistemas químicos para explorar los distintos tipos de mecanismos de transferencia de protón a través de la interfaz líquido|líquido. Concentrándose en la transferencia de protón asistida por bases débiles neutras hidrofóbicas, hidrofílicas y semihidrofóbicas.

El comportamiento observado en el potencial de media onda en función del pH es diferente para cada sistema particular, como se muestra en la Fig 3.2. En algunos casos, se observan dos valores de pendientes diferentes ($0,000$ y $0,059 \text{ Vdec}^{-1}$) y en otros casos sólo uno. Estos diferentes valores de pendiente corresponden a diferentes mecanismos globales de transferencia de carga. Así, algunos sistemas exhiben dos posibles mecanismos de transferencia de carga a diferentes valores de pH, mientras que otros únicamente muestran uno.

En la figura 3.2 (b) se muestra el comportamiento normalizado para el potencial de media onda, $\Delta_{org}^{ac}\phi_{1/2,HB^+}$, para la transferencia de protón asistida por una base débil como función del pH. Este resultado es obtenido al graficar $\Delta_{org}^{ac}\phi_{1/2,HB^+}$ en función de una variable reducida Φ , definida como $\text{pH} - \text{p}K_a^{ac} + \log(1 + \xi K_{D,B})$ para $c_{H^+}^{ac} \ll K_a^{ac}(1 + \xi K_{D,B})$. Esta variable se obtiene a través de la (ec. (24) en referencia [56]) desarrollada por Dassie, para describir la transferencia facilitada de protones. Usando este parámetro reducido, todas las curvas de $\Delta_{org}^{ac}\phi_{1/2,HB^+}$, para diferentes sistemas químicos en diferentes condiciones experimentales, colapsan en una única curva que describe la tendencia general del potencial de media onda para la transferencia facilitada de protones en presencia de una solución reguladora de pH en la fase acuosa. Dos comportamientos son definidos en la Fig. 3.2 (b) si $\Phi < 0$, el proceso predominante es la transferencia reversible de la especie HB^+ , formado previamente en la fase acuosa, a la fase orgánica. En este proceso de transferencia el potencial de media onda es independiente del valor de pH de la fase

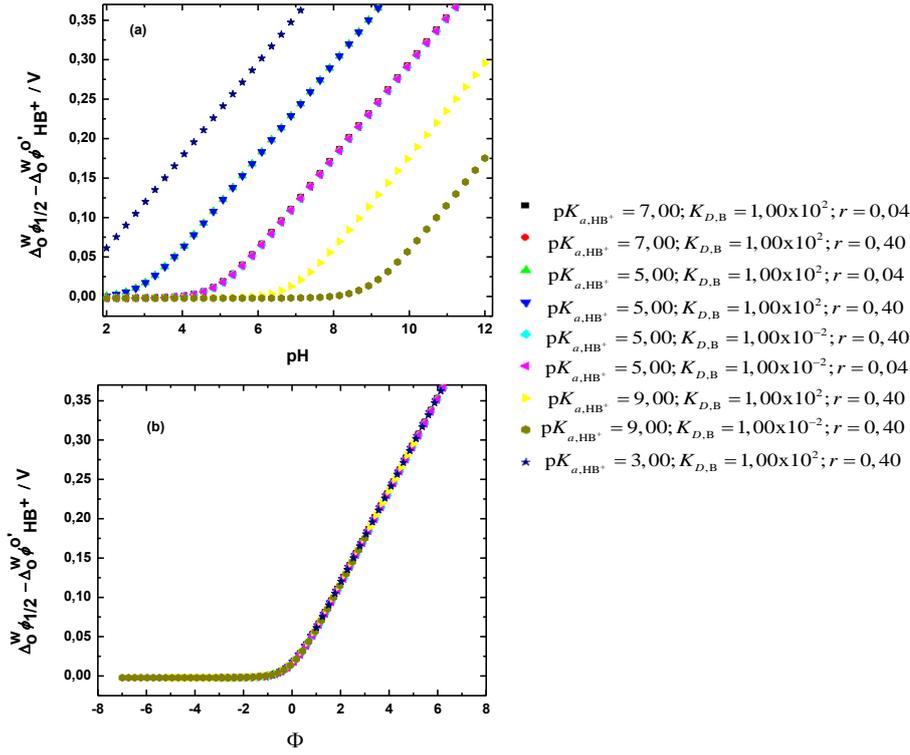


Figura 3.2: (a) Potencial de media onda en función del valor de pH para diferentes sistemas químicos.(b) Potencial de media onda en función del parámetro reducido Φ . Parámetros de simulación: $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3}M$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{HB^+}' = -0,023V$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{H^+}' = 0,550V$ [149]; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{OH^-}' = -0,700V$ [104]; $D_{H^+}^{\text{ac}} = 9,31 \times 10^{-5}cm^2s^{-1}$ [150]; $D_{H^+}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-5}cm^2s^{-1}$ [149]; $D_{OH^-}^{\text{ac}} = 5,27 \times 10^{-5}cm^2s^{-1}$ [150]; $D_{HB^+}^{\text{ac}} = 1,00 \times 10^{-6}cm^2s^{-1}$; $D_B^{\text{ac}} = 1,00 \times 10^{-6}cm^2s^{-1}$; $v = 0,015 Vs^{-1}$

acuosa. Por otro lado, si $\Phi > 0$, el proceso que toma lugar es la transferencia facilitada de protones mediante una protonación interfacial. Esta transferencia de protón puede ser asistida por una base débil neutra hidrofóbica ($K_{D,B} > 1$), hidrofílica ($K_{D,B} < 1$) o semihidrofóbica ($K_{D,B} \approx 1$). Estas bases Es por esto, que el potencial de media onda en función del valor de pH es una línea recta con una pendiente de $2,303 \frac{RT}{F}$.

Es posible postular un mecanismo general de transferencia que consiste en dos procesos diferentes (Fig. 3.3) dependiendo del valor de $K_{D,B}$: una reacción de transferencia general (mecanismo a) que es la transferencia directa de HB^+ formado previamente en la fase acuosa y una reacción de transferencia facilitada de protón mediante una protonación interfacial que depende del valor

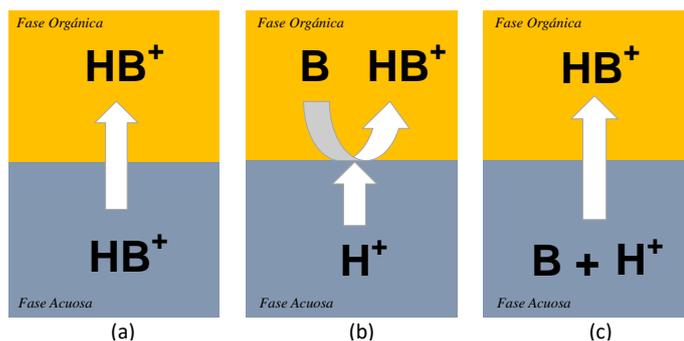


Figura 3.3: Representación esquemática de los mecanismos globales de transferencia de facilitada de protón. (a) Formación de la especie protonada en fase acuosa seguida de la transferencia de carga directa. (b) Transferencia de protón facilitada por una base débil neutra en fase orgánica. (c) Transferencia de protón facilitada por una base débil neutra en fase acuosa.

de coeficiente de partición de la base débil ($K_{D,B}$): si $K_{D,B} > 1$ el proceso de transferencia facilitada de protón ocurre asistido por la base débil neutra (B) presente en la fase orgánica (mecanismo (b)), si $K_{D,B} < 1$ el proceso es asistido por B presente en la fase acuosa (mecanismo (c)) y si ($K^{D,B} \approx 1$), los mecanismos (b) y (c) toman lugar simultáneamente en diferentes proporciones. Estos mecanismos propuestos para cada caso, representan comportamientos límites para una única reacción de transferencia de carga debido a que el pH de la fase acuosa se mantiene regulado por una solución amortiguadora. Se debe remarcar que los mecanismos globales, esquematizados como (b) y (c), involucran energías libres de transferencia mayores que la transferencia directa (mecanismo (a)) [49].

3.4. Aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas: Dilucidación de mecanismos global de transferencia de carga.

Los sistemas químicos antes descriptos son útiles para mostrar como la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en una fase particular tienen una fuerte incidencia en los perfiles corriente-potencial controlados por

difusión, perfiles de concentración y distribuciones interfaciales. Además, estas condiciones permiten discernir entre los distintos tipos de mecanismos de transferencia facilitada. A continuación se analiza los cambios en la señal electroquímica, debido a la agitación mecánica aplicada al sistema, para tres diferentes casos (Figuras 3.4, 3.5 y 3.6).

3.4.1. Base débil neutra hidrofóbica

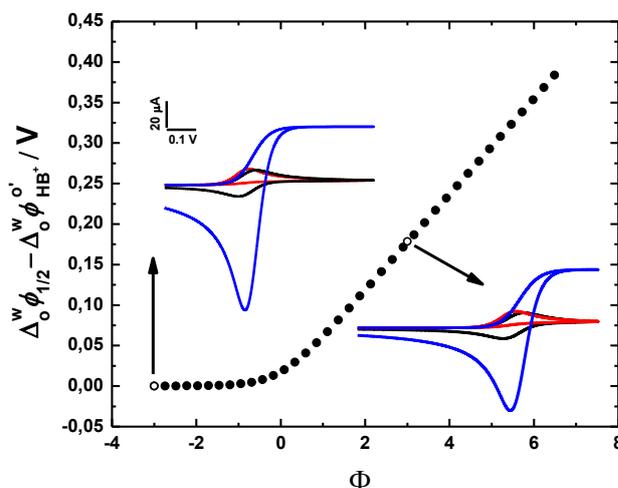


Figura 3.4: Potencial de media onda (calculado a través voltamperogramas difusionales) en función de la variable reducida Φ (calculada con voltamperogramas difusionales) para un sistema representativo compuesto de una base débil neutra hidrofílica $\log(K_{D,B}) = -2,0$; $pK_{a,HB^+}^{ac} = 7,0$ y $r = 0,40$. Los voltamperogramas insertados se obtienen a dos valores de pH 2.0 y 8.0 cuando ambas fases se mantienen en condiciones quiescentes (-), cuando la fase orgánica es agitada (- -) y cuando la fase acuosa es agitada (- . -)

La Fig. 3.4 muestra la dependencia de $\Delta_{org}^{ac}\phi_{1/2,HB^+}$ (calculado a través voltamperogramas difusionales) con Φ para un sistema representativo compuesto de una base neutra hidrofílica con $\log(K_{D,B}) = -2,0$. Los voltamperogramas mostrados son obtenidos agitando la fase acuosa o la fase orgánica, en comparación con los voltamperogramas obtenidos en condiciones quiescentes (perfiles de corriente-potencial controlados por difusión). El efecto de incluir condiciones hidrodinámicas forzadas en el transporte de materia es particularmente notable en la forma de los voltamperogramas. Sin embargo, en todas las condi-

ciones exploradas, el efecto de incluir la convección en el transporte de materia produce el mismo tipo de cambios en la señal electroquímica. Este fenómeno puede ser explicado considerando el proceso de transferencia de carga diferente que ocurre en la mecanismo (a) (Esquema 3.3), a $\Phi < 0$ o por el mecanismo (c) a $\Phi > 0$. En ambos procesos, los reactantes (HB^+ y B) de la reacción global se encuentran en la fase acuosa, mientras que el producto (HB^+) es formado en la fase orgánica. Cuando $\Phi < 0$ es considerado (pH=2,00), el perfil corriente-potencial correspondiente al proceso de transferencia de carga bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase acuosa muestra una corriente estacionaria, que es observada en el barrido de potencial de ida y un gran pico de corriente en el barrido de potencial de vuelta. La velocidad del transporte de materia y, por tanto, la disponibilidad de la especie HB^+ , presente en la fase acuosa, aumenta considerablemente con la agitación y se alcanza una corriente límite si la velocidad de convección es lo suficientemente alta. La forma del voltamperograma, en el barrido de vuelta, no es afectada, pero la cantidad de sustancia transferida a la fase orgánica es mayor que en ausencia de la convección, de manera que la corriente se incrementa. Cuando la fase orgánica es agitada, un pequeño cambio es observado en el barrido de potencial de ida. Esto demuestra que el proceso de transferencia es controlado por la difusión de las especies presentes en la fase no agitada. Por otro lado, el pico en el barrido de potencial de vuelta revela una disminución en el retorno de las especies a la fase acuosa. Este resultado es explicado considerando que los iones HB^+ que llegan a la fase orgánica son uniformemente distribuidos en esta fase debido a la agitación, y por esto hay una depleción de la concentración de HB^+ en las cercanías de la interfaz. Además, el potencial de media onda disminuye, mostrando que este proceso requiere menos energía ya que, el equilibrio químico es desplazado por una continua extracción de producto. Cuando se considera un $\Phi > 0$ (pH=8,00), la especie que limita la corriente,

B, esta en la fase acuosa y el comportamiento general es similar al descrito para $\Phi < 0$, pero considerando la especie B en vez de la especie HB^+ .

3.4.2. Base débil neutra hidrofílica

El segundo caso analizado involucra una base débil neutra hidrofóbica con $\log(K_{D,B}) = 2,0$. La dependencia del potencial de media onda con Φ para

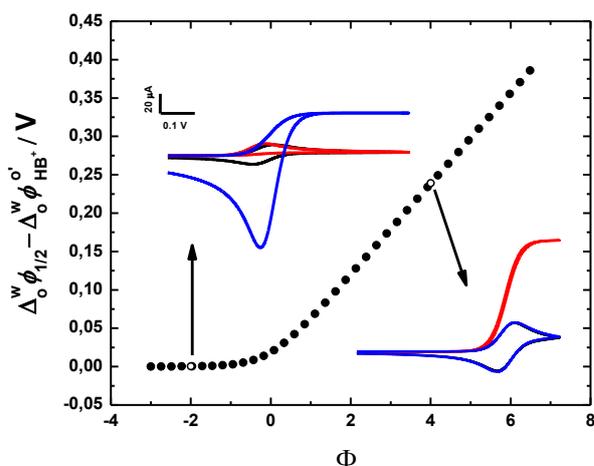


Figura 3.5: Potencial de media onda en función de la variable reducida Φ para un sistema representativo compuesto de una base débil neutra hidrofóbica. $\log(K_{D,B}) = 2,0$; $\text{p}K_{a,\text{HB}^+}^{\text{ac}} = 7,0$ y $r = 0,40$. Los voltamperogramas insertados se obtienen a dos valores de pH 3,0 y 9,0 cuando ambas fases se mantienen en condiciones quiescentes (-), cuando la fase orgánica es agitada (-) y cuando la fase acuosa es agitada (-)

este sistema es mostrado en la Fig.3.5. La forma de los voltamperogramas son significativamente diferentes para las condiciones experimentales elegidas (pH 3,0 y 9,0). Esto indica que el proceso de transferencia de carga es distinto para cada caso. Cuando se considera una condición en donde $\Phi < 0$ (pH 3,0), el proceso de transferencia de carga ocurre a través del mecanismo (a). Por tanto, el efecto de la convección es el mismo que se describe en el caso de la base débil neutra hidrofílica. Cuando se considera un $\Phi > 0$ (pH 9,0), los perfiles de corriente-potencial correspondientes a los procesos de transferencia de carga con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase acuosa no difieren significativamente de los procesos controlados por difusión, debido

a que la fase acuosa contiene una solución amortiguadora de pH (mecanismo (b)). Por otro lado, cuando la fase orgánica es agitada, la especie que limita la corriente (B) mejora su disponibilidad en la interfaz, y la especie HB^+ formada es redistribuida al seno de la fase orgánica, por tanto, la corriente incrementa en el barrido de potencial de ida y la reacción es la misma tanto en el barrido de ida como en el de vuelta, asimilándose a la forma de una corriente límite.

En resumen, cuando $\Delta_{org}^{ac} \phi_{1/2, \text{HB}^+}$ es constante y $\Phi < 0$, el proceso de transferencia de carga está dado por el mecanismo (a) y no depende de la composición del sistema químico (pH, concentración inicial de base y la relación de volúmenes). Sin embargo, cuando $\Phi > 0$, el comportamiento global de la respuesta electroquímica es diferente dependiendo si la base débil neutra es hidrofóbica o hidrofílica, y tal comportamiento es útil para estimar el valor del coeficiente de partición de B.

3.4.3. Base débil neutra semihidrofóbica

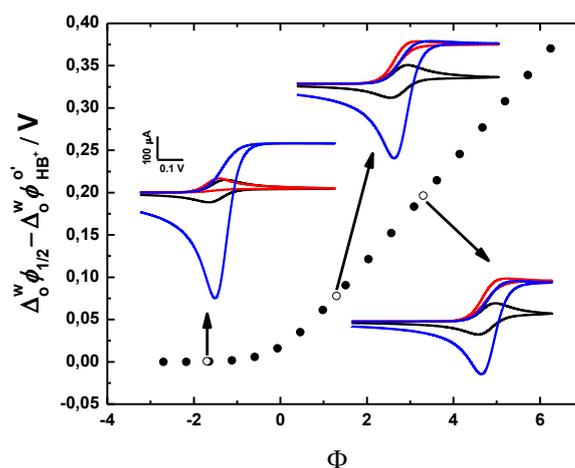


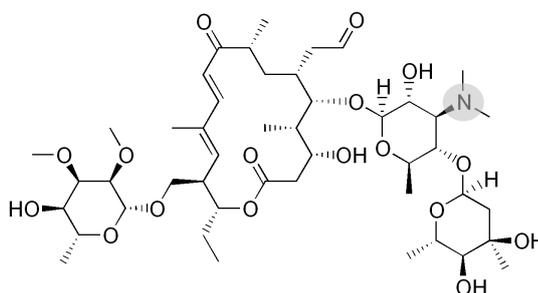
Figura 3.6: Potencial de media onda en función de la variable reducida Φ para un sistema representativo compuesto de una base débil neutra semihidrofóbica. $\log(K_{D,B}) = 0,0$; $\text{p}K_{a,\text{HB}^+}^{\text{ac}} = 7,0$ y $r = 0,40$. Los voltamperogramas insertados se obtienen a tres diferentes valores de pH 3,0, 6,0 y 8,0 cuando ambas fases se mantienen en condiciones quiescentes (—), cuando la fase orgánica es agitada (—) y cuando la fase acuosa es agitada (—)

La figura 3.6 muestra la dependencia del potencial de media onda con Φ para una base débil neutra semihidrofóbica con $\log(K_{D,B} = 0, 0)$. La forma de los voltamperogramas mostrados son diferentes en las condiciones experimentales elegidas (i.e. pH 3,0, 6,0 y 8,0). Al igual que en los casos anteriores, esto indica que el proceso de transferencia de carga que ocurre en cada caso es diferente. Para $\Phi > 0$, el sistema bifásico muestra una distribución de B en ambas fases. Por consiguiente, la especie que limita la corriente está en ambas fases. La aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases produce cambios sustanciales en la respuesta electroquímica en comparación con las soluciones quiescentes. La distribución de la base débil neutra es responsable de la corriente límite observada en el barrido de potencial de ida cuando la fase acuosa u orgánica son agitadas. Los mecanismos globales (b) y (c) ocurren simultáneamente en todo el rango en que $\Delta_{org}^{ac} \phi_{1/2,HB^+}$ aumenta linealmente (i.e. pH 6,0 y 8,0) con la variable reducida Φ .

3.5. Correlación entre resultados experimentales y simulados.

En esta sección analizaremos el efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas sobre la transferencia de Tilosina A (*véase* tabla de la figura 3.7) a través de una interfase H₂O|1,2-dicloroetano. Los resultados experimentales y simulados son mostrados comparativamente, mostrando la validez del modelo presentado en la sección 3.2. Los voltamperogramas corresponden a soluciones en equilibrio, tanto para las reacciones ácido-base como para los equilibrios de partición [49, 50, 52, 53, 82]. Se debe mencionar que en los voltamperogramas teóricos no se considera la transferencia de los electrolitos soporte. Los parámetros para la Tilosina A son informados en la tabla de la Fig. 3.7 [52]. Los experimentos fueron llevados a cabo con una relación de volumen (r) entre la

fase orgánica y fase acuosa de 0,40.



Tilosina A	
pK_a^{ac}	7,73 ^a
$\log(K_{D,B})$	3,1 ± 0,1
$\Delta_{org}^{ac} \phi_{HB^+}^{o'}$	-0,023 ± 0,005
$D_{HB^+}^{ac} / 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	3,4 ± 0,3
$D_B^{ac} / 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	3,4 ± 0,2
$D_{HB^+}^{org} / 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	4,3 ± 0,2
$D_B^{org} / 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	4,7 ± 0,3

Figura 3.7: Estructura y parámetros característicos de la molécula Tilosina A. En la estructura se resalta el sitio de protonación [52]. ^a [34]

En la Fig. 3.8 se muestra la dependencia del potencial de pico de la transferencia, $\Delta_{org}^{ac} \phi_{pico}$, con valores de pH para la transferencia de Tilosina A protonada. Además, se muestran voltagramperogramas comparativos para dos diferentes condiciones de pH, obtenidos mientras la fase orgánica es agitada, en comparación con los voltamperogramas obtenidos en soluciones quiescentes. El potencial de transferencia de la Tilosina A presenta dos comportamientos diferentes. A valores de pH <4,0, $\Delta_{org}^{ac} \phi_{pico}$ es independiente del valor de pH, y para valores de pH >4,0, $\Delta_{org}^{ac} \phi_{pico}$ muestra una dependencia lineal con el pH, con una pendiente igual a 59 mV/dec⁻¹[52].

Estos comportamientos pueden ser explicados considerando, que para pH menores a 4,0, hay una transferencia directa de la especie protonada previamente formada en la fase acuosa, como muestra el mecanismo (a) de la sección 3.3 y para valores de pH mayores a 4,0 hay una transferencia facilitada de proton asistida por la base débil neutra (Tilosina A) presente en la fase orgánica (mecanismo (b)). La predominancia de un mecanismo sobre el otro esta rela-

cionada a la proporción inicial de especies protonadas y especies neutras en la fase acuosa y de especie neutra en la fase orgánica. Estas proporciones pueden ser fijadas controlando variables externas como el valor de pH y la relación de volúmenes, es importante enfatizar que los valores de corriente son mas bajos a pH 4,5 que a pH 6,8, debido al efecto de preconcentración de la base neutra en la fase orgánica. La buena correlación entre estas señales electroquímicas con resultados simulados confirman la capacidad representativa y predictiva del modelo para la transferencia de especies protonables.

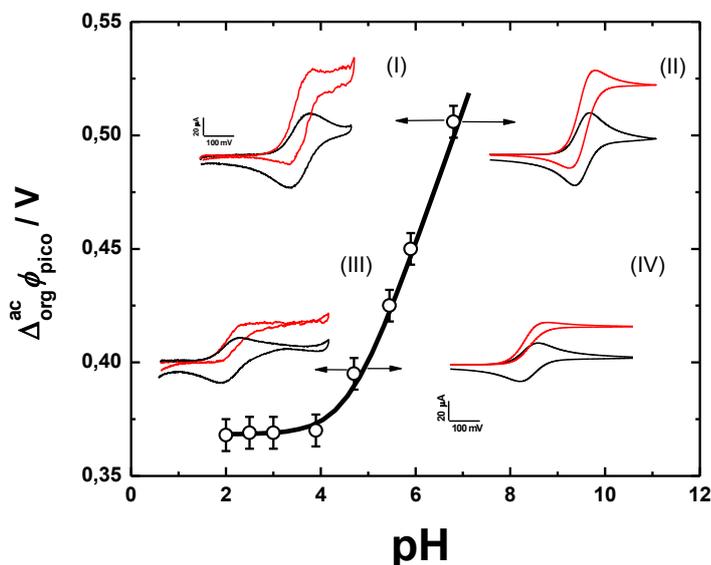


Figura 3.8: Potencial de pico de transferencia en función del valor de pH. Resultados experimentales obtenidos a partir de una soluciones quiescentes de Tilosina A en presencia de una solución amortiguadora de pH (○) y resultados simulados en las misma condiciones para Tilosina A (—). Gráficos insertados: (I) y (III) son voltamperogramas experimentales para la transferencia de Tilosina A obtenidos cuando ambas fases están en condiciones quiescentes (—) y mientras la fase orgánica es agitada a 700 rpm (—). (II) y (IV) son voltamperogramas simulados para el mismo sistema, obtenidos cuando ambas fases están en condiciones quiescentes (—) y mientras la fase orgánica es agitada a 700 rpm (—). Parámetros de simulación: $r = 0,40$; $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{cm s}^{-1}$. Otros parámetros en las tablas de las Fig. 3.7 y 3.2.

3.6. Metodología experimental para la determinación de coeficientes de partición de bases débiles neutras a través de una interfase líquido|líquido.

Los fármacos comerciales son comúnmente administrados en sus formas hidrofílicas (usualmente su forma protonada). Su farmacocinética depende de varios factores, uno de ellos es la lipofilidad. La lipofilidad de un fármaco, como se mencionó anteriormente, es medido por el coeficiente de partición de su forma neutra en un sistema de dos fases [1].

La determinación de coeficientes de partición de bases débiles neutras (B) es posible a través de técnicas electroquímicas aplicadas a una interfase líquido|líquido. Una de estas determinaciones propuesta por Kontturi [31, 151], se basa en la medida directa del potencial de media onda, el cual puede relacionarse directamente con el potencial estándar de transferencia. Este método es válido únicamente para la transferencia de una base débil neutra cuyas concentraciones en la fase orgánica sean despreciables. Por otro lado, Dassie y colaboradores examinan la variación de los valores de corriente de pico en función del pH o la relación de volúmenes para determinar el coeficiente de partición de bases débiles neutras en una interfase basados en medidas voltamperométricas, considerando todos los equilibrios ácido-base y procesos de partición de la forma protonada y neutra [49].

En esta sección se desarrolla una metodología cuantitativa para la determinación de coeficientes de partición de bases débiles protonables. Esta aproximación electroquímica es basada en la medida de la carga total transferida a través de la interfase líquido|líquido bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. La carga total transferida, q , en el barrido de potencial de ida esta directamente relacionada a la cantidad total de materia que es transferida en el barrido de potencial de ida y también al mecanismo global de transferen-

cia. Esta metodología cuantitativa fue validada por simulaciones digitales y resultados experimentales de especies monopróticas.

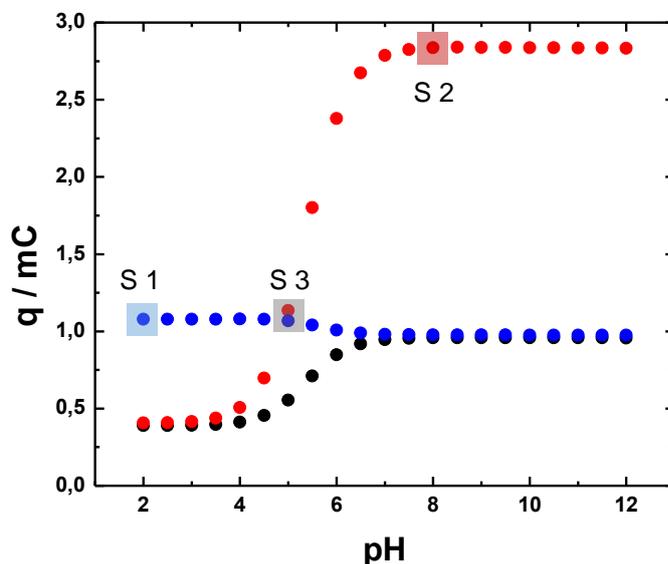


Figura 3.9: Carga total transferida en función del valor de pH para soluciones en condiciones quiescentes (●); y para condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase acuosa (●) o en la fase orgánica (●). Tres diferentes valores de pH fueron elegidos como referencia: S1 a pH 2,0, S2 a pH 8,0 y S3 a pH 5,0. Parámetros de simulación: $r = 0,40$; $v_x^{org} = 1,00 \times 10^{-3} \text{cm s}^{-1}$. Otros parámetros en la tabla de la Fig. 3.7.

La Fig. 3.9 muestra el comportamiento de la carga total en función del valor de pH cuando ambas fases están bajo condiciones quiescentes y cuando están bajo condiciones hidrodinámicas forzadas considerando una base débil neutra hidrofóbica. Es importante destacar que, cuando ambas fases están en condiciones quiescentes, cuando el pH incrementa, el mecanismo de transferencia de carga cambia del mecanismo (a) al mecanismo (b), y si $r < 1$ y la base neutra es hidrofóbica, hay una pre-concentración de la base neutra en la fase orgánica; por tanto q es mayor cuando el mecanismo (b) es predominante. Además, cuando la fase orgánica es agitada y el experimento es llevado a cabo a valores bajos de pH, la carga total es igual en presencia o ausencia de condiciones hidrodinámicas forzadas. Sin embargo, a valores altos de pH, la carga total transferida aumenta drásticamente con la agitación en la fase orgánica.

Esto es porque bajo estas condiciones experimentales el transporte de masa es controlado por la especie B, presente en la fase orgánica (mecanismo (b)). La velocidad de convección, v_x^α , es un parámetro que afecta directamente la

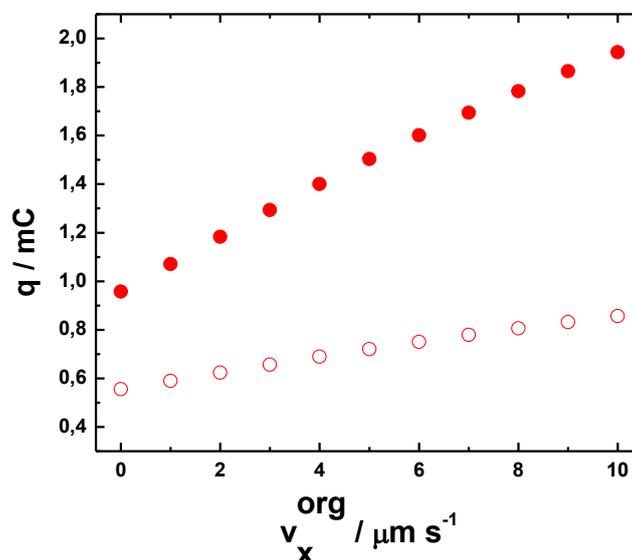


Figura 3.10: Efecto de la velocidad de convección (v_x^α) a diferentes valores de pH: condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase orgánica (●) pH 8,0 (○) pH 5,0.

carga total transferida. La Figura 3.10 muestra la carga total en función de la velocidad de convección para dos diferentes condiciones de pH (pH 5,0 S3 y pH 8,0 S2) y para condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas la fase orgánica. Esta figura muestra que la carga total transferida aumenta conforme aumenta la velocidad de convección debido al aumento de la velocidad de transporte de masa.

3.6.1. Fundamentos generales de la metodológica

La metodología presentada en esta sección consiste en medir la carga total transferida entre la fase orgánica y la fase acuosa en la cual alguna de las fases es agitada, en dos condiciones de pH diferentes (Fig. 3.10). Para tal propósito, se construye una nueva curva de la carga total medida a un valor de

pH en función de la carga total medida a otro valor de pH (Fig. 3.11). Una de estas condiciones de pH es donde prevalece sólo un mecanismo de transferencia (mecanismo (a) a valores bajos de pH o mecanismo (b) a valores altos de pH) y otra condición es donde coexisten ambos mecanismos en similares proporciones (valor de pH intermedio). Los mecanismos de transferencia ((a) y (b)) son los únicos mecanismos planteados, ya que el sistema modelo usado como ejemplo para describir la metodología consta de $\log(K_{D,B}) = 2,00$ y $pK_a^{ac} = 7,00$.

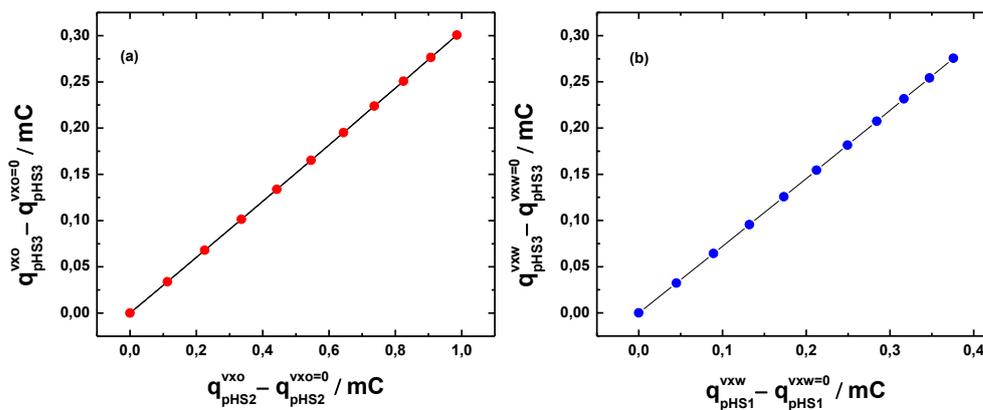


Figura 3.11: Carga obtenida para el sistema S3 como función de la carga obtenida con S2 agitando la fase orgánica(●)(a) o la carga obtenida con S1 agitando la fase acuosa(●) (b).

3.6.2. Metodología basada en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica.

Esta metodología requiere la construcción de curvas de trabajo de la carga total en función de las velocidades de convección a diferentes valores de pH. Como se muestra en la Fig. 3.10, cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas en la fase orgánica, la carga total aumenta con el incremento de la velocidad de convección. La distribución de especies del sistema cambia sustancialmente a los diferentes valores de pH usados (véase S2 y S3 de la Fig. 3.10). En particular, la cantidad de especie neutra B presente en la fase orgánica es significativamente mayor a valores de pH 8.0 (S2).

En este punto podemos plantear la siguiente pregunta: ¿Hay algún tipo de proporcionalidad entre las cargas totales obtenidas de los sistemas S2 y S3.

La respuesta es dada en la Fig. 3.11(a), la cual muestra que las cargas totales obtenidas en ambas condiciones experimentales son directamente proporcionales una con respecto a la otra. Se debe notar que en las cargas totales ha sido restada la carga total en condiciones quiescentes. El comportamiento observado en la Fig. 3.11 (a) es debido a los cambios en la distribución de especies en el sistema, en particular, el cambio en la fase orgánica donde la perturbación es aplicada al transporte de masa. Se puede conocer la distribución de especies en un sistema bifásico teniendo en cuenta los equilibrios de partición y equilibrios ácido-base, como lo muestra las ecuaciones de Garcia et al. [49]. La concentración de base débil neutra puede ser calculada acorde a la siguiente ecuación:

$$c_B^{\text{org}} = c_B^{\text{init}} \left[\frac{\alpha_B K_{D,B}}{1 + r\alpha_B K_{D,B}} \right] \quad (3.27)$$

donde $\alpha_B = \frac{K_{a,\text{HB}^+}^{\text{ac}}}{c_{\text{H}^+}^{\text{w}} + K_{a,\text{HB}^+}^{\text{ac}}}$. La concentración de base neutra en fase orgánica, c_B^{org} , es definida por el valor de pH y la relación de volúmenes entre la fase orgánica y la fase acuosa. La aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase orgánica provoca un cambio en la carga total, con respecto al sistema en condiciones quiescentes, el cual es directamente proporcional a la concentración de la base neutra B en la fase orgánica. Por tanto la constante de proporcionalidad (pendiente de la curva) puede ser escrita como:

$$a = \frac{q_{\text{pHS3}}^{v_x^{\text{org}}} - q_{\text{pHS3}}^{v_x^{\text{org}}=0}}{q_{\text{pHS2}}^{v_x^{\text{org}}} - q_{\text{pHS2}}^{v_x^{\text{org}}=0}} = \frac{c_B^{\text{inicial}} \left(\frac{\alpha_{B,S3} K_{D,B}}{1+r\alpha_{B,S3} K_{D,B}} \right) g(v, v_x^{\text{org}}, D_{\text{especies}}^{\alpha})}{c_B^{\text{inicial}} \left(\frac{\alpha_{B,S2} K_{D,B}}{1+r\alpha_{B,S2} K_{D,B}} \right) g(v, v_x^{\text{org}}, D_{\text{especies}}^{\alpha})} \quad (3.28)$$

donde $g(v, v_x^{\text{org}}, D_{\text{especies}}^{\alpha})$ es una función obtenida de la integración de la corriente obtenida aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas. Esta función depende de la velocidad de convección, la velocidad de barrido, el coeficiente

de difusión de las especies y las propiedades hidrodinámicas de los solventes. Considerando que el efecto de la concentración de la base débil neutra es despreciable sobre las propiedades hidrodinámicas de los solventes, el valor de $g(v, v_x^{org}, D_{\text{especies}}^\alpha)$ puede considerarse constante sin que la metodología pierda generalidad. La pendiente puede reescribirse como:

$$a = \frac{\alpha_{B,S3}}{\alpha_{B,S2}} \left[\frac{1 + r\alpha_{B,S2}K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S3}K_{D,B}} \right] \quad (3.29)$$

y de esta expresión es posible determinar el valor del coeficiente de partición de la base débil neutra.

