



DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

PHD TESIS:

**PROCESOS DE TRANSPORTE EN
INTERFASES LÍQUIDO|LÍQUIDO. TÉCNICAS
HIDRODINÁMICAS PARA DILUCIDAR
MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE
CARGA Y OBTENER PARÁMETROS
CINÉTICOS**

Tesis Doctoral realizada por Juan Manuel Ovejero para obtener el
título de Doctor en Ciencias Químicas.

Dirigida por:
Sergio A. Dassie

Agradecimientos

Dedicado a mis compañeros, en especial a Joaquín y Alexis por regalarme su amistad y compartir conmigo su vocación por la ciencia, a Oscar por las interminables charlas y sus break de media tarde. A Fausto, por contagiarme sus ganas de emprender proyectos nuevos. A Ángel, por su compañerismo dentro de la facu y por nuestra hermosa amistad fuera de ella. A los chicos de Villa María (Mauri y Mati), por tantos torneos de ajedrez compartidos. A mis compañeros de grupo, a Juli y Johanna por su calidez y compañerismo, a Franquito por contagiarme sus pilas y sus ganas de trabajar, a Ariel por enseñarme a medir y por regalarme su tiempo n veces para evacuar mis interminables dudas, a Pancho por compartir conmigo sus dudas y por las horas sentados frente a Comsol y a Franco por hacer de mi tiempo en la oficina un verdadero disfrute, por tantos cabezasos al pizarrón tratando de entender los laberínticos entuertos de la Tilo. ¡Qué resistente ese vidrio! A Sergio por su paciencia infinita, por confiar en mí y en mi trabajo, por darme libertades, por darme el tiempo necesario para pensar. A Rodolfo y su equipo por su colaboración desinteresada, porque sus experimentos me permitieron entender un poco más mi sistema. A la comisión de tesis por regalarme su tiempo en cada charla, en cada corrección. En especial a Mabel por ser uno de mis referentes a la hora de emprender este camino. Por abrirme las puertas de tu casa. A Juancito De Paoli, por bautizarme en el mundo de la química siendo mi docente guía del cursillo y por darme la extremaunción al dirigirme en el practicanato. A todos mis alumnos, porque confiaron en mí, porque con sus dudas crecí no solo académicamente sino que despertaron en mí esta fuerte vocación docente que siento. A mis viejos y mi hermano por estar siempre conmigo, cuidando siempre atentos mis pasos. Regalándome su tiempo y allanándome el camino para seguir adelante. A Blanquita, por ser mi abuela del corazón. A Goyo por estar en cada momento importante en mi vida emprendiendo nuevos proyectos. A Fernanda por su fortaleza, por enseñarme a no tener miedo a los nuevos desafíos que nos regala la vida, por ser tan generosa conmigo, por hacer que mi llegada a casa sea un reencuentro con un pedacito de mí, por tu amor, por regalarme a Sofi, por hacerme una persona feliz. A Sofi, por mostrarme lo maravilloso que es sorprendernos de las simples cosas, por nuestros

campamentos en la cocina cuando apenas tenía días en este mundo. Porque con su sonrisa lo ilumina todo. A Dios, por poner a Fernanada y a Sofía en mi camino.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	6
1.3. Alcances del presente trabajo	7
2. Simulaciones Digitales. Modelos y su resolución	17
2.1. Transferencia directa	17
2.1.1. Transferencia directa reversible controlada por difusión y convección	17
2.1.1.1. Modelo para un proceso de transferencia directa reversible con transporte de materia por difusión y convección	17
2.1.1.2. Inicialización del sistema para el modelo reversible con transporte de materia por difusión y convección	22
2.1.1.3. Modelo 1D con transferencia de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de diferenciación finita	22
2.1.1.4. Modelo 1D con transferencia de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de Transformada de Laplace	26
2.1.2. Transferencia directa con cinética de transferencia de carga explícita con transporte de materia por difusión y convección	31
2.1.2.1. Modelo para un proceso de transferencia directa con cinética de transferencia de carga explícita con transporte de materia por difusión y convección . .	31
2.1.2.2. Inicialización del sistema para el modelo cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección	33
2.1.2.3. Modelo 1D con transferencia de carga cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección resuelto por diferenciación finita	33
2.2. Transferencia facilitada	34

2.2.1.	Transferencia facilitada por formación de complejos controlada por difusión y convección	34
2.2.1.1.	Modelo para un proceso de transferencia facilitado de carga reversible controlada por difusión y convección	34
2.2.1.2.	Inicialización del sistema para el modelo reversible con transferencia facilitada de carga con transporte de materia por difusión y convección	37
2.2.1.3.	Modelo 1D con transferencia facilitada de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por diferenciación finita	37
2.2.2.	Transferencia facilitada de protones controlada por difusión y convección	40
2.2.2.1.	Modelo para un proceso de transferencia facilitada de protones reversible controlada por difusión y convección	40
2.2.2.2.	Inicialización del sistema para el modelo reversible con transferencia facilitada de protones con transporte de materia por difusión y convección	42
2.2.2.3.	Modelo 1D con transferencia facilitada de protones reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de diferenciación finita	42
3.	Parte experimental	49
3.1.	Arreglo experimental	49
3.1.1.	Celda electroquímica, electrodos y vástago	50
3.1.2.	Descripción del potencial aplicado a la interfase	51
3.1.3.	Sustancias químicas empleadas en ITIES	52
3.1.3.1.	Fase orgánica	52
3.1.3.2.	Fase acuosa	53
3.1.4.	Técnica electroquímica empleada: voltamperometría cíclica	53
3.1.5.	Imagen por resonancia magnética nuclear: fundamento de la técnica	55
3.1.5.1.	Arreglo experimental	56
3.2.	Simulaciones	57
3.2.1.	Modelo monodimensional resuelto por diferenciación finita	58
3.2.2.	Modelo 2D con simetría axial resuelto por elementos finitos	58
4.	Resultados	63
4.1.	Transferencia directa	63

4.1.1.	Transferencia directa reversible controlada por difusión y convección	63
4.1.1.1.	Simulación	63
4.1.1.1.1.	Resolución por el método de diferenciación finita explícita. Obtención de descriptores: voltamperogramas, distribución interfacial y perfiles de concentración	64
4.1.1.1.2.	Comparación entre resultados provenientes de simulación realizadas con diferenciación finita y Transformada de Laplace .	68
4.1.1.1.3.	Análisis del parámetro reducido ψ^α	71
4.1.1.2.	Resultados experimentales	77
4.1.1.2.1.	Transferencia de TEA ⁺	77
4.1.2.	Transferencia de carga directa cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección Diferenciación finita	79
4.1.2.1.	Efecto de la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente . . .	85
4.1.2.2.	Metodología para la determinación de parámetros cinéticos (k° y α)	88
4.2.	Transferencia facilitada	91
4.2.1.	Transferencia facilitada por formación de complejos con estequiometría 1:1 controlada por difusión y convección	91
4.2.1.1.	Resultados provenientes de simulaciones digitales .	92
4.2.1.1.1.	Diferenciación de mecanismos globales de transferencia	92
4.2.1.1.2.	Caracterización de un proceso de transferencia de carga secundario	100
4.2.1.2.	Resultados experimentales	102
4.2.1.2.1.	Transferencia facilitada de K ⁺ debida a la presencia de DB18C6	103
4.2.1.2.2.	Caracterización experimental de un proceso de transferencia de carga secundario .	105
4.2.2.	Transferencia facilitada por formación de complejos sucesivos con estequiometría 1:1 y 1:2 controlada por difusión y convección	107
4.2.2.1.	Cambio de mecanismo global mediante la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas	111
4.2.3.	Transferencia facilitada de protones por una base débil neutra	113
4.2.3.1.	Dilucidación del mecanismo global de transferencia de carga	114

4.2.3.2.	Correlación entre resultados experimentales y simulados	119
4.2.3.3.	Metodología para la determinación de $K_{D,B}$	121
4.2.3.3.1.	Metodología basada en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica	124
4.2.3.4.	Validación de la metodología de la obtención de $K_{D,B}$ mediante resultados experimentales	129
5.	Estudio de la dinámica del fluido. Resolución de un modelo bidimensional por el método de elementos finitos	135
5.1.	Estudio de la hidrodinámica	136
5.1.1.	Modelo para la dinámica de fluidos. Ecuaciones de Navier-Stokes	137
5.1.2.	Descripción de los parámetros geométricos de la celda	137
5.1.3.	Definición de los parámetros adimensionales	138
5.1.4.	Mallado	141
5.1.5.	Comparación entre los resultados obtenidos a partir de la expresión de Cochran y Levich y una celda real	143
5.1.6.	Efecto de la altura del vástago sobre la hidrodinámica del fluido	146
5.1.7.	Comparación entre resultados experimentales obtenidos por RMN y simulados	150
5.2.	Físicas acopladas: electroquímica y dinámica de fluidos	152
5.2.1.	Parámetros adimensionales: dinámica de fluidos acoplada a la transferencia de carga	153
5.2.2.	Diferencias entre sensor la corriente en la base del vástago y en la base de la celda	154
5.2.3.	Efecto del cambio en la geometría de la celda sobre la señal electroquímica	158
6.	Conclusiones	165
A.	Criterios de convergencia	167
B.	Metodología basada en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa	173

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

Las reacciones de transferencia de carga y de partición de especies neutras que ocurren a través de una interfase formada entre dos electrolitos no miscibles (ITIES por su acrónimo en inglés Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions) son comunes a diferentes áreas del conocimiento. El interés por modelar una membrana biológica fue el que motivó el inicio de las investigaciones y el que ha llevado desde hace más de un siglo a estudiar la interfase entre dos electrolitos no miscibles. Los primeros trabajos fueron llevados a cabo por Nernst y Riesenfeld en 1902 [1–3]. Ellos midieron no sólo la diferencia de potencial entre ambas fases, sino también el efecto del flujo de corriente a través de la interfase. Sus estudios se centraron en la proporción de cationes y aniones transportados a través de la interfase más que en las características corriente-potencial del sistema. La importancia de las ITIES no recae sólo en la posibilidad de estudiar de manera simplificada una membrana biológica, sino que los procesos inherentes a la extracción por solvente, los electrodos de membrana selectivos a iones y la catálisis de transferencia de fase son ejemplos claros donde se necesita conocer en profundidad las reacciones que ocurren en la interfase líquido|líquido o membrana|solución [4,5].