En los extremos positivos y negativos de $\log(r)$, la constante de proporcionalidad (Ec. 3.29) alcanza valores límites. El comportamiento límite de a es mostrado en la Fig.3.12 (a) y puede ser representado como sigue:

$$\lim_{r \rightarrow 0} a = \frac{\alpha_{B,S3}}{\alpha_{B,S2}} = a_{r \rightarrow 0} \quad (3.30)$$

y

$$\lim_{r \rightarrow \infty} a = 1 \quad (3.31)$$

por tanto los valores de la pendiente (a) son limitados por $a_{r \rightarrow 0} \leq a \leq 1$. Acorde a la ecuación 3.30, la pendiente de la Ec. 3.29 puede ser normalizada como:

$$\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}} = \left[\frac{1 + r\alpha_{B,S2}K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S3}K_{D,B}} \right] \quad (3.32)$$

y el valor de $K_{D,B}$ puede obtenerse de la siguiente ecuación:

$$K_{D,B} = \frac{1 - \left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}} \right)}{r \left[\left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}} \right) \alpha_{B,S3} - \alpha_{B,S2} \right]} \quad (3.33)$$

Finalmente, se analiza la validez analítica del procedimiento propuesto. Acorde a la Ec. 3.32, para calcular $K_{D,B}$ es necesario analizar el comportamiento

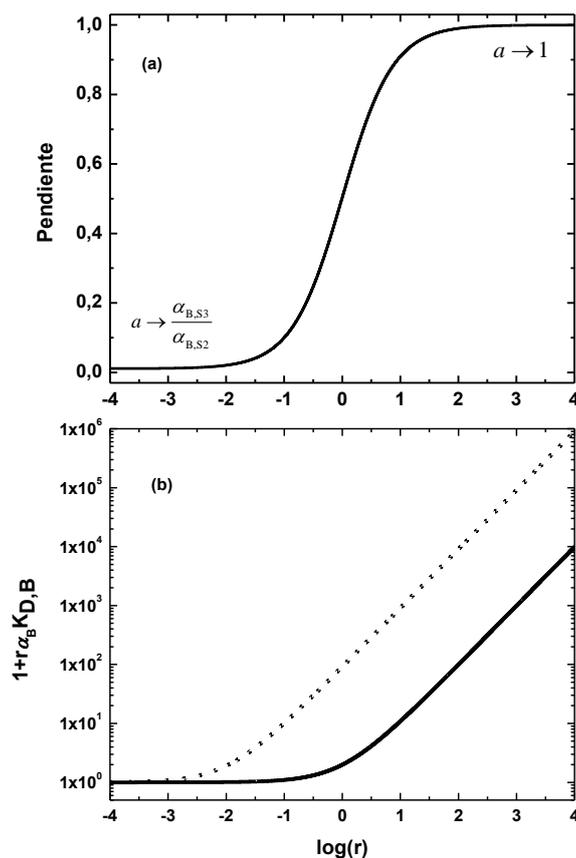


Figura 3.12: (a) Dependencia de los valores de constante de proporcionalidad y (b) del factor $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ de la Ec. 3.29, para dos sistemas diferentes: S2 (\cdots) y S3 (—), con el logaritmo de la relación de volúmenes.

del término $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ en función del $\log(r)$ en ambas condiciones de pH (S2 y S3). La Fig.3.12 (b) muestra que cuando $r \rightarrow 0$, los valores de $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ son cercanos a la unidad en ambos valores de pH. En estas condiciones experimentales no es posible obtener el valor de coeficiente de partición. Por otro lado, si $r \gg 1$ y $r\alpha_B K_{D,B} \gg 1$ para ambas condiciones de pH, entonces $a = 1$ (Eq. 3.29), de manera que el coeficiente de partición es inaccesible por la metodología propuesta en esta sección. Si las condiciones experimentales se eligen adecuadamente es posible determinar el coeficiente de partición. Las condiciones óptimas pueden ser obtenidas de un valor estimado de $K_{D,B}$, del valor de constante de equilibrio ácido-base, del valor de pH y la relación de volumen (véase Fig.3.12 (b)). Por ejemplo, en este caso un valor de $-2,5 < \log(r) < 1,0$ es estimado para obtener un error de menos del 5,0 % en el valor

de coeficiente de partición determinado. Una condición experimental óptima debe utilizar un r tal que se obtenga una expresión simplificada para $K_{D,B}$:

$$K_{D,B} = \frac{\left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}}\right) - 1}{r\alpha_{B,S2}} \quad (3.34)$$

Para examinar una condición óptima para determinar el coeficiente de par-

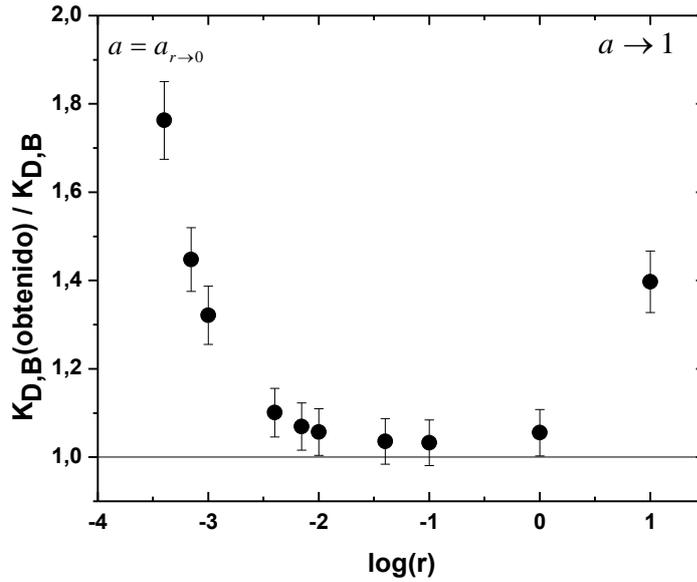


Figura 3.13: Relación entre el valor de coeficiente de partición obtenido y el valor real, como función del logaritmo de la relación de volúmenes. Las barras de error representan una incerteza asociada al valor de relación de coeficiente de partición igual al 5,0 %.

tición, la Fig. 3.13 muestra los valores obtenidos para diferentes valores de relación de volumen entre las fases. Como se describe arriba, cuando a resulta independiente de $K_{D,B}$ (para $r \gg 1$) los valores de de este son impredecibles, y si $a = a_{r \rightarrow 0}$ el resultado es mayor que el valor exacto. Por esta razón, el procedimiento correcto para determinar el coeficiente de partición por esta metodología es:

$$a_{r \rightarrow 0} < a < 1 \quad (3.35)$$

y

$$-2,5 < \log(r) < 0 \quad (3.36)$$

3.6.2.1. Metodología basada en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa.

El mismo procedimiento presentado en la sección anterior puede ser extendido al caso donde las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas a la fase acuosa. Las condiciones experimentales de los sistemas S1 y S3 (Fig. 3.9) deberían ser consideradas y en este caso, la concentración de las especie HB^+ y B presentes en la fase acuosa, definen la constante de proporcionalidad (Fig. 3.11 (b)). La concentración total de especies en la fase acuosa es definida como [49]

$$c_{\text{Btot}}^w = c_{\text{B}}^w + c_{\text{HB}^+}^w = c_{\text{B}}^{\text{init}} \left[\frac{1}{1 + r\alpha_{\text{B}}K_{\text{D,B}}} \right] \quad (3.37)$$

y la constante de proporcionalidad por:

$$a = \frac{1 + r\alpha_{\text{B,S1}}K_{\text{D,B}}}{1 + r\alpha_{\text{B,S3}}K_{\text{D,B}}} \quad (3.38)$$

Finalmente, el valor de $K_{\text{D,B}}$ puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{\text{D,B}} = \frac{a - 1}{r(\alpha_{\text{B,S1}} - a\alpha_{\text{B,S3}})} \quad (3.39)$$

3.6.3. Validación de la metodología electroquímica a través de resultados experimentales.

Se aplicó la metodología descrita en la subsección 3.6.2, para la determinación del coeficiente de partición entre H_2O y 1,2-DCE de una base débil neutra, Tilosina A. En la Fig. 3.14 (gráficos insertados a y b) se muestran los perfil corriente-potencial obtenido a diferentes velocidades de convección aplicadas a la fase orgánica en dos condiciones de pH diferentes. En este caso los valores de pH corresponde a los sistemas S2 y S3 de la Fig. 3.10. A través de la integración de la corriente para el barrido de potencial de ida se puede

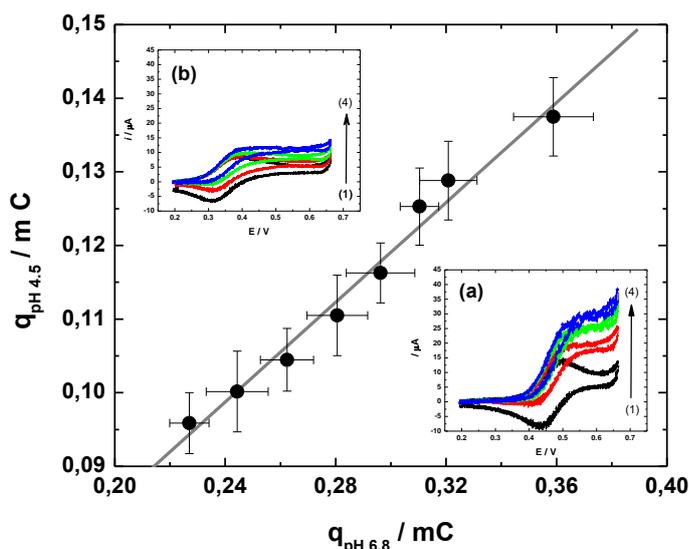


Figura 3.14: Transferencia de Tilosina A a través de una interfase $\text{H}_2\text{O}|1,2\text{-DCE}$. Carga obtenida para pH 4,5 (S3) en función de la carga obtenida para pH 6,8 (S2). Gráficos insertados: Voltamperogramas obtenidos a dos valores de pH diferentes: pH 6,8 (a) y pH 4,5 (b) aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase orgánica. Frecuencia de agitación: (1) 0.00 rpm; (2) 600 rpm; (3) 900 rpm; y (4) 1200 rpm. Fase orgánica: TPADCC $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$. Fase acuosa: KCl $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ + $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de Tilosina A. $r = 0,48$; $v = 0,015 \text{ Vs}^{-1}$.

determinar la carga total transferida. Para determinar el valor de coeficiente de partición de la Tilosina A, $K_{D,\text{TilA}}$, se graficó una curva de la carga total medida a pH 4,5 (S3) en función de la carga total a un pH 6,8 (S2). Las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican a la fase orgánica, y se empleó un valor constante de relación de volúmenes ($r = 0,48$). En la Fig.3.14, se muestra $q_{\text{pH } 4,5}^{\text{org}}$ en función de $q_{\text{pH } 6,8}^{\text{org}}$. La pendiente de la curva es igual a $a = \frac{\alpha_{\text{TilA},\text{S3}}}{\alpha_{\text{TilA},\text{S2}}} \left[\frac{1+r\alpha_{\text{TilA},\text{S2}}K_{D,\text{TilA}}}{1+r\alpha_{\text{TilA},\text{S3}}K_{D,\text{TilA}}} \right]$, de esta forma se puede calcular el coeficiente de partición con esta última ecuación. Considerando $\text{p}K_{a,\text{HTilA}^+}^{\text{ac}} = 7,73$ [152] y que el valor de la pendiente obtenido del ajuste lineal de la gráfica de la Fig.3.14 es $a = (0,34 \pm 0,02)$, el coeficiente de partición obtenido de acuerdo a la Ec.3.29 es $\log(K_{D,\text{TilosinaA}}) = 3,3 \pm 0,2$. Es importante destacar que el valor de pendiente se obtuvo teniendo en cuenta la condiciones óptimas (relación de volúmenes y pH) para la determinación del coeficiente de partición (Fig. 3.12). El valor de coeficiente de partición está de acuerdo con lo informado

en bibliografía [52], el cual es determinado a partir de los valores de corriente voltamperométrica variando la relación de volumen entre las fases.

3.7. Conclusión

En este capítulo se presenta un modelo general que describe las reacciones de transferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido|líquido, asistidas por una base débil neutra bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. La agitación mecánica aplicada a la fase acuosa o la fase orgánica durante el barrido de potencial fue presentado como una herramienta poderosa para la dilucidación de mecanismos globales de transferencia y medida del valor de coeficiente de partición. Este proceso se basa en el cambio de pH y por tanto la proporción de especies neutras y protonadas en la fase acuosa y fase orgánica.

La buena correlación entre las señales electroquímicas, experimentales y simuladas, confirman la capacidad del modelo de representar y predecir la transferencia de especies protonables bajo condiciones hidrodinámicas forzadas.

Se presentó una metodología electroquímica para la determinación del coeficiente de partición de bases débiles neutras. La ventaja de esta metodología radica en la posibilidad de medir la carga total transferida como función de la velocidades de convección. Se desarrollaron y plantearon las ecuaciones fundamentales que permiten obtener el coeficiente de partición de una base débil neutra usando, únicamente, dos medidas experimentales a diferentes valores de pH. Además, se determinaron las condiciones experimentales óptimas (relación de volúmenes y pH) para realizar la determinación del coeficiente de partición.

Capítulo 4

Trasferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido|líquido en ausencia de una solución reguladora de pH.

RESUMEN: En este capítulo, se presentan las ecuaciones generales para un modelo de reacciones de transferencia iónica a través de una interfase líquido|líquido asistidas por un base débil neutra protonable. El análisis es principalmente enfocado sobre el proceso de autoprotólisis de agua. Además, se estudia el efecto de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases sobre estos mecanismos globales de transferencia de carga. Los resultados simulados son contrastados con resultados experimentales obtenidos utilizando quinidina como base débil neutra.

4.1. Introducción

En literatura, numerosos trabajos experimentales informan de la transferencia de especies protonadas o transferencia facilitada de protón en ausencia de soluciones amortiguadoras del pH [34–36, 38, 42, 44, 110, 112, 116, 153–164]. Sin embargo, no informan la transferencia facilitada de protones *vía* la autoprotólisis de agua.

Reymond y colaboradores [37] realizaron un enfoque teórico de la transferencia de bases débiles neutras. En ese trabajo se desarrolla un modelo para reacciones de transferencia reversible de moléculas que poseen múltiples si-

tios de protonación o deprotonación, las cuales pueden ser transferidas en sus formas iónicas a través de la interfase, asistidas por potencial. Por otro lado, Sawada y Osakai [41, 165] desarrollan un modelo para los perfiles de corriente polarográfica correspondientes a la transferencia de oligopéptidos y aminoácidos a través de una interfase entre una fase acuosa y una fase orgánica, la cual está facilitada por la presencia de un ionóforo neutro. Estos modelos no consideran el equilibrio de autoprotólisis del agua. Sin embargo, en el modelo de Osakai, el equilibrio de autoprotólisis del agua puede ser omitido bajo la suposición de la existencia de una solución reguladora de pH o de un exceso de ácido [49, 52, 53, 56, 82].

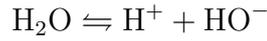
En este capítulo se presentan las ecuaciones generales que describen la reacción de transferencia de una base débil neutra protonada a través de una interfase líquido|líquido. En este caso, el modelo fue resuelto usando diferenciación finita explícita. Además, el transporte de materia desde y hacia la interfaz es difusional y convectivo. El análisis se centró en el efecto de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas sobre los mecanismos de transferencia facilitada *vía* autoprotólisis de agua. El modelo fue corroborado con los resultados experimentales obtenidos para la transferencia de Quinidina a través de la interfase agua|1,2-DCE.

4.2. Modelo de simulación: Consideraciones generales.

Se planteó un modelo que presenta algunas consideraciones correspondientes al modelo descrito en el capítulo 3. Las mismas corresponden a los puntos a)-j). En este modelo no se considera la presencia de una solución amortiguadora de pH en la fase acuosa (condición k mencionada en el Cap. 3).

El sistema material en estudio, es similar al desarrollado en el Cap. 3, donde

se describe una base débil neutra capaz de protonarse. Por razones de simplicidad, sólo se mostrará en este capítulo la transferencia de una especies mono y diprotonada ($\text{HB}^+; \text{H}_2\text{B}^{2+}$). Además, de los equilibrios ácido-base correspondientes a la protonación de la base débil neutra, se considera explícitamente el equilibrio de autoprotólisis de agua:



La constante de la autoprotólisis de agua es definida como:

$$K_w = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}} c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} \quad (4.1)$$

El modelo que se describe en esta sección se define por las mismas consideraciones generales expuestas en el Cap. 3, correspondientes a los puntos I)-IV).

I) La distribución interfacial de cada una de las especies cargadas está determinada por la ecuación de Nernst (Ec. (3.6)) de cada una de dichas especies. Para este sistema en particular adoptan la siguiente forma:

$$\frac{c_{\text{H}^+}^{\text{org}}}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{H}^+} [S_\lambda(t)] \quad (4.2)$$

$$\frac{c_{\text{OH}^-}^{\text{org}}}{c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{HO}^-} [S_\lambda(t)]^{-1} \quad (4.3)$$

$$\frac{c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{org}}}{c_{\text{H}_i\text{B}^{i+}}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{H}_i\text{B}^{i+}} [S_\lambda(t)]^i \quad (4.4)$$

Siendo $i=1$ y 2 . Las variables θ y $S_\lambda(t)$ se definen de acuerdo a las Ec. 3.7 y 3.8, respectivamente.

El equilibrio de partición de la especie neutra B está definido por el coeficiente de partición $K_{D,B}$ (Ec. 3.3).

Antes de comenzar el experimento, es necesario calcular las concentraciones

iniciales de cada especie relevante en el sistema. La concentración inicial de base débil neutra puede determinarse a partir del siguiente balance de masa:

$$c_B^{\text{inicial}} = c_B^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(x, 0) + r \left(c_B^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(x, 0) \right) \quad (4.5)$$

Se considera que las especies cargadas HB^+ y H_2B^{2+} son despreciables del lado orgánico, de manera que $c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(x, 0) = 0$ y $c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(x, 0) = 0$. Teniendo en cuenta los equilibrios de partición y equilibrios ácido-base, la concentración inicial puede expresarse como:

$$c_B^{\text{ac}}(x, 0) = \frac{c_B^{\text{inicial}}}{\left(1 + K_{D,B} + r \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(x, 0)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}}} + r \frac{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(x, 0))^2}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} \right)} \quad (4.6)$$

El valor de $c_B^{\text{ac}}(x, 0)$ obtenido es el mismo para todos los elementos de volumen de fase acuosa, incluyendo la interfaz, ya que a $t = 0$ el sistema está en equilibrio. Luego, a partir del valor de $c_B^{\text{ac}}(x, 0)$ es posible calcular las concentraciones de todas las especies restantes, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, utilizando las expresiones de los equilibrios ácido-base y de partición.

II) Se establecen las condiciones de contorno por las cuales se define un seno de solución para cada una de las fases;

$$x \rightarrow \infty \quad c_{\text{especies}}^{\text{ac}}(x, t) = c_{\text{especies}}^{\text{ac}}(x, 0) \quad (4.7)$$

$$x \rightarrow -\infty \quad c_{\text{especies}}^{\text{org}}(x, t) = c_{\text{especies}}^{\text{org}}(x, 0) \quad (4.8)$$

A diferencia del modelo presentado en el Cap. 3. La concentración de protones en el sistema no se mantiene constante durante todo el experimento,

debido a la ausencia de una solución amortiguadora de pH en la fase acuosa. Es por esto que es necesario calcular la concentración de protones durante el experimento. Para ello, utilizamos la condición protónica, que es un balance de masa de protones en el sistema. La ecuación que define la condición protónica, es un enunciado matemático que describe la relación entre las especies aceptoras y donoras de protones en el sistema. El balance de masa del protón se establece en relación a una especie de referencia (PRL) que intervenga en equilibrios de protonación-deprotonación. En general, se toma como PRL a la especie a partir de la cual se prepara la solución, aunque no es condición necesaria. Cada aumento en la concentración de especies que contienen más protones, que los de la especie inicial, debe ser igual a una disminución en la concentración de las especies con menos protones [53, 166]. La condición protónica en el sistema puede definirse como:

$$c_{\text{H}^+}^{\alpha} = c_{\text{HO}^-}^{\alpha} - c_{\text{HB}^+}^{\alpha} - 2c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\alpha} \quad (4.9)$$

Si la especie elegida como referencia es la base débil neutra (B) es simple llegar al balance de carga del sistema a través de la ecuación anterior:

$$c_{\text{Cargatotal}}^{\alpha} = c_{\text{H}^+}^{\alpha} + c_{\text{HB}^+}^{\alpha} + 2c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\alpha} - c_{\text{HO}^-}^{\alpha} \quad (4.10)$$

La continuidad de flujos de la base neutra débil y la de la condición protónica en la interfaz pueden ser expresadas a partir del balance de masa de B y de la condición protónica (Ec. 4.10), respectivamente [50, 53]:

$$D_{\text{B}}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} = D_{\text{B}}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{B}}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} \quad (4.11)$$

y

$$\begin{aligned}
& D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} - D_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} + 2 \left(D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} \frac{\partial c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(0, t)}{\partial x} \right) = \\
& D_{\text{H}^+}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} - D_{\text{HO}^-}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{HO}^-}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} + D_{\text{HB}^+}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} + 2 \left(D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} \frac{\partial c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(0, t)}{\partial x} \right)
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Utilizando la diferenciación explícita en tiempo y espacio como herramienta de cálculo, es posible, a partir de las Ec. 4.11 y 4.12, encontrar un sistema de ecuaciones que definen la concentración interfacial para $t > 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l}
0 = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k) A(3) + c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k) c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, k) A(5) + \\
2 (c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k))^2 c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, k) A(7) - \frac{A(6)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k)} - A(2) \\
0 = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, k) A(4) + c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k) c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, k) A(5) + \\
2 (c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, k))^2 c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0, k) A(7) - A(1)
\end{array} \right. \tag{4.13}$$

donde

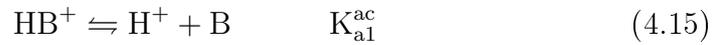
$$\begin{aligned}
A(1) &= D_{\text{B}}^{\text{ac}} c_{\text{B}}^{\text{ac}}(1, k) + D_{\text{B}}^{\text{org}} c_{\text{B}}^{\text{org}}(1, k) + D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(1, k) + D_{\text{HB}^+}^{\text{org}} c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(1, k) + \\
& 2D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(1, k) + 2D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(1, k) \\
A(2) &= D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(1, k) + D_{\text{H}^+}^{\text{org}} c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(1, k) + D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(1, k) + \\
& D_{\text{HB}^+}^{\text{org}} c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(1, k) + 2 D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(1, k) + 2 D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(1, k) - \\
& D_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}(1, k) - D_{\text{HO}^-}^{\text{org}} c_{\text{HO}^-}^{\text{org}}(1, k) \\
A(3) &= D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} + D_{\text{H}^+}^{\text{org}} \theta_{\text{H}^+} S(k) \\
A(4) &= D_{\text{B}}^{\text{ac}} + D_{\text{B}}^{\text{org}} K_{D, \text{B}} \\
A(5) &= \frac{D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}}{K_{a1}^{\text{ac}}} + D_{\text{HB}^+}^{\text{org}} \theta_{\text{HB}^+} \frac{S(k)}{K_{a, \text{HB}^+}^{\text{ac}}} \\
A(6) &= D_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} K_w + D_{\text{HO}^-}^{\text{org}} \theta_{\text{HO}^-} S(k) K_w \\
A(7) &= D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} \frac{1}{K_{a, \text{HB}^+}^{\text{ac}} K_{a, \text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} + D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} \frac{1}{K_{a, \text{HB}^+}^{\text{ac}} K_{a, \text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} \theta_{\text{H}_2\text{B}^{2+}} [S(k)]^2
\end{aligned} \tag{4.14}$$

donde $c_{\text{especies}}^\alpha(0, k)$ y $c_{\text{especies}}^\alpha(1, k)$ representan las concentraciones de las espe-

cies en la interfaz y en el primer elemento de volumen en la fase α , respectivamente, siendo k el contador de tiempo.

III) A través de las expresiones desarrolladas en el Cap. 3 (Ec. 3.18 y 3.19) para el transporte de materia, se determina el efecto de las nuevas concentraciones en el sistema. Se deben tener en cuenta todas las especies del sistema (B , HB^+ , H_2B^{2+} , H^+ y HO^-) en estas ecuaciones.

IV) Considerando que los equilibrios de reacción presentes en fase acuosa son los siguientes:



Para resolver los equilibrios en fase homogénea se planteó un sistema de ecuaciones para cada caja o elemento de volumen de cada fase. El sistema de ecuaciones planteado para la fase acuosa está basado en un balance de masa de B y en la condición protónica:

$$\begin{cases} c_{H^+}^{Total}(j, k) = c_{H^+}^{ac}(j, k) - c_{HO^-}^{ac}(j, k) + c_{HB^+}^{ac}(j, k) + 2c_{H_2B^{2+}}^{ac}(j, k) \\ c_B^{Total}(j, k) = c_B^{ac}(j, k) + c_{HB^+}^{ac}(j, k) + c_{H_2B^{2+}}^{ac}(j, k) \end{cases} \quad (4.18)$$

A través de una serie de pasos algebraicos y considerando los equilibrios ácido-base presentes en la fase acuosa, podemos llegar a las Ec. 4.19 para determinar las concentraciones de todas las especies luego de la perturbación, considerando

todos los equilibrios de reacción presentes:

$$\begin{cases} 0 = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k) - \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)} + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}}} + 2\frac{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k))^2 c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} - c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) \\ 0 = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k) + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}}} + \frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)]^2 c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} - c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) \end{cases} \quad (4.19)$$

Siendo j el contador de los elementos de volumen correspondientes a la discretización.

El sistema de ecuaciones planteado para la fase orgánica está basado en los balances de masa de B y de protón total:

$$\begin{cases} c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(j, k) + 2c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(j, k) \\ c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(j, k) \end{cases} \quad (4.20)$$

De la misma forma que en la fase acuosa, se pueden obtener la siguientes ecuaciones:

$$\begin{cases} 0 = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{org}}} + 2\frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)]^2 c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{org}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}} - c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) \\ 0 = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{org}}} + \frac{[c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)]^2 c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)}{K_{\text{a,HB}^+}^{\text{org}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}} - c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) \end{cases} \quad (4.21)$$

En el caso de la fase orgánica, el equilibrio de los protones está contemplado en un balance de masa, a diferencia del caso de la fase acuosa, en la cual se considera el equilibrio de protones a través de una condición protónica. Esto es así, dado que en este modelo, las concentraciones de protón y anión hidróxido no están relacionadas a través de una constante de equilibrio en la fase orgánica, a diferencia de la fase acuosa, en donde las concentraciones de estas especies si están en equilibrio, siendo K_w la constante de equilibrio.

Para resolver los sistemas de ecuaciones 4.13, 4.19 y 4.21 se utilizo el método Powell modificado [146, 147].

La expresión discretizada para el cálculo de la corriente en cada paso de

tiempo k , teniendo en cuenta los flujos en la fase acuosa es la siguiente:

$$I(t) = \frac{FA}{0,5\Delta x} [D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} (c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(1, t) - c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0, t)) + D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} (c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(1, t) - c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(0, t))] + \frac{FA}{0,5\Delta x} [2 D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} (c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(1, t) - c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(0, t)) - D_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} (c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}(1, t) - c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}(0, t))] \quad (4.22)$$

4.3. Mecanismos globales de transferencia facilitada de protones por una base débil hidrofóbica en función del pH inicial de la fase acuosa

En esta sección se describen los mecanismos globales de transferencia facilitada de protón por una base débil para distintos sistemas en función del valor de pH inicial de la fase acuosa, considerando que el valor de pH puede variar durante el experimento, debido a la ausencia de una solución amortiguadora de pH en la fase acuosa.

Los siguientes parámetros son fijados para todas las simulaciones mostradas en esta sección: $T = 298,15 \text{ K}$, $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $v = 0,015 \text{ Vs}^{-1}$; $\xi = \sqrt{\frac{D_{\text{especies}}^{\text{org}}}{D_{\text{especies}}^{\text{ac}}}} = 1,12$ para una interfase $\text{H}_2\text{O} | 1,2\text{-dicloroetano}$ (1,2-DCE) [148] y $A = 1,0 \text{ cm}^2$. En estas simulaciones no se considera una solución amortiguadora de pH en la fase acuosa.

Primero, se analiza la variación del pico de potencial de transferencia $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{pico}}$ en función del valor de pH inicial (Fig. 4.1), donde se distinguen diferentes mecanismos globales de transferencia dependiendo del valor del pH inicial. De acuerdo al tipo de mecanismo de transferencia observado en los voltamperogramas, se observan tres regiones: a) a valores de pH inicial bajos, en donde sólo se observa un proceso de transferencia de carga a potenciales de transferencia bajos (PI). b) Una región a valores de pH intermedios entre las regiones mencionadas, donde ocurren los dos procesos de transferencia (PI

y PII) c) a valores de pH altos, donde ocurre un sólo proceso (PII) pero a potenciales mayores [50, 54].

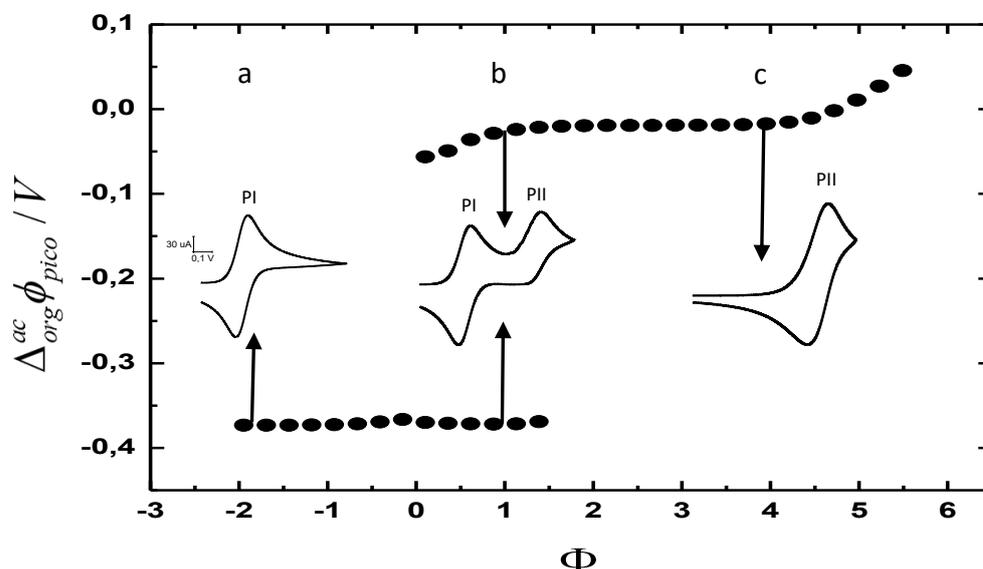


Figura 4.1: Variación del potencial de pico con la variable reducida Φ ($\text{pH} - \text{p}K_a^{\text{ac}} + \log(1 + \xi K_{D,B})$) en ausencia de una solución reguladora de pH en la fase acuosa, para una especie monoprotónica. Voltamperogramas insertados medidos en distintas condiciones de pH (pH 2,00, pH 5,00 y pH 8,00) que corresponden a cada una de las regiones. En cada voltamperograma se indica si la señal corresponde a PI o PII. Parámetros de simulación: $\text{p}K_a = 6,00$; $\log(K_{D,B}) = 2,00$; $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{M}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{HB}^+}' = -0,400 \text{V}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{H}^+}' = 0,550 \text{V}$ [149]; $\Delta_{\text{o}}^{\text{w}} \phi_{\text{OH}^-}' = -0,700 \text{V}$ [104]; $D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} = 9,31 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{H}^+}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [149]; $D_{\text{OH}^-}^{\text{ac}} = 5,27 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; $D_{\text{B}}^{\text{ac}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; $v = 0,050 \text{Vs}^{-1}$

El proceso I (PI) que se observa en la Fig. 4.1 corresponde a un mismo mecanismo global de transferencia de carga que da como resultado la base protonada del lado orgánico y que puede ocurrir a través de dos casos límites: la transferencia de la especie protonada, previamente formada en la fase acuosa, desde la fase acuosa a la fase orgánica (mecanismo (a) Fig. 4.2) o por la protonación interfacial de la base débil neutra (mecanismo (b) Fig. 4.2). Estos mecanismos son los mismos que fueron expuestos en el Cap. 3 para la transferencia de una base débil protonable en presencia de una solución reguladora de pH. Sin embargo, cuando el pH de la fase acuosa no es regulado a través de una solución amortiguadora de pH, a potenciales mayores ocurre

una disminución de la concentración de protones en las cercanías de la interfaz. Debido a que la concentración inicial de B libre en la fase orgánica es mayor que la concentración inicial de protón, al finalizar PI, la concentración de protón resulta despreciable y ocurre un nuevo proceso de transferencia de carga (PII) en donde el agua, a través de su disociación, es una fuente de protones para la formación de la especie protonada en fase orgánica (mecanismo (c) Fig. 4.2). Este proceso se denomina transferencia facilitada de protones a través de autoprotólisis de agua. La energía para que este proceso ocurra es mayor que la requerida para el proceso I, ya que es necesario lograr la ruptura de una molécula de agua. Como se puede ver en la Fig. 4.2 (c), la autoprotólisis de agua ocurre con la formación de diferentes productos en cada fase, i.e. la base protonada del lado orgánico e iones hidróxido del lado acuoso. Además, uno de los reactantes (agua) está siempre en exceso con respecto al otro (base débil neutra) [54].

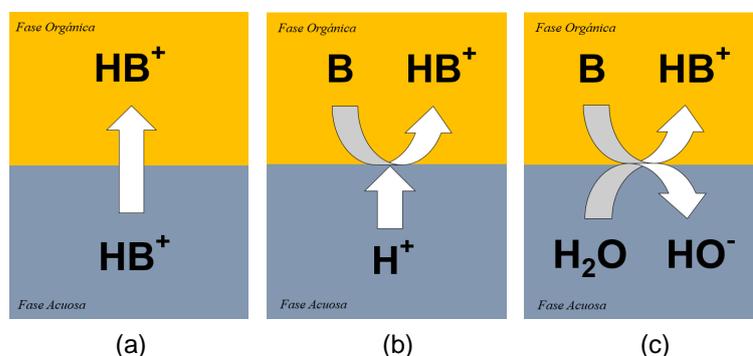


Figura 4.2: Representación esquemática de los mecanismos globales de transferencia facilitada de protón en ausencia de una solución reguladora de pH en la fase acuosa. Los mecanismos (a) y (b) pertenecen al proceso de transferencia I, mientras que el mecanismo (c) corresponde al proceso de transferencia II. (a) Formación de la especie protonada en fase acuosa seguida de la transferencia de carga directa. (b) Transferencia de protón facilitada por una base débil neutra en fase orgánica. (c) Transferencia de protón facilitada *vía* autoprotólisis de agua.

El perfil de corriente-potencial del proceso II (PII) que se observa en el voltamperograma insertado de la Fig. 4.1 a pH 8,00, tiene una forma característica. En el barrido de potencial de vuelta, la corriente de pico es menor

que la correspondiente al mismo proceso en el barrido de potencial de ida. Esta particularidad del proceso de autoprotólisis de agua esta relacionada al coeficiente de difusión en la fase acuosa del ión hidróxido. Esta especie es significativamente más rápida que las especies de la base débil, lo que provoca que difunda a mayor velocidad hacia el seno de la fase acuosa, provocando una disminución en la concentración interfacial del mismo. Además, al difundir a mayor distancia de la interfaz, se produce la neutralización con la especie HB^+ , lo que provoca que haya menos iones HO^- disponibles en las cercanías de la interfaz en el barrido de potencial de vuelta y concomitantemente un aumento de la concentración de la base neutra.

Otro aspecto interesante de mencionar, es el cambio de pH interfacial debido a la electrogeneración de iones hidróxido a través de la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua. La Fig. 4.3 muestra los perfiles de pH como función de la distancia de la interfaz a distintos potenciales durante el experimento. El aumento en el valor de pH, en las cercanías de la interfaz, es de unas seis unidades con respecto al valor de pH inicial. Esto plantea un interrogante que se intenta responder en las siguientes secciones: ¿Se puede controlar la electrogeneración de iones hidróxido?

4.4. Efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas sobre la transferencia facilitada de protones: dilucidación de mecanismos.

En esta sección se muestra el efecto de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas sobre la transferencia facilitada de protones a valores de $\Phi > 0$, es decir a valores de pH tales que siempre este presente la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua. Se caracterizarán dos regiones: A valores de $0 < \Phi < 1,5$ donde se encuentren los procesos de transferencia

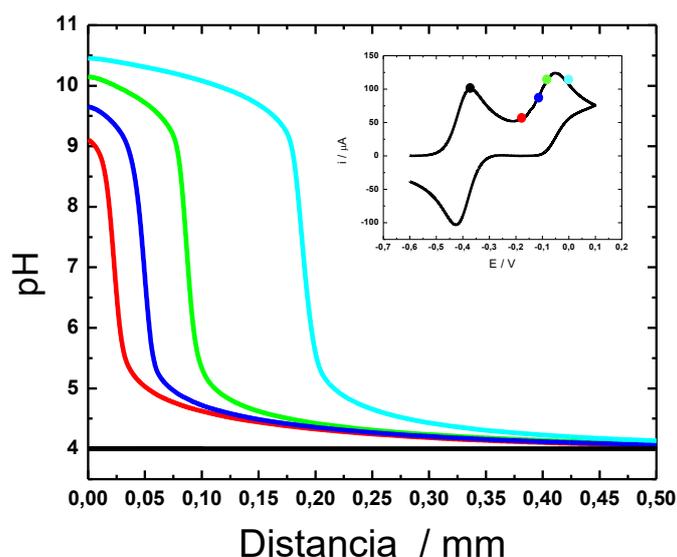


Figura 4.3: Perfiles de pH como función de la distancia de la interfaz ($x = 0,00$) a distintos potenciales durante el experimento. Gráfico insertado: voltamperograma en donde se marcan con puntos de color los potenciales a los cuales fueron tomados los perfiles de pH.

I y II y otra región a valores de $\Phi > 2$ donde sólo se encuentra el proceso II. Se hará especial énfasis en describir la respuesta voltamperométrica de este último mecanismo cuando el transporte de materia es perturbado en cualquiera de las fases.

Tal como se explicó en el Cap. 3, la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas se realiza sobre una de las fases mientras la otra fase se mantiene en condiciones quiescentes. Por lo tanto, las especies, en la solución que es agitada, se encuentran bajo un régimen convectivo-difusivo mientras que en la fase no agitada sólo toma lugar el transporte difusivo de materia [80]. Cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas, las especies son uniformemente distribuidas dentro del seno de la solución y el transporte difusional es modificado por el control del espesor de la capa difusional [167]. A frecuencias altas de agitación, las capas difusivas son más delgadas en la fase agitada, así se producen gradientes de concentración grandes causando cambios observables en los perfiles de corriente-potencial.

En esta sección se utiliza un sistema modelo que tiene los siguientes parámetros de simulación: $\text{pK}_a = 8,66$; $\log(K_{D,B}) = 1,79$; $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{HB}^+}' = -0,090 \text{ V}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}' = 0,162 \text{ V}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}} \phi_{\text{H}^+}' = 0,550 \text{ V}$ [149]; $\Delta_{\text{o}}^{\text{w}} \phi_{\text{OH}^-}' = -0,700 \text{ V}$ [104]; $D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} = 9,31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{H}^+}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [149]; $D_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} = 5,27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} = 4,74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [50]; $D_B^{\text{ac}} = 9,57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [50]; $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$.

4.4.1. Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $0 < \Phi < 1,5$.