En general, la velocidad global de un proceso está limitada por la velocidad del transporte de reactantes, intermediarios y productos desde y hacia la interfase, la velocidad de los procesos interfaciales involucrados y de las velocidades de reacciones en solución. Para el estudio de parámetros cinéticos y para la obtención de información acerca de los mecanismos de transferencia, la velocidad de transporte de materia debe ser incrementada. Diferentes metodologías han sido empleadas para obtener un incremento apreciable en la velocidad de transporte de materia [6,7]. Entre ellas se destacan: la imposición de un flujo convectivo [8,9] y la utilización de

electrodos con gotero de electrolito (análogo al electrodo gotero de mercurio) con polarización de la ITIES [10, 11]. Otras celdas electroquímicas en ITIES se basan en la configuración de electrodo wall-jet [12] y de inyección de flujo [13, 14]. Albery y colaboradores [15–17] introdujeron una metodología no electroquímica para estudiar procesos de extracción en interfases líquido|líquido mediante una celda de difusión rotante (RDC), la cual consiste en la separación de las dos fases mediante un filtro y la aplicación de agitación vigorosa de las fases. El filtro sirve de soporte mecánico para que las fases no se emulsionen mutuamente. Este arreglo experimental fue modificado por otros autores para estudiar reacciones de transferencia facilitada y directa de iones mediante la aplicación de potencial [8, 18–20]. Usando este arreglo se han obtenido resultados de voltamperometría hidrodinámica [18]. Ésta ha sido también informada en ITIES utilizando una configuración tipo RDC. En este caso, se produce un flujo laminar inducido en la fase orgánica o acuosa de la ITIES de manera separada. La interfase se estabiliza con una membrana de políester. Esta metodología ha sido utilizada para determinar mecanismos de reacción y parámetros cinéticos para reacciones que involucran interfases líquido|líquido [19]. Luego, esta metodología se extendió para el estudio de la transferencia facilitada de catión sodio por la presencia de dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) a través de la interfase agua|1,2-dicloroetano [8]. Finalmente, Fujii et al. [20] llevaron a cabo medidas de reacciones de transferencia de iones en electrodos de disco rotante con membrana líquida (LMDE) y en electrodos de disco rotante con membrana líquida y membrana líquida en forma de anillo (LMRE-LMDE). Estos autores evaluaron la cinética de la transferencia de iones y las aplicaciones analíticas de estas metodologías.

Otra metodología ampliamente utilizada es la que corresponde al empleo de microinterfases líquido|líquido. Estas microinterfases son útiles para estudiar reacciones de transferencia de iones porque presentan un incremento de la velocidad de transporte de materia debido a que la difusión hacia la interfase es semiesférica, mientras que, en el caso de las interfases de mayores dimensiones la difusión es lineal. Además la caída óhmica de potencial es minimizada. Estas características convierten a las microinterfases líquido|líquido en una herramienta útil cuando es necesario realizar mediciones de reacciones con cinética rápida. Hace 30 años, Taylor y Girault [21] y Senda y colaboradores [22] introdujeron la utilización de interfaces líquido|líquido de tamaño micrométrico (μ -ITIES) soportadas en la punta de micropipetas o dentro un hueco de tamaño micrométrico realizado en una membrana delgada utilizando la técnica de ablación láser [23].

Las μ -ITIES soportadas en la punta de una micropipeta son utilizadas para generar una difusión con geometría esférica similar a los observados en ultrami-

croelectrodos sólidos. De esta manera se incrementa el transporte de materia y esto provoca una corriente en estado estacionario cuando el reactante entra en la pipeta, mientras que se observa un proceso de difusión lineal cuando los iones salen de la pipeta. Estas transferencias en micropipetas son caracterizadas por un régimen de difusión asimétrico. Esta asimetría en el transporte de materia durante el ingreso de reactante y el egreso de producto puede ser fácilmente distinguido durante una voltametría cíclica debido a que producen una forma característica en la forma del pico de corriente. [24, 25]

Por otra parte, Dassie y colaboradores [9] propusieron una metodología alternativa que consiste en la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas tanto en la fase acuosa como en la orgánica durante el barrido de potencial con el objetivo de dilucidar mecanismos de transferencia a través de ITIES. Las ventajas y posibilidades que brinda controlar el flujo convectivo de las especies hacia la interfase en cualquiera de las fases fueron analizadas utilizando dos sistemas bien conocidos: la transferencia directa de tetraetilamonio (TEA^+) y la transferencia facilitada de catión potasio (K^+) asistido por el ligando DB18C6. Esta metodología ha sido utilizada para dilucidar el mecanismo de transferencia electroquímica de un ion hidrofílico arenadiasonio (Fast Red TR) seguido por una reacción acoplada en la fase orgánica con 1-naftil-amina, un reactante lipofílico [26]. Con posterioridad nuestro grupo de trabajo empleó esta metodología para determinar el mecanismo global predominante de transferencia de varios compuestos entre los cuales se encuentran las tetraciclinas [27], Tilosina A [28] y sus correspondientes productos ácidos de degradación.

En lo que respecta a simulaciones digitales, numerosos métodos han sido aplicados para resolver las ecuaciones diferenciales que describen los procesos electroquímicos en una interfaz líquido|líquido. Las principales ecuaciones que necesitan ser resueltas hacen referencia al proceso de transporte de materia con diferentes condiciones iniciales y de contorno de acuerdo al sistema que se quiere estudiar. Las herramientas matemáticas más frecuentemente utilizadas para resolver estas ecuaciones son: transformada de Laplace [29–33], diferenciación finita [29, 30, 34–39] y el método de elementos finitos [35, 37, 40, 41].

Existen numerosos trabajos de simulaciones computacionales en electroquímica aplicada a electrodos sólidos [29, 30, 35]. En interfases líquido|líquido, luego del trabajo pionero de Homolka et al. [42], donde los autores desarrollan simulaciones digitales de las curvas corriente-potencial para la formación de complejos de diferente estequiometría (1:1, 1:2 ó 1:3), se llevaron a cabo satisfactoriamente simulaciones de respuestas voltamperométricas para diversos mecanismos. Kakiuchi

y Senda [43], resolvieron los voltamperogramas teóricos utilizando diferenciación finita explícita para la formación de complejos sucesivos con estequiometría 1:1 y 1:2 en la fase orgánica. Además, Kakiuchi [44] resolvió los perfiles corriente-potencial para la formación de un complejo 1:1 en la fase orgánica incorporando explícitamente la adsorción de ligando interfacial. Matsuda y colaboradores [45,46] derivaron las ecuaciones teóricas para la transferencia de un ion asistida por un ligando neutro sin restricciones de valores de concentraciones y con las especies presentes en ambas fases. Con estas bases, Girault y colaboradores [47–50] resolvieron diversos tipos de mecanismos. Estos autores describen por primera vez el efecto del control de difusión mixta del catión y ligando en la forma del voltamperograma para una transferencia facilitada por la formación de un complejo con estequiometría 1:1 [47], la formación de complejos de diferentes estequiometrías (1:1, ..., 1:4) permitiendo la competencia entre ellos [48, 49], y la formación de complejos neutros [50]. Kudo et al. [51] comenzaron a trabajar en la transferencia competitiva de una mezcla de cationes asistida por un ligando neutro. Iglesias y Dassie [52] generalizaron los mecanismos para todas las condiciones experimentales. En este artículo, los resultados son presentados en diferentes zonas determinadas por el valor del cociente entre la concentración de catión y de ligando. De una manera similar, García et al. [53] presentaron las ecuaciones generales para las reacciones de transferencia facilitada de iones a través de una interfaz líquido|líquido basada en la competencia por diferentes ligandos. Por otra parte, Silva y colaboradores [54], estudiaron la cinética de la formación de complejos por espectroscopía de impedancia electroquímica y por voltametría cíclica. Por su parte, Molina et al. desarrollaron soluciones analíticas para la transferencia de un ion a través de una ITIES via sucesivas reacciones de formación de complejos para diferentes técnicas voltamperométricas [55].

Reymond et al. [56] presentaron un desarrollo teórico para la transferencia facilitada de especies protonadas. Ellos desarrollaron una teoría para la transferencia reversible para moléculas que contienen un número ilimitado de sitios de protonación-deprotonación y que puede atravesar la interfaz en todas sus formas iónicas. Sawada y Osakai [57] dedujeron una ecuación teórica para los perfiles de corriente-potencial polarográfica correspondientes a la transferencia por un ligando neutro de un oligopéptido o un aminoácido a través de una ITIES. Dassie [58, 59] dedujo las ecuaciones generales para una transferencia facilitada de iones asistida por un ligando neutro protonable. Este modelo fue resuelto por transformada de Laplace; la consideración explícita de la autoprotólisis del agua fue analizada. Finalmente el último modelo mencionado fue resuelto por García et al. [60] utilizando diferenciación finita explícita, lo cual permite trabajar con diferentes valores de coeficientes de difusión para cada especie en cada fase. García et al. [61] llevaron a cabo un

modelo que describe la transferencia de un ion a través de una ITIES asistida por un ligando protonable neutro en presencia de una solución reguladora de pH. El efecto de la concentración de la solución reguladora de pH y su identidad en la señal voltamperométrica, así como el perfil de pH y la capacidad reguladora de pH fueron analizadas. Por otra parte, Dassie [62] desarrolló las ecuaciones que describen el potencial de media onda correspondiente a la transferencia facilitada de protones y la transferencia de especies protonadas a través de una interfase líquido|líquido incluyendo la presencia de pares iónicos.

La transferencia en ITIES de aniones asistida por ligandos neutros ha sido estudiado por Dassie [63]. El análisis se centró en el efecto de la autoprotólisis del agua en la forma del perfil corriente-potencial. La formación de complejos con estequiometría anión-ligando $j : k$ fue analizada.

Convencionalmente, la voltamperometría en ITIES es llevada a cabo en condiciones donde el único mecanismo de transporte de materia es la difusión. Stewart et al. [24], desarrollaron una solución aproximada para la transferencia de un ion estudiada por voltamperometría cíclica en una micropipeta, asumiendo que la difusión de los iones que ingresan lo hacen de manera hemiesférica y el egreso de los iones se lleva a cabo con difusión con geometría planar. Murtoimäki y Kontturi [64] combinaron una ITIES en un microagujero aplicando impedancia AC y desarrollaron un modelo simple para calcular la impedancia faradaica en el equilibrio y en el potencial formal. Girault y colaboradores [65], aplicaron el método de elementos finitos para estudiar la influencia de las propiedades del hueco (profundidad, posición de la interfase) y el cociente de los coeficientes de difusión en la respuesta electroquímica en una transferencia de iones a través de micro-ITIES.

Por otra parte, para alcanzar un flujo en estado estacionario en ITIES se han utilizado técnicas hidrodinámicas. Manzanares y colaboradores [66] simularon el canal de flujo en ITIES inmobilizadas para describir la transferencia de un catión monovalente utilizando el método de elementos finitos. Por comparación con simulaciones en dos dimensiones, los autores demuestran que la teoría desarrollada a partir de un modelo monodimensional puede ser utilizado para describir la voltamperometría cíclica en una celda tipo canal de flujo. Jones y Dryfe [67] simularon voltamperometría en ITIES mediante la técnica de diferenciación finita implícita, donde los flujos de ambas fases se encuentran a diferentes velocidades, mostrando cómo se ve afectada la forma del voltamperograma en el barrido de potencial de ida.

Como el transporte de materia influye en la respuesta voltamperométrica, el entendimiento de la hidrodinámica del fluido es de vital importancia para interpretar el voltamperograma. Es por esto que ha sido objeto de estudio desde hace ya

varias décadas atrás por Levich [68,69], quien basado en la solución analítica aproximada introducida por Karman [70] y Cochran [71] utilizó un modelo simplificado bajo la presunción de una celda infinita y un electrodo de espesor despreciable y extensión infinita y dedujo las expresiones analíticas que describen el movimiento del fluido. Con el objetivo de analizar la validez de este modelo propuesto por Levich para utilizar las expresiones analíticas en casos reales, se utilizó dinámica de fluidos computacional (CFD). Dos modelos principales de CFD pueden ser utilizados, modelos 2-D los cuales se caracterizan por presentar simetría axial [72,73], o modelos 3-D [74–76] donde se lleva a cabo la representación de toda la celda [77]. En estos trabajos, los autores comparan sus resultados con los obtenidos a partir de las expresiones de Cochran [72,73] y encuentran las causas de las asimetrías en los perfiles de velocidad del fluido [74,75]. Recientemente, Alexiadis et al. [76] mostraron que a pesar de que las expresiones de Cochran no describen correctamente los perfiles de velocidad del fluido a lo largo de la celda completa, éstas pueden ser utilizadas para describir adecuadamente el perfil de velocidad del fluido en la región cercana al electrodo, es decir que la ecuación de Levich puede ser empleada para analizar sistemas electroquímicos, debido a que los gradientes de concentración de especies causadas por reacciones químicas ocurren en dicha zona.

1.2. Objetivos

Los objetivos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

- incluir en el modelado de procesos de transferencia de carga a través de interfases líquido|líquido el transporte de materia mediante difusión y convección acopladas;
- modelar procesos de transporte de carga y de masa en diferentes configuraciones experimentales para la adquisición de parámetros cinéticos y dilucidación de mecanismos de transferencia;
- incorporar técnicas de elementos finitos como herramienta matemática para la resolución de los distintos sistemas modelo;
- estudiar la hidrodinámica en una celda electroquímica tanto desde el punto de vista experimental como de simulación, para entender cómo la geometría de la misma y la disposición de los electrodos modifican la señal electroquímica;
- validar los modelos de simulación 1-D mediante la utilización de modelos de mayor dimensión (2-D);

- poner a punto técnicas hidrodinámicas, que modifican el transporte de materia de forma controlada y conocida, acopladas con medidas electroquímicas aplicadas a interfases líquido|líquido;

- contrastar resultados experimentales obtenidos a partir de técnicas hidrodinámicas con los obtenidos mediante las técnicas de simulación.

1.3. Alcances del presente trabajo

En este trabajo de tesis doctoral se abordaron diferentes sistemas en grado creciente de complejidad utilizando tanto resultados provenientes de las simulaciones digitales como experimentales.

En el Capítulo 2 se realiza una descripción detallada de los modelos teóricos empleados a lo largo de la tesis doctoral junto a los métodos matemáticos de resolución utilizados, los cuales permiten obtener los perfiles voltamperométricos simulados de los sistemas estudiados.

En el Capítulo 3 se detallan los diseños experimentales empleados, sus fundamentos, las sustancias químicas empleadas, así como también la técnica voltamperométrica empleada. Además se describen las generalidades y los fundamentos de las simulaciones digitales realizadas y de la técnica de MRI (Imagen por Resonancia Magnética).

En el Capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes sistemas estudiados en orden creciente de complejidad desde las simulaciones digitales complementando el análisis con resultados experimentales. Por esta razón, se inicia el análisis estudiando la transferencia directa reversible de un ión controlada por difusión y convección. En este sistema inicial se realiza la comparación de los resultados simulados utilizando dos métodos de resolución matemática: diferenciación finita explícita y el método de transformada de Laplace. De la utilización de este último método matemático surge un parámetro reducido el cual se analiza en profundidad. Luego se complejiza el modelo con el objetivo de incluir la posibilidad de analizar sistemas donde la transferencia de carga sea cuasi-reversible. También se describe una metodología que permite la obtención de parámetros cinéticos en ITIES.

Por otra parte, se incrementaron los grados de libertad del sistema estudiado, y se incluyó otra especie capaz de facilitar la transferencia de una especie cargada.

En una primera instancia, el interés estuvo centrado en la transferencia facilitada por formación de complejos con estequiometría 1:1 y con formación de complejos sucesivos. El estudio se enfocó principalmente en la utilización de las condiciones hidrodinámicas forzadas como herramienta para poder dilucidar mecanismos globales de transferencia y para cambiar un mecanismo de transferencia. El otro sistema abordado fue la transferencia facilitada de protones debido a una base débil neutra. En esta parte del trabajo se describió la funcionalidad de la energética de la transferencia en función del pH y se desarrolló una nueva metodología que permite la obtención de la constante de partición de la base débil neutra.

En el Capítulo 5 se llevó a cabo un estudio de la respuesta electroquímica en un proceso de óxido-reducción llevado a cabo con un electrodo rotatorio utilizando el método de elementos finitos como método de resolución. Los cálculos fueron realizados con el programa comercial de simulación Comsol MultiPhysics. Este sistema fue elegido con el objetivo de representar la fase de arriba de una ITIES. Para entender los factores geométricos que afectan la señal electroquímica fue necesario analizar la hidrodinámica de la celda en detalle en ausencia del proceso electroquímico. Se obtuvieron un conjunto de parámetros adimensionales que permiten generar familias de celdas que poseen perfiles de velocidades de fluido equivalentes. Se compararon los perfiles de velocidad del fluido que surgen de analizar una celda de tamaño real con los perfiles de velocidad provenientes de las expresiones analíticas desarrolladas por Cochran y Levich. Se compararon los campos de velocidad del fluido obtenidos utilizando CFD (Dinámica de Fluidos Computacional) con los obtenidos experimentalmente empleando la técnica de imágenes por RMN. Luego de haber estudiado en profundidad la hidrodinámica, se acopló la electroquímica con el objetivo de entender cómo el cambio de posición del electrodo de trabajo y cómo una pequeña modificación en la geometría de la celda repercuten notablemente en la señal electroquímica.

Finalmente, en el Capítulo 6 se exponen las conclusiones de la presente tesis doctoral.

Parte de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral han sido publicados en revistas científicas. Los mismos se detallan a continuación:

- "Ion transfer across liquid|liquid interface under forced hydrodynamic conditions. I: Digital simulations", J. M. Ovejero; R. A. Fernández and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 666 (2012) 42-51. ISSN: 1572-6657.

- "Simple ion transfer at liquid|liquid interfaces". L.J. Sanchez Vallejo, J.M. Ovejero, R.A. Fernández, S.A. Dassie. International Journal of Electrochemistry. ISSN:2090-3537. Volumen 2012 (2012), Article ID 462197, 34 pág.
DOI:10.1155/2012/462197. ISSN:2090-3537.

- "Determination of flow patterns in a rotating disk electrode configuration by MRI". Mariela Carpinella, Rodolfo H. Acosta, Manuel I. Velasco, Emilia V. Siletta, Juan M. Ovejero, Sergio A. Dassie and Rodolfo H. Acosta. Journal of Electroanalytical Chemistry 750 (2015) 100-106. ISSN: 1572-6657.