Cuando Φ toma valores mayores que 0 y menores que 1,5, los perfiles de corriente-potencial están caracterizados por dos picos de corriente correspondientes a PI y PII (véase Fig. 4.1). En estas condiciones el proceso I observado, es principalmente debido al mecanismo (a) de la Fig. 4.2, mientras que el proceso II ocurre el mecanismo (c) [50]. La Fig. 4.4 (a) muestra como es afectada

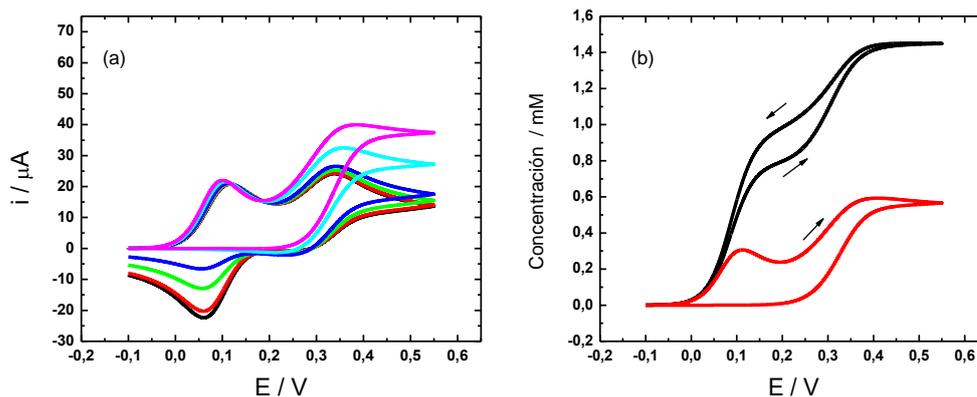


Figura 4.4: Condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase orgánica. (a) Voltamperogramas obtenidos a pH 6,5 aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica a distintas velocidades de convección. (—) Soluciones quiescentes; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. (b) Perfiles de concentración interfaciales en función del potencial aplicado para la especie HB^+ . (—) $v_x^{\text{org}} = 0,00 \text{ cms}^{-1}$ (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$.

la respuesta voltamperométrica debido a la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica. En el barrido de potencial de ida, el proceso I no se afecta significativamente por la agitación, sólo se observa un pequeño desplazamiento del pico hacia valores menores de potencial y un ligero aumento en la corriente con la velocidad de convección. En contraste, en el proceso II, la forma de la respuesta electroquímica y la corriente del pico se ven claramente modificadas con respecto al voltamperograma en condiciones quiescentes. En el barrido de potencial de vuelta, los valores de amplitud de corriente correspondientes a ambos procesos decrecen conforme aumenta la velocidad de convección. Estas respuestas indican que el proceso I corresponde a la transferencia directa de HB^+ de la fase acuosa a la fase orgánica (mecanismo (a)), ya que, para el barrido de potencial de ida, la agitación en fase orgánica no provoca cambios en el transporte de la especie que controla la corriente (HB^+ en la fase acuosa) y para el barrido de potencial de vuelta, la mayor parte de la base protonada que fue transferida a la fase orgánica es ahora distribuida homogéneamente en toda la fase debido a la agitación y, por tanto esta menos disponible en las cercanías de la interfaz para transferirse a la fase acuosa. Este efecto puede visualizarse en la Fig 4.4 (b), en donde se muestran la concentración interfacial de HB^+ , en el lado orgánico de la interfaz, en función del potencial aplicado, tanto en condiciones quiescentes como cuando la fase orgánica es agitada. El perfil de la base protonada en condiciones quiescentes aumenta y disminuye conforme ocurren los procesos I y II durante el barrido de potencial. Por otro lado, cuando la fase orgánica es agitada, la concentración de HB^+ es menor en el barrido de potencial de ida y es nula en el barrido de potencial de vuelta.

El proceso II corresponde a la transferencia facilitada de protones *vía* la autoprotólisis de agua (mecanismo (c)), la agitación en fase orgánica provoca un aumento en la corriente del proceso debido a que mejora la disponibilidad

de B en las cercanías de la interfaz, mientras que distribuye homogéneamente el producto formado HB^+ y esta menos disponible para la transferencia a la fase acuosa. La Fig. 4.5 muestra como incrementan los perfiles de pH a medida que la velocidad de convección es mayor llegando a alcanzar una diferencia de 4,5 unidades de pH, respecto al valor inicial, en las cercanías de la interfaz, considerando una concentración inicial de base débil de $1,00 \times 10^{-3}$ M.

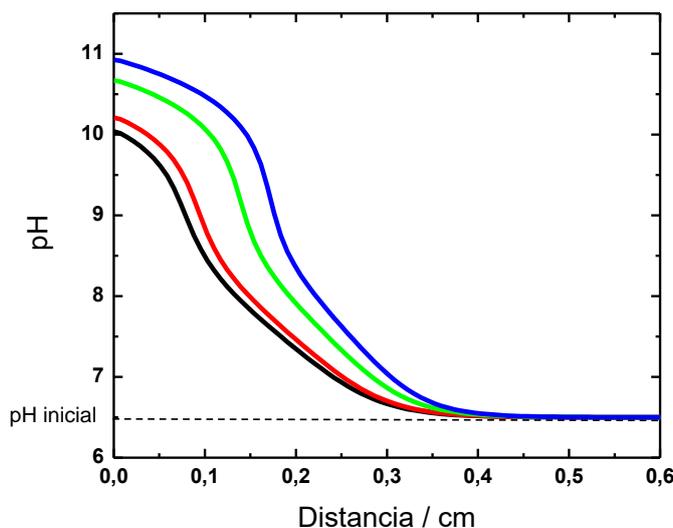


Figura 4.5: Perfiles de pH en función de la distancia a la interfaz del lado acuoso obtenidos a un pH inicial de 6,5 para distintas velocidades de convección en la fase orgánica. Estos perfiles fueron obtenidos en el potencial de corte o lambda (E_λ). (—) Soluciones quiescentes; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$.

Los barridos de potencial sucesivos proveen valiosa información de los mecanismos globales de transferencia. En particular, en el segundo barrido de potencial, la corriente depende de las especies electrogeneradas en el barrido previo. La Fig. 4.6 (a) compara el voltamperograma del primer barrido de potencial con el voltamperograma del segundo barrido de potencial. Cuando la reacción de autoprotólisis ocurre, los iones HO^- electrogenerados en la interfaz difunden hacia el seno de la fase acuosa, neutralizando a la base protonada. Esto provoca que la corriente del barrido de ida del PI, en el segundo ciclo, decrezca significativamente con el aumento en la velocidad de agitación. La

Fig. 4.6 (b) muestra como se neutraliza la especie B con los iones HO^- generados en el proceso II. La Fig. 4.7 muestra como decrece la corriente en el proceso I, para el segundo ciclo de potencial, mientras mayor es la velocidad de convección. Con fines comparativos, las corrientes de inicio en la Fig. 4.7 fueron llevadas a cero.

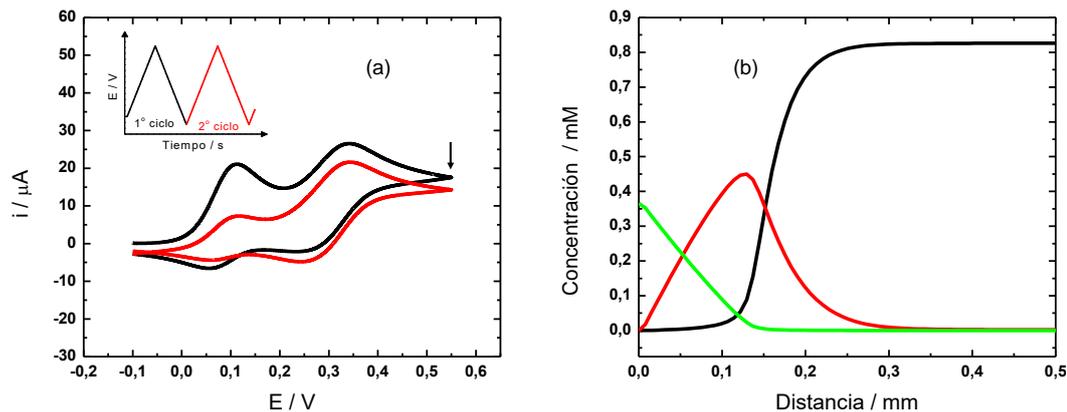


Figura 4.6: (a) Primer (—) y segundo (—) ciclo de potencial a un pH de 6,5 y una velocidad de convección de $1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. Gráfico insertado: barrido de potencial. (b) Perfiles de concentración en función de la distancia a la interfaz en lado acuoso, obtenidos en el potencial de corte del primer ciclo de potencial. Siendo (—) HB^+ ; (—) B y (—) HO^- .

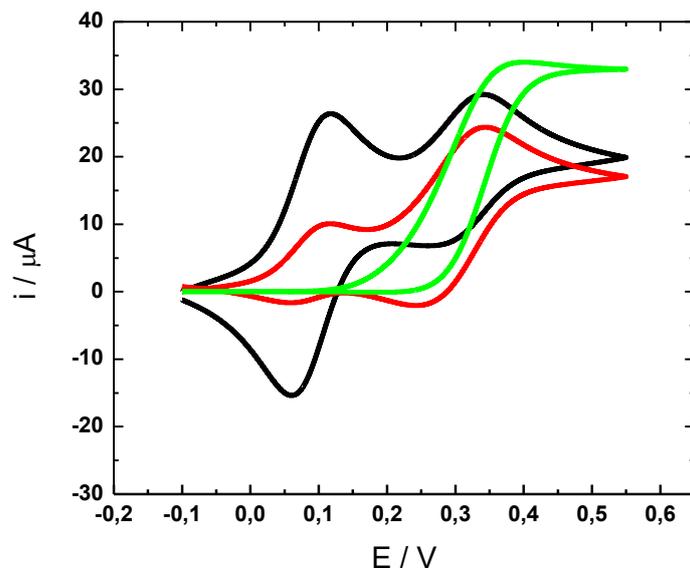


Figura 4.7: Perfiles corriente-potencial de segundos ciclos de potencial para velocidades de convección crecientes obtenidos a pH 6,5. (—) Soluciones quiescentes; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$.

4.4.2. Efecto de la agitación en la fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $\Phi > 2$.

Cuando $\Phi > 2$, se observa un único proceso de transferencia (PII) (véase Fig. 4.2) que corresponde a la reacción de transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua, ya que en estas condiciones la concentración de HB^+ en fase acuosa es despreciable. La Fig. 4.8 (a) muestra el voltamperograma

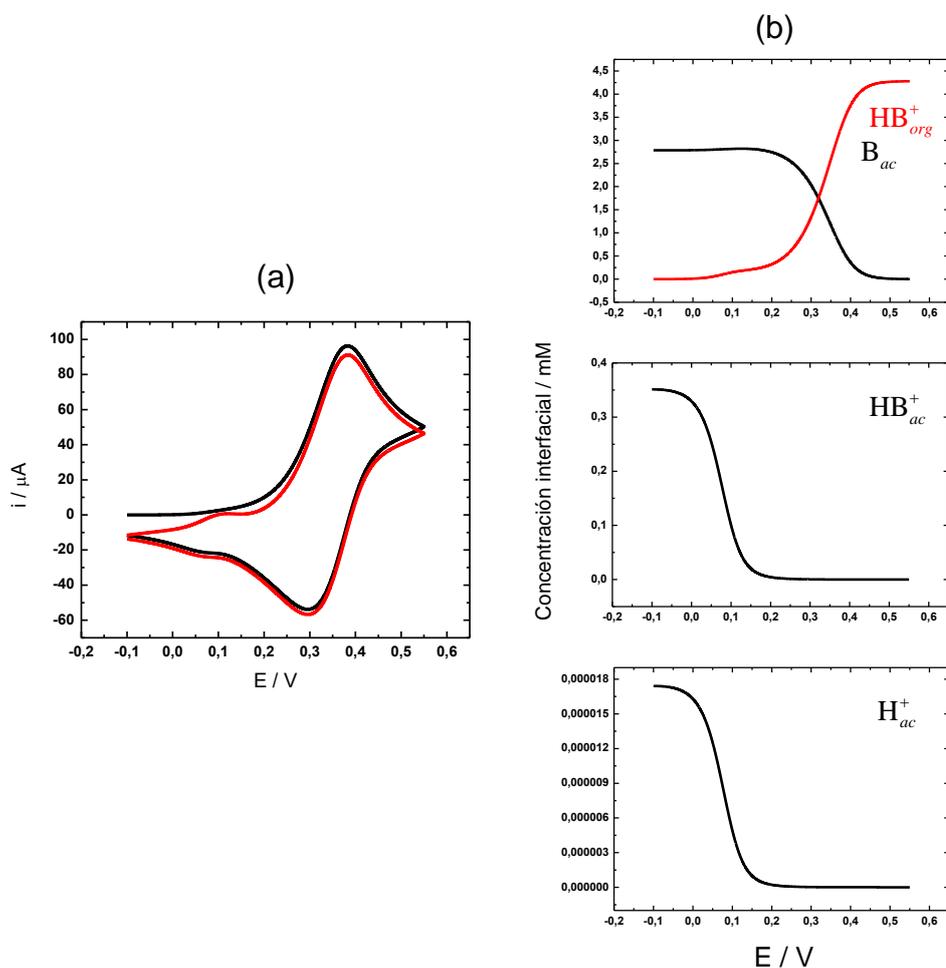


Figura 4.8: Efecto de la agitación en fase orgánica a valores de $\Phi > 2$. (a) Voltamperograma difusional obtenido a pH 8,4. (—) Primer ciclo de potencial; (---) segundo ciclo de potencial. (b) Perfiles de concentración en función del potencial aplicado obtenidos a pH 8,4 y en condiciones quiescentes. Estos perfiles corresponden al potencial de barrido de vuelta en el primer ciclo de potencial. HB^+ interfacial del lado orgánico; B interfacial del lado orgánico. HB^+ interfacial del lado acuoso y H^+ interfacial del lado acuoso.

ma obtenido a pH 8,4 en condiciones quiescentes para dos ciclos de potencial sucesivos. Se observa que, en el primer barrido de potencial de vuelta, además del proceso II hay una pequeña corriente correspondiente al PI. En el segundo ciclo se distingue el PI, tanto para el barrido de ida como de vuelta.

La Fig. 4.8 (b) muestra que, a los potenciales donde ocurre el proceso I, hay una disminución de las concentraciones interfaciales de HB^+ y B, con la salvedad de que este ultimo disminuye casi imperceptiblemente. Al observar los perfiles de concentración interfaciales de H^+ acuoso y HB^+ podemos postular que el proceso I que tiene lugar en la Fig. 4.8 (a) corresponde a que una pequeña proporción del mecanismo (b), que ocurre primero y luego el mecanismo (a) en mayor proporción.

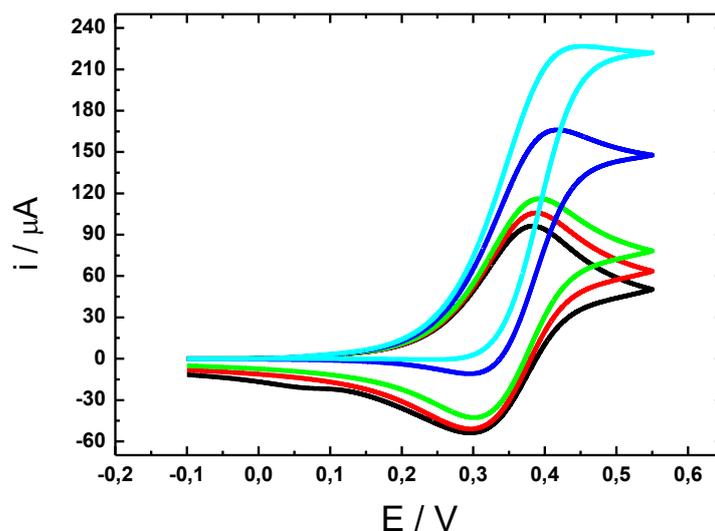


Figura 4.9: Voltamperogramas obtenidos a pH 8,4 aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica a distintas velocidades de convección. (—) Soluciones quiescentes; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

La Fig. 4.9 muestra los voltamperogramas a pH 8,4 a diferentes velocidades de agitación en la fase orgánica. Como se explicó antes, la especie que controla la corriente en este proceso es la base débil neutra (B), que se encuentra directamente afectada por la agitación de la fase orgánica. La corriente del proceso

II aumenta conforme aumenta la velocidad de convección, alcanzando valores de corriente límite en el barrido de potencial de ida. La especie protonada (HB^+), que se forma como producto, es distribuida en toda la fase orgánica y por tanto su concentración es muy pequeña en la interfaz causando que la corriente del proceso II, en el barrido de vuelta, decrezca. Esto provoca que el pequeño pico de corriente correspondiente al PI, que se observa en el barrido de potencial de vuelta en condiciones quiescentes, desaparezca rápidamente con la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas.

4.4.2.1. Control potenciodinámico del gradiente de concentración de iones OH^- electrogenerados en las cercanías de la interfase.

Como se mencionó anteriormente, la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis del agua (mecanismo (c)) produce como resultado iones hidróxido en el lado acuoso. La caracterización espacio-temporal del gradiente de concentración de iones hidróxido permite definir una zona potencialmente apta para que ocurran reacciones químicas acopladas que involucren el ión hidróxido como reactante. Esto tiene importantes implicancias en la síntesis de nuevos materiales y compuestos que involucren reactantes con propiedades fisicoquímicas diferentes. La aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en lado orgánico incrementa la cantidad de ión hidróxido electrogenerado del lado acuoso conforme aumenta la velocidad de convección. La Fig. 4.10 muestra los perfiles de pH en función de la distancia a la interfaz para distintas velocidades de agitación en la fase orgánica. La distancia que recorre el frente de iones hidróxido es mayor cuanto mayor es la agitación, alcanzando espesores macroscópicos.

El efecto que tiene la agitación mecánica sobre los procesos de transferencia está íntimamente asociado al tiempo del experimento. La perturbación a la cual

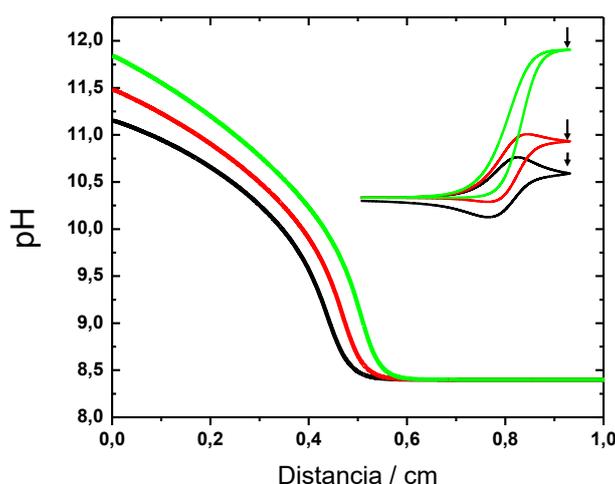


Figura 4.10: Perfiles de pH en función de la distancia a pH 8,4 aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica a distintas velocidades de convección. (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. Velocidad de barrido (v) = $1,00 \times 10^{-3} \text{ Vs}^{-1}$. Inset: Voltamperogramas correspondientes a cada velocidad de convección. Las flechas indican el valor de potencial donde los perfiles de pH fueron obtenidos.

esta expuesta la interfaz es mayor mientras menor sea la velocidad de barrido de potencial del experimento. La Fig. 4.11 presenta los mapas de pH como función de la distancia de la interfaz y el potencial aplicado en barrido de ida, variando la velocidad de barrido y manteniendo constante la velocidad de convección. Para la misma velocidad de convección, el valor máximo de pH alcanzado y el espesor del frente de HO^- es mayor para una velocidad de barrido menor. La combinación de una velocidad de barrido baja, junto a una velocidad de convección relativamente alta permite dosificar una gran cantidad de iones HO^- en las cercanías de la interfaz del lado acuoso. Es importante mencionar que bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase orgánica, los barridos sucesivos de potencial, también tienen un efecto notable sobre la electrogeneración de iones hidróxido. La Fig. 4.12 (a), muestra los perfiles corriente-potencial para dos barridos de potencial sucesivos a una velocidad de agitación alta y una velocidad de barrido baja. El gradiente de concentración de iones HO^- generado en el primer ciclo de potencial influye directamente en la respuesta electroquímica en el segundo ciclo de potencial. Se observa

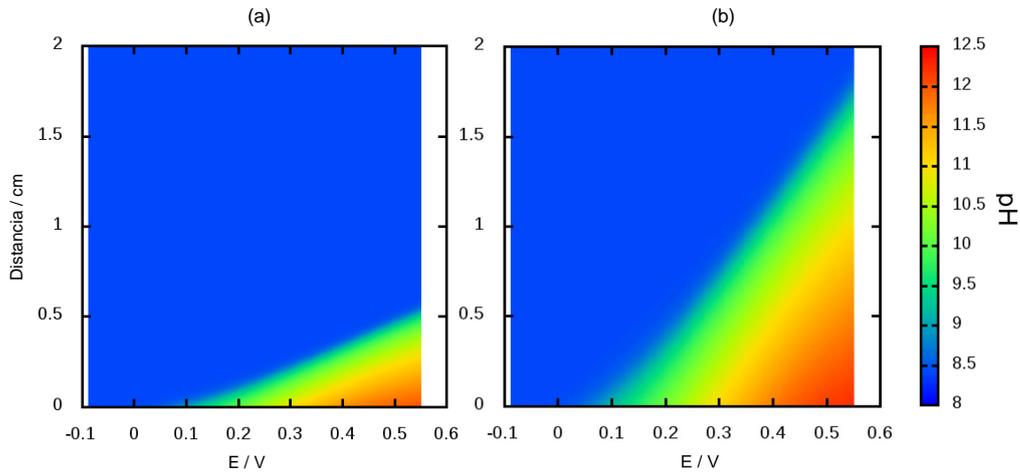


Figura 4.11: Perfiles de pH como función de la distancia de la interfaz y el potencial aplicado en barrido de ida para distintas velocidades de barrido e igual agitación. (a) Velocidad de barrido $= 5,00 \times 10^{-2} \text{Vs}^{-1}$; $v_x^{\text{org}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{cms}^{-1}$. (b) Velocidad de barrido (v) $= 5,00 \times 10^{-3} \text{Vs}^{-1}$; $v_x^{\text{org}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{cms}^{-1}$.

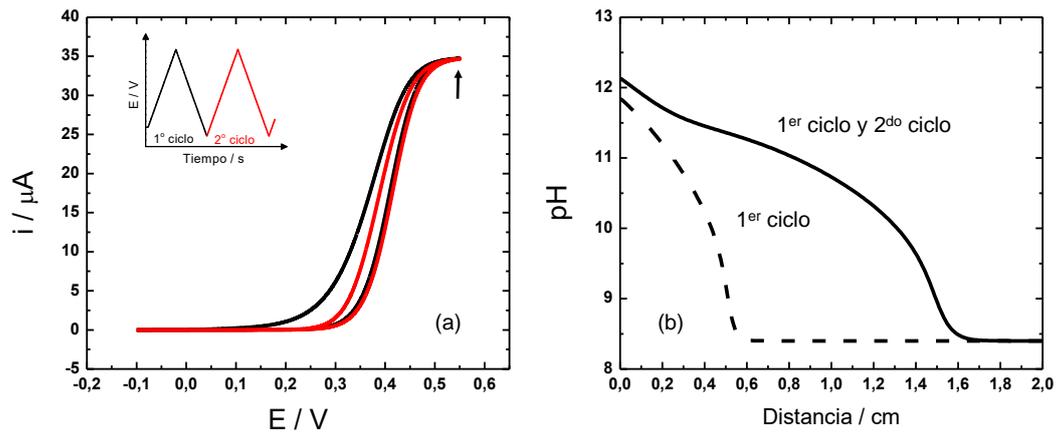


Figura 4.12: (a) Primer (—) y segundo ciclo (—) de potencial a pH 8,4 agitando la fase orgánica a $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{cms}^{-1}$. La flecha indica el valor de potencial al cual se determinó el perfil de pH de la figura (b). Inset: barrido de potencial. (b) Perfil de pH en función de la distancia a la interfaz a pH 8,4, en ciclos sucesivos de potencial, aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica. La velocidad de barrido es $v = 0,050 \text{Vs}^{-1}$.

que el potencial al cual ocurre el PII es levemente mayor en comparación con el primer ciclo de potencial. Esto se debe a que la concentración local de iones HO^- es lo suficientemente grande como para reprimir el proceso. La Fig. 4.12 (b) muestra que la concentración de iones hidróxidos en las cercanías de la interfaz no disminuye durante barridos múltiples de potencial, sino que

aumenta cada vez que el proceso II ocurre, constituyendo una herramienta más en el control potenciodinámico de estos gradientes de concentración.

4.4.3. Efecto de la agitación en fase acuosa sobre los mecanismos globales de transferencia a valores de $\Phi > 2$.

La Fig. 4.13 (a) muestra el efecto de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa sobre el PII a diferentes velocidades de convección. Al igual que la agitación orgánica, esta perturbación modifica las concentraciones locales de los productos generados electroquímicamente por el proceso de autoprotólisis. Los iones HO^- son distribuidos homogéneamente en el seno de la fase acuosa y los iones HB^+ generados en el lado orgánico se transfieren a través de la inversa del PI. Esto muestra un incremento en la corriente del PI en el barrido de potencial de vuelta. En el primer ciclo de potencial,

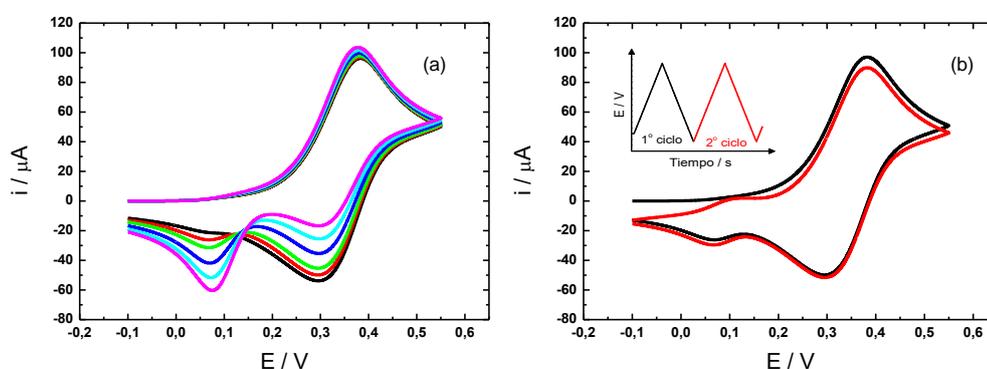


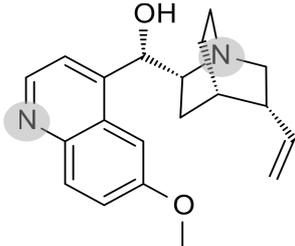
Figura 4.13: (a) Voltamperogramas obtenidos a pH 8,4 aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa a distintas velocidades de convección. (—) Soluciones quiescentes; (—) $v_x^{\text{org}} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$; (—) $v_x^{\text{org}} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. (b) Primer (—) y segundo (—) ciclo de potencial a un pH de 8.4 y una $v_x^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. Inset: Barrido de potencial.

la agitación mecánica sólo provoca pequeños cambios sobre el proceso II en el barrido de ida. Sin embargo, en barridos sucesivos de potencial, la corriente de PII disminuye con cada ciclo de potencial. La Fig. 4.13 (b) compara dos ciclos

de potencial medidos bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase acuosa. La corriente del pico del PI, crece en el barrido de potencial de ida de ciclos sucesivos, debido a que HB^+ , en el lado acuoso de la interfaz, se transfiere en ese rango de potencial.

4.5. Correlación entre resultados experimentales y resultados simulados.

En esta sección se analiza el efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas sobre la transferencia de Quinidina a través de una interfase $\text{H}_2\text{O}|1,2\text{-dichloroetano}$. Los resultados experimentales se muestran comparativamente demostrando la validez del modelo presentado en la sección 4.2 y de los resultados mostrados en la sección 4.4. Las reacciones químicas en cada fase, así como las reacciones de transferencia iónica en este sistema ya han sido estudiadas en soluciones quiescentes [34, 49, 50, 54, 55]. Estos mecanismos han sido resumidos en la Fig. 4.2 para la transferencia de una especie protonada. Se debe mencionar que en los voltamperogramas teóricos no se considera la transferencia de los electrolitos soporte. Los parámetros para la Quinidina son informados en la tabla de la Fig. 4.14 [34, 49]. Los experimentos fueron llevados a cabo con una relación de volúmenes (r) entre la fase orgánica y fase acuosa de 0,30. La Fig. 4.15 muestra los perfiles de corriente-potencial obtenidos a dos valores de pH inicial diferentes en condiciones quiescentes. A pH 6,5 ($0 < \Phi < 1,5$) se observan dos procesos bien definidos. El primer proceso (PI) ocurre a 0,50 V y el segundo (PII) a 0,75 V. La diferencia de 0,25 V entre el primer y el segundo proceso (PI y PII) medido a pH 6,5, esta relacionada con la energía extra requerida para deprotonar las moléculas de agua y producir protones involucrados en la transferencia de la especie monoprotonada a través del mecanismo (c). A pH 9,7 ($\Phi > 2$), se observa un único proceso de transferencia



Quinidina

pK_{a1}^{ac}	$8,66 \pm 0,02^a$
pK_{a2}^{ac}	$4,43 \pm 0,02^a$
$\log(K_{D,B})$	$2,0 \pm 0,2^b$
$\Delta_{org}^{ac} \phi_{HB^+}^{o'}$	$0,080 \pm 0,009^a$
$\Delta_{org}^{ac} \phi_{H_2B^{2+}}^{o'}$	$0,162 \pm 0,004^a$
$D_{HB^+}^{ac} / 10^{-10} m^2 s^{-1}$	$4,74 \pm 0,04^c$
$D_B^{ac} / 10^{-10} m^2 s^{-1}$	-
$D_{HB^+}^{org} / 10^{-10} m^2 s^{-1}$	$6,2 \pm 0,1^c$
$D_B^{org} / 10^{-10} m^2 s^{-1}$	$6,32 \pm 0,06^c$

Figura 4.14: Estructura y parámetros característicos de la molécula de Quinidina. ^a [34]; ^b [49]; ^c Medidas experimentales obtenidas con RMN-DOSY [168]. En la figura se marcan los sitios de protonación de la molécula.

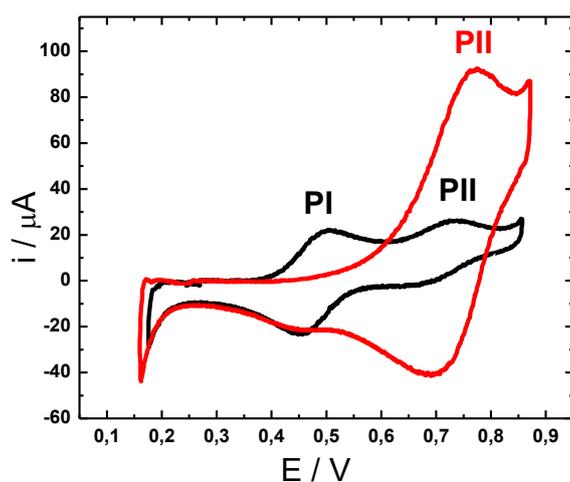


Figura 4.15: Voltamperogramas de la transferencia de Quinidina a dos valores de pH. Solución quiescente a pH 6,5 (—) y 9,7 (—). Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Clorohidrato de Quinidonio $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$; $v = 0,050 V s^{-1}$.

en el barrido de potencial de ida, el cual corresponde a PII (mecanismo (c)) [169]. En contraste, se observan dos diferentes procesos en el barrido de potencial de vuelta. El proceso electroquímico a 0,70 V corresponde a PII y el segundo proceso (0,45 V) está relacionado a la transferencia de especies protonadas desde la fase orgánica. Este comportamiento, como se mencionó en la

sección anterior, es debido a la gran movilidad de los iones HO^- que difunden al seno de la fase acuosa, lo cual es responsable de la depleción de la cantidad interfacial de este ión. Entonces, la concentración de HO^- es mas baja que la concentración esperada y la reacción inversa correspondiente al PII ocurre en menor proporción, dejando una cantidad de HB^+ en la fase orgánica sin transferir por este mecanismo.

4.5.1. Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 6,5 ($0 < \Phi < 1,5$).

La Fig. 4.16 muestra los voltamperogramas medidos a pH 6,5 bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase orgánica. Se observa que el PI no es afectado significativamente en el barrido de potencial de ida, pero disminuye progresivamente durante el barrido de potencial de vuelta. Estos resultados indican que el proceso de transferencia iónica es controlado por la difusión de las especies en la fase acuosa quiescente. Sin embargo, la forma de la señal electroquímica y los valores de corriente de PII, a 0,75 V, se ven claramente modificados. La ausencia de valores negativos de corriente en el barrido de potencial de vuelta, medidos a altas frecuencias de agitación indica que el flujo neto del catión (HB^+) ocurre principalmente desde la fase acuosa a la fase orgánica. Por lo tanto, PII corresponde a la transferencia facilitada de protón *vía* autoprotólisis de agua (mecanismo (c)). Al comparar las señales electroquímicas del primer y segundo ciclo de potencial (Fig. 4.17 (a)) se observa que la corriente del pico del PI decrece en el barrido de potencial de ida del segundo ciclo, porque la base débil protonada fue consumida por la reacción de neutralización con los iones HO^- electrogenerados en la fase acuosa. Por otra parte, la forma de los perfiles corriente-potencial y los valores de corriente de PII no cambian durante los múltiples ciclos de potencial debido a que el espesor de la

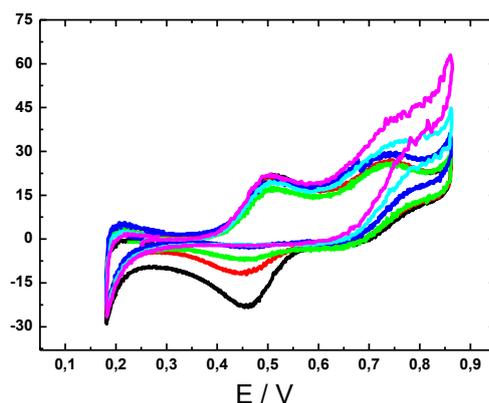


Figura 4.16: Voltamperogramas para la transferencia de Quinidina a pH 6,5. Soluciones quiescentes (—); 300±1 rpm (—); 500±1 rpm (—); 700±1 rpm (—); 1400±1 rpm (—); 2200±1 rpm (—). Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Quinidina $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$ $v = 0,050$ Vs $^{-1}$.

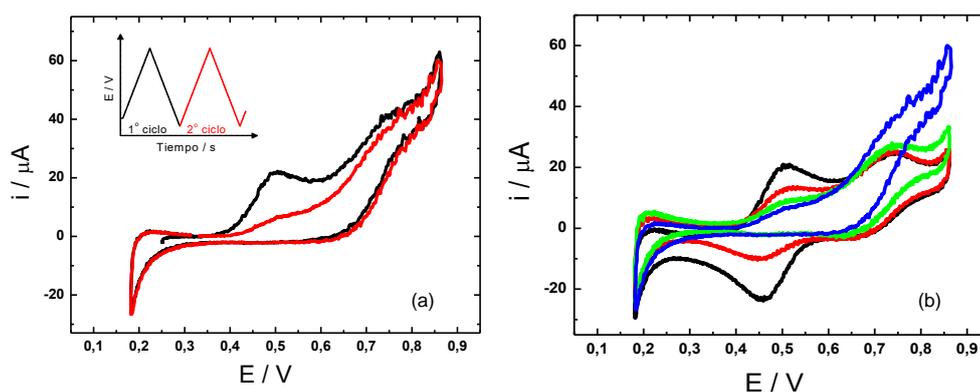


Figura 4.17: Voltamperogramas obtenidos para la transferencia de Quinidina a pH 6,5 agitando la fase orgánica. (a) Primer (—) y segundo ciclo (—) de potencial. (b) Segundos ciclos de soluciones quiescentes (—) y agitando la fase orgánica a 300±1 rpm (—); 700±1 rpm (—); 2200±1 rpm (—). Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Quinidina $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$; $v = 0,050$ Vs $^{-1}$.

capa difusional en la fase orgánica se mantiene constante. Es importante notar que, la forma y los valores de corriente de los voltamperogramas obtenidos en condiciones quiescentes no cambian durante sucesivos ciclos de potencial (Fig. 4.18). Sin embargo, segundo ciclos de potencial medidos a diferentes frecuencias de agitación, muestran que el pico correspondiente a PI decrece cuando incrementa la frecuencia de agitación, porque la reacción de neutralización se extiende una mayor distancia desde la interfaz del lado acuosa (Fig. 4.17 (b)).

A frecuencias altas de agitación, el espesor de la capa difusa decrece, y así una gran cantidad la quinidina monoprotonada es transferida junto con una gran cantidad de iones hidróxidos producidos en la interfaz. Estos iones HO^- difunden desde la interfaz hacia el seno de la fase acuosa (solución quiescente) y neutralizan la especie HB^+ , las cuales se mueven desde el seno de la solución hacia la interfaz. Este comportamiento se contempla en el tercer ciclo de potencial por la disminución del pico correspondiente a PI, en el barrido de potencial de ida en los múltiples ciclos de potencial.

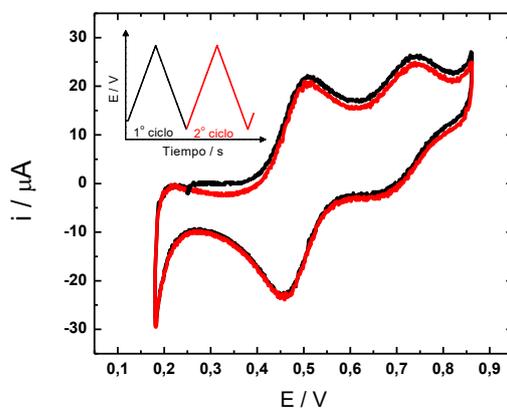


Figura 4.18: Voltamperogramas para la transferencia de Quinidina a pH 6,5 en condiciones quiescentes. (a) Primer (—) y segundo ciclo (—) de potencial. Fase orgánica: $\text{TPnATCl-PB } 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Fase acuosa: $\text{LiCl } 1,00 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Quinidina } 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$. $r = 0,30$; $v = 0,050 \text{Vs}^{-1}$.

4.5.2. Efecto de la agitación en fase orgánica sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 9,7 ($\Phi > 2$).

En estas condiciones de pH sólo se observa un único proceso de transferencia en el barrido de potencial de ida (PII), ya que la concentración de HB^+ es despreciable en la fase acuosa (Fig. 4.19). Sin embargo en ciclo sucesivos de potencial se observa la aparición de PI, como se explicó en los resultados simulados (Fig. 4.7). La Fig. 4.20 muestra el efecto de la aplicación de condiciones

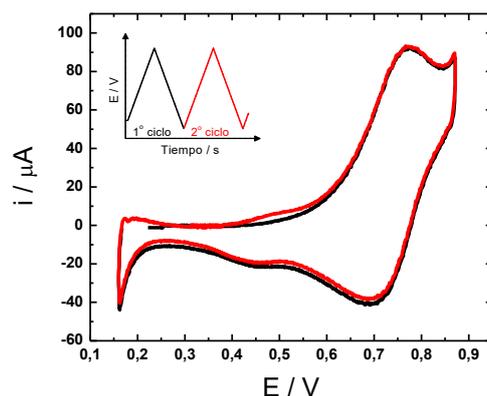


Figura 4.19: Voltamperogramas para la transferencia de Quinidina a pH 9,7 en soluciones quiescentes. (a) Primer (—) y segundo ciclo (—) de potencial. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Quinidina $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$; $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$.