Bibliografía

- [1] W. Nernst and E. H. Riesenfeld. *Annalen der Physik*, 8:600, 1902.
- [2] E. H. Riesenfeld. *Annalen der Physik*, 8:609, 1902.
- [3] E. H. Riesenfeld. *Annalen der Physik*, 8:616, 1902.
- [4] J. T. Davies and E. K. Rideal. *in: Interfacial Phenomena, 2nd Ed.* Academic Press, Press New York, 1963.
- [5] H. Freiser. *Chemical Reviews*, 88:611, 1988.
- [6] Z. Samec. *Pure and Applied Chemistry*, 76:2147, 2004.
- [7] R. A. Iglesias and S. A. Dassie. *Ion Transfer at Liquid\Liquid interfaces.* Nova Publishers, New York, 2010.
- [8] B. Kralj and R. A. W. Dryfe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 560:127, 2003.
- [9] N. Wilke, R. A. Iglesias, S. G. Chesniuk, S. A. Dassie, and A. M. Baruzzi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75:235, 2002.
- [10] P. Koryta, M. Vanýsek, and J. Březina. *Electroanal. Chem.*, 67:263, 1976.
- [11] S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, and M. Matsui. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 210:147, 1986.
- [12] S. Wilke, H. Franzke, and H. Muller. *Analytica Chimica Acta*, 268:285, 1992.
- [13] S. Wilke. *Analytica Chimica Acta*, 295:165, 1994.
- [14] B. Hundhammer, T. Solomon, T. Zerihun, M. Abegaz, A. Bekele, and K. Graichen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371:1, 1994.
- [15] W. J. Albery, A. M. Couper, J. Hadgraft, and C. J. Ryan. *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 70:1124, 1974.

- [16] W. J. Albery, J. F. Burke, E. B. Leffler, and J. Hadgraft. *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 72:1618, 1976.
- [17] W. J. Albery and R. A. Choudhury. *Journal of Physical Chemistry*, 92:1142, 1988.
- [18] J.A. Manzanares, R. Lahtinen, B. Quinn, K. Kontturi, and D.J. Schiffrin. *Electrochimica Acta*, 44:59, 1998.
- [19] B. Kralj and R. A. W. Dryfe. *Journal of Physical Chemistry B*, 106:6732, 2002.
- [20] K. Fujii, S. Tanibuchi, and S. Kihara. *Analytical Sciences*, 21:1415, 2005.
- [21] G. Taylor and H.H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 208:179, 1986.
- [22] Y. Ohkouchi, T. Kakutani, T. Osakai, and M. Senda. *Analytical Sciences*, 7:371, 1991.
- [23] J. A. Campbell and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 266:465, 1989.
- [24] A. A. Stewart, G. Taylor, H. H. Girault, and J. McAleer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 296:491, 1990.
- [25] A. A. Stewart, Y. Shao, C.M. Pereira, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 305:135, 1991.
- [26] M. A. Fernández, L. M. Yudi, and A. M. Baruzzi. *Electroanalysis*, 16:491, 2004.
- [27] R. A. Fernández and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624:121, 2008.
- [28] R. A. Fernández, M. I. Velasco, L.I. Rossi, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650:47, 2010.
- [29] A. J. Bard and C. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd Ed.* John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [30] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry.* John Wiley and Sons, Southampton, 1985.
- [31] W. R. LePage. *Complex Variables and the Laplace Transform for Engineers.* Dover Publications, New York, 1961.

- [32] H. H. Girault. *Analytical and Physical Electrochemistry*. EPFL Press, 2004.
- [33] R. G. Compton, C. Batchelor-McAuley, and E. J. F. Dickinson. *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions*. Imperial College Press, London, 2012.
- [34] S. W. Feldberg. *in: Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1969.
- [35] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry, 3er Ed.* Springer, Berlin Heidelberg, 2005.
- [36] D. K. Gosser. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH publishers, New York, 1992.
- [37] K. A. Gooch, F. L. Qiu, A. C. Fisher, A. J. Bard, M. Stratnamm, and E. J. Calvo. *in Interfacial Kinetics and Mass Transport*. VCH publishers, New York, 1992.
- [38] J. T. Maloy. *in: Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Merce Dekker, New York, 1996.
- [39] L. F. Richardson. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 210:307, 1911.
- [40] Y. W. Kwon. *The Finite Element Method Using Matlab, 2nd Ed.* CRC press, Boca Raton, Florida, 2000.
- [41] O. C. Zienkiewicz. *The Finite Element Method in Engineering Science, 2nd Ed.* McGraw-Hill, London, 1997.
- [42] D. Homolka, K. Holub, and V. Mareček. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 138:29, 1982.
- [43] T. Kakiuchi and M. Senda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 300:431, 1991.
- [44] T. Kakiuchi. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156:406, 1993.
- [45] H. Matsuda, Y. Yamada, K. Kanamori, Y. Kudo, and Y. Takeda. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64:1497, 1991.
- [46] Y. Kudo and H. Matsuda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:333, 1995.
- [47] P. D. Beattie, R. G. Wellington, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:317, 1995.

- [48] F. Reymond, G. Lagger, P. A. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451:59, 1998.
- [49] F. Reymond, G. Lagger, P. A. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449:49, 1998.
- [50] L. Tomaszewski, R. Frédéric, B. Pierre-Francois, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 483:135, 2000.
- [51] Y. Kudo, H. Imamizo, K. Kanamori, Y. Takeda, and H. Matsuda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 509:128, 2001.
- [52] R. A. Iglesias and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 533:1, 2002.
- [53] J. I. García, R. A. Iglesias, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580:255, 2005.
- [54] R. Gulaboski, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. Garau, V. Lippolis, and A. F. Silva. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:153, 2008.
- [55] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, and J. A. Ortuño. *Electrochimica Acta*, 106:244, 2013.
- [56] F. Reymond, P. F. Brevet, P. A. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 424:121, 1997.
- [57] S. Sawada and T. Osakai. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4819, 1999.
- [58] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578:159, 2005.
- [59] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585:256, 2005.
- [60] J. I. García, R. A. Iglesias, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586:225, 2006.
- [61] J. I. García, M. B. Oviedo, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645:1, 2010.
- [62] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728:51, 2014.
- [63] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643:20, 2010.
- [64] L. Murtoimäki and K. Kontturi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449:225, 1998.

- [65] J. Josserand, J. Morandini, H. J. Lee, R. Ferrigno, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 468:42, 1999.
- [66] P. Liljeroth, C. Johans, K. Kontturi, and J.A. Manzanares. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 483:37, 2000.
- [67] F. G. E. Jones and R. A. W. Dryfe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615:25, 2008.
- [68] B. Levich. *Acta Physicochimica*, 17:257, 1942.
- [69] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, 1962.
- [70] T. Von Kármán. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik un Mechanik*, 1:233, 1921.
- [71] W.G. Cochran. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30:365, 1934.
- [72] P. Mandin, T. Pauporté, P. Fanouillere, and D. Lincot. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565:159, 2004.
- [73] Q. Dong, S. Santhanagopalan, and R.E. White. *Journal of the Electrochemical Society*, 155:B963, 2008.
- [74] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, and F. Cervantes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651:150, 2011.
- [75] C. Real, R. Miranda, L. Hoyos, and J. Gonzalez. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8:150, 2010.
- [76] A. Alexiadis, A. Cornell, and M. P. Dudukovic. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669:55, 2012.
- [77] C. A. Real, J. I. Gonzalez, and D. J. Zhu. *in: Hydrodynamic Analysis of Electrochemical Cells, Computational Simulations and Applications*. 2011.

Capítulo 2

Simulaciones Digitales. Modelos y su resolución

El término simulaciones computacionales se aplica a las técnicas orientadas a la representación de fenómenos físicos de un dado sistema real, a partir de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones, junto con un conjunto de condiciones de contorno, definen un modelo, el cual es una aproximación al sistema físico real, ya que en su descripción se tiene en cuenta un número finito de variables y de relaciones entre las mismas, bajo un cierto nivel de teoría. En particular en las simulaciones digitales, el término digital está referido a que en general, la resolución de las ecuaciones se lleva a cabo con computadoras digitales, debido a que sólo algunos sistemas tienen resolución algebraica siendo la mayoría de resolución numérica. Al simular los procesos físicos que ocurren durante un experimento electroquímico, en general, las expresiones matemáticas que están involucradas son ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones diferenciales, presentes en la mayoría de los problemas electroquímicos, son las que describen el transporte de materia, las reacciones químicas en fase homogénea y las reacciones de transferencia de carga.

2.1. Transferencia directa

2.1.1. Transferencia directa reversible controlada por difusión y convección

2.1.1.1. Modelo para un proceso de transferencia directa reversible con transporte de materia por difusión y convección

Con el objetivo de estudiar la transferencia de especies cargadas a través de una interfase líquido|líquido nos dispusimos a desarrollar la simulación del proceso

físico en cuestión. La transferencia de carga involucra más de un proceso físico acoplado, a saber: transporte de materia de una especie en una fase por difusión y por convección y la transferencia a través de una interfase de una especie cargada debida a un potencial aplicado. El modelo que representa el proceso antes mencionado puede describirse mediante las siguientes suposiciones [1, 2]:

a) La interfaz entre la fase orgánica (o) y la acuosa (w) es estacionaria y plana y cumple con la condición de linealidad semi-infinita¹;

b) Ambas fases son infinitas con lo cual existe seno de ambas fases;

c) La única especie considerada es el catión M^{z+} ;

d) El transporte de materia ocurre a lo largo de la coordenada x , normal a la interfaz ubicada en $x = 0$ (Fig.2.1);

e) Por simplicidad consideraremos que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad;

f) M^{z+} es infinitamente soluble en ambas fases.

g) Ambas fases contienen cantidad suficiente de electrolito soporte como para que los efectos de migración sean despreciables;

h) El transporte de masa provocado por la convección es incorporado fenomenológicamente como una velocidad lineal monodimensional en dirección perpendicular a la interfaz [3–5];

i) La transferencia de la especie cargada es reversible e infinitamente rápida comparada con la velocidad de transporte de materia. La especie cargada es perturbada por el potencial aplicado y la relación de concentraciones interfaciales en ambas fases es descrita por la ecuación de Nernst [6–8].

¹La condición de linealidad semi-infinita establece que el transporte de materia puede representarse a lo largo de un eje coordenado perpendicular a la interfaz debido a que los efectos de borde pueden ser despreciados como consecuencia de la infinita extensión de la interfaz

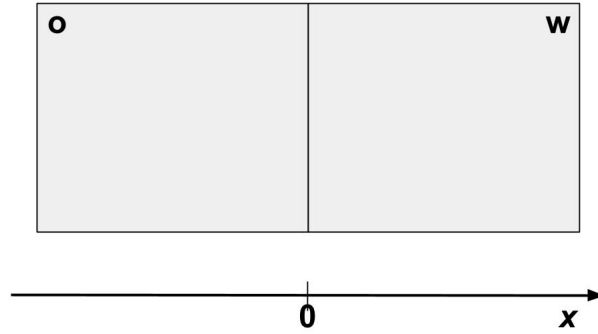


Figura 2.1: Esquema de la interfaz entre la fase acuosa y orgánica a lo largo del eje de coordenada x .

La transferencia reversible del ión M^{z+} a través de la interfaz entre la fase acuosa y orgánica es representada por la siguiente ecuación química:



La suposición i) del modelo implica que las concentraciones interfaciales de la especie M^{z+} en la fase acuosa y orgánica, o sea, $c_{M^{z+}}^w(x, t)$ y $c_{M^{z+}}^o(x, t)$ en $x = 0$, responden instantáneamente a la perturbación de potencial. Esta dependencia es representada mediante la ecuación de Nernst:

$$\frac{c_{M^{z+}}^o(0, t)}{c_{M^{z+}}^w(0, t)} = e^{\left[\frac{zF}{RT}(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{o'})\right]} \quad (2.1)$$

siendo F la constante de Faraday, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases, $\Delta_o^w \phi(t)$ el potencial con el que se perturba al sistema y $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{o'}$ el potencial formal de transferencia de la especie M^{z+} a través de la interfaz formada por la fase acuosa y orgánica.

Para el caso particular en donde la técnica electroquímica empleada es la voltamperometría cíclica, el sistema de estudio es perturbado con un barrido triangular de potencial con velocidad de barrido constante (Fig.2.2) $|v| = \left|\frac{d}{dt} \Delta_o^w \phi(t)\right|$. El potencial aplicado a la interfaz se puede describir de la siguiente manera:

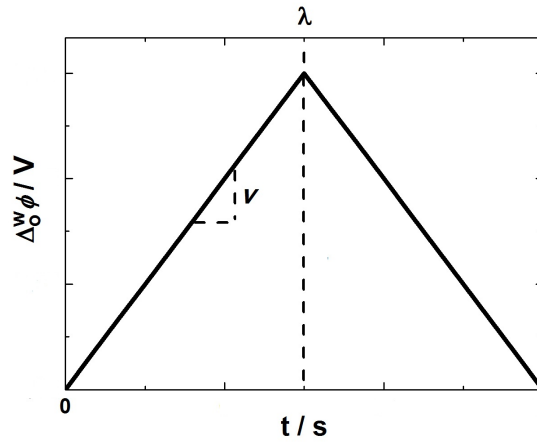


Figura 2.2: Rampa de potencial en función del tiempo.

$$\Delta_o^w \phi(t) = \begin{cases} \Delta_o^w \phi_{\text{inicial}} + vt & 0 \leq t \leq \lambda \\ \Delta_o^w \phi_{\text{inicial}} - vt + 2v\lambda & t \geq \lambda \end{cases} \quad (2.2)$$

donde λ es el tiempo al cual la pendiente del barrido de potencial cambia de signo y $\Delta_o^w \phi_{\text{inicial}}$ hace referencia al potencial de inicio del barrido.

De esta manera, utilizando la nomenclatura propuesta por Nicholson y Shain [6] la Ec.2.1 es reemplazada por la siguiente:

$$\frac{c_{M^{z+}}^o(0, t)}{c_{M^{z+}}^w(0, t)} = \theta_{M^{z+}} S_\lambda(t) \quad (2.3)$$

siendo

$$\theta_{M^{z+}} = e^{\left[\frac{zF}{RT} (\Delta_o^w \phi_{\text{inicial}} - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^o) \right]} \quad (2.4)$$

y

$$S_\lambda(t) = \begin{cases} e^{at} & 0 \leq t \leq \lambda \\ e^{-at+2a\lambda} & t \geq \lambda \end{cases} \quad (2.5)$$

siendo

$$a = \frac{zF}{RT}v \quad (2.6)$$

Debido al postulado h) del modelo, la ecuación de difusión de la segunda ley de Fick [9, 10] es modificada para la inclusión del efecto de la convección y se representa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial c_{M^{z+}}^\alpha(x, t)}{\partial t} = D_{M^{z+}}^\alpha \frac{\partial^2 c_{M^{z+}}^\alpha(x, t)}{\partial x^2} - v_x^\alpha \frac{\partial c_{M^{z+}}^\alpha(x, t)}{\partial x} \quad (2.7)$$

donde α representa la fase acuosa o la fase orgánica ($\alpha = w$ ó $\alpha = o$) y v_x^α es la velocidad lineal monodimensional en la fase α . Esta es la velocidad con la que un elemento de volumen de la fase α se mueve a lo largo de ésta y es la responsable del flujo de materia desde y hacia la interfaz [11].

En la interfaz, es preciso definir el flujo de materia a través de ella como:

$$J_{M^{z+}}^\alpha(t) = -D_{M^{z+}}^\alpha \frac{\partial c_{M^{z+}}^\alpha(0, t)}{\partial x} \quad (2.8)$$

La condición de contorno para la interfaz ($x = 0$), es la igualdad de flujos:

$$J_{M^{z+}}^w(t) = J_{M^{z+}}^o(t) \quad (2.9)$$

Utilizando la Ec.2.8 y la Ec.2.9 se obtiene

$$-D_{M^{z+}}^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(0, t)}{\partial x} = -D_{M^{z+}}^o \frac{\partial c_{M^{z+}}^o(0, t)}{\partial x} \quad (2.10)$$

Las condiciones de contorno del sistema para el seno de las fases son las siguientes:

$$\begin{array}{ll} x \rightarrow \infty & c_{M^{z+}}^w(x, t) = c_{M^{z+}}^w(x, 0) \\ x \rightarrow -\infty & c_{M^{z+}}^o(x, t) = c_{M^{z+}}^o(x, 0) \end{array} \quad (2.11)$$

Por último, la corriente que circula a través de la interfaz es calculada como:

$$I(t) = zFAJ_{M^{z+}}^\alpha(t) \quad (2.12)$$

donde A es el área de la interfaz. Utilizando la Ec.2.8 en la Ec.2.12 se obtiene:

$$I(t) = -zFAD_{M^{z+}}^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(0, t)}{\partial x} \quad (2.13)$$

2.1.1.2. Inicialización del sistema para el modelo reversible con transporte de materia por difusión y convección

Cuando hablamos de inicializar el sistema estamos considerando el instante $t = 0$. Como en nuestro sistema estamos interesados en partir de la situación en donde la especie M^{z+} se encuentra presente inicialmente en la fase acuosa, sabiendo que

$$c_{M^{z+}, \text{tot}}^{\text{inicial}} = c_{M^{z+}}^w(x, 0) + rc_{M^{z+}}^o(x, 0) \quad (2.14)$$

con $r = \frac{V_o}{V_w}$, siendo V_o y V_w los volúmenes de las fases orgánica y acuosa respectivamente y con $c_{M^{z+}, \text{tot}}^{\text{inicial}}$ la concentración analítica de M^{z+} , se elige un potencial inicial ($\Delta_o^w \phi_{\text{inicial}}$) tal que el valor de $\theta_{M^{z+}}$ sea extremadamente pequeño (Ec.2.3). Conociendo el valor de $\theta_{M^{z+}} S_\lambda(t)$ para $t = 0$ y a partir de $c_{M^{z+}}^o(x, 0) = c_{M^{z+}}^w(x, 0) \theta_{M^{z+}}$ (con $S_\lambda(0) = 1$) es posible obtener las concentraciones iniciales de cada especie presentes en el sistema.

2.1.1.3. Modelo 1D con transferencia de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de diferenciación finita

En esta sección, el modelo es resuelto por diferenciación finita explícita, el cual consiste en dividir el tiempo y el espacio en diferenciales, lo que permite reemplazar las derivadas por expresiones discretas [7, 12–14]. De esta manera se obtienen soluciones aproximadas más precisas mientras más pequeños sean los diferenciales escogidos. Como se puede apreciar en la Fig. 2.3, la fase orgánica y acuosa en contacto definen una interfaz ($x = 0$), la cual es atravesada de manera perpendicular en la dirección x por los iones M^{z+} .