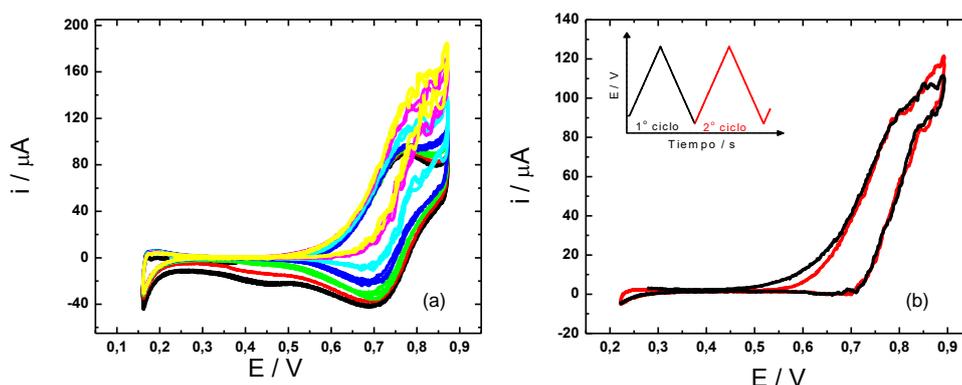


Figura 4.20: (a) Voltamperogramas para la transferencia de Quinidina a pH 9,7. Soluciones quiescentes (—); 500 ± 1 rpm (—); 700 ± 1 rpm (—); 900 ± 1 rpm (—); 1200 ± 1 rpm (—); 1600 ± 1 rpm (—); 2200 ± 1 rpm (—). (b) Primer (—) y segundo ciclo (—) de potencial a pH 9,7 y una velocidad de convección de 2000 rpm. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Quinidina $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$; $v = 0,015 \text{ Vs}^{-1}$.

hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica a pH 9,7. Como se explicó antes, la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas disminuye el espesor de la capa difusional y la especie protonada son uniformemente distribuidas en la fase orgánica. En consecuencia, un incremento en los valores de corriente, en el barrido de potencial de ida, es observado cuando la frecuencia de agitación incrementa. Así, el pH aumenta. En el barrido de potencial de vuelta, el segundo pico (0,45 V) decrece, ya que la especie monoprotonada en fase orgánica

es distribuida homogéneamente en toda la fase. Si se realizan ciclos sucesivos de potencial, la cantidad electrogenerada de iones hidróxido es mayor y por tanto una gran parte de estos se acumulan en las cercanías de la interfaz. Al comenzar un nuevo ciclo de potencial, la energía requerida necesaria para que se lleve a cabo PII es mayor, como consecuencia de la alta concentración local de iones HO^- (Fig. 4.20).

4.5.3. Efecto de la agitación en fase acuosa sobre los mecanismos globales de transferencia de Quinidina a pH 9,7 ($\Phi > 2$).

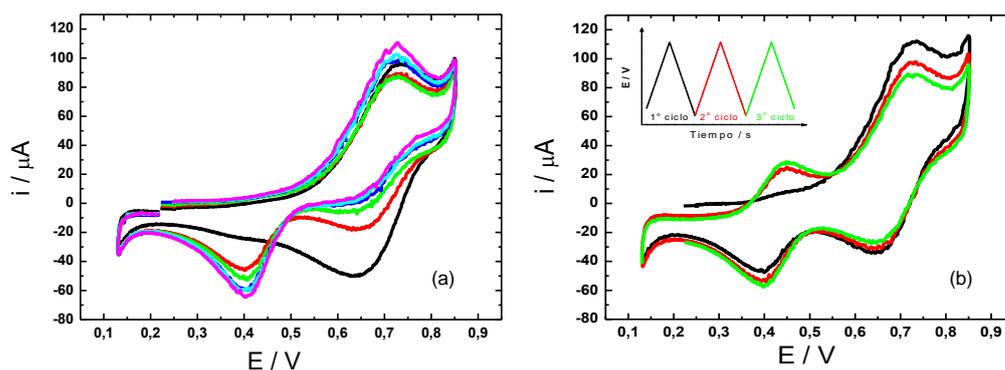


Figura 4.21: (a) Voltamperogramas obtenidos para la transferencia de Quinidina a pH 9,7. Soluciones quiescentes (—). Agitando la fase acuosa: 300 ± 1 rpm (—); 500 ± 1 rpm (—); 900 ± 1 rpm (—); 1200 ± 1 rpm (—); 1600 ± 1 rpm (—); 2200 ± 1 rpm (—). (b) Primer (—), segundo (—) y tercer ciclo (—) de potencial para la tranferencia de quinidina a pH 9,7 , agitando la fas acuosa a 700 ± 1 rpm. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Quinidina $1,00 \times 10^{-3}$ M. $r = 0,30$; $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$.

La Fig.4.21 (a) muestra los voltamperogramas medidos a pH 9,7 bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase acuosa. Los perfiles cambian ligeramente en el barrido de potencial de ida. Por el contrario, el barrido de potencial de vuelta muestra una importante disminución en los valores de corriente del PII cuando la frecuencia de agitación incrementa, con el incremento concomitante en los valores de corriente del PI (0,45 V). La aplicación

de condiciones hidrodinámicas forzadas provoca que los iones HO^- sean distribuidos homogéneamente en la fase acuosa. Por consiguiente, la reacción de vuelta del PII no ocurre. La especie HB^+ que permanecen en fase orgánica se transfieren a potenciales donde ocurre el PI. La Fig. 4.21 (b) compara tres ciclos de potencial medidos agitando la fase acuosa. La corriente de pico del PI incrementa en el barrido de potencial de vuelta de los ciclos sucesivos, ya que HB^+ , en lado acuoso de la interfaz, puede ser transferido en este rango de potencial. Por otra parte, la corriente del pico del PII decrece en el barrido de potencial de ida de los ciclo sucesivos.

4.6. Conclusión.

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones generales para un modelo que describe las reacciones de transferencia facilitada de protones en ausencia de una solución reguladora de pH a través de una interfase líquido|líquido, asistidas por una base débil neutra bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Se corroboraron los resultados simulados con resultados experimentales utilizando Quinidina como base débil neutra.

Los mecanismos globales de transferencia de protón a través de una interfase líquido|líquido puede ser fácilmente evaluada por voltamperometría cíclica combinada con la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en cada fase. Además, los mecanismos de transferencia iónica pueden ser modificados controlando el transporte de materia en cada fase. Este simple procedimiento permite confirmar los mecanismos para la transferencia facilitada de protones en ausencia de una solución reguladora de pH, con especial énfasis en el mecanismo propuesto de transferencia facilitada *vía* autoprotólisis de agua (mecanismo c). Los iones HO^- electroquímicamente generados en la interfaz pueden ser utilizados como un reactante en diferentes reacciones químicas

acopladas como síntesis de nanopartículas y sustitución nucleofílica [170–172]. Estas reacciones pueden ser controladas externamente a través del potencial aplicado y la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en cada fase abriendo un amplio rango de posibilidades en nuevas rutas sintéticas. Por ejemplo, la electrogeneración controlada de HO^- podría utilizarse en la síntesis de nanopartículas de plata utilizando hidroquinona como precursor.

Capítulo 5

Caracterización de gradientes de concentración a través de espectroelectroquímica.

RESUMEN: En este capítulo se presenta un modelo que describe las reacciones de transferencia facilitada de protones en ausencia de una solución reguladora de pH con el agregado de una sonda de pH. El análisis se centra en caracterizar cambios de concentración de las especies electrogeneradas a través de una reacción química acoplada que genera especies coloreadas en la cercanías de la interfase. Estos cambios pueden ser registrados utilizando técnicas espectroscópicas acopladas a las técnicas electroquímicas empleadas (Espectroelectroquímica). Las simulaciones digitales son contrastados con resultados experimentales realizados mediante voltamperometría cíclica acoplada a espectrofotometría utilizando azul de timol como sonda de pH y Quinidina como base débil hidrofóbica.

5.1. Introducción

La espectroelectroquímica *in situ* involucra la combinación de técnicas electroquímicas y espectroscópicas, tal que ambas medidas se realizan simultáneamente en una celda electroquímica adecuada. Comúnmente, se introduce una perturbación electroquímica al sistema y su respuesta se caracteriza espectroscópicamente. Muchas de estas técnicas has sido ampliamente utilizadas para estudiar reacciones en electrodos sólidos [173, 174]. Sin embargo, en bibliografía, los trabajos informando técnicas espectroelectroquímicas aplicadas

a ITIES fueron escasos hasta los primeros estudios realizados por Kakiuchi y col. detallando los principios de voltafluorometría [175–177]. Actualmente, otros trabajos pueden ser encontrados mostrando diferentes técnicas espectro-electroquímicas, incluyendo EPR [178, 179], absorción de rayos X [180, 181], generación de segundos armónicos [182], fluorescencia [177, 183–189] y absorción UV-Visible [38, 139, 190–200].

Dependiendo de la dirección de incidencia del haz de luz con respecto a la interfase, la absorción UV-Visible puede realizarse en tres configuraciones diferentes: (1) una configuración del haz de luz normal a la interfase, en la que la luz pasa a través de la interfase líquido|líquido [190], (2) una configuración de reflexión total, en la que la luz se refleja desde la interfase [38, 139, 192–197] y (3) una configuración de haz paralelo, en la que la luz es rasante a la interfase [201]. La principal ventaja del haz paralelo es que el camino óptico es mucho más largo que en la configuración con haz normal o reflexión, donde la zona de difusión limita el camino óptico. Otra ventaja es que el haz paralelo es rasante a la interfase y esto permite seleccionar la fase a estudiar de manera independiente.

En este capítulo, se desarrolla un modelo, no sólo capaz de describir la respuesta electroquímica de la transferencia facilitada de protones en ausencia de soluciones reguladoras del pH sino también, la respuesta espectrofotométrica de especies que absorben en el espectro UV-Visible. De esta forma, se caracterizan espacio-temporalmente los gradientes de concentración de iones HO^- , electrogenerados en la transferencia de protones *vía* autoprotólisis de agua. Los resultados simulados serán contrastados con resultados experimentales analizando el viraje de color de una sonda de pH (azul de timol) a través de espectrofotometría de absorción UV-Visible acoplada durante la perturbación electroquímica. En estas mediciones se utilizó Quindina como base débil hidrofóbica.

5.2. Sonda de pH: azul de timol (Timolsulfonftaleína)

La Timolsulfonftaleína, también conocido como azul de timol, es un indicador ácido-base ampliamente utilizado que presenta diferentes especies dependiendo del valor de pH de la solución (Fig. 5.1). Durante la primera disociación ($pK_{a1}=1,7$ [202]), el indicador cambia de rojo a amarillo y durante la segunda disociación ($pK_{a2}=8,9$ [202]) de amarillo a azul intenso.

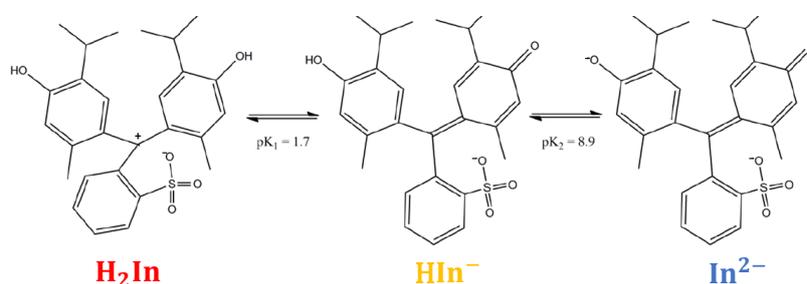


Figura 5.1: Representación esquemática de las transiciones estructurales de azul de timol que causan diferente absorción de luz dependiendo del pH [203].

Una de las mayores ventajas que presenta el uso de este indicador, es que sus transiciones no involucran grandes cambios conformacionales en su estructura. La especie H_2In corresponde a una estructura zwitteriónica con deslocalización de una carga positiva dentro del anillo fenol, mientras que las demás especies son mono y dianiónicas [166, 202, 203].

El azul de Timol es relativamente soluble en agua, sus soluciones deben prepararse utilizando una base fuerte que neutralice el grupo sulfónico para lograr la solubilización en agua [202, 204]. Además, la especie neutra es hidrofóbica, pero su valor de coeficiente de partición es difícil de determinar por métodos sencillos.

En la Fig. 6.1 se muestran los espectros de absorción en la fase acuosa a diferentes valores de pH. Cada espectro individual tiene dos picos localizados a diferentes longitudes de onda según la especie que este presente. Los picos

están localizados a 543 nm y 429 nm; 437 nm y 328 nm; 596 nm y 378 nm a pH 1,5 (rojo); 6,2 (amarillo) y 11,8 (azul), respectivamente. Las tres bandas de absorción, a diferente pH, que tienen picos a 543 nm, 437 nm y 596 nm se han atribuido a las transiciones originadas por el zwitterion (rojo), el monoanión (amarillo) y el dianión (azul). Es importante mencionar que el pico de absorción correspondiente a la especie dianionica (azul) no tiene interferencias de las otras especies de azul de timol, ya que su absorción en esta longitud de onda es despreciable.

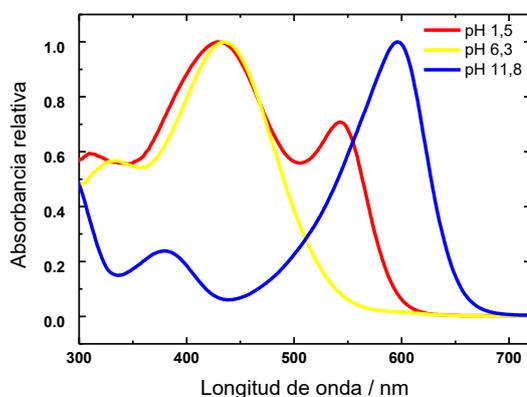


Figura 5.2: Absorbancia reactiva en función de la longitud de onda para azul de timol a diferentes valores de pH.

5.2.1. Comportamiento de azul de timol en una interfase líquido|líquido en presencia de una base débil hidrofóbica.

El comportamiento del azul de timol en una fase acuosa ha sido estudiado extensamente [166, 202]. Sin embargo su comportamiento en una interfase líquido|líquido no ha sido detallado exhaustivamente en bibliografía, Visser y colaboradores describen un sistema bifasico utilizando líquidos iónicos y azul de timol [205]. En este trabajo se describe la partición de la molécula entre una fase hidrofóbica (líquido iónico) y una fase acuosa en función del pH de la fase acuosa.

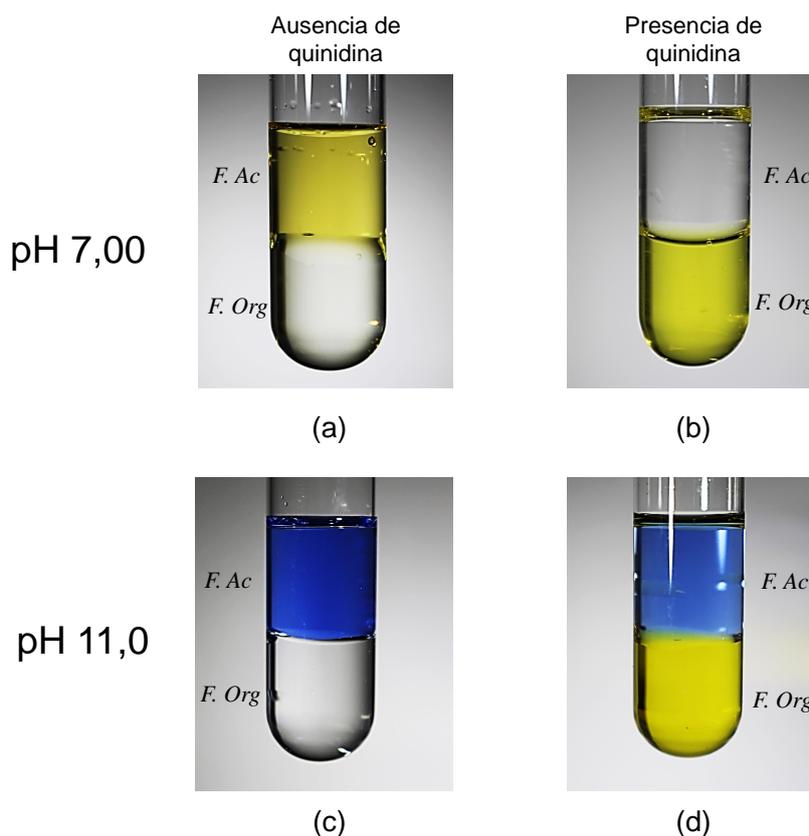


Figura 5.3: Fotografías del sistema experimental en presencia y ausencia de la base débil (Quinidina), en dos condiciones de pH diferente. Fase acuosa (F. Ac); Fase orgánica (F. Org)

Fotografías (a) y (c) fueron realizados en las siguientes condiciones experimentales: $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $r = 0,30$. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Fotografías (b) y (d) fueron realizados en las siguientes condiciones experimentales: $c_{\text{B}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $r = 0,30$. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

La Fig. 5.3 describe el comportamiento del azul de timol en dos condiciones de pH, en presencia y ausencia de la base débil (Quinidina). En ausencia de quinidina, al poner en contacto una fase acuosa, con un valor inicial de pH 7,00, que contiene la sonda de pH (Azul de timol), con una fase orgánica (1,2-DCE) y agitar vigorosamente hasta llegar al equilibrio, se observa que la fase acuosa se encuentra coloreada debido a que la especie ácido-base que predomina es HIn^- , mientras que la fase orgánica es incolora (5.3 (a)). Si en las mismas

condiciones, se le añade la base débil (quinidina), y se agita vigorosamente ambas fases hasta alcanzar el equilibrio, la fase orgánica se colorea mientras que la fase acuosa queda incolora. Esto se debe a que la base débil forma un par iónico con la especie predominante del azul de timol (HB^+HIn^-) y de esta manera el indicador se extrae hacia la fase orgánica que tiene un color amarillo traslucido 5.3 (b).

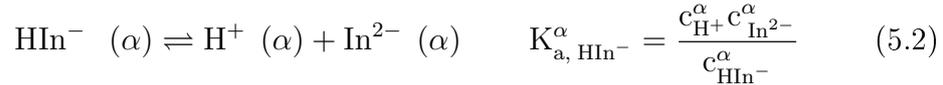
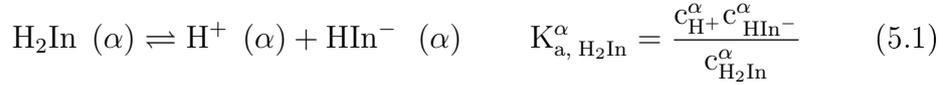
A un valor de pH 11,00 inicial, en ausencia de quinidina y luego de agitar vigorosamente ambas fases, se observa que la fase acuosa mantiene un color azul intenso debido a la presencia de la especie dianiónica del azul de timol, mientras que la fase orgánica se mantiene incolora 5.3 (c). En las mismas condiciones, en presencia de quinidina, se observa el color amarillo en la fase orgánica y una coloración azul en la fase acuosa 5.3 (d). A diferencia de las fotografías (a) y (b), a un valor de pH de 11,00 la especie predominante del azul de timol es In^{2-} , es por esta razón que probablemente la formación del par iónico con quinidina no se ve favorecida y algo de esta especie permanece en fase acuosa.

Al caracterizar los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase líquido|líquido en un sistema material compuesto por una base débil hidrofóbica (quinidina) y una sonda de pH (azul de timol), es necesario considerar la formación de un par iónico entre ambos para poder discernir las consecuencias de este en el estado inicial y por ende sobre los procesos electroquímicos observados en los perfiles corriente-potencial.

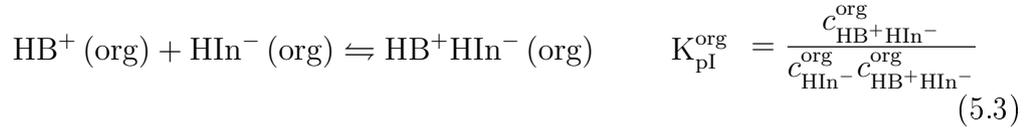
5.3. Modelo de simulación.

Se planteó un modelo que presenta las mismas consideraciones generales correspondientes al modelo descrito en el capítulo 4. El sistema material en estudio, es similar al desarrollado en el Cap. 4, donde se describe una base débil

capaz de protonarse dos veces. Además se considera una especie ácido-base extra (sonda de pH) que posee los siguientes equilibrios ácido-base en ambas fases:



siendo α la fase orgánica o la fase acuosa. A su vez, una de las especies ácido-base de la sonda de pH puede formar el siguiente par iónico en fase orgánica:



Las consideraciones generales son las mismas expuestas en el Cap. 3 y 4, correspondientes a los puntos I)-IV).

I) En la distribución interfacial, sólo se deben añadir las siguientes ecuaciones, relacionandas a las especies de la sonda de pH:

$$\frac{c_{\text{HIn}^-}^{\text{org}}}{c_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{HIn}^-} [S_\lambda(t)]^{-1} \quad (5.4)$$

$$\frac{c_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}}}{c_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}}} = \theta_{\text{In}^{2-}} [S_\lambda(t)]^{-2} \quad (5.5)$$

El equilibrio de partición de la especie neutra H_2In esta definido por el coeficiente de particion $K_{D, \text{H}_2\text{In}}$.

$$K_{D, \text{H}_2\text{In}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}}{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}} \quad (5.6)$$

Para inicializar el sistema es necesario calcular las concentraciones iniciales de todas las especies. Para lograr esto, se utilizan los balances de masa de la

base débil neutra (Ec. 5.7) y de la especie neutra de la sonda de pH (Ec. 5.8).

$$c_B^{\text{inicial}} = c_B^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(x, 0) + r \left(c_B^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}}(x, 0) \right) \quad (5.7)$$

$$c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}}(x, 0) + c_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}}(x, 0) + r \left(c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{HIn}^-}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}}(x, 0) + c_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}}(x, 0) \right) \quad (5.8)$$

Considerando los equilibrios ácido-base de las especies presentes en el sistema, los equilibrios de partición, la distribución de especies a través de la ecuación de Nernst y que la concentración inicial de protones es fijada en un valor, es posible obtener el siguiente sistema de ecuaciones en función de $c_B^{\text{ac}}(x, 0)$ y $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_B^{\text{ac}}(x, 0) A(1) + \frac{c_B^{\text{ac}}(x, 0) c_{\text{H}^+}^{\text{ac}, \text{inicial}}(x, 0)}{K_{\text{a}, \text{HB}^+}^{\text{ac}}} A(2) + \\ \frac{c_B^{\text{ac}}(x, 0) \left(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}, \text{inicial}}(0, t) \right)^2}{K_{\text{a}, \text{HB}^+}^{\text{ac}} K_{\text{a}, \text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}} A(3) + A(4) c_B^{\text{ac}}(x, 0) c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0) - A(8) \\ \\ 0 = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0) A(5) + K_{\text{a}, \text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}, \text{inicial}}(x, 0)} A(6) + \\ K_{\text{a}2, \text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}} K_{\text{a}1, \text{HIn}^-}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0)}{\left(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(x, 0) \right)^2} A(7) + A(4) c_B^{\text{ac}}(x, 0) c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0) - A(9) \end{array} \right. \quad (5.9)$$

donde

$$\begin{aligned}
 A(1) &= 1 + rK_{D,B} \\
 A(2) &= 1 + r\theta_{HB^+} [S_\lambda(t)] \\
 A(3) &= 1 + r\theta_{H_2B^{2+}} [S_\lambda(t)]^2 \\
 A(4) &= rK_{PI}^{org} \theta_{HB^+} \theta_{HIn^-} \left(\frac{K_{a2,H_2In}^{ac}}{K_{a1,HB^+}^{ac}} \right) \\
 A(5) &= 1 + rK_{D,H_2In} \\
 A(6) &= 1 + r\theta_{HIn^-} [S_\lambda(t)]^{-1} \\
 A(7) &= 1 + r\theta_{In^{2-}} [S_\lambda(t)]^{-2} \\
 A(8) &= c_B^{inicial} \\
 A(9) &= c_{H_2In}^{inicial}
 \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones no tiene solución analítica, por lo tanto es necesario utilizar métodos numéricos para obtener las raíces de las mismas [140]. A partir de los valores obtenidos de $c_B^{ac}(x, 0)$ y $c_{H_2In}^{ac}(x, 0)$, es posible calcular las concentraciones de todas las especies restantes, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, utilizando las expresiones generadas a partir de los equilibrios ácido-base y equilibrios de partición de las especies neutras.

II) Se establecen las condiciones de contorno por las cuales se define un seno de solución para cada una de las fases:

$$x \rightarrow \infty \quad c_{especies}^{ac}(x, t) = c_{especies}^{ac}(x, 0) \quad (5.10)$$

$$x \rightarrow -\infty \quad c_{especies}^{org}(x, t) = c_{especies}^{org}(x, 0) \quad (5.11)$$

Al igual que en el modelo desarrollado en el Cap. 4, para expresar la continuidad de flujos en la interfaz, se considera la condición protónica, el balance de masa de la base débil y se añade el balance de masa de la especie ácido-base

correspondiente a la sonda de pH, obteniéndose las siguientes igualdades:

$$\Phi_B^{\text{ac}} + \Phi_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} + \Phi_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} = \Phi_B^{\text{org}} + \Phi_{\text{HB}^+}^{\text{org}} + \Phi_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} + \Phi_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}} \quad (5.12)$$

$$\Phi_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}} + \Phi_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}} + \Phi_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}} = \Phi_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}} + \Phi_{\text{HIn}^-}^{\text{org}} + \Phi_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}} + \Phi_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{H}^+}^{\text{ac}} - \Phi_{\text{HO}^-}^{\text{ac}} + \Phi_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} + 2\Phi_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} - \Phi_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}} - 2\Phi_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}} = \\ \Phi_{\text{H}^+}^{\text{org}} - \Phi_{\text{HO}^-}^{\text{org}} + \Phi_{\text{HB}^+}^{\text{org}} + 2\Phi_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}} - \Phi_{\text{HIn}^-}^{\text{org}} - 2\Phi_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

considerando que $\Phi_{\text{especies}}^\alpha = -D_{\text{especies}}^\alpha \frac{\partial c_{\text{especies}}^\alpha(0,t)}{\partial x}$

En este capítulo se utiliza como especies de referencia a B y H₂In (Cap. 4). Utilizando la diferenciación finita explícita en el tiempo y el espacio, como herramienta de cálculo, es posible a partir de las Ec. 5.12, 5.13 y 5.14 encontrar tres expresiones para la concentración interfacial de $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t)$, $c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t)$ y $c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t)$, a $t > 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t) A(1) + c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t) c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t) A(2) + \\ c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t) (c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t))^2 A(3) + A(4) - A(10) \\ \\ 0 = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t) A(5) + K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t)} A(6) + \\ K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} K_{\text{a,HIn}^-}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t)}{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t))^2} A(7) + A(4) - A(11) \\ \\ 0 = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t) A(8) - \frac{1}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t)} A(9) + c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t) c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t) A(2) + \\ 2c_{\text{B}}^{\text{ac}}(0,t) (c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t))^2 A(3) - K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t)} A(6) - \\ 2K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} K_{\text{a,HIn}^-}^{\text{ac}} \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(0,t)}{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(0,t))^2} A(7) - A(13) \end{array} \right. \quad (5.15)$$

donde

$$A(1) = D_B^{ac} + D_B^{org} K_{D,B}$$

$$A(2) = \frac{D_{HB^+}^{ac}}{K_{a,HB^+}^{ac}} + D_{HB^+}^{org} \theta_{HB^+} \frac{S_\lambda(k)}{K_{a,HB^+}^{ac}}$$

$$A(3) = \frac{D_{H_2B^{2+}}^{ac}}{K_{a,HB^+}^{ac} K_{a,H_2B^{2+}}^{ac}} + \frac{D_{H_2B^{2+}}^{org}}{K_{a,HB^+}^{ac} K_{a,H_2B^{2+}}^{ac}} \theta_{H_2B^{2+}} S_\lambda(k)^2$$

$$A(4) = r K_{pl}^{org} \theta_{HB^+} \theta_{HIn^-} \left(\frac{K_{a,H_2In}^{ac}}{K_{a,HB^+}^{ac}} \right)$$

$$A(5) = D_{H_2In}^{ac} + D_{H_2In}^{org} K_{D,H_2In}$$

$$A(6) = D_{HIn^-}^{ac} + D_{HIn^-}^{ac} \theta_{HIn^-} [S_\lambda(k)]^{-1}$$

$$A(7) = D_{In^{2-}}^{ac} + D_{In^{2-}}^{ac} \theta_{In^{2-}} [S_\lambda(k)]^{-2}$$

$$A(8) = D_{H^+}^{ac} + D_{H^+}^{org} \theta_{H^+} S(k)$$

$$A(9) = D_{HO^-}^{ac} K_w + D_{HO^-}^{org} \theta_{HO^-} S(k)^{-1} K_w$$

$$A(10) = D_B^{ac} c_B^{ac}(1, k) + D_B^{org} c_B^{org}(1, k) + D_{HB^+}^{ac} c_{HB^+}^{ac}(1, k) + D_{HB^+}^{org} c_{HB^+}^{org}(1, k) +$$

$$D_{H_2B^{2+}}^{ac} c_{H_2B^{2+}}^{ac}(1, k) + D_{H_2B^{2+}}^{org} c_{H_2B^{2+}}^{org}(1, k) + D_{HB^+HIn^-}^{org} c_{HB^+HIn^-}^{org}(1, k)$$

$$A(11) = D_{H_2In}^{ac} c_{H_2In}^{ac}(1, k) + D_{H_2In}^{org} c_{H_2In}^{org}(1, k) + D_{HIn^-}^{ac} c_{HIn^-}^{ac}(1, k) +$$

$$D_{HIn^-}^{org} c_{HIn^-}^{org}(1, k) + D_{In^{2-}}^{ac} c_{In^{2-}}^{ac}(1, k) + D_{In^{2-}}^{org} c_{In^{2-}}^{org}(1, k) +$$

$$D_{HB^+HIn^-}^{org} c_{HB^+HIn^-}^{org}(1, k)$$

$$A(12) = D_{H^+}^{ac} c_{H^+}^{ac}(1, k) + D_{H^+}^{org} c_{H^+}^{org}(1, k) + D_{HB^+}^{ac} c_{HB^+}^{ac}(1, k) +$$

$$D_{HB^+}^{org} c_{HB^+}^{org}(1, k) + 2D_{H_2B^{2+}}^{ac} c_{H_2B^{2+}}^{ac}(1, k) + 2D_{H_2B^{2+}}^{org} c_{H_2B^{2+}}^{org}(1, k) -$$

$$D_{OH^-}^{ac} c_{OH^-}^{ac}(1, k) - D_{OH^-}^{org} c_{OH^-}^{org}(1, k) - D_{HIn^-}^{ac} c_{HIn^-}^{ac}(1, k) + D_{HIn^-}^{org} c_{HIn^-}^{org}(1, k) +$$

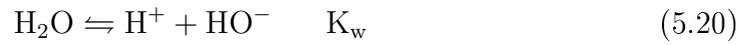
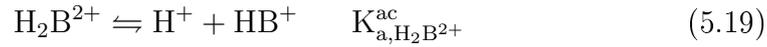
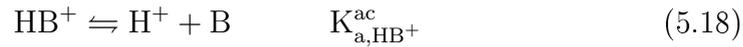
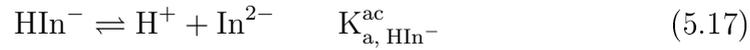
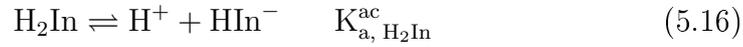
$$2D_{In^{2-}}^{ac} c_{In^{2-}}^{ac}(1, k) + 2D_{In^{2-}}^{org} c_{In^{2-}}^{org}(1, k)$$

donde $c_{especies}^\alpha(0, k)$ y $c_{especies}^\alpha(1, k)$ representan la concentración de las especies en la interfaz y en el primer elemento de volumen en la fase α , respectivamente, siendo k el contador de tiempo. La solución a estos sistemas de ecuaciones debe encontrarse numéricamente [140, 206].

III) A través de las expresiones desarrolladas en el Cap. 3 (Ec. 3.18 y 3.19)

para el transporte de materia, se determina el efecto de las nuevas concentraciones en el sistema, teniendo en cuenta un transporte difusivo y convectivo. Se deben tener en cuenta todas las especies del sistema considerado en el Cap. 4 (B, HB⁺, H₂B⁺, H₂B²⁺, H⁺ y HO⁻) y, Además, considerar las especies provenientes de la sonda de pH y la formación de par iónico (H₂In, HIn⁻, In²⁻, HB⁺HIn⁻) en estas ecuaciones.

IV) Considerando que los equilibrios ácido-base presentes en fase acuosa son los siguientes:



Para resolver estos equilibrios en fase homogénea se planteó un sistema de ecuaciones considerando la condición protónica, el balance de masa de B y H₂In en fase acuosa.

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k) - c_{\text{HO}^-}^{\text{ac}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(j, k) + \\ 2c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(j, k) - c_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}}(j, k) - 2c_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}}(j, k) \\ \\ c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{ac}}(j, k) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}}(j, k) \\ \\ c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(j, k) + c_{\text{HIn}^-}^{\text{ac}}(j, k) + c_{\text{In}^{2-}}^{\text{ac}}(j, k) \end{array} \right. \quad (5.21)$$

A través de una serie de pasos algebraicos considerando los equilibrios ácido-base presentes en la fase acuosa, podemos llegar al sistema de ecuaciones 5.22 para determinar las concentraciones de todas las especies luego de la pertur-

bación, considerando todos los equilibrios de reacción presentes.

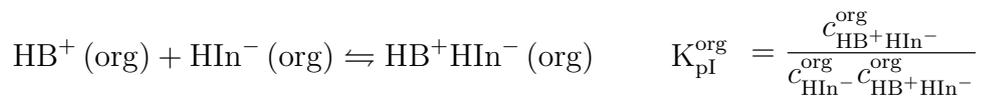
$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k) - \frac{A(5)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)} + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{A(1)} + 2\frac{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k))^2 c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)}{A(2)} - \\ A(3) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(j, k)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)} - 2A(4) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(x, 0)}{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(x, 0))^2} - A(8) \\ 0 = c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k) + \frac{c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)}{A(1)} + \frac{c_{\text{B}}^{\text{ac}}(j, k)(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k))^2}{A(2)} - A(6) \\ 0 = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(j, k) + A(3) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(j, k)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)} + A(4) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{ac}}(j, k)}{(c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k))^2} - A(7) \end{array} \right. \quad (5.22)$$

donde

$$\begin{aligned} A(1) &= K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}} \\ A(2) &= K_{\text{a,HB}^+}^{\text{ac}} K_{\text{a,H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} \\ A(3) &= K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} \\ A(4) &= K_{\text{a,H}_2\text{In}}^{\text{ac}} K_{\text{a,HIn}^-}^{\text{ac}} \\ A(5) &= K_w \\ A(6) &= c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) \\ A(7) &= c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{Total}}(j, k) \\ A(8) &= c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) \end{aligned}$$

siendo j el contador de los elementos de volumen correspondientes a la discretización.

En fase orgánica se consideran los mismos equilibrios ácido-base que en la fase acuosa con excepción del equilibrio de disociación de agua, ya que es un medio no acuoso. Además, debe considerarse la formación de par iónico entre la especie monoprotonadas de la sonda de pH y la base débil, mencionada anteriormente:



De esta manera, es posible plantear las siguientes ecuaciones a través de los

balances de masa correspondientes:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{\text{B}}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}}(j, k) \\ c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HIn}^-}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}}(j, k) \\ c_{\text{H}^+}^{\text{Total}}(j, k) = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + c_{\text{HB}^+}^{\text{org}}(j, k) + 2c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k) + \\ 2c_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{org}}(j, k) - c_{\text{HIn}^-}^{\text{org}}(j, k) - 2c_{\text{In}^{2-}}^{\text{org}}(j, k) + 2c_{\text{HB}^+\text{HIn}^-}^{\text{org}}(j, k) \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Al igual que en la fase acuosa podemos encontrar, mediante pasos algebraicos, un sistema de ecuaciones que permiten determinar las concentraciones de las especies luego de perturbar electroquímicamente el sistema.

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k) + \frac{c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)}{A(1)} + \frac{c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)(c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k))^2}{A(2)} + \\ A(5) c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k) c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) - A(6) \\ 0 = c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k) + A(3) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k)}{c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)} + A(4) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k)}{(c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k))^2} + \\ A(5) c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k) c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) - A(7) \\ 0 = c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) + \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k)c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)}{A(1)} + 2\frac{(c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k))^2 c_{\text{B}}^{\text{org}}(j, k)}{A(2)} - \\ A(3) \frac{c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(j, k)}{c_{\text{H}^+}^{\text{ac}}(j, k)} - 2c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(x, 0) + 2A(5) c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{org}}(x, 0) c_{\text{H}^+}^{\text{org}}(j, k) - A(8) \end{array} \right. \quad (5.24)$$

donde

$$\begin{aligned}
 A(1) &= K_{a,HB^+}^{org} \\
 A(2) &= K_{a,HB^+}^{org} K_{a,H_2B^{2+}}^{org} \\
 A(3) &= K_{a,H_2In}^{org} \\
 A(4) &= K_{a,H_2In}^{org} K_{a,HIn^-}^{org} \\
 A(5) &= \frac{K_{pl}^{org} K_{a,H_2In}^{org}}{K_{a,HB^+}^{org}} \\
 A(6) &= c_B^{Total}(j, k) \\
 A(7) &= c_{H_2In}^{Total}(j, k) \\
 A(8) &= c_{H^+}^{Total}(j, k)
 \end{aligned}$$

Para resolver los sistemas de ecuaciones desarrollados para la fase acuosa y la fase orgánica (Ec.5.21 y 5.23), es necesario utilizar métodos numéricos. Todas las ecuaciones desarrolladas en esta sección que requieren una resolución numérica han sido resueltas a través del método Powell modificado [206].