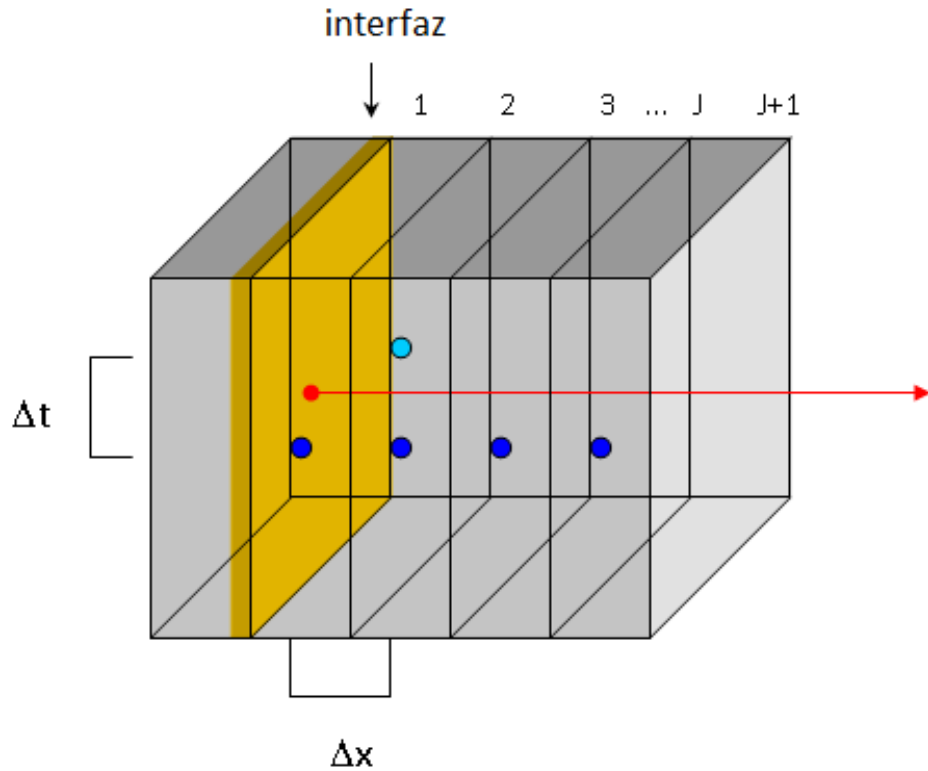


Figura 2.3: Esquema de la discretización del espacio en el método de diferenciación finita explícita.

El espacio representado unidimensionalmente por la coordenada x se discretiza en una cantidad M de cajas de espesor Δx tanto de la fase acuosa como orgánica. Estas cajas se encuentran a una distancia de la interfaz de:

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{1}{2}\Delta x && \text{para } j = 1, \\
 x_j &= \left[(j - 1) + \frac{1}{2} \right] \Delta x && \text{para } j \geq 2
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

Por otra parte el tiempo se discretiza en Δt , siendo

$$t = k\Delta t \tag{2.16}$$

con $k = 1, \dots, N$. De esta manera, tanto el tiempo (t) como el espacio (x) quedan definidos precisamente, pudiendo establecer sus valores fijando una sola variable, N (número de iteraciones). Teniendo en cuenta que el transporte de materia puede

ocurrir por difusión y por convección, es necesario seleccionar los intervalos de tiempo y de espacio para cada condición de simulación. De esta manera, tanto el tiempo como el espacio son divididos en subintervalos según el siguiente criterio [4]:

$$\Delta t = \min \left[2D_{max}^{\alpha} \left(\frac{Pe}{v_{x,max}^{\alpha}} \right)^2, \delta t_{convergido}^{difusional} \right] \quad (2.17)$$

y

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{D_{max}^{\alpha}}{D_M} \right) \Delta t} \quad (2.18)$$

siendo Pe el número de Péclet, D_{max}^{α} y $v_{x,max}^{\alpha}$ son los valores máximos de coeficientes de difusión y de velocidades de convección, respectivamente. D_M es el coeficiente del modelo, cuyo valor óptimo es 0,45 [7, 13, 14] para asegurar que el paso libre medio de las partículas dentro del sistema no supere el valor de Δx . El número de Péclet elegido para las simulaciones realizadas en esta tesis doctoral fue de $Pe = 0,01$ siendo el valor de $\delta t_{convergido}^{difusional} = 1 \times 10^{-5} s$ [4].²

Este tipo de discretización garantiza la convergencia de los perfiles corriente-potencial. Utilizando estos parámetros de simulación la ecuación diferencial Ec. 2.7 es redefinida de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t + \Delta t) - c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t)}{\Delta t} = \\ & D_{M^{z+}}^{\alpha} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{c_{M^{z+}}^{\alpha}(x + \Delta x, t) - c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t) - [c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t) - c_{M^{z+}}^{\alpha}(x - \Delta x, t)]}{(u\Delta x)^2} - \\ & v_x^{\alpha} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{c_{M^{z+}}^{\alpha}(x + \Delta x, t) - c_{M^{z+}}^{\alpha}(x, t)}{\Delta x} \end{aligned} \quad (2.19)$$

con $u = \frac{1}{2}$ para la caja 1 y con $u = 1$ para el resto de las cajas. Resolviendo los límites y utilizando los contadores para el espacio j (Ec.2.15) y el tiempo k (Ec.2.16) la expresión para la concentración de la especie M^{z+} en la fase α , para un dado tiempo, resulta para la primer caja ($j = 1$):

²Para una mejor comprensión se sugiere remitirse al Apéndice A (Criterios de convergencia) [4]

$$c_{M^{z+}}^\alpha(1, k+1) = c_{M^{z+}}^\alpha(1, k) + D_G^\alpha [2c_{M^{z+}}^\alpha(0, k) - 3c_{M^{z+}}^\alpha(1, k) + c_{M^{z+}}^\alpha(2, k)] - v_x^\alpha \left(\frac{\Delta t}{\Delta x} \right) [c_{M^{z+}}^\alpha(1, k) - c_{M^{z+}}^\alpha(2, k)] \quad (2.20)$$

siendo $D_G^\alpha = \frac{D_{M^{z+}}^\alpha \Delta t}{\Delta x^2}$ el coeficiente del modelo para la fase α .

Para el resto de las cajas ($j > 1$), la expresión es la siguiente

$$c_{M^{z+}}^\alpha(j, k+1) = c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) + D_G^\alpha [c_{M^{z+}}^\alpha(j-1, k) - 2c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) + c_{M^{z+}}^\alpha(j+1, k)] - v_x^\alpha \left(\frac{\Delta t}{\Delta x} \right) [c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) - c_{M^{z+}}^\alpha(j+1, k)] \quad (2.21)$$

De acuerdo a la condición de contorno (Ec.2.9) el flujo de las especies a través de la interfaz puede reescribirse de la siguiente manera:

$$-D_{M^{z+}}^w \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{c_{M^{z+}}^w(\frac{1}{2}\Delta x, t) - c_{M^{z+}}^w(0, t)}{\frac{1}{2}\Delta x} = -D_{M^{z+}}^o \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{c_{M^{z+}}^o(\frac{1}{2}\Delta x, t) - c_{M^{z+}}^o(0, t)}{\frac{1}{2}\Delta x} \quad (2.22)$$

Resolviendo los límites y utilizando los contadores de j y k la Ec.2.22 es reescrita como:

$$c_{M^{z+}}^w(0, k) = \frac{D_{M^{z+}}^o c_{M^{z+}}^o(1, k) + D_{M^{z+}}^w c_{M^{z+}}^w(1, k)}{D_{M^{z+}}^o \theta_{M^{z+}} S_\lambda(k) + D_{M^{z+}}^w} \quad (2.23)$$

Además, para obtener la concentración de M^{z+} en la otra fase se recurre a la Ec. 2.1 y se obtiene:

$$c_{M^{z+}}^o(0, k) = c_{M^{z+}}^w(0, k) \theta_{M^{z+}} S_\lambda(k) \quad (2.24)$$

La corriente debida a la transferencia del ión M^{z+} puede ser calculada utilizando la forma discretizada del flujo (lado derecho o izquierdo de la Ec.2.22) en Ec.2.12:

$$I(k) = \frac{2zFAD_{M^{z+}}^w}{\Delta x} [c_{M^{z+}}^w(1, k) - c_{M^{z+}}^w(0, k)] \quad (2.25)$$

$$I(k) = \frac{2zFAD_{M^{z+}}^o}{\Delta x} [c_{M^{z+}}^o(0, k) - c_{M^{z+}}^o(1, k)]$$

2.1.1.4. Modelo 1D con transferencia de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de Transformada de Laplace

En esta sección, el modelo descrito en la sección 2.1.1.1 es resuelto utilizando el método de Transformada de Laplace (TL), el cual consiste en realizar un procedimiento matemático para resolver las ecuaciones diferenciales de alta complejidad por medio de la búsqueda de soluciones de ecuaciones diferenciales más sencillas, para retornar luego a las variables originales. [7, 8, 12, 15, 16]

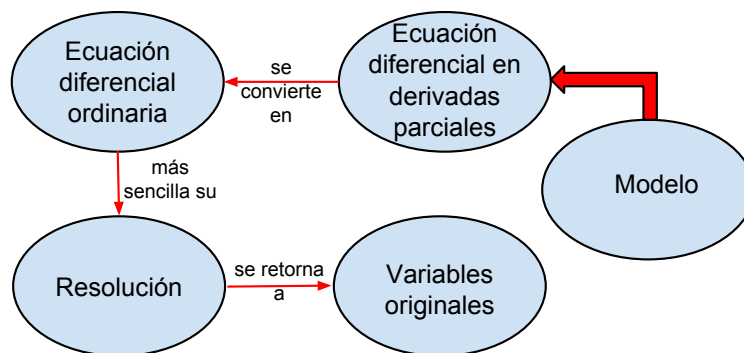


Figura 2.4: Esquema de resolución utilizando método de Laplace [17].

Antes que nada es preciso definir la TL de una función como la siguiente integral impropia:

$$\mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (2.26)$$

donde s es una variable compleja. Se dice que la función $f(t)$ definida en $0 \leq t < \infty$ posee TL si existe un número real $a > 0$ tal que la integral impropia (Ec.2.26) converja para $s > a$. En este caso, la TL de la función f es la función \bar{f} definida en el intervalo $a < s < \infty$ cuyo valor en cada valor de s está dado por:

$$\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (2.27)$$

Además, una función $\bar{f}(s)$ definida en un intervalo $a < s < \infty$ tiene Transformada Inversa de Laplace (TLI) si existe una función $f(t)$ definida en $0 \leq t < \infty$ tal que:

$$\mathcal{L}[f(t)] = \bar{f}(s) \quad (2.28)$$

En este caso se dice que $f(t)$ es la TLI de $\bar{f}(s)$ y se denota como:

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{f}(s)] = f(t) \quad (2.29)$$

A continuación se detalla el procedimiento para resolver el modelo por el método de Transformada de Laplace [18].

El primer paso consiste en tomar la Transformada de Laplace de la Ec.2.7 con $\alpha = w$:

$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x,t)}{\partial t}\right) = \mathcal{L}\left(D_{M^{z+}}^w \frac{\partial^2 c_{M^{z+}}^w(x,t)}{\partial x^2} - v_x^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(x,t)}{\partial x}\right) \quad (2.30)$$

Resolviendo las transformadas por definición, esto es resolviendo las integrales correspondientes, y sabiendo que \mathcal{L} es un operador lineal se obtiene la siguiente ecuación diferencial no homogénea:

$$D_{M^{z+}}^w \frac{\partial^2 \overline{c_{M^{z+}}^w}(x,s)}{\partial x^2} - v_x^w \frac{\partial \overline{c_{M^{z+}}^w}(x,s)}{\partial x} - s \overline{c_{M^{z+}}^w}(x,s) = -c_{M^{z+},\text{tot}}^{\text{inicial}}(x,0) \quad (2.31)$$

La solución de esta ecuación diferencial es la siguiente:

$$\overline{c_{M^{z+}}^w}(x,s) = \frac{c_{M^{z+},\text{tot}}^{\text{inicial}}}{s} + \frac{2i(s)}{v_x^w - \sqrt{(-v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}} e^{\left[\frac{v_x^w - \sqrt{(-v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}}{2D_{M^{z+}}^w} x\right]} \quad (2.32)$$

Una vez resuelta la ecuación diferencial es necesario retornar a las variables originales (Figura 2.4) con lo que es necesario tomar la TLI (Ec.2.29).

$$\begin{aligned} c_{M^{z+}}^w(x,t) &= \mathcal{L}^{-1}\{\overline{c_{M^{z+}}^w}(x,s)\} \\ &= \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{2i(s)}{v_x^w - \sqrt{(-v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}} e^{\left[\frac{v_x^w - \sqrt{(-v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}}{2D_{M^{z+}}^w} x\right]}\right\} + c_{M^{z+}}^* \end{aligned} \quad (2.33)$$

Como el proceso electroquímico que estamos interesados en describir se lleva a cabo en la interfaz ($x = 0$), es de gran utilidad conocer la concentración de las especies en la interfaz. De esta manera, la Ec. 2.33 es evaluada en $x = 0$:

$$c_{M^{z+}}^w(0, t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{2i(\overline{s})}{v_x^w - \sqrt{(-v_x^w)^2 + 4sD_{M^{z+}}^w}} \right] + c_{M^{z+}}^* \quad (2.34)$$

Resolviendo la TLI de la Ec. 2.34 se obtiene:

$$c_{M^{z+}}^w(0, t) = c_{M^{z+}}^* - \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \left[\int_0^t b^w f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^w \sqrt{t - \tau}) d\tau + \int_0^t \frac{f(\tau) e^{-(b^w)^2(t - \tau)}}{\sqrt{\pi(t - \tau)}} d\tau \right] \quad (2.35)$$

siendo

$$b^w = \frac{v_x^w}{2\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \quad (2.36)$$

y $\operatorname{erfc}(x)$, la función error complementaria definida como:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (2.37)$$

con $\operatorname{erf}(x)$ la función error definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.38)$$

Utilizando la Ec.2.37 y la Ec.2.38 la función error complementaria queda definida como:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.39)$$

Realizando el mismo procedimiento, pero para la especie M^{z+} en fase orgánica, se obtiene:

$$c_{M^{z+}}^o(0, t) = \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^o}} \left[- \int_0^t b^o f(\tau) \operatorname{erfc}(b^o \sqrt{t - \tau}) d\tau + \int_0^t \frac{f(\tau) e^{-(b^o)^2(t - \tau)}}{\sqrt{\pi(t - \tau)}} d\tau \right] \quad (2.40)$$

donde

$$b^o = \frac{v_x^o}{2\sqrt{D_{M^{z+}}^o}} \quad (2.41)$$

La corriente se obtiene utilizando la Ec. 2.35 y la Ec. 2.40 en la condición de contorno descrita por la ecuación de Nernst (Ec. 2.3):

$$\theta_{M^{z+}} S_\lambda(t) = \frac{c_{M^{z+}, \text{tot}}^{\text{inicial}} - \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \left[\int_0^t b^w f(\tau) \operatorname{erfc}(-b^w \sqrt{t-\tau}) d\tau + \int_0^t \frac{f(\tau) e^{-(b^w)^2(t-\tau)}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau \right]}{\frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^o}} \left[-\int_0^t b^o f(\tau) \operatorname{erfc}(b^o \sqrt{t-\tau}) d\tau + \int_0^t \frac{f(\tau) e^{-(b^o)^2(t-\tau)}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau \right]} \quad (2.42)$$

Resolviendo numéricamente las integrales de la Ec. 2.42, la corriente para un sistema de transferencia directa con la posibilidad de agitar tanto la fase acuosa como la orgánica resulta en:

$$g(n) = \frac{I}{zFA} = \frac{AB^w (C^o - D^o + E^o + F^o - G^o + H^o) - I^w}{-AB^o L^o - AB^o M^o + B^w L^w - B^w M^w} + \frac{J(-C^w + D^w - E^w + F^w - G^w + H^w)}{-AB^o L^o - AB^o M^o + B^w L^w - B^w M^w} \quad (2.43)$$

siendo

$$\begin{aligned}
A &= (\theta_{M^{z+}} S_\lambda(t))^{-1} \\
B^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^\alpha}} \\
C^\alpha &= \frac{b^\alpha \delta}{a} g(1) P^\alpha(0) \\
D^\alpha &= \frac{b^\alpha \delta}{a} g(n-1) P^\alpha(n-1) \\
E^\alpha &= \frac{b^\alpha \delta}{a} \sum_{i=1}^{n-2} P^\alpha(i) (g(i+1) - g(i)) \\
F^\alpha &= \sqrt{\frac{1}{a \psi^\alpha}} g(1) Q^\alpha(0) \\
G^\alpha &= \sqrt{\frac{1}{a \psi^\alpha}} g(n-1) Q^\alpha(n-1) \\
H^\alpha &= \sqrt{\frac{1}{a \psi^\alpha}} g(n-1) Q^\alpha(n-1) \sum_{i=1}^{n-2} Q^\alpha(i) (g(i+1) - g(i)) \\
I^\alpha &= c_{M^{z+}}^* \\
J^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{D_{M^{z+}}^w}} \\
K^\alpha &= \frac{b^\alpha \delta}{a} g(1) P^\alpha(0) \\
L^\alpha &= \frac{b^\alpha \delta}{a} P^\alpha(n-1) \\
M^\alpha &= \sqrt{\frac{1}{a \psi^\alpha}} Q^\alpha(n-1)
\end{aligned} \tag{2.44}$$

donde

$$\begin{aligned}
P^\alpha(i) &= \frac{-\operatorname{erf}(\vartheta^\alpha \sqrt{n-i})}{2\vartheta^{\alpha^2}} + \frac{\sqrt{n-i} e^{\vartheta^{\alpha^2}(n-i)}}{\sqrt{\pi} \vartheta^\alpha} + (i-n) \operatorname{erfc}(\vartheta^\alpha \sqrt{n-i}) \\
Q^\alpha(i) &= \operatorname{erf}(\sqrt{\delta \psi^\alpha (n-i)})
\end{aligned} \tag{2.45}$$

siendo

$$g(1) = \frac{I^w}{AB^o \left[\frac{b^o \delta}{a} P^o(n-1) + \sqrt{\frac{1}{a\psi^o}} Q^o(n-1) \right] + B^w \left[\frac{b^w \delta}{a} P^w(n-1) + \sqrt{\frac{1}{a\psi^w}} Q^w(n-1) \right]} \quad (2.46)$$

con δ como el intervalo de integración adimensional, n el extremo superior del intervalo adimensional a intergrar, i el contador de la sumatoria de Riemann. De esta resolución por el método de Transformada de Laplace surgen algunos parámetros importantes como por ejemplo:

$$v^\alpha = -\frac{b^\alpha}{\sqrt{a}} \sqrt{\delta} \quad (2.47)$$

$$\boxed{\psi^\alpha = \frac{(b^\alpha)^2}{a}} \quad (2.48)$$

con

$$b^\alpha = \frac{v_x^\alpha}{2\sqrt{D_{Mz+}^\alpha}} \quad (2.49)$$

Este último parámetro reducido (Ec.2.48) presenta la competencia entre las velocidades de los diferentes mecanismos de transporte de materia junto a la velocidad de perturbación por potencial. Debido a esto, se realizará un examen más detallado en la sección de resultados 4.1.1.1.3.