La expresión discretizada para el cálculo de la corriente en cada paso de tiempo k , teniendo en cuenta los flujos en la fase acuosa es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \frac{FA}{0,5\Delta x} \left[D_{H^+}^{ac} (c_{H^+}^{ac}(1, t) - c_{H^+}^{ac}(0, t)) + D_{HB^+}^{ac} (c_{HB^+}^{ac}(1, t) - c_{HB^+}^{ac}(0, t)) \right] + \\
 &\quad 2 \frac{FA}{0,5\Delta x} \left[D_{H_2B^{2+}}^{ac} (c_{H_2B^{2+}}^{ac}(1, t) - c_{H_2B^{2+}}^{ac}(0, t)) \right] \\
 &\quad - \frac{FA}{0,5\Delta x} \left[D_{HO^-}^{ac} (c_{HO^-}^{ac}(1, t) - c_{HO^-}^{ac}(0, t)) \right] \\
 &\quad \frac{FA}{0,5\Delta x} \left[D_{HIn^-}^{ac} (c_{HIn^-}^{ac}(1, t) - c_{HIn^-}^{ac}(0, t)) - 2D_{In^{2-}}^{ac} (c_{In^{2-}}^{ac}(1, t) - c_{In^{2-}}^{ac}(0, t)) \right]
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

5.3.1. Espectroelectroquímica: Voltabsortometría

En gran parte de la literatura referida a espectroelectroquímica analítica con celdas de paso óptico largo [174, 207–209], el espectro (absorbancia en función de la longitud de onda) y la distribución de concentración $c(x, t)$ se

relaciona mediante la siguiente integral:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l w^{-1} \int_0^w c(x, t) dx \quad (5.26)$$

donde l es la longitud de paso óptico, $\varepsilon(\lambda)$ es la absorptividad molar de las especies y w es el ancho de la ventana transparente de la celda, perpendicular a la interfaz electroactiva (Fig. 5.4). Dado que hay algunas aproximaciones en la derivación de la ecuación anterior, hay cierto grado de desviación entre la absorbancia real y la absorbancia computada acorde a la Ec. (5.26), debido a una distribución inhomogénea de las especies. Si los resultados son usados para estimar parámetros o estudiar mecanismos de sistemas reales, hacer deducciones correctas implicaría mayor dificultad, y por tanto la derivación de una ecuación integral que conecte la absorbancia con la distribución de concentraciones en una celda y su integración numérica es relevante para espectroelectroquímica analítica [208]. La Fig. 5.4 representa esquemáticamente una celda espectro-

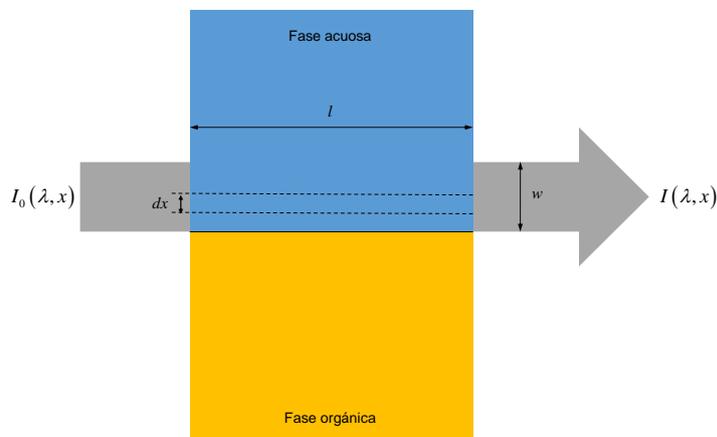


Figura 5.4: Representación esquemática de una celda espectroelectroquímica de paso óptico largo para una interfase líquido|líquido con un haz de luz incidente rasante a la interfaz electroactiva. Modelo inspirado en el presentado por Shouzhuo et al. [208].

electroquímica de paso óptico largo para una interfase líquido|líquido con un haz de luz rasante a la interfaz electroactiva. Como se ha visto anteriormente, al aplicar un potencial externo a esta interfaz, se logra la polarización de la misma induciendo la transferencia de carga, lo cual genera gradientes de con-

centraciones en las cercanías de la interfaz. Debido a que las concentraciones de estas especies, en general, no están uniformemente distribuidas (en el plano normal a la interfaz), la sección de solución por donde pasa el haz de luz se divide en delgadas capas, paralelas a la interfaz, las cuales tienen el mismo espesor dx y una concentración uniforme a tiempo t . Para una dada capa a una distancia x de la interfaz, la luz incidente por unidad de área y la luz transmitida por unidad de área son $i_0(\lambda)$ e $i(\lambda, x)$, respectivamente. La luz transmitida por unidad de área es función de la distancia a la interfaz (x), mientras que la luz incidente por unidad de área no lo es. La luz incidente y transmitida son, respectivamente:

$$I_0(\lambda, x) = i_0(\lambda)hdx \quad (5.27)$$

y

$$I(\lambda, x) = i(\lambda, x)hdx \quad (5.28)$$

donde h es el ancho del plano paralelo a la interfaz.

De acuerdo a la ecuación de Lambert-Beer [210], la absorbancia en una capa puede expresarse por:

$$A(\lambda, x) = \log \left[\frac{I_0(\lambda, x)}{I(\lambda, x)} \right] \quad (5.29)$$

que puede ser expresada como:

$$i_0(\lambda)hdx = i_0(\lambda)h10^{-A(\lambda, x)}dx \quad (5.30)$$

La luz total incidente y la luz total transmitida de la celda son:

$$I_0(\lambda) = \int_0^w i_0(\lambda)h dx = i_0(\lambda)wh \quad (5.31)$$

y

$$I(\lambda) = \int_0^w i(\lambda, x) h \, dx = i_0(\lambda) h \int_0^w 10^{-A(\lambda, x)} \, dx \quad (5.32)$$

así la absorbancia de la celda puede ser expresada como:

$$A(\lambda) = \log \left[\frac{w}{\int_0^w 10^{-\varepsilon(\lambda)lc(x,t)} \, dx} \right] \quad (5.33)$$

La Ec. (5.33) es una ecuación integral que conecta la absorbancia y la distribución de concentración para una celda electroquímica de paso óptico largo. Si las soluciones son diluidas, tal que la ecuación de Lambert-Beer se cumple en cada caja, la Ec. 5.33 es equivalente a la Ec. 5.34 [208]. Si el número de capas delgadas es finito, *e.g.* n , es posible derivar una ecuación numérica para la celda:

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \log n - \log \sum_{j=1}^n 10^{-\varepsilon(\lambda)lc(j)} \quad (5.34)$$

La Ec. (5.34) es acoplada al modelo descrito en la sección 5.3 para poder calcular la absorbancia de las especies que conforman la sonda de pH, en las cercanías de la interfaz.

5.4. Efecto de la presencia de una sonda de pH sobre el mecanismo de transferencia facilitada de protones.

En esta sección se estudia el efecto que produce agregar una sonda de pH en los perfiles de corriente-potencial para un sistema material compuesto por una base débil neutra en ausencia de una solución reguladora de pH.

En el Cap. 4, se estudió la transferencia de especies protonables en ausencia de una solución reguladora de pH, haciendo especial énfasis en la transferen-

cia facilitada de protones *vía* autoprotólisis del agua. Cuando este mecanismo ocurre, la concentración de protones en las cercanías de la interfase es menor que la cantidad de base débil libre. Si al sistema se le agrega un ácido débil (sonda de pH) mas fuerte que el agua, es de esperar que esta especie se comporte como un dador de protones desde la fase acuosa y se disocie para dar como producto la base protonada del lado orgánico (HB^+).

Los siguientes parámetros son fijados para todas las simulaciones mostradas en esta sección: $T = 298,15 \text{ K}$, $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\xi = \sqrt{\frac{D_{\text{especies}}^{\text{org}}}{D_{\text{especies}}^{\text{ac}}}} = 1,12$ para un sistema $\text{H}_2\text{O} | 1,2\text{-dicloroetano (1,2-DCE)}$ [148] y $A = 1,0 \text{ cm}^2$. Se utiliza un sistema modelo que tiene los siguientes parámetros de simulación: $pK_{\text{a}1,\text{H}_2\text{B}^{2+}} = 4,00$; $pK_{\text{a}2,\text{HB}^+} = 8,66$; $\log(K_{D,\text{B}}) = 1,79$; $c_{\text{B}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3}\text{M}$; $pK_{\text{a}1,\text{H}_2\text{In}} = 1,70$; $pK_{\text{a}2,\text{HIn}^-} = 8,90$; $\log(K_{D,\text{H}_2\text{In}}) = 100,00$; $K_{\text{pl}}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{10}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}}\phi'_{\text{HB}^+} = 0,090\text{V}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}}\phi'_{\text{H}_2\text{B}^{2+}} = 0,200 \text{ V}$; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}}\phi'_{\text{H}^+} = 0,550\text{V}$ [149]; $\Delta_{\text{org}}^{\text{ac}}\phi'_{\text{OH}^-} = -0,700\text{V}$ [104]; $D_{\text{H}^+}^{\text{ac}} = 9,31 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{H}^+}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [149]; $D_{\text{OH}^-}^{\text{ac}} = 5,27 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [150]; $D_{\text{HB}^+}^{\text{ac}} = 4,74 \times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [50]; $D_{\text{H}_2\text{B}^{2+}}^{\text{ac}} = 4,74 \times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [50]; $D_{\text{B}}^{\text{ac}} = 9,57 \times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [50]; $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$. La Fig. 5.5 muestra la diferencia entre los voltamperogramas

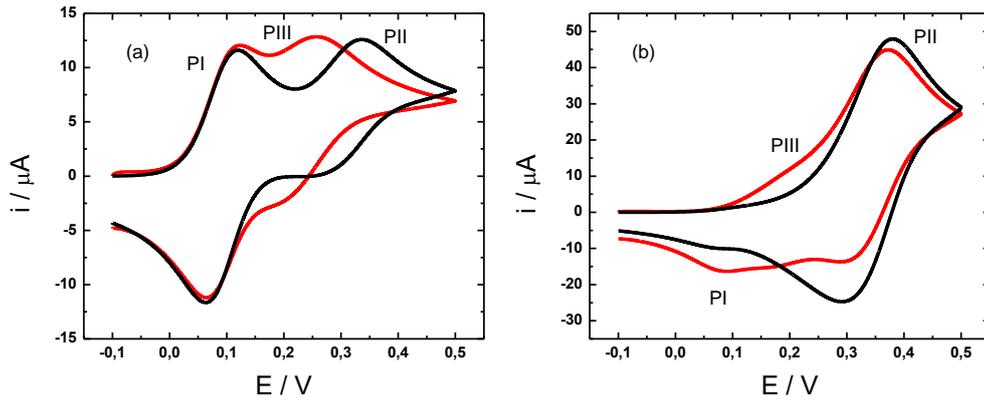


Figura 5.5: Voltamperogramas difusionales obtenidos en dos condiciones experimentales diferentes en ausencia (—) y en presencia (---) de una sonda de pH y una base débil neutra, sin la posibilidad de formar un par iónico. (a) pH 6,5 ; (b) pH 8,4. En estas condiciones de pH, la especie predominante de la sonda de pH es HIn^-

gramas simulados en dos condiciones experimentales diferentes, en ausencia y

presencia de la sonda de pH. Se observa que para $0 < \Phi < 1,5$ (pH 6,5) como para $\Phi > 2$ (pH 8,4), la forma de los perfiles de corriente-potencial se modifica por la presencia de la sonda de pH, advirtiéndose un tercer proceso electroquímico (PIII). En la Fig. 5.5 (a) se observa mas claramente que si la sonda de pH esta presente aparece un pico correspondiente al PIII y la corriente de PII disminuye. Esto es porque la sonda es un ácido débil mas fuerte que el agua y se disocia a energías menores que esta, por lo tanto el proceso de autoprotólisis (PII) ocurre en menor proporción. Este tercer proceso (PIII) se encuentra muy cerca, en valores de potencial, al segundo proceso (PII) de autoprotólisis del agua. Es por esto que no se alcanzan a identificar dos picos diferenciados, sino que se observa el pico correspondiente al PII es mas ancho (Fig.5.5 (b)).

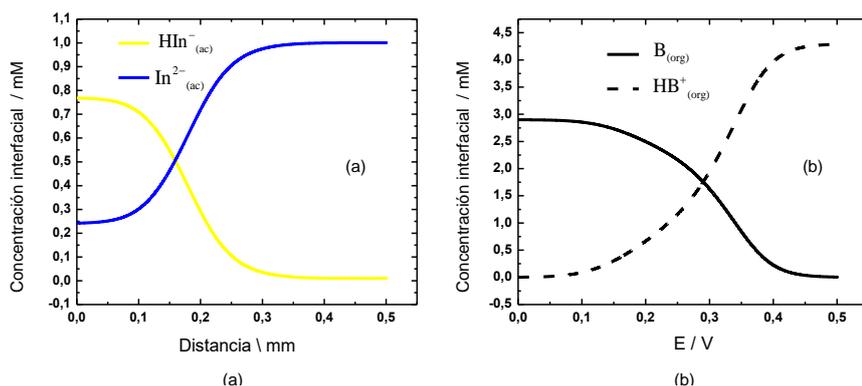


Figura 5.6: Perfiles de concentración interfacial en función del potencial aplicado en presencia de una sonda de pH, a un valor de pH inicial de 8,40 y condiciones quiescentes. (a) Especies iónicas de la sonda de pH. (b) Especies de la base débil.

Para identificar los mecanismos de transferencia global que ocurre en el PIII se observan los perfiles de concentración interfacial en función del potencial aplicado a pH 8,4 para el barrido de potencial de ida (Fig. 5.6). Los perfiles de las especies HIn^- y In^{2-} en fase acuosa indican que mientras la especie protonada se consume la especie dianiónica se genera electroquímicamente en la interfase (Fig. 5.6 (a)). Los cambios en estos perfiles coinciden con el potencial al que sucede PIII. Una situación similar se percibe en los perfiles de concentración interfacial de HB^+ y B en fase orgánica (Fig. 5.6 (b)). Se percibe un

aumento continuo en la concentración que comienza al mismo potencial donde comienza el PIII y continúa a los potenciales en los que ocurre el PII. El perfil de B, disminuye en la misma región en donde HB^+ aumenta. A través de estos perfiles es posible proponer que el tercer proceso tiene como reactivos la especie monoaniónica mayoritaria (HIn^-) proveniente de la sonda de pH (fase acuosa) y la base débil neutra (fase orgánica), y producen la base protonada (fase orgánica) y la especie dianiónica de la sonda de pH (fase acuosa).

Los mecanismos globales de transferencia que ocurren en la interfaz al aplicar un potencial externo se representan esquemáticamente en la Fig. 5.7. En esta representación se esquematiza el proceso III de transferencia facilitada de protón mediante la disociación de la sonda de pH.

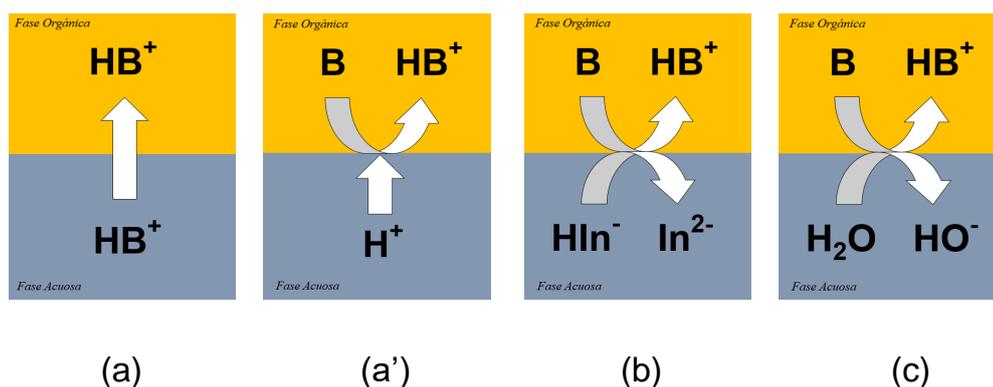


Figura 5.7: Representación esquemática de los mecanismos globales de transferencia facilitada de protón en presencia de una sonda de pH (sin formación de par iónico). Los mecanismos (a) y (a') pertenecen al proceso de transferencia I, mientras que el mecanismo (b) corresponde al proceso de transferencia III y el mecanismo (c) pertenece al proceso II. (a) Formación de la especie protonada en fase acuosa seguida de la transferencia de carga directa. (a') Transferencia de protón facilitada por una base débil neutra en fase orgánica. (b) Transferencia de protón facilitada por disociación de la sonda de pH. (c) Transferencia de protón facilitada *vía* autoprotólisis de agua.

Por último, se considera $K_w = 0$ como una estrategia para mostrar el proceso III en el voltamperograma en ausencia de la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua, si bien esto no constituye una situación real es una herramienta útil para caracterizar y analizar mecanismos de transferencia. En la Fig. 5.8 se comparan, para un valor de pH 8,4, la respuesta

voltamperométrica entre un experimento donde la autoprotólisis ocurre y otro donde se suprime intencionalmente ($K_w = 0$). En esta figura se observa que, en magnitud, la corriente del PIII es pequeña en comparación con el PII, por lo que la cantidad de In^{2-} electrogenerado es pequeña en comparación con la electrogeneración de HO^-

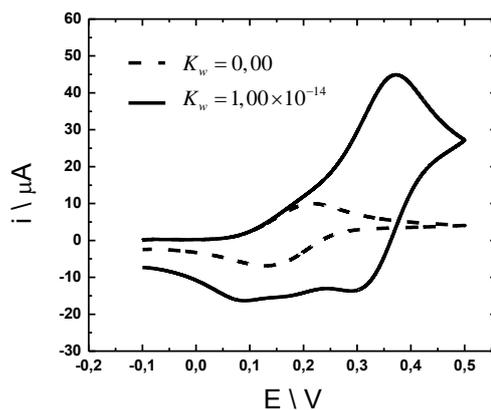


Figura 5.8: Voltamperogramas comparativos en presencia de una sonda de pH, a un valor pH inicial de 8,40, considerando la presencia y ausencia del proceso de autoprotólisis de agua. $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-4}$ M.

5.4.1. Efecto de la formación de par iónico entre la base débil neutra y una especie ácido-base.

En solventes con permitividad baja o moderada, la formación de pares iónicos es muy probable [211]. En la sección 5.2.1, se mencionó la capacidad de la sonda de pH de formar un par iónico con la base débil protonada, en la fase orgánica. La formación de este par iónico conlleva la modificación de los perfiles corriente-potencial y los mecanismos globales de transferencia que ocurren en la interfaz.

La Fig. 5.9 (a) muestra las diferencias entre las respuestas voltamperométricas considerando la presencia de una sonda de pH capaz de formar un par iónico en diferentes concentraciones. Se observa la aparición de un nuevo proceso, al igual que en la sección anterior, sin embargo, la forma es ligeramente

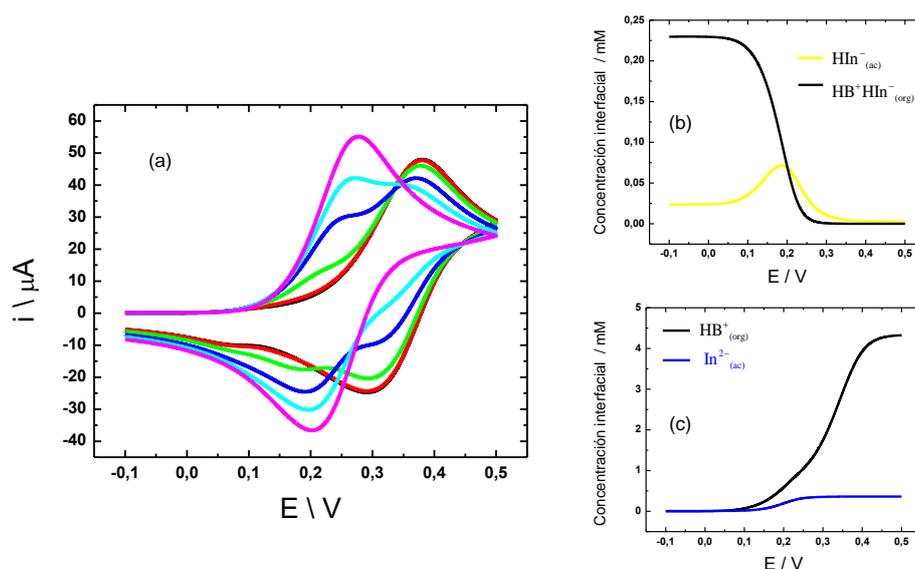


Figura 5.9: Resultados obtenidos de un sistema material que consta de una base débil neutra, a un pH inicial de 8,40, en presencia de una sonda de pH (H_2In) capaz de formar par iónico con la base débil neutra ($K_{\text{PI}}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{10}$). La concentración de la base es $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3}$ M: (a) Voltamperogramas comparativos a concentración creciente de la sonda de pH: (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 0,00$ M (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5}$ M; (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-4}$ M; (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 3,50 \times 10^{-4}$ M; (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-4}$ M; (—) $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3}$ M. (b) y (c) Perfiles de concentración interfacial en función del potencial aplicado para las especies involucradas en el mecanismo global de transferencia a $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5}$ M.

distinta. Los perfiles de concentración interfaciales para el barrido de potencial de ida mostrados en la Fig. 5.9 (b) indican que el mecanismo que ocurre involucra la disociación del par iónico para dar HB^+ en fase orgánica, ya que a este potencial esta especie es estable en dicha fase, y la especie HIn^- en la fase acuosa. Esta última especie, muestra un aumento y luego una disminución en el perfil concentración interfacial, ya que al transferirse al lado acuoso, se disocia una parte de este para formar In^{2-} de acuerdo al equilibrio ácido-base de la sonda de pH. Además, la especie HIn^- difunde y se neutraliza con los iones hidróxidos electrogenerados en el proceso II (esta reacción de neutralización se detalla mas adelante).

El mecanismo global de transferencia propuesto para este proceso se esquematiza en la Fig. 5.10. En este proceso, durante el barrido de potencial,

la transferencia, desde la fase acuosa a la orgánica de la especie monoaniónica HIn^- , es la responsable del pico de corriente observado. Este es el mecanismo

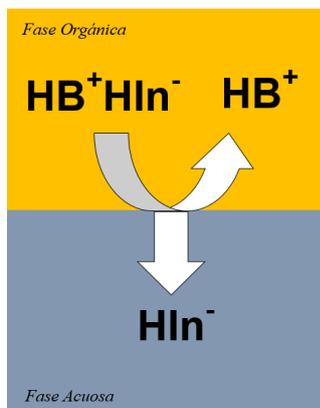


Figura 5.10: Mecanismo global de transferencia facilitada de protón en presencia de una sonda de pH (con formación de par iónico).

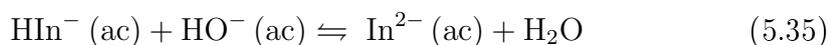
global de transferencia que se observaría en un resultado experimental en estas condiciones.

5.4.2. Distribución de especies en las cercanías de la interfase: Perfiles de concentración.

A medida que el potencial es aplicado en la interfaz, la polarización de carga induce la transferencia de especies cargadas y la modificación de la distribución de especies en la interfaz. La perturbación aplicada al sistema se propaga por difusión y los perfiles de concentración de las especies cambia debido a las posibles reacciones que ocurren en zonas cercanas a la interfaz.

Durante el barrido de potencial de ida, de acuerdo al mecanismo global de transferencia mostrado en la Fig. 5.10, se generan electroquímicamente iones HIn^- en la interfaz del lado acuoso. A potenciales mayores, tiene lugar el PII (mecanismo (c) Fig. 5.7) en el cual se genera iones HO^- que difunden rápidamente hacia el seno de la fase, neutralizando los iones HIn^- en las cercanías

de la interfaz, de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



como resultado se genera la especie In^{2-} . Por otro lado, elevada concentración local de iones hidróxidos favorece partición de la sonda de pH en la fase acuosa, ya que, posiblemente, la especie In^{2-} no forma un par iónico estable en fase orgánica (véase Fig. 5.3). En la Fig. 5.11 se compararán perfiles de concentra-

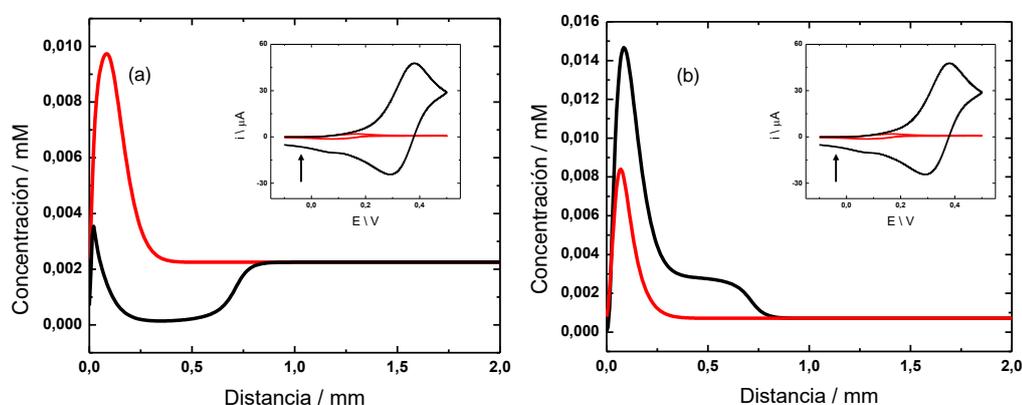


Figura 5.11: Comparación de perfiles de concentración en función de la distancia de la interfaz, a un potencial dado, para distintas especies de la sonda de pH cuando se considera (—) $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ o se desprecia el proceso de disociación de agua (---) $K_w = 0,00$. $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5}$ M. Con la posibilidad de formación de par iónico ($K_{\text{pl}}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{10}$). (a) Perfiles correspondientes a la especie HIn^- . (b) Perfiles correspondientes a la especie In^{2-} . Gráfico insertado: Voltamperogramas comparativos para las condiciones mencionadas anteriormente. La flecha indica el valor de potencial al que fueron tomados los perfiles de concentración.

ción en función de la distancia a la interfaz, a un potencial dado, para distintas especies de la sonda de pH cuando se consideran ($K_w = 1,00 \times 10^{-14}$) o no se considera el proceso de disociación de agua. La distribución de concentraciones de la especie HIn^- (Fig. 5.11 (a)), cuando el proceso III es considerado, presenta una notable disminución debido a la neutralización con los iones hidróxido generados durante el proceso de autoprotólisis. Mientras que cuando el proceso de autoprotólisis no ocurre, el perfil de concentración de los iones HIn^-

aumenta conforme en las cercanías de la interfaz. La distribución de concentración de los iones In^{2-} (Fig. 5.11 (b)), muestra que en caso donde el proceso de autoprotólisis es considerado, el aumento de concentración es mucho mayor y alcanza distancias mayores debido que es necesario considerar dos efectos: la neutralización de los iones HIn^- y la partición de la sonda de pH a la fase acuosa por el aumento de pH.

En estas simulaciones se utiliza una concentración de sonda de pH, tal que el proceso III no tenga una corriente significativa. El objetivo del agregado de esta sonda de pH es dar una información acerca de los gradientes de concentración de HO^- , y que no interfiera en los procesos electroquímicos que se han mencionado en el Cap. 4.

5.5. Voltabsortometría.

La voltabsortometría es una técnica que surge de la combinación de técnicas espectroscópicas acopladas a una celda electroquímica, en la cual se perturba un sistema aplicando un barrido triangular de potencial (Voltamperometría cíclica). La simulación de esta técnica es llevada a cabo considerando que una o varias especies absorben luz dentro de un determinado rango de longitudes de onda (λ). La absorbancia de dichas especies puede ser calculada a través de la Ec. 5.34 teniendo en cuenta un número finito de elementos de volumen o cajas en las cercanías de la interfaz. Esto es especialmente simple si se considera que el modelo se resuelve utilizando la técnica de diferenciación finita explícita en el tiempo y el espacio. En esta sección se considera siempre la formación de par iónico entre la base débil neutra y la sonda de pH ($K_{\text{pI}}^{\text{org}} = 1,00 \times 10^{10}$).

En este sistema material, se considera que la especie In^{2-} de la sonda de pH, posee un máximo de absorción en una longitud de onda dada y se calcula la absorbancia para obtener información espectroscópica de los gradientes

de concentración de esta especie y obtener indirectamente información de los gradientes de concentración de los iones HO^- . En la Fig. 5.12 se observa los perfiles de corriente-potencial para una condición experimental determinada (Fig. 5.12(a)) y un voltabsortograma obtenido en las mismas condiciones (Fig. 5.12(b)). La respuesta óptica esta dada por la concentración de la especie In^{2-}

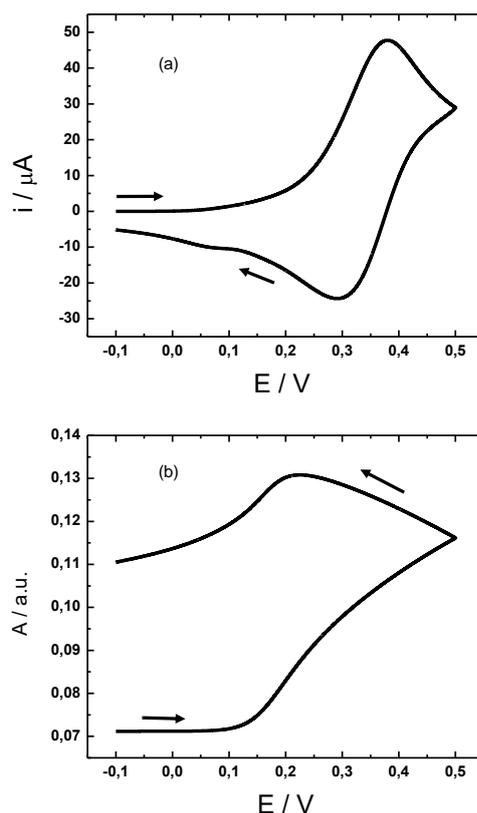


Figura 5.12: Voltamperograma calculado a pH 8,40 (a) y la absorbancia registrada durante el experimento en función del potencial aplicado (b). Parámetros de simulación: $c_{\text{B}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\varepsilon_{\text{In}^{2-}} = 1,00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $r = 0,30$.

en la fase acuosa. Esta tiene dos grandes contribuciones: por un lado, el proceso III, en donde se transfieren electroquímicamente los iones HIn^- que al pasar del lado acuoso, se disocian en parte, de acuerdo al equilibrio ácido-base de esta especie con In^{2-} , y por otro lado, las especies que provienen de la reacción de neutralización con los iones hidróxidos producidos durante el PII y la partición de la sonda de pH desde la fase orgánica por el aumento de pH. Si se compara

la respuesta voltabsortométrica en presencia y ausencia de la autoprotólisis del agua (Fig. 5.13), se observa que la contribución electroquímica relacionada a la transferencia de la sonda monoprotonada y su posterior disociación, es minoritaria. Esto asegura que la respuesta óptica es, mayormente, consecuencia de los gradiente de concentración de iones hidróxido que provienen del proceso de transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis de agua. La forma y

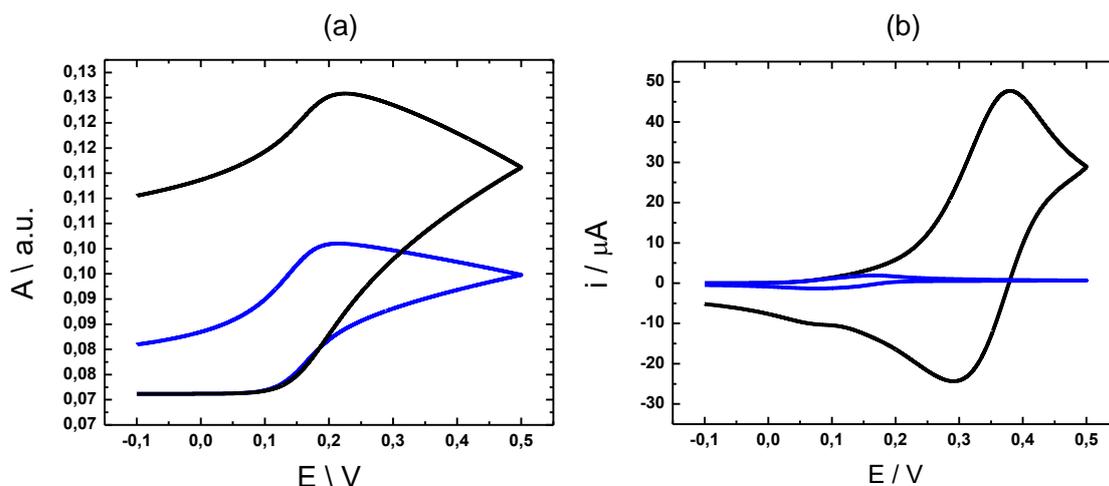


Figura 5.13: Voltabsortometría en presencia y ausencia de la autoprotólisis del agua. (a) Voltabsortogramas comparativos a un valor pH inicial de 8,40, considerando la presencia (—) y ausencia (---) del proceso de autoprotólisis de agua. (b) Perfiles de corriente-potencial correspondientes a las respuestas mostradas en el panel (a). Parámetros de simulación: $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\varepsilon_{\text{In}^{2-}} = 1,00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $r = 0,30$.

la magnitud de los voltabsortogramas puede variar si se modifica la zona en donde se calcula la absorbancia. Es decir, la distancia desde la interfaz a la cual el haz de luz atraviesa el lado acuoso. La Fig. 5.14 muestra voltabsortogramas calculados partiendo a diferentes distancias de la interfaz. Se observa que a medida que la distancia de la interfaz incrementa, el voltabsortograma cambia en forma y los valores de absorbancia son menores comparado con los datos rasantes a la interfaz, ya que hay una pérdida de información de las especies que se encuentran en los elementos de volumen que no son considerados.

Las técnicas electroquímicas como la voltabsortometría, brindan

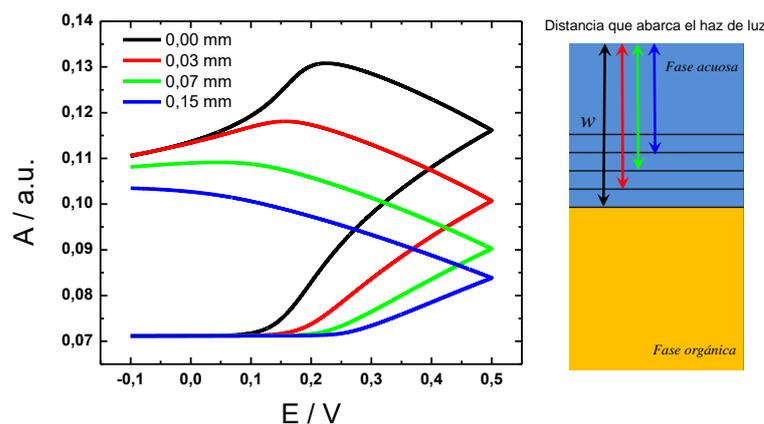


Figura 5.14: Voltabsortogramas obtenidos considerando diferentes espesores del haz de luz rasante a la interfaz (w) del lado acuoso, para un sistema material con una base débil en presencia de una sonda de pH, a un valor pH inicial de 8,40. Se muestra esquemáticamente los diversos espesores del haz de luz rasante. Parámetros de simulación: $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\varepsilon_{\text{In}^{2-}} = 1,00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $r = 0,30$.

información que permite relacionar información electroquímica, como el potencial aplicado a la celda, con la interacción de las especies con la luz. Experimentalmente la construcción de estos perfiles voltabsortométricos requiere el análisis de espectros de absorción UV-VIS tomados durante el barrido electroquímico a distintos tiempos. El modelo puede simular la respuesta de absorbancia total en función de lambda, si se le incorpora la absorbancia de cada especie a diferente longitud de onda. A través de la medida sencilla de los espectros UV-VIS ($A(\lambda)$ vs lambda) en fase homogénea de las especies involucradas en el experimento (HIn^- e In^{2-}) se logró determinar los perfiles de absorptividad molar en función de lambda para cada especie. Luego se incorporó esta información al modelo de simulación que junto con el cálculo de la concentración en cada caja o elemento de volumen permite obtener el espectro de absorbancia total para todo lambda (UV-VIS). La Fig. 5.15 muestra el voltamperograma obtenido en las condiciones de simulación empleadas (a) y los espectros de absorción UV-VIS para diferentes potenciales del experimento (b).

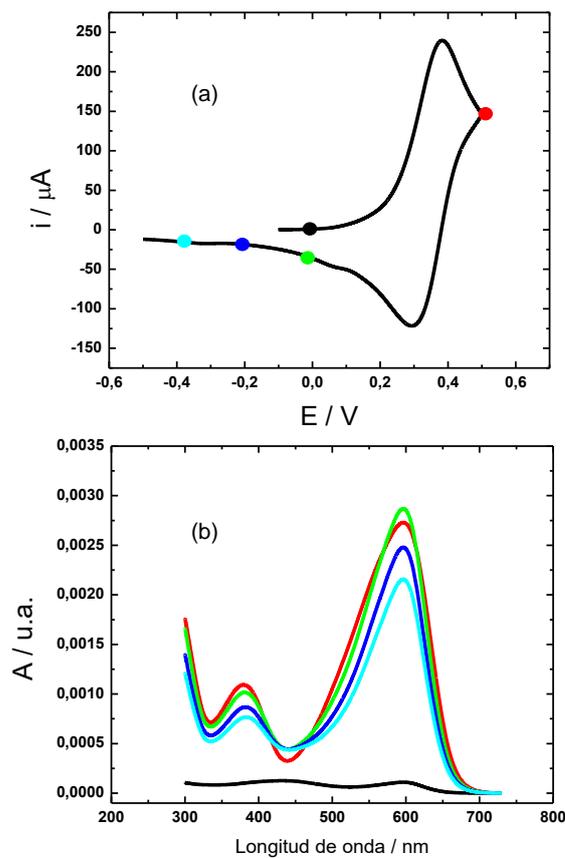


Figura 5.15: Espectroelectroquímica: (a) Voltamperograma calculado a pH 8,40 en donde se muestra los valores de potencial a los cuales se calcularon los espectros de absorbancia total (b). Parámetros de simulación: $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; $v = 0,010 \text{ Vs}^{-1}$; $r = 0,30$.

5.6. Espectroelectroquímica: Resultados experimentales.

En esta sección se analizan los resultados experimentales obtenidos utilizando azul de timol como sonda de pH para caracterizar los gradientes de concentración de iones hidróxidos electrogenerados a partir de la transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis del agua. La base débil neutra utilizada es quinidina. Además, en estos experimentos se utilizaron las siguientes condiciones: $c_B^{\text{inicial}} = (1,00 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = (5,00 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ M}$. La sonda de pH es soluble en agua. Los experimentos fueron llevados a cabo con un relación de volumen (r) entre fase orgánica y fase acuosa igual a 0,30.

Los mecanismos globales de transferencia de carga ya han sido estudiados en las secciones anteriores de este capítulo. En el Cap. 4 se discutió las variables capaces de aumentar la electrogeneración de iones HO^- . De esta manera, si se utilizan velocidades de barrido bajas, velocidades de convección altas y ciclos sucesivos de barrido de potencial, es posible aumentar significativamente la concentración local de iones hidróxido en las cercanías de la interfaz. Estas condiciones experimentales se utilizaron en el experimento que se muestra en la Fig. 5.16. En esta figura se muestra, en distintas capturas durante el experimento, el aumento en la concentración de iones In^{2-} en la interfase del lado acuoso por la presencia de gradientes de concentración de color azul visualmente detectables.

Es importante mencionar que, en la Fig. 5.16 el segundo ciclo de barrido abarca un rango mas pequeño de potenciales, ya que sólo se centro en el rango de potencial donde ocurre el PII donde se producen los iones HO^- .

Los frentes de concentración de las especies In^{2-} pueden ser analizados, durante el experimento, acoplando una técnica espectrofotométrica UV-Visible a la celda electroquímica y analizando los cambios en la absorbancia. La configuración experimental empleada es una celda de 4 electrodos basada en una celda espectrofotométrica de vidrio con 1 cm de paso óptico y soluciones quiescentes. El haz de luz atraviesa de manera rasante la fase acuosa y luego incide en un detector. La Fig. 5.17 (a) muestra los espectros registrados durante el experimento, en un rango de 350-725 nm durante el experimento, a distintos valores de potencial. Se observa un incremento en la absorbancia a medida que el experimento transcurre. Los espectros tienen la forma característica de la especie In^{2-} , mostrados en la sección 5.2, mostrando dos máximos de absorbancia a 379 nm y 596 nm. Además, los últimos espectros tomados durante el barrido de potencial experimental de la Fig. 5.17 (a), muestran un pequeño aumento de la absorbancia a longitudes de onda cercanas a 430 nm. A 596 nm

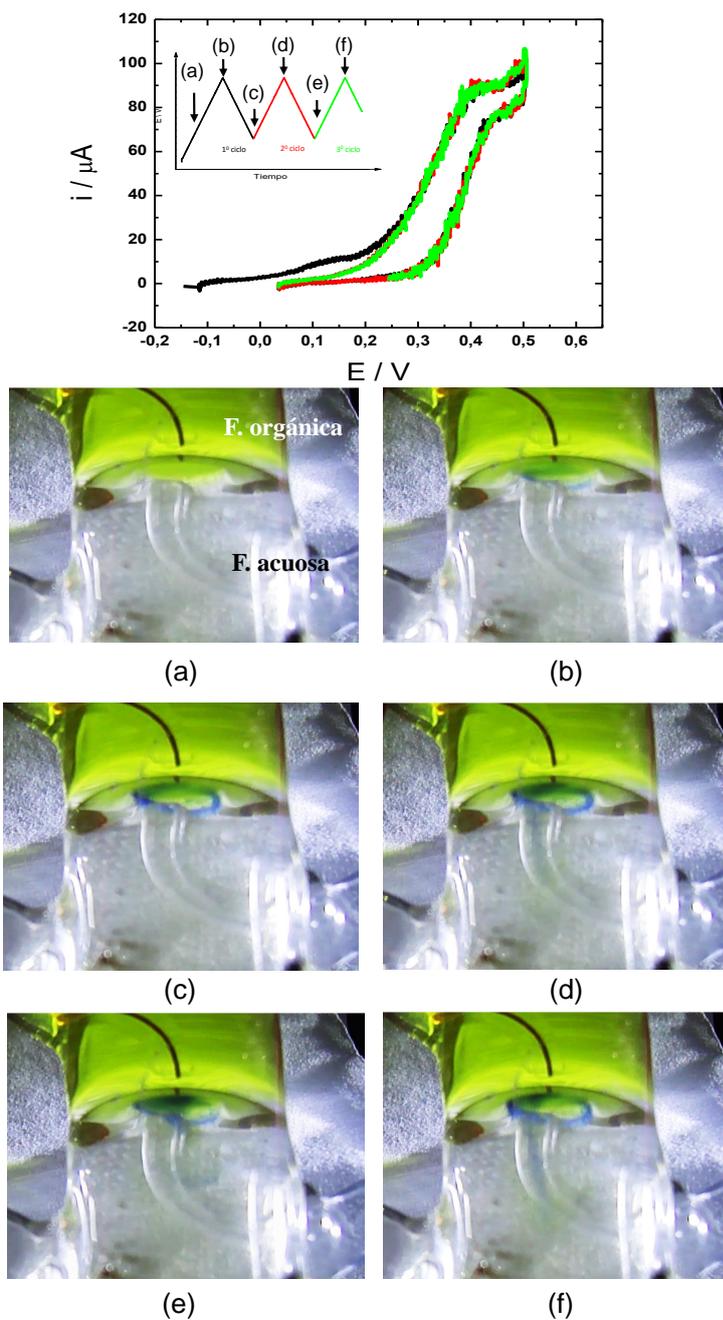


Figura 5.16: Capturas fotográficas a diferentes valores de potencial aplicado durante el experimento para un sistema material con una base débil en presencia de una sonda de pH, a un valor de pH inicial de 7,01 agitando la fase orgánica a 700 ± 1 rpm. Las fases están invertidas en comparación con la Fig. 5.3. Gráfico superior: voltamperograma del experimento, en donde se indica los valores de potencial donde fueron tomadas las fotografías del experimento. Condiciones experimentales: $c_B^{\text{inicial}} = 1,00 \times 10^{-3}$ M; $c_{\text{H}_2\text{In}}^{\text{inicial}} = 5,00 \times 10^{-5}$ M; $r = 0,30$; $v = 0,010 \text{ Vs}^{-1}$. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2}$ M. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2}$ M + Clorohidrato de quinidinio $1,00 \times 10^{-3}$ M + Azul de timol $5,00 \times 10^{-5}$ M.

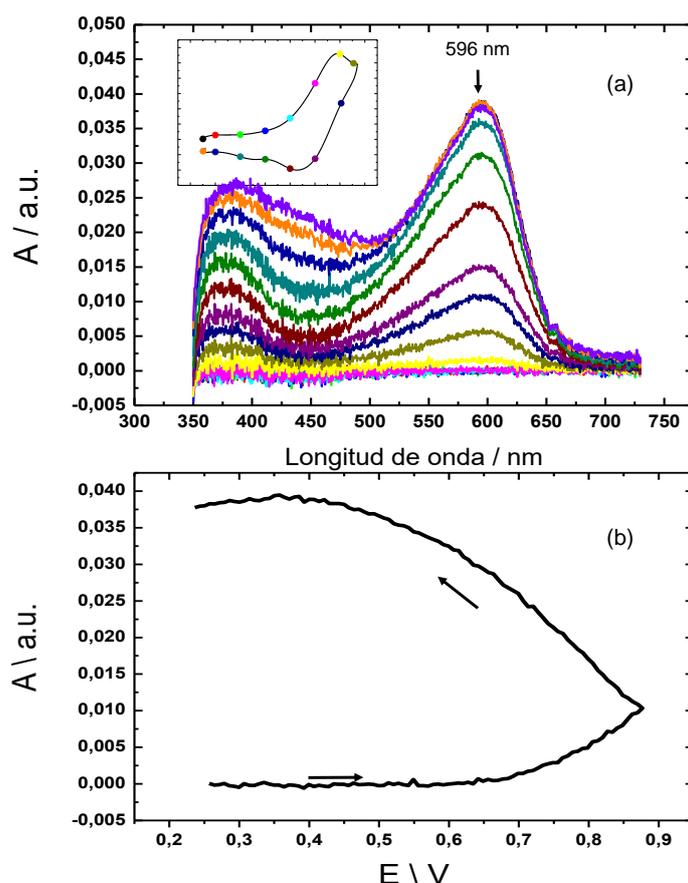


Figura 5.17: Espectroelectroquímica: (a) Espectros de absorbancia registrados en un rango de 350-725 nm durante el experimento a distintos potenciales, a un valor inicial de pH de 7,01. (b) Voltabsortograma construido a 596 nm durante el barrido de potencial. Condiciones experimentales: $r = 0,30$; $v_{\text{barrido}} = 0,010 \text{ Vs}^{-1}$ y soluciones quiescentes. Fase orgánica: TPnATCl-PB $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Fase acuosa: LiCl $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ + Clorohidrato de quinidinio $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ + Azul de timol $5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$.

de longitud de onda no hay otras especies que absorban significativamente. En la Fig. 5.17 (b) se muestra el voltabsortograma construido con las absorbancias registradas a 596 nm. Los valores de absorbancia comienzan a aumentar a los mismos valores de potencial en donde comienza del proceso de autoprotólisis. Luego de revertirse el barrido de potencial, los valores de absorbancia no disminuyen significativamente, quizás esto es debido a que el haz de luz atraviesa la fase a una cierta distancia de la interfase, como se describió en la Fig. (5.14).

El incremento de absorbancia a longitudes de onda cercanas a 434 nm mencionado anteriormente, se debe a que mientras el frente de concentración

de la especie In^{2-} difunde en la fase acuosa, se neutraliza dando la especie HIn^- (amarillo). Esta especie HIn^- tiene un máximo de absorbancia a 434 nm (Fig. 5.18). Debe recordarse que en la cercanías de la interfase existe un gradiente de concentración de iones hidróxido, lo cual provoca que haya una distribución de especies no homogénea en la dirección normal a la interfase.

La absorbancia total durante el barrido de potencial puede definirse como:

$$A_T(\lambda) = A_{\text{HIn}^-}(\lambda) + A_{\text{In}^{2-}}(\lambda) \quad (5.36)$$

considerando que para las condiciones experimentales la absorbancia puede ser obtenida a partir de la Ec. 5.26, las absorbancias de HIn^- y In^{2-} pueden expresarse como se muestra en la Ec. 5.37:

$$A_T(\lambda) = \varepsilon_{\text{HIn}^-}(\lambda) l \left[\frac{1}{w} \int_0^w c_{\text{HIn}^-}(x, t) dx \right] + \varepsilon_{\text{In}^{2-}}(\lambda) l \left[\frac{1}{w} \int_0^w c_{\text{In}^{2-}}(x, t) dx \right] \quad (5.37)$$

donde $c_{\text{HIn}^-}(x, t)$ y $c_{\text{In}^{2-}}(x, t)$ son las concentraciones de las especies HIn^- y In^{2-} en la fase acuosa para las distintas distancias a la interfase a un tiempo dado. La Ec. 5.37 puede expresarse también como:

$$A_T(\lambda) = m \varepsilon_{\text{HIn}^-}(\lambda) l + n \varepsilon_{\text{In}^{2-}}(\lambda) l \quad (5.38)$$

donde $m = \frac{1}{w} \int_0^w c_{\text{HIn}^-}(x, t) dx$ y $n = \frac{1}{w} \int_0^w c_{\text{In}^{2-}}(x, t) dx$. Los valores de $\varepsilon_{\text{HIn}^-}(\lambda)$ y $\varepsilon_{\text{In}^{2-}}(\lambda)$ en función de la longitud de onda se muestran en la Fig. 5.18. La Fig. 5.19 (a) muestra los voltabsortogramas registrados a 434 y 379 nm. La absorbancia a 379 nm se debe principalmente a la especie In^{2-} , sin embargo la forma del voltabsortograma es diferente al voltabsortograma registrado a 596 nm (Fig. 5.17 (b)). Esto es debido a que, como se dijo anteriormente, la concentración de HIn^- aumenta y el pico de absorción de dicha especie es muy cercano en valores de longitud de onda. Esto puede verse

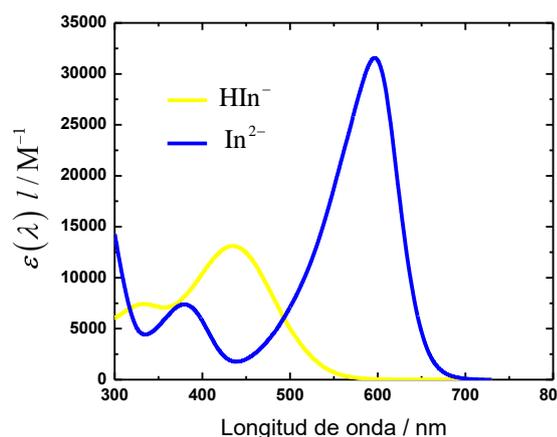


Figura 5.18: Absortividad molar por el paso óptico en función de la longitud de onda para HIn^- y In^{2-} obtenidos en solución acuosa.

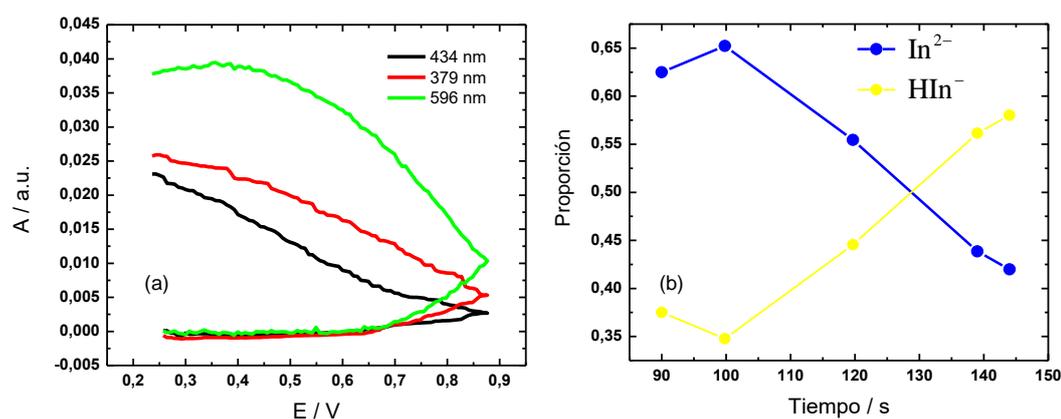


Figura 5.19: . Voltabsortometría (a) Voltabsortogramas registrados a 434 y 379 nm. Como referencia se coloca el voltabsortograma a 596 nm. (b) Proporción de las especies HIn^- ($\frac{m}{m+n}$) y In^{2-} ($\frac{n}{m+n}$) en función del tiempo.

claramente en el voltabsortograma a 434 nm (HIn^-) en la Fig. 5.19 (a). Si se toman los espectros de absorbancia de las especies HIn^- y In^{2-} y se los normaliza por la concentración y el paso óptico se obtiene, de acuerdo a la ley de Lambert-Beer, la absortividad molar en función de la longitud de onda de cada especie (Fig. 5.18). Este dato es especialmente útil para determinar la proporción de cada especie en los espectros tomados durante el barrido de potencial de acuerdo a la Ec. 5.38. Estas proporciones se muestran en la Fig. 5.19 (b) tomadas en los espectros del barrido de potencial de vuelta donde los

espectros tiene una absorbancia significativa.

La tendencia de la Fig. 5.19 (b) muestra que la proporción de In^{2-} es superior a la de HIn^- hasta tiempos mayores donde esta proporción se invierte. A mayor tiempo del experimento la neutralización de In^{2-} es mayor y por tanto se genera mayor cantidad de HIn^- .

5.7. Conclusiones.

En este capítulo se planteó y resolvió un modelo para la transferencia facilitada de protones en un sistema material constituido de una base débil y una especie ácido-base utilizada como sonda de pH. Se caracterizaron la influencia de esta especie ácido-base sobre los mecanismos globales de transferencia considerando la evidencia experimental observada. Es de fundamental importancia considerar la formación de par iónico entre la sonda de pH y la base débil para el entendimiento del comportamiento del sistema. Se consideró explícitamente la formación del mismo y se analizó su influencia en los mecanismos globales de transferencia de carga.

El modelo permite calcular una respuesta óptica acoplada al sistema electroquímico para mejorar el entendimiento de los resultados experimentales. A través de los resultados simulados se identificaron las diferentes contribuciones en la respuesta óptica y las variables que afectan a la forma del voltabsortograma como por ejemplo la distancia a la interfaz por donde pasa el haz de luz en la fase acuosa.

El empleo de un indicador ácido-base como el Azul de timol permitió llevar a cabo medidas experimentales para caracterizar espacio-temporalmente los gradientes de concentración de los iones hidróxidos electrogenerados a partir de el proceso de transferencia facilitada de protones *vía* autoprotólisis del agua.

Capítulo 6

Caracterización molecular de la protonación de una base débil a través de una interfase líquido|líquido.

RESUMEN: En este capítulo, se usa dinámica molecular y aproximaciones del potencial de fuerza media (PMF) para caracterizar la energía libre de transferencia de diferentes iones (Na^+ , H^+) a través de una interfase líquido|líquido, haciendo especial énfasis en la transferencia de protones *vía* autoprotólisis de agua. Se utiliza un potencial reactivo desarrollado por Garofalini et al. [212] para describir la fase acuosa teniendo en cuenta el equilibrio de disociación de agua. Esto permite describir el dragado de este ión y la protonación de especies a través de la interfase. Sobre la base de los resultados expuestos se proponen mecanismos para la transferencia de protones y la protonación interfacial de especies. Se utiliza Piridina como base débil neutra para analizar el proceso de autoprotólisis de agua.

6.1. Introducción

Dinámica molecular es el estudio de como las moléculas se mueven, deforman e interactúan en un dado tiempo. La predicción e interpretación de estos cambios es esencial en química, física, biología, ingeniería y otros campos. Las simulaciones de dinámica molecular no son principalmente para crear películas de moléculas. A menudo se utilizan para desarrollar predicciones cuantitativas

del tamaño y forma molecular, flexibilidades, interacciones con otras moléculas, comportamiento bajo presión y la frecuencia relativa de un estado o conformación con respecto a otro. La compleja naturaleza de los campos de fuerza involucrados y el gran tamaño de los sistemas moleculares típicos hacen que las dinámicas moleculares sean casi siempre caóticas [213].

La técnica de dinámica molecular se basa en la resolución numérica de las ecuaciones clásicas de movimiento. Quizá su forma mas general puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (6.1)$$

donde el Lagrangiano $L(\dot{q}_i, q_i)$ esta definido en términos de energía cinética y pontencial:

$$L = K - U \quad (6.2)$$

y se considera que es función de las coordenadas generalizadas (q_i) y sus derivadas respecto del tiempo (\dot{q}_i).

Si consideramos ahora un ensamble de átomos, compuesto de N partículas, las cuales tienen masa m_i y coordenadas cartesianas $\{\mathbf{r}_i\}$, las trayectorias de movimiento del sistema de partículas puede obtenerse resolviendo las ecuaciones clásicas [214]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (6.3)$$

donde F_i es la fuerza ejercida sobre la partícula i , la cual puede ser calculada a partir de un potencial de interacción entre los átomos $U(\{\mathbf{r}_i\})$ según:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\{\mathbf{r}_i\}) = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial x_i} \hat{x} - \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial y_i} \hat{y} - \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial z_i} \hat{z} \quad (6.4)$$

donde (x_i, y_i, z_i) son las coordenadas de la partícula i y \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} son vectores unitarios. La integracion de las ecuaciones de Newton dan como resultado las

trayectorias de movimiento y de esta forma, las coordenadas espaciales de cada partícula se pueden conocer a cada instante de tiempo t .

Diversas simulaciones computacionales, tales como Monte Carlo y dinámica molecular han sido extensamente utilizadas para el cálculo de perfiles de energía o potenciales de fuerza media (PMF) en interfaces líquido|líquido [87, 90, 215–239]. El proceso de transporte iónico a través de una interfase entre agua y un solvente orgánico inmiscible es de gran interés, no sólo debido a su importancia fundamental en los sistemas químicos y biológicos, sino también porque es un fenómeno diverso e interesante. El proceso de transferencia iónica es importante también en problemas ambientales tales como la interacción entre solventes orgánicos contaminados con napas subterráneas y la química de separación llevada a cabo a partir de sistemas de dos solventes [240, 241]. En cuanto a transferencia iónica entre dos líquidos inmiscibles se refiere, existen varias preguntas fundamentales a responder. Por ejemplo, ¿el proceso por el cual el ión cruza la interfase requiere una energía de activación, ¿Cual es la naturaleza de dicha barrera? ¿El proceso esta relacionado con la orientación de moléculas de solvente en la interfase o con la necesidad de cambiar moléculas en la esfera de solvatación? ¿Cual es el rol de la estructura interfacial en el proceso? El interés en simulaciones computacionales de transferencia de iones se ha intensificado desde que Benjamin publicó resultados de su trabajo sobre mecanismos y dinámicas de transferencia de un ión cloruro a través de una interfase agua|1,2-DCE [87]. Debido a las aproximaciones en base al cálculo de energía libre, Benjamin sugiere que, debido a la presencia de un mínimo de energía, la transferencia de iones a través de la interfase es un proceso activado. Luego, Schweighfer y Benjamin estudiaron el transporte del ión amonio en una interfase líquido|líquido agua|nitrobenzeno y no encontraron una barrera cuando el sistema esta totalmente equilibrado [216]. Fernandes y colaboradores reportan una serie de simulaciones de dinámica molecular sobre el proceso de

transferencia iónica desde agua a un solvente orgánico. Los valores de energía libre calculados en este trabajo están en acuerdo con la evidencia experimental, y no se observa un mínimo en los perfiles de energía para la transferencia [242]. Dang y colaboradores han publicado resultados en donde se utiliza dinámica molecular y modelos con potenciales polarizables para el estudio de los mecanismos de transporte de un ión cloruro o un ión cesio a través de agua|cloroformo [228]. Los perfiles de energía libre calculados para ambos iones incrementa monotonamente sin la presencia de un mínimo en la interfase líquido|líquido. La primera esfera de coordinación se reduce significativamente al pasar de un medio acuoso a un medio no acuoso. La coextracción de moléculas de agua por parte del ión al pasar a un medio no acuoso es observada. Este efecto llamado "dedo de agua" ha sido informado en trabajos previos [87, 216]. Recientemente se han publicado trabajos sobre la transferencia de iones en una interfase líquido|líquido, en donde se calculan perfiles de energía libre y potenciales de fuerza media en función de la coordenada de dragado para iones como calcio [243], tiocianato [244], cloruro [245], o moléculas como metano [246]. Además Morita et al. ha publicado recientemente un mecanismo en donde se estudia la influencia de las estructuras formadas durante la formación del "dedo de agua" [247].

En este capítulo se caracterizan los mecanismos de transferencia de iones como sodio, próton y una molécula de piridina en una interfase entre agua y 1,2-DCE, utilizando un potencial disociativo para describir la fase acuosa de manera que pueda ocurrir la protonación de la molécula y la posterior formación de iones HO^- . Se utiliza potencial de fuerza media (PMF) como una herramienta para estudiar la energía de la especie que se transfiere a través de la interfase. En particular, los resultados están centrados en discutir algunos aspectos fundamentales de la transferencia a través de agua y una fase orgánica inmiscible. En particular, se hace especial énfasis en el uso del

potencial de fuerza media (PMF) para la transferencia de un ión, la dinámica del cambio de la esfera de solvatación durante el dragado del ión a través de la interfase y el rol de la estructura de la interfase.

6.2. Implementación de un potencial disociativo para agua.

La simulación y la comprensión del agua ha sido un problema constante durante más de tres décadas, y su importancia no puede ser subestimada. Garofalini et al ha desarrollado un nuevo potencial disociativo para agua modificando el potencial rígido de agua desarrollado por Guillot y Guissani (GG) [248], de esta manera se reproducen las propiedades del agua con mayor exactitud y también se permite la disociación de agua [212]. El nuevo potencial disociativo para agua es un potencial de múltiples cuerpos con términos de dos cuerpos y términos de tres cuerpos. El termino par (dos cuerpos) es basado en el potencial rígido desarrollado anteriormente (GG) [248]. Sin embargo, en el potencial disociativo, se agregan las interacciones intramoleculares. También, debido al uso de la sumatoria de Wolf [249] para tener en cuenta la naturaleza de largo alcance de las interacciones del termino de Coulomb, los parámetros en el potencial GG original son modificados. El potencial esta dado por:

$$U_{2-body} = U_{qq} + U_{q^d q^d} + U_{qq^d} + U_{q^d q} + U_{rep} + U_{disp} \quad (6.5)$$

donde

$$U_{qq}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right) \quad (6.6)$$

$$U_{q^d q^d}(r_{ij}) = \frac{q_i^d q_j^d}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{2\xi}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right) \quad (6.7)$$

$$U_{qq^d}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j^d}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\sqrt{2}\xi}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right) \quad (6.8)$$

$$U_{q^d q}(r_{ij}) = \frac{q_j q_i^d}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\sqrt{2}\xi}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right) \quad (6.9)$$

$$U_{rep}(r_{ij}) = A_{rep}^{ij} \frac{\operatorname{erfc}(z_{ij})}{z_{ij}} \left(z_{ij} = \frac{r_{ij}}{2\xi_r^{ij}}\right) \quad (6.10)$$

$$U_{disp}(r_{ij}) = \frac{-C_6^{ij}}{r_{ij}^6} \quad (6.11)$$

donde q_i^d es la carga difusa de una partícula i . En el potencial original de GG, $q_i^d \approx \frac{-q_i}{4}$, así que en el nuevo potencial disociativo se toma $q_i \approx -4q_i^d$, usando $q_H^d = 0,113$ y permitiendo que oxígeno sea dos veces el valor de hidrógeno.

Para interacciones de Coulomb de largo alcance, se utiliza la sumatoria de Wolf [249]. La sumatoria de Wolf expresa la contribución de la energía de Coulomb como:

$$E^{ele} = E_{(1)}^{ele} + E_{(2)}^{ele} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^{\infty} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right)}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^{\infty} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right)}{r_{ij}} \quad (6.12)$$

El segundo termino mostrado es considerado despreciable mediante la elección adecuada de β y una distancia de corte R_c , dando la siguiente expresión para la energía:

$$E_{(1)}^{ele} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i; r_{ij} < R_c}^{\infty} \left(\frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right)}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \left\{ \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta}\right)}{r_{ij}} \right\} \right) - \left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{R_c}{\beta}\right)}{2R_c} + \frac{1}{\beta\pi\frac{1}{2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (6.13)$$

En el potencial GG original, la distribución de carga de cada átomo es modelada como una carga puntual sobre un átomo mas una carga difusa que reduce la carga neta en función de la distancia al átomo, basado en la función error. La contribución de la carga difusa a la carga total de un ión i varia en función

de la distancia, basado en el término q_i^d , el cual es opuesto en signo al término q_i , reduciendo así la carga efectiva sobre un ión i como función de la distancia entre un par ij y el valor de ξ . En el caso del potencial disociativo de Garofalini [212], el potencial de Coulomb también es reducido a través de un parámetro β , por la sumatoria de largo alcance en el término de la función error ($\text{erfc}(x)$) en las Ec. 6.6, 6.7, 6.8, 6.9. Mientras menor sea el valor de ξ , la contribución de la carga difusa sobre la carga total incrementa a su máximo. En el caso a tratar, ξ es fijado con un valor grande para que la carga difusa contribuya ligeramente a la carga total. Sin embargo, esto es compensado por el término de la función error ($\text{erfc}(x)$) de la sumatoria de Wolf. Los potenciales de pares actúan entre todos los pares de átomos y no se distingue entre moléculas. Esto resulta en un modelo atomístico completo del agua que permite su disociación.

Además del potencial de dos cuerpos anterior, se añade un potencial de tres cuerpos a la interacción general, con la siguiente forma funcional:

$$U_3(r_i, r_j, r_k) = v_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jik}) \quad (6.14)$$

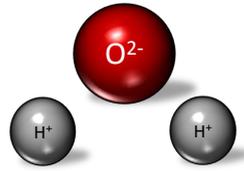
donde

$$v_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_{jik} \exp \left[\frac{\gamma_{ij}}{(r_{ij} - r_{ij}^0)} + \frac{\gamma_{ik}}{(r_{ik} - r_{ik}^0)} \right] [\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_{jik}^0)]^2 \quad (6.15)$$

El efecto de esta función es modificar la interacción entre tres átomos dependiendo su desviación de un ángulo ideal, $\cos(\theta_{jik}^0)$. El uso de un función de este tipo permite que la molécula de agua pueda alcanzar los ángulos correctos. Los parámetros usados en el potencial de tres cuerpos son tales que, únicamente, los ángulos H-O-H en agua regulados a $104,2^\circ$ (i.e. λ existe sólo para $jik=HOH$ y es idénticamente cero para OOH o HHO o OHO). Con el

objetivo de alcanzar este ángulo, θ_{jik}^0 es fijado como 100° , que en combinación con la interacción repulsiva HH crea un mínimo a 104° . La lista de parámetros utilizados se muestran en la siguiente Fig. 6.1. Los valores de ξ_r^{HO} (interacción repulsiva de corto alcance del HO) puede ser fijados para temperaturas desde 263 a 373 K y presiones de 1 a 6000 atm a través de la siguiente ecuación:

$$\xi^{\text{HO}}(T, P) = \sum_{m=0, n=0}^{m=3, n=5} A_{mn} \cdot P^m \cdot T^n \quad (6.16)$$



Parámetros del potencial de dos cuerpos				
Especies	$A^{\text{rep}}(\text{J})$	$\xi(\text{\AA})$	$\xi_r(\text{\AA})$	$C_6(\text{J}\text{\AA}^6)$
O-H	$2,283 \times 10^{-16}$	24	$f(T,P)$ Ec. 6.12	
O-O	$4,250 \times 10^{-17}$	24	0,610	$4,226 \times 10^{-18}$
H-H		24		

Parámetros del potencial de dos cuerpos		
Especies	q/e	q^d/e
O	-,904	+,226
H	+,452	-,113

Parámetros del potencial de tres cuerpos				
Especies	$\lambda(\text{ergs})$	$r_{\text{OH}}^0(\text{\AA})$	$\gamma(\text{\AA})$	θ_{HOH}^0
H-O-H	$30,00 \times 10^{-11}$	1,6	1,3	100

Matriz de la ecuación 6.12 Columnas A(:,0)- A(:,2)		
0,655726502	$-1,04442689 \times 10^{-2}$	$8,31892416 \times 10^{-5}$
$3,403472 \times 10^{-4}$	$-3,986929 \times 10^{-6}$	$1,742261 \times 10^{-8}$
$-4,057853 \times 10^{-8}$	$4,677537 \times 10^{-10}$	$-2,007873 \times 10^{-12}$
$1,657262 \times 10^{-12}$	$-1,838785 \times 10^{-14}$	$7,549619 \times 10^{-17}$

Matriz de la ecuación 6.12 Columnas A(:,3)- A(:,5)		
$-3,07929142 \times 10^{-7}$	$-1,04442689 \times 10^{-10}$	$-3,73609493 \times 10^{-13}$
$-3,364186 \times 10^{-11}$	$2,419996 \times 10^{-14}$	0
$3,800411 \times 10^{-15}$	$-2,672717 \times 10^{-18}$	0
$-1,355453 \times 10^{-19}$	$8,939302 \times 10^{-23}$	0

Figura 6.1: Representación esquemática de la molécula de agua y tabla de los parámetros utilizados en las simulaciones de dinámica molecular para el potencial reactivo de Garofalini et al [212].

Todos los cálculos de Dinámica Molecular (DM) fueron realizados utilizando el programa de código libre LAMMPS [250]. En todas las simulaciones, las interacciones de Coulomb de largo alcance fueron calculadas a través de la sumatoria de Wolf [249], con un radio de corte de 1 nm. El paso de tiempo fue fijado en 0,1 fs en todas las simulaciones, y se usó un algoritmo Nordseick-Gear de quinto orden [251]. El ensamble utilizado en este caso fue NVT (numero de partículas, volumen y temperatura constantes). En las simulaciones de agua se construyó una caja con 1500 moléculas, las cuales se equilibraron termicamente durante 10000 pasos de tiempo. Después de esta equilibración, se cálculo durante 500000 pasos de tiempo, tomando información cada 200 pasos y promediando cada 100 datos obtenidos. La función de distribución radial describe

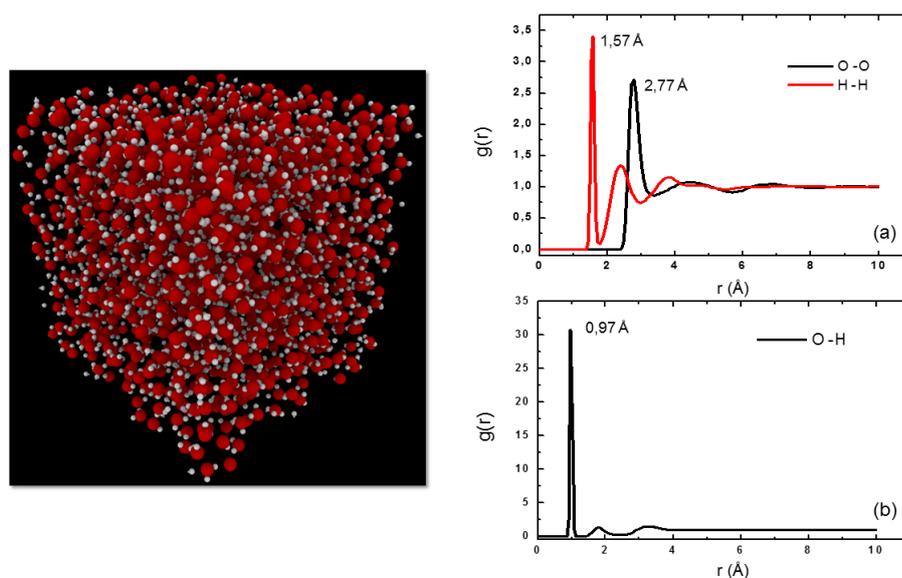


Figura 6.2: Captura instantánea de una simulación de una caja conteniendo 1500 moléculas de agua. Funciones de distribución radial en función del radio: (a) para los pares H-H y O-O. (b) para el par H-O.

la variación de la densidad como función de la distancia medida (en este caso la distancia es el radio de una esfera) desde una partícula de referencia. Esta función se determina usualmente calculando la distancia entre todos los pares de partículas y colocando los datos en función del radio, constituyendo un herramienta útil para el análisis estructural de las moléculas en estudio. La Fig.

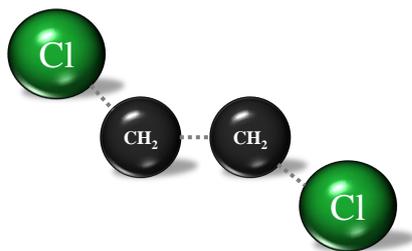
6.2 muestra un captura instantánea de la simulación de una caja conteniendo 1500 moléculas de agua y los perfiles de distribución radial ($g(r)$) en función del radio para los pares O-O, H-H y H-O. Los valores son similares a los encontrados en bibliografía [252, 253] y el enlace H-O es aproximadamente 0,97 Å.

6.3. Construcción de una interfase líquido|líquido utilizando 1,2-dicloroetano y agua.

La interfase entre dos líquidos inmiscibles es un entorno inhomogeneo sobre el cual se conoce poco en comparación con otro entorno de fase condensada. Es de esperar que las fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas en esta región de lugar a propiedades estructurales y dinámicas únicas de la interfase, pero la observación directa de estas propiedades es difícil de alcanzar. La utilización de sondas experimentales en interfases líquido|líquido es complicado debido al pequeño tamaño de la región y a la profundidad de la interfase [254–258]. Diversas dificultades matemáticas y numéricas limitan la aplicación de mecánica estadística teórica para la investigación de rasgos simples de la interfase. Es por esto que el conocimiento detallado acerca de interfases líquido|líquido proviene de simulaciones de dinámica moléculas y Monte Carlo [259].

En esta sección se muestran los rasgos mas importantes en la construcción de una interfase líquido|líquido formada por el contacto de agua|1,2-DCE para simulación DM. El sistema en estudio esta compuesto de 1000 moléculas de 1,2-DCE y 4046 moléculas de agua en contacto en una caja rectangular de sección transversal de 49,55 x 49,55 Å sobre el plano x - y y una longitud (a o largo del eje z) de 103,43 Å. El sistema posee condiciones de contorno en todas las coordenadas (x, y, z) . Este sistema fue equilibrado a 298 K utilizando

potenciales de LJ-Coulomb de largo alcance entre todos los átomos que componen el sistema [215] durante distintos pasos de tiempo en ensamble NPT y luego NVT. Luego de estos pasos de equilibración se toma la configuración final como punto de partida de la nueva simulación. El agua se describe a través del potencial disociativo descrito en la sección 6.2 [212].



Parámetros del potencial intramolecular del 1,2 -DCE^a

k_{CC}	620 kcal/mol Å ⁻²
r_{CC}^{eq}	1,53 Å
k_{CCl}	464 kcal/mol Å ⁻²
r_{CCl}^{eq}	1,787 Å
k_{θ}	88 kcal/mol Å ⁻²
θ_{CCCl}^{eq}	108,2 °
V_1	-0,24 kcal/mol
V_2	0,1 kcal/mol
V_3	3,228 kcal/mol

Parámetros de interacción no enlazante de Lennard-Jones^b

Átomo	σ (Å)	ϵ (Å)	Q (e) ^a
O	3,166	0,155	-
H	0	0	-
Cl	3,400	0,210	-0,227
CH ₂	3,800	0,0118	0,227

Figura 6.3: Representación esquemática de la molécula de 1,2 -DCE y tabla de los parámetros geométricos de 1,2-DCE y parámetros de interacción no enlazante de LJ utilizados en las simulaciones de dinámica molecular.^a Parámetros geométricos tomados de [215]. ^b Parámetros de Lennard-Jones correspondientes al modelos de OPLS [260]. ^c Cargas parciales tomadas de [215].

Cada molécula de DCE es representada por un modelo de cuatro átomos, en el cual cada grupo CH₂ es remplazada por una unidad atómica de masa 14.

Los potenciales intramoleculares incluyen estiramientos, flexión y torsión del enlace C-C y esto es dado por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 2V_{DCE} = & k_{CC} (r_{CC} - r_{CC}^{eq})^2 + k_{CCl} (r_{CCl} - r_{CCl}^{eq})^2 + \\
 & k_{CCl} (r_{CCl2} - r_{CCl}^{eq})^2 + k_{\theta} (\theta_1 - \theta_{CCl}^{eq})^2 + \\
 & k_{\theta} (\theta_2 - \theta_{CCl}^{eq})^2 + V_1 (1 + \cos \phi) + \\
 & V_2 (1 + \cos 2\phi) + V_3 (1 + \cos 3\phi)
 \end{aligned} \tag{6.17}$$

donde $\theta_{1,2}$ son los ángulos de flexión y ϕ es el ángulo de torsión. Los parámetros utilizados en la simulación se detallan en la tabla de la Fig. 6.3 [215, 245].

El potencial intermolecular (no enlazante) DCE-DCE y el potencial DCE-agua son representados por simplicidad como la suma de pares Coulomb+6-12 Lennard-Jones (LJ):

$$V_{NB} = \sum_{i,j} \left(\frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) \tag{6.18}$$

donde el átomo i y el átomo j pertenecen a dos diferentes moléculas. Las interacciones no enlazantes 1,4 entre los átomos de cloro en la misma molécula de DCE, también son incluidos. Los parámetros θ_{ij} y ϵ_{ij} son calculados utilizando la siguiente regla: $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$ y $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}$. Las interacciones intermoleculares en el sistema han sido suavemente fijadas en cero para grandes distancias en consistencia con las condiciones de contorno. El paso de tiempo utilizado es 0,5 fs.

La caja de simulación es dividida en bloques de 0,1 Å de longitud, paralelos al plano x - y . La densidad del sistema es calculada en cada bloque por separado. La Fig. 6.4 muestra los perfiles de densidad determinados de esta manera, es posible observar que las densidades en el seno de cada fase está de acuerdo con los valores experimentales ($\rho(\text{DCE}) = 1,246 \text{ g cm}^{-3}$ y $\rho(\text{Agua}) = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$). Estos datos son promediados de un cálculo de 50 ps. La inmiscibilidad

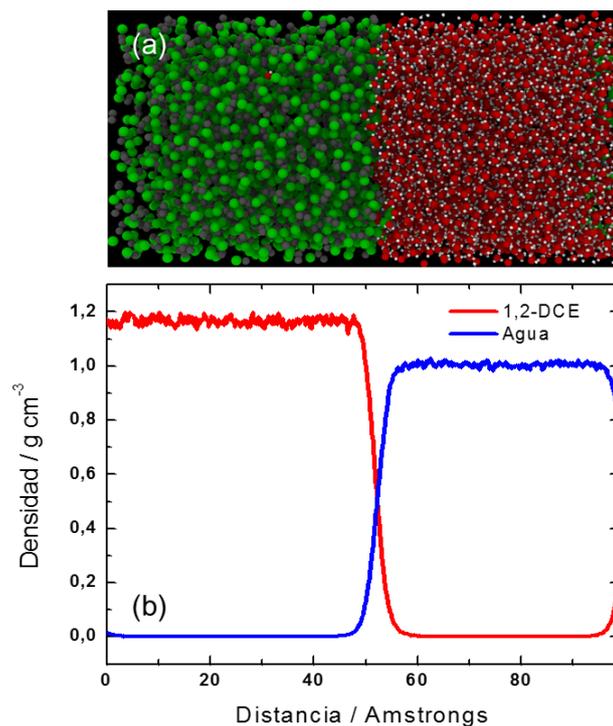


Figura 6.4: Simulación de una interfase entre agua|1,2 DCE: (a) Captura instantánea de la caja de simulación conteniendo agua y 1,2-DCE. (b) Perfil de densidad para un sistema agua|1,2-DCE a una temperatura de 298 K.

de los dos líquidos en este modelo es el resultado de la fuerte interacción puente hidrógeno en el agua.

6.4. Transferencia de un ión sodio a través de una interfase líquido|líquido

En esta sección se caracteriza la transferencia de un ión sodio a través de una interfase agua|1,2-DCE utilizando un modelo disociativo para describir la fase acuosa. El uso de un potencial atomístico de agua que permite la disociación de la misma y de otras moléculas provee resultados mas realistas en sistemas donde se espera que estas reacciones ocurran. Estas simulaciones se realizan con el objetivo de obtener información mas realista acerca de la energética de transferencia de Na^+ en un interfase líquido|líquido y la rees-

tructuración de la esfera de solvatación al pasar de una fase acuosa a una fase orgánica. El sistema a simular esta constituido de dos fases, como se explicó



Parámetros del potencial de dos cuerpos				
Especies	$A^{\text{rep}}(\text{J})$	$\xi(\text{Å})$	$\xi_r(\text{Å})$	$C_6(\text{J Å}^6)$
Na-Na	$1,998 \times 10^{-19}$	24	1,004	$1,698 \times 10^{-19}$
Na-Cl	$2,111 \times 10^{-17}$	24	0,6434	$9,925 \times 10^{-19}$
Cl-Cl	$7,063 \times 10^{-19}$	24	0,997	$4,170 \times 10^{-18}$
Na-O	$2,685 \times 10^{-17}$	24	0,5375	$1,015 \times 10^{-18}$
Na-H	$5,787 \times 10^{-19}$	24	0,6171	
Cl-O	$3,626 \times 10^{-17}$	24	0,6952	$4,3821 \times 10^{-18}$
Cl-H	$1,831 \times 10^{-18}$	24	0,5745	

Parámetros del potencial de dos cuerpos		
Especies	q/e	q^d/e
Na	+1,0	-0,25
Cl	-1,0	+0,25

Parámetros del potencial de tres cuerpos				
Especies	$\lambda(\text{ergs})$	$r_{\alpha\beta}^0(\text{Å})$	$\gamma(\text{Å})$	θ_{HOH}^0
Na-O-Na	1×10^{-11}	2,8	2,0	109,5
Na-O-H	5×10^{-11}			109,5
	$ij = \text{O-Na}$	2,8	2,0	
	$ik = \text{O-H}$	1,5	1,2	

Figura 6.5: Representación esquemática del ión Na^+ y del ión Cl^- . Tabla de los parámetros utilizados para estos iones en las simulaciones de dinámica molecular para el potencial reactivo de Garofalini et al [212].

en la sección 6.3, mas un catión sodio (Na^+) y un anión cloruro (Cl^-). Para incluir estos iones en el sistema se utilizaron los parámetros de dos cuerpos y tres cuerpos descritos por Garofalini et al. [261] para Na^+ y Cl^- dentro del potencial disociativo de agua. Las interacciones de tres cuerpos no existen para todos los tripletes jik , sólo para HOH, NaOH y NaONa. Los parámetros finales para las interacciones de dos y tres cuerpos para ion-ion, ion-O y ion-H son mostradas en la tabla de la Fig. 6.5.

Las simulación de dinámica molecular se realizó sobre un sistema que contiene un ión sodio, un ión cloruro, 1000 moléculas de 1,2-DCE y 4046 moléculas de agua en una caja rectangular de $49,5 \times 49,5 \times 103,4$ Å. Este sistema da densidades de $0,999$ y $1,192$ g/cm³ para agua y 1,2-DCE, respectivamente. El catión Na^+ es ubicado en una cavidad de 4 Å de diámetro en el medio de la fase acuosa ($x = 25, y = 25, z = 80$ Å), mientras que el anión Cl^- se coloca en una cavidad del mismo tamaño, pero en un extremo de la caja en el lado acuoso ($x = 5, y = 5, z = 80$ Å). Este ión se utiliza fundamentalmente para mantener la electroneutralidad del sistema y darle realismo a la simulación. Las moléculas de agua están localizadas en una región $z > 52$ Å, mientras que las moléculas de 1,2-DCE se encuentran en la región $z < 52$ Å. La Fig. 6.6 es una representación esquemática del sistema donde el ión Na^+ se encuentra en el seno de la fase acuosa y la interfase por donde atraviesa el catión se encuentra perpendicular al eje z .

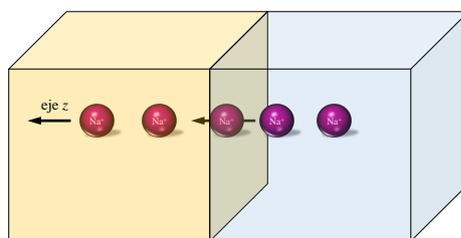


Figura 6.6: Representación esquemática de la celda de simulación para la transferencia de un ión Na^+ a través de una interfase agua|1,2-DCE.

En primer lugar, las simulaciones son equilibradas usando potenciales de LJ-Coulomb para todos los átomos [215, 260] durante 500 ps utilizando ensambles NPT y NVT, luego el sistema se equilibró utilizando el potencial disociativo para agua y los parámetros de la tabla de la Fig. 6.5 durante 250 ps empleando un ensamble NVT.

La Fig. 6.7 muestra la estructura del agua alrededor de los iones Na^+ y Cl^- a través de las funciones de distribución radial con O y H. Las funciones

de distribución radial en la Fig. 6.7 (a) indican que en promedio las distancias $\text{Na}^+\text{-O}$ (r_{NaO}) y $\text{Na}^+\text{-H}$ (r_{NaH}) para la primera esfera de solvatación son 2,38 y 3,01 Å, respectivamente. Lo cual indica que las moléculas de agua se orientan preferencialmente con el átomo de O mas cerca del Na^+ , como es de esperar si se consideran interacciones electrostáticas. El número de coordinación de la primera esfera de solvatación que se extrae de la integración del primer pico de la función de distribución radial $\text{Na}^+\text{-O}$ (Fig.6.7 (b)) da un valor de 5,8 moléculas de agua. Estos valores tienen una excelente correlación con los valores determinados experimentalmente [262, 263]. Las funciones de distribución radial observadas en la Fig. 6.7 (c) muestran en promedio las distancias $\text{Cl}^-\text{-O}$ (r_{ClO}) y $\text{Cl}^-\text{-H}$ (r_{ClH}) para la primera esfera de solvatación son 3,23 y 2,29 Å, respectivamente. Estos valores también correlacionan bien con la evidencia experimental [264, 265].

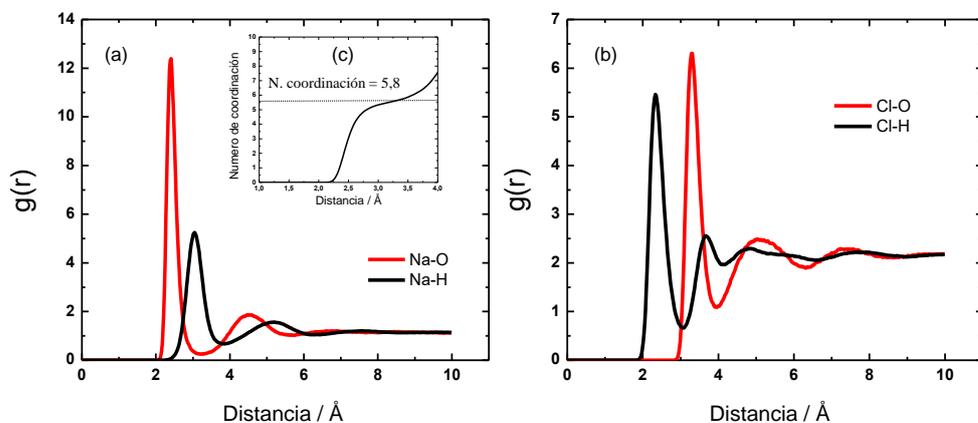


Figura 6.7: Funciones de distribución radial para: (a) Na-X y (b) Cl-X ($X=\text{O},\text{H}$) en el seno de la fase acuosa. (c) Número de coordinación en función de la distancia extraído al integrar el perfil Na-O.

El potencial de fuerza media (PMF) es la energía libre en función de una coordenada de reacción u otro parámetro de orden [266]. Este es una herramienta útil que provee información mecanística sobre la transferencia de iones. Los perfiles de PMF dependen significativamente de la entropía del sistema

así como de las interacciones intra- intermoleculares, de tal manera que el cálculo del PMF en materia condensada ha sido un desafío para simulaciones computacionales. Recientemente se ha propuesto una nueva herramienta para el cálculo de perfiles de PMF, esta se denomina "Steered Molecular Dynamics" o SMD [267–270]. En una simulación SMD, un ión o una molécula de interés es dirigida por un tip de microcopia de fuerza atómica (AFM) imaginario, basandose en el teorema de la igualdad de Jarzynski [271, 272], el cual permite obtener un perfil PMF desde dinámicas moleculares de no-equilibrio. A pesar de que parámetros optimizados tales como la velocidad de dragado y la restricción armónica que conecta el tip imaginario de AFM con la molécula de interés, deben ser determinados antes de la simulación, esta aproximación provee un forma efectiva de explorar el PMF de un sistema de fase condensada. La Fig. 6.8 muestra un tip de AFM imaginario que empuja un ión de interés, mostrando los parámetros de interés como la velocidad de dragado y la constante del resorte (k) de la restricción armónica.

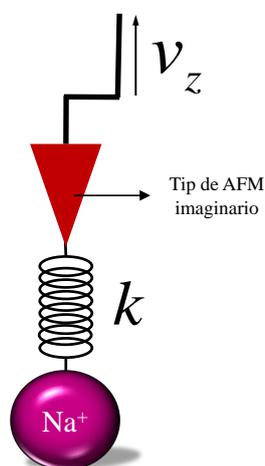


Figura 6.8: Representación de un tip imaginario de AFM utilizado en simulaciones SMD del presente sistema, el cual está unido a un ión Na^+ a través de un oscilador armónico con una constante de resorte k , y es dragado en dirección del eje z con una velocidad de dragado v_z constante.

La Fig. 6.9 (a) muestra el PMF para la transferencia de Na^+ a través de una interfase líquido|líquido de agua|1,2-DCE a 298 K en función del eje z

normal a la interfase a una velocidad constante de $1,66 \times 10^{-5}$ Å/ fs [243]. El perfil PMF muestra un incremento monótono, sin evidencias de un barrera energética. La energía estimada de transferencia supera los 20 kcal/mol y el mayor incremento ocurre cuando el ión atraviesa la interfase. El cambio de energía es positivo ya que el ión Na^+ es una especie hidrofílica. Los perfiles de densidad calculados cuando el ión se encuentra en la interfase se muestran en la Fig. 6.9 (b). Estos resultan muy similares a los observados para ambos líquidos puros (Fig. 6.4). La Fig. 6.10 muestra tres capturas instantáneas del

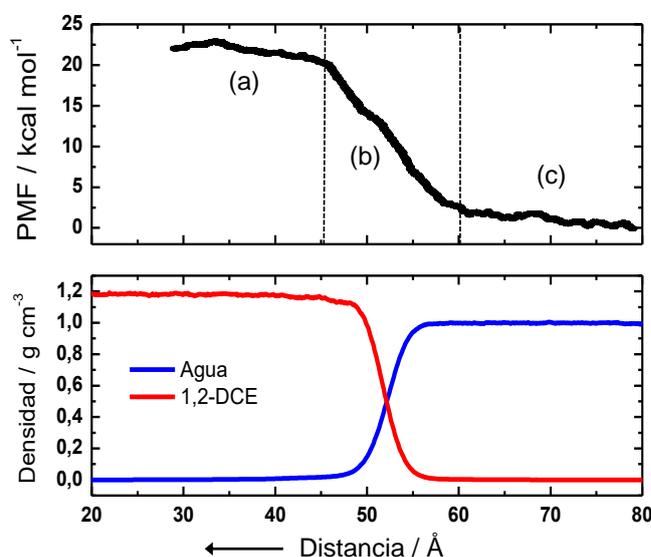


Figura 6.9: Potencial de fuerza media (PMF) en función de la coordenada de dragado, para la transferencia de catión Na^+ a través de una interfase agua|1,2-DCE (Figura superior). Perfiles de densidad de ambas fases cuando el ión se encuentra en la interfase (Figura inferior).

proceso de transferencia del ión sodio. En la Fig. 6.10 (a) el ión se encuentra en la fase acuosa acercándose a la interfase. Luego, en la Fig. 6.10 (b) se observa un cono de agua que se forma por la coextracción de moléculas de agua a la fase orgánica mientras ocurre el dragado del ion. Este efecto ha sido mencionado por Benjamin en trabajos previos [87], a distancias cortas (<12 Å medidos desde la interfase), cuando un ión se transfiere a un medio no acuoso. Debido a una fuerte interacción puente hidrógeno entre las moléculas de agua, este "dedo de agua" persiste por algunos nanosegundos en la simulación. Este

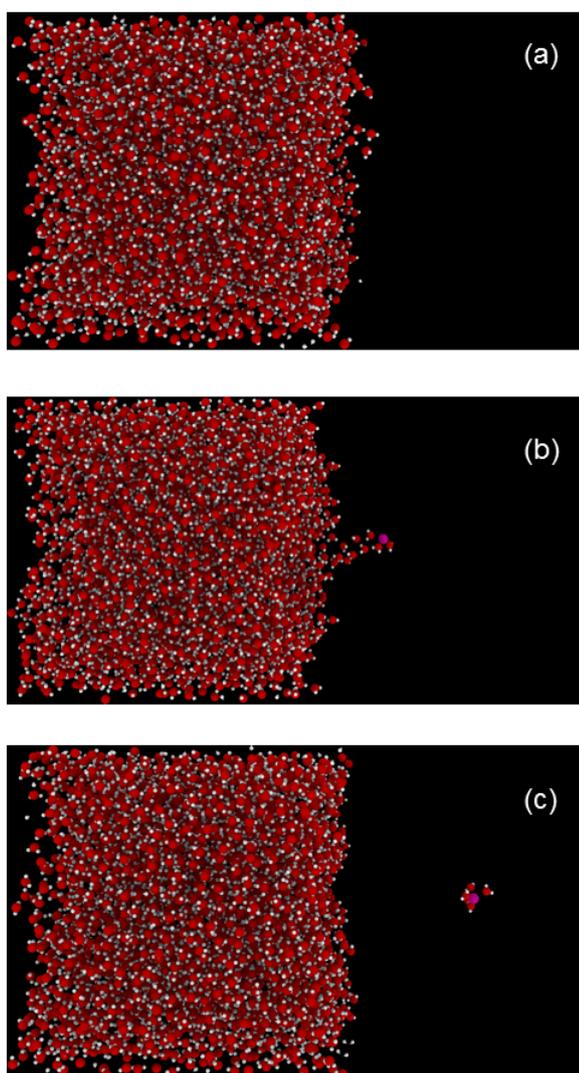


Figura 6.10: Tres capturas instantáneas del proceso de transferencia de Na^+ a distintos tiempos marcados en la Fig.6.9. Por claridad, las moléculas 1,2-DCE, en el lado derecho, no son visibles. (a) Na^+ . En la fase acuosa acercándose a la interfase. (b) Na^+ formando un "dedo de agua" con las moléculas coextraídas. (c) Na^+ en el seno de la fase orgánica.

efecto desaparece cuando el ión sodio se mueve dentro de la fase orgánica (6.10 (c)). Se pueden asociar estos pasos sucesivos con la evolución del perfil de PMF durante la transferencia a través de la Fig. 6.9 (a).

Al final del proceso de dragado, se calculó el número de coordinación del ión sodio en 1,2-DCE (Fig. 6.11). Este valor es de 4,7 moléculas de agua, el cual indica significativamente que el proceso de transferencia involucra cambios e

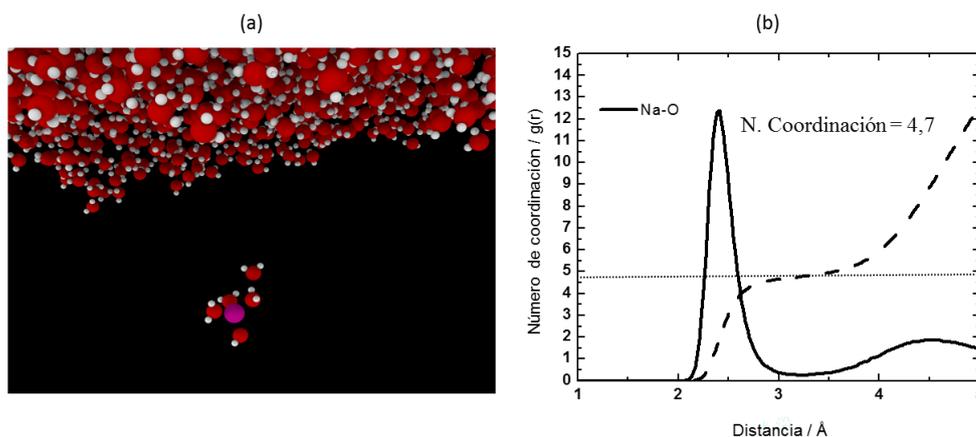


Figura 6.11: Estructura del sodio en la fase orgánica: (a) Captura instantánea ión Na^+ en la fase orgánica. Por claridad, las moléculas 1,2-DCE no son visibles. (b) Función de distribución radial para Na-O en función de la distancia. Integrando el esta función se puede obtener el numero de coordinación de la primera esfera de solvatación (—).

la primera esfera de coordinación como se ha demostrado anteriormente [273]. Resulta interesante mencionar que la estructura que adopta el ión sodio con las moléculas de agua que lo acompañan es la misma que exhiben los cluster de agua con este ión en cálculos ab initio [274]. Esta estructura posee 4 moléculas de agua con sus oxígenos apuntando hacia el ión, en un arreglo simétrico donde cada molécula mantiene una distancia fija del ión central y una molécula de agua que no esta enlazada directamente al ión sodio, sino que mantiene un interacción puente hidrógeno con las moléculas directamente enlazadas al ión sodio.

6.5. Transferencia de un protón a través de una interfase líquido|líquido.

La disociación de las moléculas de agua permite estudiar el ión hidronio, aunque la naturaleza cuántica del protón se ve aproximada a través de un enfoque clásico. El ión hidronio ha sido modelado clásicamente en trabajos previos [275], con resultados razonables. Dos importantes modelos estructurales para

el ión hidronio en agua han sido propuestos: el complejo Zundel [276], H_5O_2^+ , con el ión H_3O^+ enlazado mediante una unión puente hidrógeno a una molécula de agua. El complejo Eigen [277], H_9O_4^+ , con el ión H_3O^+ enlazado mediante una unión puente hidrógeno a tres moléculas de agua. Recientes simulaciones *ab initio* han mostrado que estas estructuras son casos límites de un complejo comportamiento [278].

En esta sección se caracteriza la transferencia de un protón a través de una interfase agua|1,2-DCE mediante simulaciones de dinámica molecular. De esta manera se construyó un sistema similar al descrito la sección 6.4, pero en este caso se reemplazo el ión Na^+ por un ión H^+ , manteniéndose el ión Cl^- en la misma posición. En este potencial disociativo, el protón interactúa no sólo electrostáticamente con las moléculas que lo rodean, sino que también puede formar enlaces puente hidrógeno con ellas, de manera que forma un ión hidronio (H_3O^+) con la molécula de agua mas cercana. Este ión hidronio tiene un tiempo de vida media aproximado de 17 ps [212], luego de este tiempo, el protón difunde en la fase acuosa a través del mecanismo de Grotthus [279]. Es por ello que el dragado del H^+ debe hacerse a una velocidad tal que no se pierda la identidad de este hidronio. Cabe mencionar que el dragado se realiza aplicando una velocidad constante sobre un ión H^+ , es por esto que la velocidad es demasiado lenta, luego de formar un ión hidronio, el protón empujado quedaría formando parte de un molécula de agua y la carga estaría localizada sobre un ión hidronio cercano. La posición inicial del próton es cercana a la interfase ($x = 25, y = 25, z = 65 \text{ \AA}$) para disminuir el recorrido dentro de la fase acuosa debido al corto periodo de tiempo de vida del ión hidronio.

La Fig. 6.12 muestra las funciones de distribución radial para los pares H-H e H-O del protón en la fase acuosa. El primer pico observado en la función H-O pertenece al enlace que forma el H^+ y el O de una molécula cercana para

formar el ión hidronio. El número de coordinación varía en función del tiempo dependiendo de la estructura en la que se encuentre el ion. Estos perfiles son evidencia de que se forma un ión hidronio poco tiempo después de comenzar la simulación. El perfil del potencial de fuerza media del ión H^+ a través de

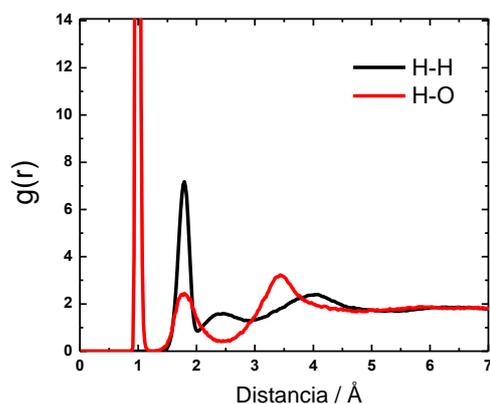


Figura 6.12: Función de distribución radial para el ión H^+ en fase acuosa a 298 K.

la interfase agua|1,2-DCE junto con el perfil de densidad global para la fase acuosa y la fase orgánica cuando el ión se encuentra en las cercanías de la interfase es mostrado en la Fig. 6.13. La velocidad de dragado utilizada es de $1 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$ y se empleó una simulación SMD para obtener el potencial de fuerza media. El dragado se realizó con un paso de tiempo de 0,5 fs y la simulación con un tiempo total de 450 ps. En el perfil de PMF para el protón se distinguen tres diferentes regiones. La primera donde el potencial crece monótonamente sin una barrera ni un mínimo observable (a). Luego, la energía alcanza un plateau durante unos 10 Å(b) y, por último, se observa un incremento de la energía nuevamente en la región perteneciente al seno de la fase orgánica (c).

No se observan cambios en los perfiles de densidad durante el dragado del ion. Estas regiones están relacionadas a diferentes comportamientos del ión durante el dragado. La primera región corresponde al paso del H^+ a través de la interfase, coextrayendo su primera esfera de solvatación y formando un "dedo

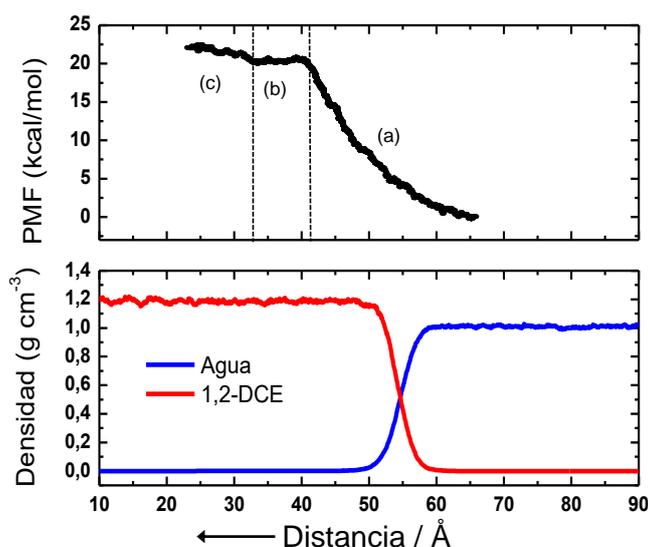
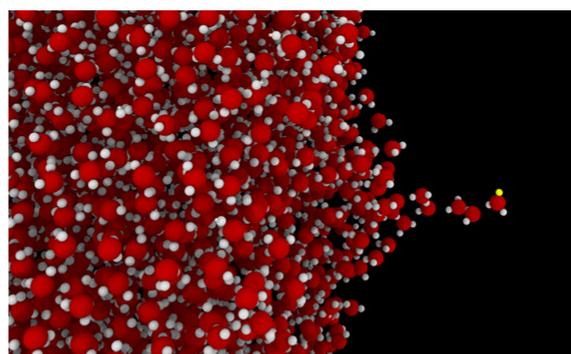
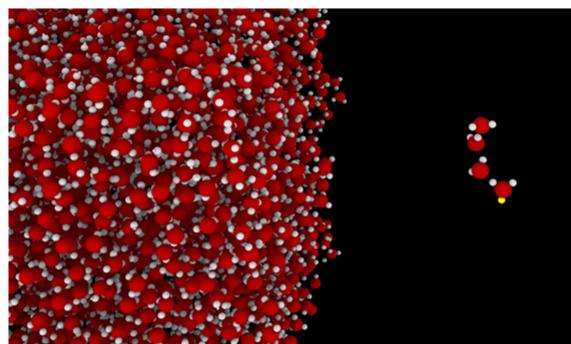


Figura 6.13: Potencial de fuerza media (PMF) en función de la coordenada de dragado, para la transferencia de catión H^+ a través de una interfase agua|1,2-DCE (Figura superior). Perfiles de densidad de ambas fases cuando el ión se encuentra en la interfase (Figura inferior).

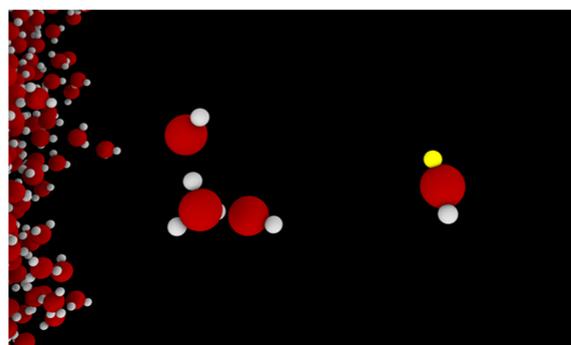
de agua" a medida que penetra en la fase orgánica Fig. 6.14 (a). La longitud de este "dedo de agua" puede variar significativamente en diferentes simulaciones utilizando las mismas condiciones, se observan longitudes que varían de 11 Å a 19 Å. Esto probablemente se deba a la estructura, de acuerdo al mecanismo de Grotthuss, que está formando el H_3O^+ al momento de atravesar la interfase. La segunda región, en donde se observa un plateau en la energía en el perfil, se corresponde con la trayectoria del ión luego de la ruptura del "dedo de agua" en la fase orgánica. En la Fig. 6.14 (b) se observa que el ión hidronio coextrae tres moléculas de agua desde la fase acuosa. Este número puede variar entre 1-3 moléculas de agua, probablemente por el mismo motivo que se mencionó antes sobre la estructura en la que se encuentra el ión hidronio. Por último, el incremento de la última región del PMF se debe a que, debido al mecanismo de Grotthuss, uno de los hidrógenos que conforman la molécula del ión hidronio interacciona con un molécula cercana y difunde formando un nuevo ión hidronio con dicha molécula, de esta manera el protón que se está dragando queda ahora formando una molécula de agua neutra y se desprende del resto



(a)



(b)



(c)

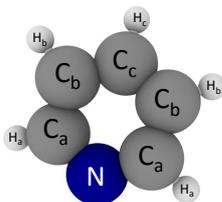
Figura 6.14: Tres capturas instantáneas del proceso de transferencia de H^+ a distintos tiempos marcados en la Fig.6.13. Por claridad, las moléculas 1,2-DCE, en el lado derecho, no son visibles. (a) H^+ formando un "dedo de agua" con las moléculas coextraídas. (b) H^+ en el seno de la fase orgánica. (c) H^+ formando parte de una molécula de agua neutra.

(Fig. 6.14(c)). Este último evento tiene ciertas probabilidades de ocurrir, es por esto que no es siempre observable durante la transferencia del protón de una fase acuosa a una fase orgánica.

6.6. Transferencia de una molécula de Piridina a través de una interfase líquido|líquido.

La molécula de Piridina es un anillo aromático de seis miembros similar al benceno, sólo que incorpora un átomo de nitrógeno (N). El par de electrones no enlazantes en el nitrógeno no es una parte del sexteto de electrones Π -aromático, y puede unir a un protón u otro electrófilo sin interrumpir el sistema aromático. La Piridina es una molécula polar y las interacciones dipolo-dipolo afectan significativamente sus propiedades termodinámicas. La molécula tiene una parte hidrofílica aceptora de protones y una parte hidrofóbica. La capacidad de formar enlaces puente-hidrógeno de la molécula da lugar a diversos fenómenos en solución. Hasta la fecha la Piridina y sus derivados alquilos han llamado mucho la atención debido a su creciente interés en la síntesis y aplicación en líquidos iónicos [280]. La Piridina es uno de los heterociclos aromáticos más simple utilizados como precursor de agroquímicos y productos farmacéuticos. En este caso el interés radica en que es una base débil mas fuerte que el agua de estructura simple. Como se ha visto anteriormente, los perfiles de PMF son esenciales para la comprensión adecuada de los procesos de transferencia, los cuales son inaccesibles experimentalmente. Es por esto que las simulaciones son invaluable. En esta sección se analiza desde un punto de vista energético la transferencia de una molécula de Piridina a través de una interfase agua|1,2-DCE, sin la posibilidad de protonación de dicha molécula.

El sistema es similar al utilizado en las secciones anteriores. La interacción de esta molécula con el restos de los átomos del sistema se describe a través de un potencial de Lennard-Jones con interacciones Coulómbica de largo alcance [282]. En la Fig. 6.15 se muestra una representación esquemática de la molécula de Piridina y una tabla con los parámetros geométricos y de simulación



Parámetros de interacción no enlazante de Lennard-Jones ^a			
Átomo	σ (Å)	ϵ (Å)	Q (e) ^b
N	3,250	0,170	-0,509
C _a	3,550	0,0700	0,110
C _b	3,550	0,0700	-0,269
C _c	3,550	0,0700	-0,125
H _a	0,030	2,42	0,176
H _b	0,030	2,42	0,202
H _c	0,030	2,42	0,197

Parámetros de estiramiento y flexión de la molécula de Piridina ^b			
Enlace	$k_b / (\text{kcal mol}^{-1} \text{Å}^{-2})$	Flexión	$k_a / (\text{kcal mol}^{-1} \text{rad}^2)$
C-C	469,0	C-C-C	63,0
C-N	483,0	C-C-N	70,0
C-H	367,0	C-N-C	70,0
		C-C-H	35,0
		N-C-H	35,0
Angulo	$A / \text{kcal mol}^{-1}$	δ / deg	m
C-N-C-H	6,800	180	2
C-C-C-H	3,625	180	2
H-C-C-H	0,302180	180	3

Ángulos de enlace para la molécula de Piridina ^b		Distancia/Å ^b	
Angulo		N-C _a	1,345
C _a -N-C _a	116,73	C _a -C _b	1,399
N-C _a -C _b	123,88	C _a -H _a	1,079
C _a -C _b -C _c	118,61	C _b -H _b	1,086
N-C _a -H _a	115,87		
C _b -C _c -C _b	118,30		

Figura 6.15: Representación esquemática de la molécula de Piridina. Tabla de los parámetros utilizados para esta molécula en las simulaciones de dinámica molecular. ^a [281], ^b [282].

utilizados.

El potencial de interacción intramolecular tiene la forma:

$$V^{\text{intramolecular}} = V_{\text{Estiramiento}} + V_{\text{Flexion}} + V_{\text{Torsion}} \quad (6.19)$$

El estiramiento de los enlaces son representados por un potencial armónico:

$$V_{\text{estiramiento}} = \sum_i k_{b,i} (r_i - r_{0,i})^2 \quad (6.20)$$

donde r_i es la distancia del enlace, $r_{0,i}$, la distancia de equilibrio del enlace y $k_{b,i}$ es la constante de fuerza de la oscilación armónica del enlace i . Las flexiones son representadas por funciones armónicas de forma:

$$V_{\text{flexion}} = \sum_i k_{a,i} (\theta_i - \theta_{0,i})^2 \quad (6.21)$$

donde $k_{a,i}$ es la constante de fuerza y $\theta_{0,i}$ es el valor de equilibrio del ángulo. El movimiento de torsión de la molécula es descrito por una función de tipo coseno:

$$V_{\text{torsion}} = \sum_i A [1 + \cos (m\phi_i - \delta)] \quad (6.22)$$

donde A es la mitad de la barrera de torsión intramolecular y ϕ_i es el ángulo de torsión.

Se generó una cavidad de 6 Å de diámetro en la fase en donde se coloca la Piridina, y todo el sistema, las dos fases y la molécula de Piridina, se equilibraron utilizando sólo potenciales de LJ y Coulomb en todo el sistema. Luego la última configuración de estas simulaciones se equilibran utilizando el potencial disociativo para describir el agua y potenciales de LJ-Coulomb en el resto del sistema, durante 500 ps utilizando un paso de tiempo de 0,5 fs. La Fig.6.16 muestra una captura instantánea de la simulación conteniendo la molécula de Piridina en la fase orgánica. El potencial de fuerza media es calculado utilizando simulaciones SMD, dragando la molécula desde su centro de masa permitiendo que la molécula se mueva libremente alrededor de este centro de masa. Se empleó una velocidad de dragado de $7,66 \times 10^{-6}$ Å/ fs con

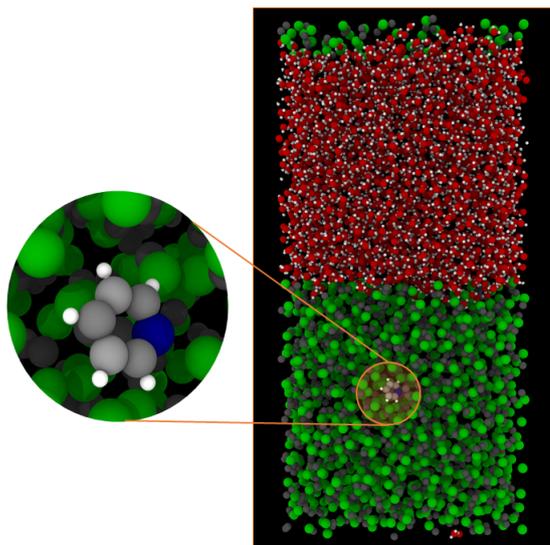


Figura 6.16: Captura instantáneas de la molécula de Piridina en la fase orgánica.

dirección paralela al eje z . La simulación de dragado se realizó a través de un ensamble NVT durante 6000 ps. La información se recolectó cada 50 ps.

El perfil de PMF obtenido para la transferencia de una molécula de Piridina es mostrado en la Fig. 6.17. La forma del perfil obtenido indica que hay cambios energéticos que acompañan al dragado de la molécula de una fase a otra. Se observa un pronunciado descenso de la energía cuando la molécula se acerca a la interfase y luego al adentrarse al seno en cualquiera de las fases la energía aumenta. El mínimo de energía es de aproximadamente 2,5 kcal/mol y coincide con el momento en que la molécula hace contacto con la fase acuosa. A medida que esta penetra en la fase acuosa la energía comienza a aumentar nuevamente. Esto puede deducirse relacionando la energía con la posición de la interfase en los perfiles de densidad de cada una de las fases. Los perfiles de PMF son similares para el dragado de la fase acuosa a la orgánica y viceversa. La forma del perfil de energía puede interpretarse mejor si se observa la orientación de la molécula a lo largo del dragado (Fig. 6.18). Si se considera el dragado de la molécula de Piridina desde la fase orgánica a la fase acuosa se observa que la misma se orienta de forma preferencial con el átomo de nitrógeno hacia la

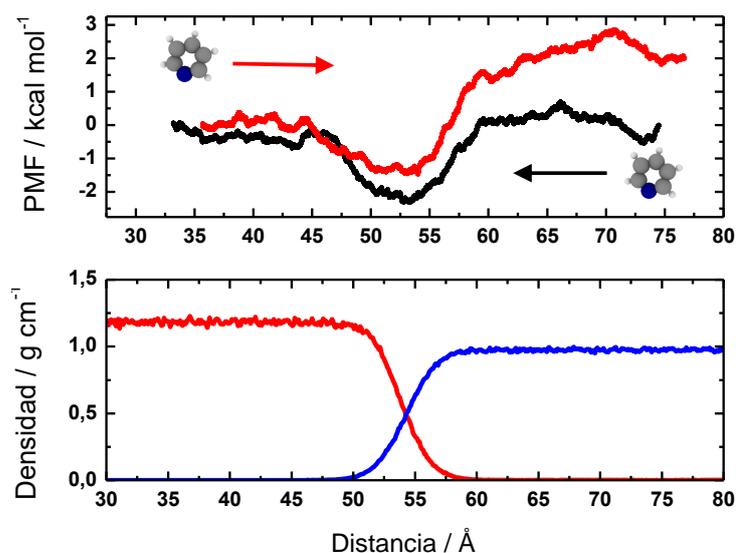


Figura 6.17: Potencial de fuerza media (PMF) en función de la coordenada de dragado, para la transferencia de una molécula de Piridina a través de una interfase agua|1,2-DCE (Figura superior). Perfiles de densidad de ambas fases cuando el ión se encuentra en la interfase (Figura inferior).

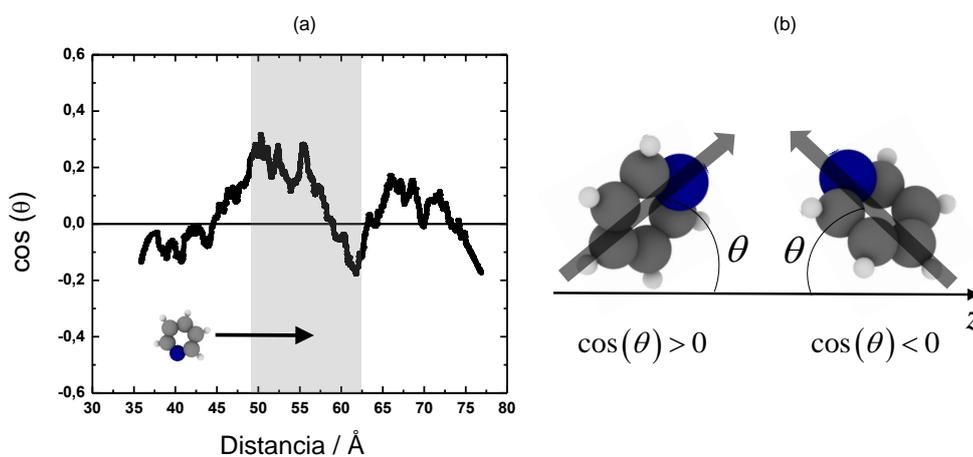


Figura 6.18: Orientación de la molécula de Piridina durante el dragado. (a) Perfil del coseno del ángulo, formado por un vector imaginario formado entre el carbono y el nitrógeno, en función de la coordenada de dragado. (b) Representación esquemática de las posibles orientaciones de la molécula durante el dragado.

fase acuosa ($\cos(\theta) > 0$), esto coincide con la disminución de la energía en la Fig. 6.17. Por otro lado, al penetrar en la fase acuosa la molécula cambia de orientación ($\cos(\theta) < 0$), esto se debe a que el nitrógeno queda interactuando fuertemente con los átomos de H en la interfase, por lo cual la energía aumenta nuevamente. Este proceso puede ser interpretado como una adsorción de la

molécula al atravesar la interfase.

6.7. Conclusiones

En este capítulo se utilizan técnicas de dinámica molecular para simular una interfase líquido|líquido empleando un potencial disociativo de múltiples cuerpos para describir el agua. Mediante simulaciones SMD se calculó el potencial de fuerza media para la transferencia de Na^+ e H^+ a través de una interfase agua|1,2-DCE. Basados en estos resultados se ha descrito un mecanismo de transferencia para el protón. La energía de transferencia para ambos iones es similar y presentan una transición suave al pasar de una fase acuosa a una fase no-acuosa, lo cual indica que el mecanismo de transferencia de los iones no es un proceso activado. El número de coordinación indica que algunas moléculas de agua están asociadas con los iones dentro de la fase orgánica, en el caso del H^+ , el número de moléculas que conforman la primera esfera de solvatación dentro del medio no-acuoso depende significativamente de la estructura (mecanismo de Grotthuss) en la que se encuentre al momento de dragarse de una fase a la otra.

Se calculó el PMF para la transferencia de una molécula neutra de Piridina, encontrándose que el perfil de energía durante el dragado presenta un mínimo en la región de la interfase. Esto se debe a una orientación preferencial de la molécula al acercarse a la interfase independientemente de cual sea la fase en la que se encuentre. Si la molécula se draga del lado orgánico al lado acuoso, el N se orienta preferencialmente hacia el agua al acercarse a la interfase. Luego de atravesar la interfase, la molécula invierte su orientación debido a la afinidad electrostática que existe entre el N y los protones del agua. Este mecanismo se asimila a una adsorción específica de la molécula en la interfase. Las energías de la molécula en fase acuosa son mayores que en la fase orgánica, probablemente

esto se deba a que sólo se tienen en cuenta interacciones electrostáticas y no se considera la posibilidad de protonación de la Piridina. Las variaciones en los valores de energía durante el proceso de transferencia de la molécula son menores que en el caso de la transferencia de iones.

El empleo de técnicas de simulación de dinámica molecular conforman una herramienta imprescindible para la comprensión de procesos a nivel atómico y molecular, dando un enfoque que es difícilmente accesible desde los experimentos.

Capítulo 7

Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se ha investigado la transferencia facilitada de protón en una interfase líquido|líquido en distintas condiciones experimentales utilizando diversas estrategias de estudio, que van desde el modelado computacional a la aplicación de técnicas electroquímicas experimentales. En especial se utiliza la voltamperometría cíclica y la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas para el estudio de dichos procesos electroquímicos, obteniéndose información de los mecanismos globales de transferencia que ocurren en la interfase y brindando una valiosa herramienta para la determinación de coeficientes de partición de bases débiles protonables.

El interés en los procesos de transferencia facilitada de protones subyace en la posibilidad de generar gradientes de concentración de especies distintas a las que se encuentran inicialmente en cada fase y poder controlar la electrogeneración de las mismas. El estudio está centrado, principalmente en la transferencia facilitada de protones vía autoprotólisis de agua que ocurre en ausencia de una solución reguladora de pH. Este proceso electroquímico produce iones HO^- en la fase acuosa y cambia el valor de pH local en las cercanías de la interfase en el lado acuoso. Se identificaron tres variables importantes en la electrogeneración de iones hidróxido: la velocidad de barrido, velocidad de convección y el número de ciclos de potencial, de manera que es posible aumentar la cantidad de HO^- si estas variables se complementan correctamente.

Los gradientes de concentración de las especies electrogenerados en la interfase se caracterizaron empleando técnicas espectroelectroquímicas *in situ* y reacciones químicas acopladas a estas especies. El azul de timol se usó como sonda de pH para caracterizar los frentes de concentración de HO^- , en la cercanías a la interfase, mediante el cambio de coloración de esta especie ácido-base. La espectrofotometría acoplada a la voltamperometría cíclica permitió determinar el aumento de la absorbancia de la sonda de pH cuanto mayor es la cantidad de iones hidróxido electrogenerados a través de un perfil absorbancia-potencial (voltabsortograma). La construcción de un modelo capaz de reproducir los resultados experimentales obtenidos, resultó imprescindible para el entendimiento del sistema y la predicción de diferentes comportamientos.

Por último, mediante la implementación de simulaciones de dinámica molecular se caracterizó la transferencia de sodio, próton y una molécula neutra de Piridina a través de una interfase agua|1,2-DCE. El agua fue descrita a través de un potencial disociativo que brinda una descripción realista de las propiedades del agua. La transferencia de un ión sodio no se diferencia de los resultados ya descritos en bibliografía para modelos empleando potenciales más simples. Las características de la transferencia de próton es significativamente dependiente de las estructuras formadas con las moléculas de agua contiguas mediante el mecanismo de Grotthuss. De esta manera el ion puede dragarse de una fase acuosa a una fase orgánica coextrayendo de una a tres moléculas de agua y la longitud del "dedo de agua" que acompaña al ión durante el dragado varía. En cuanto a la transferencia de una molécula neutra de Piridina, los perfiles de PMF muestran un mínimo de energía donde la molécula se orienta preferencialmente hacia una de las fases como si se tratase de una adsorción específica.

Bibliografía

- [1] Z. Samec. *Pure and Applied Chemistry*, 76:2147–2180, 2004.
- [2] S. Trasatti y R. Parsons. *Pure and Applied Chemistry*, 55:1251–1268, 1983.
- [3] J. Koryta, P. Vanýsek, y M. Březina. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 75:211–228, 1977.
- [4] H. H. Girault. Electrochemistry at Liquid Liquid Interfaces. In *ElectroAnalytical Chemistry, Volume 23*, pages 1–104. Taylor and Francis Group, 2010.
- [5] B. Liu y M. V. Mirkin. *Electroanalysis*, 12:1433–1446, 2000.
- [6] B. Liu y M. V. Mirkin. *Analytical Chemistry*, 73:670, 2001.
- [7] C. A Morris, A. K Friedman, y L. A. Baker. *Analyst*, 135:2190–2202, 2010.
- [8] F. Scholz, U. Schröder, y R. Gulaboski. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Springer, 2005.
- [9] L. Rivier, T. J. Stockmann, M. A Mendez, M. D. Scanlon, P. Peljo, M. Opallo, y H. H. Girault. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(46):25761–25769, 2015.

- [10] H. Qu, M. Harada, y T. Okada. *ChemElectroChem*, 2(9):1249–1253, 2015.
- [11] M. B Garada, B. Kabagambe, y S. Amemiya. *Analytical Chemistry*, 87(10):5348–5355, 2015.
- [12] S. G Booth y R. A. W. Dryfe. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(41):23295–23309, 2015.
- [13] P. J Greenawalt, M. B. Garada, y S. Amemiya. *Analytical Chemistry*, 87(16):8564–8572, 2015.
- [14] X. Jiang, K. Gao, D. Hu, H. Wang, S. Bian, y Y. Chen. *Analyst*, 140(8):2823–2833, 2015.
- [15] W. Adamiak, J. Jedraszko, W. Nogala, M. Johnsson-Niedziolka, S. Dongmo, G. Wittstock, H. H. Girault, y M. Opallo. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34):20011–20015, 2015.
- [16] C. I. Cámara, L. M. A. Monzón, J. M. D. Coey, y L. M. Yudi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756:77–83, 2015.
- [17] M. Sairi y D. W. M. Arrigan. *Talanta*, 132:205–214, 2015.
- [18] E. Scoppola, E. Watkins, G. L. Destri, L. Porcar, R. A. Campbell, O. Konovalov, G. Fragneto, y O. Diat. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(23):15093–15097, 2015.
- [19] E. Smirnov, P. Peljo, M. D Scanlon, y H. H. Girault. *ACS nano*, 9(6):6565–6575, 2015.
- [20] Y. Gründer, Q. M. Ramasse, y R. A. W. Dryfe. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(8):5565–5568, 2015.

- [21] A. Uehara, S. G Booth, S. Y. Chang, S. L. M. Schroeder, T. Imai, T. Hashimoto, J. F. W Mosselmans, y R. A. W. Dryfe. *Journal of the American Chemical Society*, 137(48):15135–15144, 2015.
- [22] L. Poltorak, M. Hébrant, M. Afsharian, M. Etienne, G. Herzog, y A. Walcarius. *Electrochimica Acta*, 188:71–77, 2016.
- [23] M. Chowdhury y R. Katakay. *ChemPhysChem*, 17(1):105–111, 2016.
- [24] V. Mansfeldová, P. Janda, H. Tarábková, y J. Kaleta. *Analytical Letters*, 49(1):169–177, 2016.
- [25] Cl. Gavach, T. Mlodnick, y J. Guastalla. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences serie C.*, 266:1196, 1968.
- [26] Z. Yoshida y H. Freiser. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 162:307–319, 1984.
- [27] D. Homolka, V. Mareček, Z Samec, K. Baše, y H. Wendt. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 163:159–170, 1984.
- [28] Y. Liu y E. Wang. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 234:85–92, 1987.
- [29] H. Doe, K. Yoshioka, y T. Kitagawa. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 324:69–78, 1992.
- [30] L. M. Yudi y A. M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 328:153–164, 1992.
- [31] K. Kontturi y L. Murtomäki. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81:970–975, 1992.
- [32] L. M. Yudi, A. M. Baruzzi, y V. Solis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 360:211–219, 1993.

- [33] S. A. Dassie, L. M. Yudi, y A.M. Baruzzi. *Electrochimica Acta*, 40:2953–2959, 1995.
- [34] F. Reymond, G. Steyaert, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Helvetica Chimica Acta*, 79:101–117, 1996.
- [35] F. Reymond, G. Steyaert, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of the American Chemical Society*, 118(47):11951–11957, January 1996.
- [36] F. Reymond, G. Steyaert, A. Pagliara, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Helvetica Chimica Acta*, 79:1651–1669, 1996.
- [37] F. Reymond, P. Brevet, P. Carrupt, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 424:121–139, 1997.
- [38] Z. Ding, F. Reymond, P. Baumgartner, D. J. Fermín, P. F. Brevet, P. Carrupt, y H. H. Girault. *Electrochimica Acta*, 44:3–13, 1998.
- [39] Y. Kubota, H. Katano, K. Maeda, y M. Senda. *Electrochimica Acta*, 44:109–116, 1998.
- [40] Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojanek, E. Samcova, y J. Malek. *Analytical Sciences*, 14:35–41, 1998.
- [41] S. Sawada y T. Osakai. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4819–4825, 1999.
- [42] F. Reymond, G. Steyaert, P. Carrupt, D. Morin, J. Trillement, H. H. Girault, y B. Testa. *Pharmaceutical Research*, 16:616–624, 1999.
- [43] A. Azcurra, L. M. Yudi, y A. M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461:194–200, 1999.

- [44] F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462:235–250, 1999.
- [45] W. Wickler, A. Mönner, E. Uhlemann, S. Wilke, y H. Müller. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469:91–96, 1999.
- [46] M. Senda, Y. Kubota, y H. Katano. In *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications*, chapter 29, pages 683–698. 2001.
- [47] Y. Kubota, H. Katano, y Mitsugi Senda. *Analytical Sciences*, 17:65–70, 2001.
- [48] R. A. Fernández y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585:240–249, 2005.
- [49] J. I. Garcia, R. A. Fernández, A. J. Ruggeri, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594:80–88, 2006.
- [50] J. I. Garcia, R. A. Iglesias, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586:225–236, 2006.
- [51] M. Rimboud, C. Elleouet, F. Quentel, J. Kerbaol, y M. LHer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622:233–237, 2008.
- [52] R. A. Fernández, M. I. Velasco, L. I. Rossi, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650:47–54, 2010.
- [53] J. I. Garcia, M. B. Oviedo, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645:1–9, 2010.
- [54] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578:159–170, 2005.
- [55] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585:256–268, 2005.

- [56] S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728:51–59, 2014.
- [57] R. A. Iglesias y S. A. Dassie. *Ion Transfer at Liquid/Liquid Interfaces*. Nova Publishers, New York, 2010.
- [58] G. Taylor y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 208:179–183, 1986.
- [59] T. Ohkouchi, T. Kakutani, y M. Senda. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 25:81–89, 1991.
- [60] J. A. Campbell, A. A. Stewart, y H. H. Girault. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 85:843–853, 1989.
- [61] A. A. Stewart, G. Taylor, H. H. Girault, y J. McAleer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 296:491–515, 1990.
- [62] A. A. Stewart, Y. Shao, C. M. Pereira, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 305:135–139, 1991.
- [63] J. Koryta, P. Vanýsek, y M. B?ezina. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 67:263–266, 1976.
- [64] S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui, y Z. Yoshida. *Analytical Chemistry*, 58:2954–2961, 1986.
- [65] S. Wilke, H. Franzke, y H. Müller. *Analytica Chimica Acta*, 268:285–292, 1992.
- [66] S. Wilke y R. Picht. *Analytica Chimica Acta*, 291:41–52, 1994.
- [67] B. Hundhammer, T. Solomon, T. Zerihun, M. Abegaz, A. Bekele, y K. Graichen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371:1–11, 1994.
- [68] V. Mareček, H. Jänchenová, M. P. Colombini, y P. Papoff. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 217:213–219, 1987.

- [69] P. Liljeroth, C. Johans, K. Kontturi, y J. A. Manzanares. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 483:37–46, 2000.
- [70] S. S Hill, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts, A. C. Fisher, y K. Yunus. *Analytical Chemistry*, 75:486–493, 2003.
- [71] W. J. Albery, A. M. Couper, J. Hadgraft, y C. Ryan. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 70:1124–1131, 1974.
- [72] W. J. Albery, J. F. Burke, E. B. Leffler, y J. Hadgraft. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72:1618–1626, 1976.
- [73] W. J. Albery y R. A. Choudhery. *The Journal of Physical Chemistry*, 92:1142–1151, 1988.
- [74] J. A. Manzanares, R. Lahtinen, B. Quinn, K. Kontturi, y D.J. Schiffrin. *Electrochimica Acta*, 44:59–71, 1998.
- [75] B. Kralj y R. A. W. Dryfe. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:6732–6739, 2002.
- [76] B. Kralj y R. A. W. Dryfe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 560:127–133, 2003.
- [77] M. Velický, K. Y. Tam, y R. A. W. Dryfe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683:94–102, 2012.
- [78] M. Velický, K. Y. Tam, y R. A. W. Dryfe. *Analytical Chemistry*, 84:2541–2547, 2012.
- [79] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962.

- [80] N. Wilke, R.A. Iglesias, S.G. Chesniuk, S.A. Dassie, y A.M. Baruzzi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75:235–240, 2002.
- [81] M. A. Fernández, L. M. Yudi, y A. M. Baruzzi. *Electroanalysis*, 16:491–496, 2004.
- [82] R. A. Fernández y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624:121–128, 2008.
- [83] J. M. Ovejero, R. A. Fernández, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666:42–51, 2012.
- [84] R.A.W. Dryfe. *Advances in Chemical Physics*, 141:153–214, 2009.
- [85] A. G. Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, y V. S. Markin. *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [86] A. George Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, y V. S. Markin. *Progress in Surface Science*, 53:1–134, 1996.
- [87] I. Benjamin. *Science*, 261:1558–1560, 1993.
- [88] K. J Schweighofer y I. Benjamin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391:1–10, 1995.
- [89] K. J. Schweighofer y I. Benjamin. *The Journal of Physical Chemistry*, 99:9974–9985, 1995.
- [90] W. Schmickler. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 426:5–9, 1997.
- [91] D. Louch, S. Motlagh, y J. Pawliszyn. *Analytical Chemistry*, 64:1187–1199, 1992.
- [92] Y. Xiling, Y. Xuefeng, G. Hangjun, y C. Huanchu. *Journal of Crystal Growth*, 106:690–694, 1990.

- [93] J. C. Van Dam y F. H. Mischgofsky. *Journal of Crystal Growth*, 84:539–551, 1987.
- [94] T. Ozeki y Donald E. Irish. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 280:451–455, 1990.
- [95] C. Amatore, F. Bonhomme, J. Bruneel, L. Servant, y L. Thouin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484:1–17, 2000.
- [96] H. J Kragt, C. P Smith, y H. S. White. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 278:403–407, 1990.
- [97] J. Pawliszyn, Michael F. Weber, M. J. Dignam, R. D. Venter, y S. Park. *Analytical Chemistry*, 58:236–239, 1986.
- [98] M. Vilas-Boas, M. J. Henderson, C. Freire, A. R. Hillman, y E. Vieil. 2000.
- [99] C. C. Jan y R. L. McCreery. *Analytical Chemistry*, 58:2771–2777, 1986.
- [100] A. L Deputy y R. L. McCreery. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 257:57–70, 1988.
- [101] A. Deputy, H. Wu, y R. L. McCreery. *Journal of Physical Chemistry*, 94:3620–3624, 1990.
- [102] A. L. Deputy y R. L. McCreery. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 285:1–9, 1990.
- [103] D. J. G. Ives, G. J. Janz, y C. V. King. *Journal of The Electrochemical Society*, 108:246C–247C, 1961.
- [104] A. J. Olaya, M. a. Méndez, F. Cortes-Salazar, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644:60–66, 2010.

- [105] J. Czapkiewicz y B. Czapkiewicz-Tutaj. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76:1663–1668, 1980.
- [106] S. A. Dassie. Tesis Doctoral, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 1999.
- [107] H. Katano, K. Maeda, y M. Senda. *Analytical Sciences*, 12:61–66, 1996.
- [108] H. Alemu. *Pure and Applied Chemistry*, 76:697–705, 2004.
- [109] Alex Avdeef. *Absorption and drug development: solubility, permeability, and charge state*. John Wiley & Sons, 2012.
- [110] F. Reymond y H. H. Girault. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 1–22, 2000.
- [111] F. Reymond. Transfer mechanisms and lipophilicity of ionizable drugs. In *Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications*, pages 729–773. Marcel Dekker, 2001.
- [112] H.H. Girault y Pekka Peljo. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 1–28, 2012.
- [113] L. M. Yudi, A. M. Baruzzi, y V. Solis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 360:211–219, 1993.
- [114] S.A. Dassie y A.M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492:94–102, 2000.
- [115] F. Reymond, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Chem. Eur. J.*, 5:39–47, 1999.
- [116] V. Gobry, G. Bouchard, P. Carrupt, y H. H. Testa, B. and Girault. *Helvetica Chimica Acta*, 83:1465–1474, 2000.

- [117] F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462:235–250, 1999.
- [118] V. Mareček, Z Samec, y J. Koryta. *Advances in Colloid and Interface Science*, 29:1–78, 1988.
- [119] D. Homolka, V. Mareček, Z. Samec, K. Baše, y H. Wendt. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 163:159–170, 1984.
- [120] H. H. Girault y D. J. Schiffrin. *Electrochemistry of Liquid/Liquid Interfaces in ElectroAnalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1989.
- [121] J. Koryta y P. Vanýsek. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 12:113–176, 1981.
- [122] A. G. Volkov. *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications*. Marcel Dekker, New York, 2001.
- [123] W. J Lyman, W. F Reehl, y D. H. Rosenblatt. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. 1990.
- [124] C. Hansch, J. E Quinlan, y G. L. Lawrence. *The Journal of Organic Chemistry*, 33:347–350, 1968.
- [125] S. L Price, J. S Andrews, C. W. Murray, y R. D. Amos. *Journal of the American Chemical Society*, 114:8268–8276, 1992.
- [126] N. El Tayar, H. Karajiannis, y H. Van de Waterbeemd. *Amino Acids*, 8:125–139, 1995.
- [127] F. Reymond, D. J. Fermín, H. J. Lee, y H. H. Girault. *Electrochimica Acta*, 45:2647–2662, 2000.

- [128] E. Makrlík, W. Ruth, y P. Vanýsek. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96:548–550, 1983.
- [129] Y. N. Kozlov y J. Koryta. *Analytical Letters*, 16:255–263, 1983.
- [130] Y. Shao, S. N. Tan, V. Devaud, y H. H. Girault. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89:4307, 1993.
- [131] Y. Kudo, Y. Takeda, y H. Matsuda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:333–338, 1995.
- [132] J. M. Ovejero, R. A. Fernández, y S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666:42–51, 2012.
- [133] W. F. Ramirez. *Computational Methods for Process Simulation*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [134] A. J. Bard y C. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. John Wiley y Sons, New York, 2nd edition, 2001.
- [135] D. K. Gosser. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH publishers, New York, 1993.
- [136] R. G. Compton y C. E. Banks. *Understanding Voltammetry*. World Scientific, 2007.
- [137] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg, 3rd edition, 2005.
- [138] T. Kakiuchi y M. Senda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 300:431–445, 1991.
- [139] R.A. Iglesias, S.A. Dassie, y A.M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 556:23–33, September 2003.

- [140] J. T.; Malloy. In W. R. Kissinger, P.T; Heinman, editor, *Laboratory techniques in Electroanalytical Chemistry*, pages 583–621. Marcel Dekker, New York, 2nd ed. edition, 1996.
- [141] P. T. Kissinger, C. R. Preddy, R. E. Shoup, y W. R. Hieneman. Fundamentals Concepts of Analytical Electrochemistry in Laboratory Techniques in ElectroAnalytical Chemistry. In *Fundamentals Concepts of Analytical Electrochemistry in Laboratory Techniques in ElectroAnalytical Chemistry*, pages 11–50. Marcel Dekker, New York, 2nd ed. edition, 1996.
- [142] R. S. Nicholson y I. Shain. *Analytical Chemistry*, 36:706–723, 1964.
- [143] M. C. Ribeiro, L. G. C. Rego, y P. C. T. DAjello. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 628:21–26, 2009.
- [144] S. Belaidi, F. Lebon, P. Girard, G. Leveque, y S. Pagano. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66:S239–S243, 1998.
- [145] Richard H Pletcher, John C Tannehill, y Dale Anderson. *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*. CRC Press, 2012.
- [146] W. H. Press, S. A. Teukolsky, I. T. Vetterling, y B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77 The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2nd ed edition, 1992.
- [147] Subroutines in Fortran are free available in <http://www.netlib.org>, 2013.
- [148] M. D. Osborne y H. H. Girault. *Amperometric Detection of the Ammonium Ion by Facilitated Ion Transfer Across the Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions*. 1995.
- [149] A. Sabela, V. Mareček, Z Samec, y R. Fuoco. *Electrochimica Acta*, 37:231–235, 1992.

- [150] P. Vanýsek. Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution. In *Handbook of Chemistry and Physics 85th Edition*, pages 93–95 (Section 5). C.R.C. Press New York, 2005.
- [151] L. Murtomäki y Kyösti Kontturi. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91:900–901, 2002.
- [152] J. W. McFarland, C. M. Berger, S. A. Froshauer, S. F. Hayashi, S. J. Hecker, B. H. Jaynes, M. R. Jefson, B. J. Kamicker, C. A. Lipinski, K. M. Lundy, C. P. Reese, y C. B. Vu. *Journal of Medicinal Chemistry*, 40:1340–1346, 1997.
- [153] F. Reymond, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Chemistry - A European Journal*, 5:39–47, 1999.
- [154] G. Bouchard, A. Pagliara, P. Carrupt, B. Testa, V. Gobry, y H. H. Girault. *Pharmaceutical Research*, 19:1150–1159, 2002.
- [155] H. Bingol y A. Coskun. *Journal of Solution Chemistry*, 40:1505–1515, 2011.
- [156] L. J. Sanchez Vallejo, J. M. Ovejero, R. A. Fernández, y S. A. Dassie. *International Journal of Electrochemistry*, page 34, 2012.
- [157] S. M. Ulmeanu, H. Jensen, G. Bouchard, P. Carrupt, y H. H. Girault. *Pharmaceutical Research*, 20:1317–1322, 2003.
- [158] G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, V. Gobry, y H. H. Girault. *Pharmaceutical Research*, 18:702–708, 2001.
- [159] V. Chopineaux-Courtois, F. Reymond, G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of the American Chemical Society*, 121:1743–1747, 1999.

- [160] V. Gobry, S. Ulmeanu, F. Reymond, G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of the American Chemical Society*, 123:10684–10690, 2001.
- [161] G. Caron, G. Steyaert, A. Pagliara, F. Reymond, P. Crivori, P. Gaillard, P. Carrupt, A. Avdeef, J. Comer, K. Box, H. H. Girault, y B. Testa. *Helvetica Chimica Acta*, 82:1211–1222, 1999.
- [162] F. Reymond, G. Steyaert, P. Carrupt, B. Testa, y H. H. Girault. *Journal of the American Chemical Society*, 118:11951–11957, 1996.
- [163] G. Herzog, B. McMahon, M. Lefoix, N. D. Mullins, C. J. Collins, H. a. Moynihan, y D. W. M. Arrigan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622:109–114, 2008.
- [164] H. Rim Kim, C. M. Pereira, H. Y. Han, y H. Lee. *Analytical Chemistry*, 87(10):5356–5362, 2015.
- [165] T. Osakai, T. Hirai, T. Wakamiya, y S. Sawada. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:985–993, 2006.
- [166] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, y S. Bruckenstein. *Quantitative Chemical Analysis*. Macmillan London, 1969.
- [167] V. S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*, volume 38. John Wiley and Sons, New Jersey, 2008.
- [168] Comunicación privada con Dr. Velazco M. I. y Dra. Rossi L.
- [169] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643:20–30, 2010.
- [170] Y. Kong y T. Kakiuchi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446:19–23, 1998.

- [171] Y. Kong, S. Imabayashi, y T. Kakiuchi. *Journal of the American Chemical Society*, 122:8215–8219, 2000.
- [172] C. Forssten, K. Kontturi, L. Murtomäki, H. C. Hailes, y D. E. Williams. *Electrochemistry Communications*, 3:379–383, 2001.
- [173] G. G. Láng y C. A. Barbero. *Laser techniques for the Study of Electrode Processes*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [174] W. Kaim y A. Klein. *Spectroelectrochemistry*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [175] T. Kakiuchi, Y. Takasu, y M. Senda. *Analytical Chemistry*, 64:3096–3100, 1992.
- [176] T. Kakiuchi y Y. Takasu. *Analytical Chemistry*, 66:1853–1859, 1994.
- [177] T. Kakiuchi y Y. Takasu. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101:5963–5968, 1997.
- [178] R. D Webster, R. A. W. Dryfe, B. A. Coles, y R. G. Compton. *Analytical Chemistry*, 70:792–800, 1998.
- [179] R. A. W. Dryfe, R. D. Webster, B. A. Coles, y R. G. Compton. *Chem. Commun.*, pages 779–780, 1997.
- [180] H. Tanida, H. Nagatani, y M. Harada. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 83, page 012019. IOP Publishing, 2007.
- [181] H. Tanida, H. Nagatani, y I. Watanabe. *The Journal of Chemical Physics*, 118:10369–10371, 2003.
- [182] H. Nagatani, A. Piron, P. Brevet, D. J. Fermin, y H. H. Girault. *Langmuir*, 18:6647–6652, 2002.

- [183] T. Osakai, H. Yamada, H. Nagatani, y T. Sagara. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:9480–9487, 2007.
- [184] K. Nakatani, H. Nagatani, D. J. Fermin, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518:1–5, 2002.
- [185] H. Nagatani, D. J. Fermin, y H. H. Girault. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:9463–9473, 2001.
- [186] H. Nagatani, R. A Iglesias, D. J. Fermin, P. Brevet, y H. H. Girault. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104:6869–6876, 2000.
- [187] N. Nishi y T. Kakiuchi. *Russ. J. Electrochem.*, 39:138–142, 2003.
- [188] S. Ishizaka y N. Kitamura. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74:1983–1998, 2001.
- [189] Z. Ding, R. G. Wellington, P. F. Brevet, y H. H. Girault. *The Journal of Physical Chemistry*, 100:10658–10663, 1996.
- [190] Y. Cheng y D. J. Schiffrin. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92:3865–3871, 1996.
- [191] H. Osakai, T. and Jensen, H. Nagatani, D. J. Fermin, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 510:43–49, 2001.
- [192] Z. Ding, R. G. Wellington, P. Brevet, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 420:35–41, 1997.
- [193] H. Nagatani, T. Ozeki, y T. Osakai. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588:99–105, 2006.
- [194] H. Nagatani, S. Suzuki, D. J. Fermín, H. H. Girault, y K. Nakatani. *Analytical and BioAnalytical Chemistry*, 386:633–638, 2006.
- [195] H. Nagatani y T. Sagara. *Analytical sciences*, 23:1041–1048, 2007.

- [196] Z. Ding y P. Brevet. *Chemical Communications*, pages 2059–2060, 1997.
- [197] L. Tomaszewski, Z. Ding, D. J. Fermin, H. M Caçote, C. M. Pereira, F. Silva, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453:171–177, 1998.
- [198] R. A. Iglesias, M. F. Mora, y A. M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585:113–119, 2005.
- [199] U. Evans-Kennedy, J. Clohessy, y V. J. Cunnane. *Macromolecules*, 37:3630–3634, 2004.
- [200] Z. Ding, D. J. Fermin, P. Brevet, y H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 458:139–148, 1998.
- [201] A. Martínez, A. Colina, R. A. W. Dryfe, y V. Ruiz. *Electrochimica Acta*, 54:5071–5076, 2009.
- [202] I. M. Kolthoff, S. Bhowmik, y M. K. Chantooni Jr. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 56:1370, 1966.
- [203] R. Santillan, N. Farfán, D. Castillo, A. Gutiérrez, y H. Höpfl. *Chemistry-A European Journal*, 4:1904–1909, 1998.
- [204] David R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press, 2004.
- [205] A. E Visser, R. P. Swatloski, y R. D. Rogers. *Green Chem.*, 2:1–4, 2000.
- [206] M. J. D. Powell. *Numerical Methods for Nonlinear Algebraic Equations*, 7:87–114, 1970.
- [207] W. Kaim y J. Fiedler. *Chemical Society Reviews*, 38(12):3373–3382, 2009.

- [208] W. Wanzhi, X. Qingji, y Y. Shouzhuo. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 328:9–20, 1992.
- [209] N. Winograd, H. N Blount, y T. Kuwana. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(10):3456–3462, 1969.
- [210] D. F. Swinehart. *Journal of Chemical Education*, 39:333, 1962.
- [211] Y. Marcus y G. Hefter. *Chemical The Journal of Chemical Physics*, 106:4585–4621, 2006.
- [212] T. S. Mahadevan y S. H. Garofalini. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111:8919–8927, 2007.
- [213] B. Leimkuhler y C. Matthews. *Molecular Dynamics: with deterministic and stochastic numerical methods*, volume 39. Springer, 2015.
- [214] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation*, volume 18. Wiley, New York, 1992.
- [215] I. Benjamin. *The Journal of Chemical Physics*, 97:1432–1445, 1992.
- [216] K. J. Schweighofer y I. Benjamin. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103:10274–10279, 1999.
- [217] I. Benjamin. *Chemical Reviews*, 96:1449–1476, 1996.
- [218] I. Chorny y I. Benjamin. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:16455–16462, 2005.
- [219] G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanýsek, y M. L. Schlossman. *Science*, 311:216–218, 2006.
- [220] G. Luo, S. Malkova, S. Pingali, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanýsek, y M. L. Schlossman. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:4527–4530, 2006.

- [221] I. Benjamin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650:41–46, 2010.
- [222] I. Benjamin. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:8969–8975, 2008.
- [223] I. Benjamin. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112:15801–15806, 2008.
- [224] D. Michael y I. Benjamin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450:335–345, 1998.
- [225] I. Benjamin. *The Journal of Chemical Physics*, 96:577–585, 1992.
- [226] I. Benjamin. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66:165–188, 2015.
- [227] C. D Wick y L. X. Dang. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:647–649, 2008.
- [228] L. X. Dang. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103:8195–8200, 1999.
- [229] C. D. Wick y L. X. Dang. *The Journal of Chemical Physics*, 126:134702, 2007.
- [230] L. X. Dang. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:804–809, 2001.
- [231] C. M. Pereira, W. Schmickler, A. F. Silva, y M. J. Sousa. *Chemical Physics Letters*, 268:13–20, 1997.
- [232] T. Huber, O. Pecina, y W. Schmickler. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 467:203–206, 1999.
- [233] W. Schmickler. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460:144–148, 1999.
- [234] S Frank y W. Schmickler. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590:138–144, 2006.

- [235] P. A. Fernandes, M. N. D. S. Cordeiro, y J. A. N. F. Gomes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 463:151–156, 1999.
- [236] M. Ndao, J. Devémy, A. Ghoufi, y P. Malfreyt. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11:3818–3828, 2015.
- [237] I. Benjamin. *Chemical Physics Letters*, 625:139–142, 2015.
- [238] Y. Naito, W. Murakami, K. Eda, M. Yamamoto, y T. Osakai. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119:6010–6017, 2015.
- [239] Chief E. y I. Benjamin. *Langmuir*, 31:5086–5092, 2015.
- [240] W. R Haag y C. C. D. Yao. *Environmental Science & Technology*, 26:1005–1013, 1992.
- [241] C. C. D. Yao y W. R. Haag. *Water Research*, 25:761–773, 1991.
- [242] P. Fernandes, M. N. D. S. Cordeiro, y J. A. N. F. Gomes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104:2278–2286, 2000.
- [243] D. I. J. V. A dos Santos y J. A. N. F. Gomes. *ChemPhysChem*, 3:946–951, 2002.
- [244] M. Darvas, M. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, y P. Jedlovszky. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:11140–11146, 2011.
- [245] M. Darvas, M. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, S. S. Kantorovich, M. Segal, y P. Jedlovszky. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117:16148–16156, 2013.
- [246] M. Darvas, M. I. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, y P. Jedlovszky. *Journal of Molecular Liquids*, 189:39–43, 2014.
- [247] N. Kikkawa, L. Wang, y A. Morita. *Journal of the American Chemical Society*, 137:8022–8025, 2015.

- [248] B. Guillot y Y. Guissani. *The Journal of Chemical Physics*, 114:6720–6733, 2001.
- [249] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, y J. Eggebrecht. *The Journal of Chemical Physics*, 110:8254–8282, 1999.
- [250] S. Plimpton, P. Crozier, y A. Thompson. *Sandia National Laboratories*, 18, 2007.
- [251] R. Danchick y D. A. Pope. *Applied Mathematics and Computation*, 3(4):317–329, 1977.
- [252] L. X Dang y T. Chang. *The Journal of Chemical Physics*, 106:8149–8159, 1997.
- [253] A.r Rahman y F. H. Stillinger. *The Journal of Chemical Physics*, 55:3336–3359, 1971.
- [254] K Wojciechowski, T Gutberlet, A Tikhonov, K Kashimoto, y M Schlossman. *Chemical Physics Letters*, 487:62–66, 2010.
- [255] M. L. Schlossman. *Current opinion in colloid & interface science*, 7:235–243, 2002.
- [256] N. Laanait, J. Yoon, B. Hou, P. Vanysek, M. Meron, B. Lin, G. Luo, I. Benjamin, y M. L. Schlossman. *The Journal of Chemical Physics*, 132:171101, 2010.
- [257] G. Luo, S. Malkova, S. V. Pingali, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanysek, y M. L. Schlossman. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10):4527–4530, 2006.
- [258] B. Hou, N. Laanait, H. Yu, W. Bu, J. Yoon, B. Lin, M. Meron, G. Luo, P. Vanysek, y M. L. Schlossman. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117:5365–5378, 2013.

- [259] I. Benjamin. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48:407–451, 1997.
- [260] W. L. Jorgensen y J. Tirado-Rives. *Journal of the American Chemical Society*, 110:1657–1666, 1988.
- [261] M. B. Webb, S. H. Garofalini, y G. W. Scherer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113:9886–9893, 2009.
- [262] G. W. Neilson y J. E. Enderby. *Annual Reports Section C Journal of chemical theory and computation(Physical Chemistry)*, 76:185–220, 1979.
- [263] N. T. Skipper y G. W. Neilson. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1:4141, 1989.
- [264] D. H. Powell, G. W. Neilson, y J. E. Enderby. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5:5723, 1993.
- [265] A. H. Narten, F. Vaslow, y H. A. Levy. *The Journal of Chemical Physics*, 58:5017–5023, 1973.
- [266] P. G. Bolhuis, C. Dellago, y D. Chandler. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97:5877–5882, 2000.
- [267] G. Hummer y A. Szabo. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98:3658–3661, 2001.
- [268] M. Jensen, S. Park, E. Tajkhorshid, y K. Schulten. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99:6731–6736, 2002.
- [269] S. Park, F. Khalili-Araghi, E. Tajkhorshid, y K. Schulten. *The Journal of Chemical Physics*, 119:3559–3566, 2003.
- [270] S. Park y K. Schulten. *The Journal of Chemical Physics*, 120:5946–5961, 2004.
- [271] C. Jarzynski. *Physical Review E*, 56:5018, 1997.

- [272] J. Liphardt, S. Dumont, S. B Smith, I. Tinoco, y C. Bustamante. *Science*, 296:1832–1835, 2002.
- [273] T. Osakai, A. Ogata, y K. Ebina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101:8341–8348, 1997.
- [274] L. M Ramaniah, M. Bernasconi, y M. Parrinello. *The Journal of Chemical Physics*, 109:6839–6843, 1998.
- [275] L. X. Dang. *The Journal of Chemical Physics*, 119:6351–6353, 2003.
- [276] G. Zundel y H. Metzger. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 58:225–245, 1968.
- [277] M. Eigen. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3:1–19, 1964.
- [278] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, y M. Parrinello. *Nature*, 397:601–604, 1999.
- [279] N. Agmon. *Chemical Physics Letters*, 244:456–462, 1995.
- [280] I. Bandrés, D. F Montaña, I. Gascón, P. Cea, y C. Lafuente. *Electrochimica Acta*, 55:2252–2257, 2010.
- [281] W. L Jorgensen y N. A. McDonald. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 424:145–155, 1998.
- [282] M. Hadi Ghatee, A. R. Zolghadr, F. Moosavi, y L. Pakdel. *The Journal of Chemical Physics*, 134:074707, 2011.