2.1.2. Transferencia directa con cinética de transferencia de carga explícita con transporte de materia por difusión y convección

2.1.2.1. Modelo para un proceso de transferencia directa con cinética de transferencia de carga explícita con transporte de materia por difusión y convección

En esta sección, se analiza el modelo y las condiciones que permiten representar una transferencia directa que posee una cinética de transferencia de carga comparable a las velocidades de transporte de materia dentro del sistema, y comparable también con la velocidad de perturbación de potencial.

El modelo que representa a este nuevo sistema puede describirse con las mismas suposiciones mencionadas en la sección anterior (2.1.1.1), con la salvedad de reemplazar el postulado i) por el siguiente:

i') La transferencia de carga no es instantánea. La velocidad de transferencia de carga es directamente proporcional a la constante estándar de transferencia (k°)³. Las especies interfaciales se encuentran vinculadas por la ecuación de Butler-Volmer [7, 8, 16, 19, 20]

Con estas modificaciones en el modelo, la reacción R2.1 queda descrita de manera general incluyendo las constantes de velocidad:



La suposición i') hace referencia a que la velocidad neta de transferencia puede ser definida explícitamente de la siguiente manera:

$$v_{\text{neta}} = v_f - v_b = k_f c_{M^{z+}}^w(0, t) - k_b c_{M^{z+}}^o(0, t) \quad (2.50)$$

siendo v_f la velocidad de transferencia de carga en el sentido $w \rightarrow o$ y v_b en el sentido opuesto $o \rightarrow w$.

Las expresiones para las constantes de transferencia de carga, que dependen del potencial aplicado, son las siguientes:

$$\begin{aligned} k_f &= k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\sigma^w \phi(t) - \Delta_\sigma^w \phi_{M^{z+}}^{\prime o})]} \\ k_b &= k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\sigma^w \phi(t) - \Delta_\sigma^w \phi_{M^{z+}}^{\prime o})]} \end{aligned} \quad (2.51)$$

siendo α el coeficiente de transferencia, pudiendo variar entre 0 y 1 y $f = \frac{zF}{RT}$.

Si se analiza cuidadosamente la Ec. 2.50, se puede advertir que la v_{neta} es equivalente al flujo de la especie M^{z+} para este sistema, con lo cual reemplazando la velocidad neta por el flujo en alguna de las fases (debido a que son iguales) y utilizando la Ec. 2.12 se obtiene la ecuación de Butler-Volmer [12]:

³La interpretación física de k° es una medida de la facilidad cinética con la que la transferencia se lleva a cabo. Un sistema con un valor grande de k° alcanzará el equilibrio más rápidamente [6, 7, 19]

$$I(t) = zFAk^o \left[e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} c_{M^{z+}}^w(0, t) - e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} c_{M^{z+}}^o(0, t) \right] \quad (2.52)$$

y el flujo puede expresarse como:

$$J^{w,o}(t) = e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} c_{M^{z+}}^w(0, t) - e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} c_{M^{z+}}^o(0, t) \quad (2.53)$$

2.1.2.2. Inicialización del sistema para el modelo cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección

La inicialización del sistema es la misma que la presentada en la sección 2.1.1.2

2.1.2.3. Modelo 1D con transferencia de carga cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección resuelto por diferenciación finita

El método de resolución por diferenciación finita utilizado en la sección anterior se repite en este caso, y las modificaciones sólo se introducen en la interfaz definida entre las dos fases, y no se altera de ninguna manera la resolución para el resto de las cajas.

El procedimiento consiste en discretizar la Ec. 2.8 para ambas fases

$$J^w(t) = -D_{M^{z+}}^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(0, t)}{\partial x} = -\frac{2D_{M^{z+}}^w}{\Delta x} [c_{M^{z+}}^w(1, k) - c_{M^{z+}}^w(0, k)] \quad (2.54)$$

$$J^o(t) = -D_{M^{z+}}^o \frac{\partial c_{M^{z+}}^o(0, t)}{\partial x} = -\frac{2D_{M^{z+}}^o}{\Delta x} [c_{M^{z+}}^o(1, k) - c_{M^{z+}}^o(0, k)] \quad (2.55)$$

y luego igualar la Ec. 2.53 con la Ec. 2.54 para obtener la concentración interfacial de la especie M^{z+} acuosa

$$c_{M^{z+}}^w(0, k) = \frac{\frac{2D_{M^{z+}}^w}{\Delta x} c_{M^{z+}}^w(1, k) + k^o e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} c_{M^{z+}}^o(0, k)}{k^o e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{\prime})]} + \frac{2D_{M^{z+}}^w}{\Delta x}} \quad (2.56)$$

e igualando la Ec. 2.53 con la Ec. 2.55 para obtener la correspondiente concentración interfacial en la fase orgánica

$$c_{M^{z+}}^o(0, k) = \frac{\frac{2D_{M^{z+}}^o}{\Delta x} c_{M^{z+}}^o(1, k) + k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\sigma^w \phi(t) - \Delta_\sigma^w \phi_{M^{z+}}^{\sigma'})]} c_{M^{z+}}^w(0, k)}{k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\sigma^w \phi(t) - \Delta_\sigma^w \phi_{M^{z+}}^{\sigma'})]} + \frac{2D_{M^{z+}}^o}{\Delta x}} \quad (2.57)$$

Teniendo las concentraciones interfaciales, la discretización prosigue como lo descrito anteriormente en la sección 2.1.1.3, resultando en las mismas expresiones para las concentraciones en las cajas acuosas y orgánicas y para la corriente.

2.2. Transferencia facilitada

El número de especies iónicas que pueden ser transferidas a través de una interfaz líquido|líquido está limitada al intervalo de potenciales accesibles. Sin embargo, la transferencia de otros iones se posibilita debido a la presencia de un ligando. Esta especie facilita energéticamente la transferencia respecto a la transferencia directa del ión debido a la formación de complejos [1, 21].

2.2.1. Transferencia facilitada por formación de complejos controlada por difusión y convección

2.2.1.1. Modelo para un proceso de transferencia facilitado de carga reversible controlada por difusión y convección

Con el objetivo de modelar un sistema donde la transferencia del ión se vea energéticamente facilitada por la presencia de un ligando neutro, se introdujeron las siguientes modificaciones al modelo presentado en la sección 2.1.1:

c') Las especies consideradas son M^{z+} , L y todos los complejos con estequiometrías 1:s en ambas fases;

f') Todas las especies son infinitamente solubles en ambas fases;

j) Como las velocidades de formación y disociación de complejos son lo suficientemente grandes comparadas con la velocidad de transporte de materia, la formación y la disociación de complejos se encuentran en equilibrio, aún cuando haya corriente fluyendo en el sistema;

La transferencia reversible del ión M^{z+} a través de la interfaz entre la fase acuosa y orgánica es representada por la siguiente ecuación química:



Por otra parte, la ecuación química que representa la partición del ligando entre las dos fases es la siguiente:

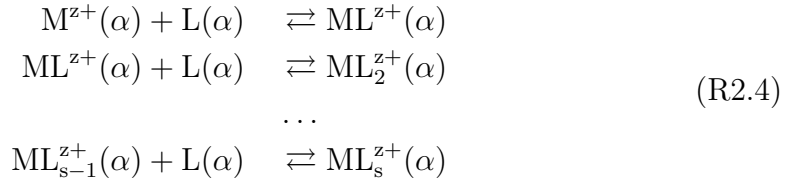


El coeficiente de partición para la especie L está definida de la siguiente manera:

$$K_{D,L} = \frac{c_L^o}{c_L^w} \quad (2.58)$$

y es independiente del potencial aplicado.

Además los equilibrios de formación de complejo en cada fase están definidos por las siguientes ecuaciones químicas:



siendo la constante de formación de complejos con estequimetría 1:s en la fase α , la siguiente:

$$K_{ML_s^{z+}}^\alpha = \frac{c_{ML_s^{z+}}^\alpha}{c_{ML_{(s-1)}^{z+}}^\alpha c_L^\alpha} \quad (2.59)$$

con $\alpha = w$ ó o con $s = 1, \dots, n$ y n' respectivamente.

La distribución de las especies cargadas es definida por la ecuación de Nernst de la siguiente manera:

$$\frac{c_{\text{especie}}^o(0, t)}{c_{\text{especie}}^w(0, t)} = \theta_{\text{especie}} S_\lambda(t) \quad (2.60)$$

siendo ésta una generalización de la Ec.2.3 para todas las especies cargadas (especie = M^{z+} , ML^{z+} , ..., ML_n^{z+} y $ML_{n'}^{z+}$) con:

$$\theta_{\text{especie}} = e^{\left[\frac{zF}{RT}(\Delta_o^w \phi_{\text{inicial}} - \Delta_o^w \phi'_{\text{especie}})\right]} \quad (2.61)$$

donde $\Delta_o^w \phi'_{\text{especie}}$ es el potencial formal de cada especie cargada [22–25].

En lo que respecta al transporte de materia, la segunda ley de Fick modificada por la inclusión de un término convectivo (Ec.2.7), es generalizada para todas las especies presentes en el sistema:

$$\frac{\partial c_{\text{especie}}^\alpha(x, t)}{\partial t} = D_{\text{especie}}^\alpha \frac{\partial^2 c_{\text{especie}}^\alpha(x, t)}{\partial x^2} - v_x^\alpha \frac{\partial c_{\text{especie}}^\alpha(x, t)}{\partial x} \quad (2.62)$$

con especie = M^{z+} , L , ML^{z+} , ..., ML_n^{z+} y $ML_{n'}^{z+}$

Las condiciones de contorno del sistema son una generalización de la Ec.2.11:

$$\begin{aligned} x \rightarrow \infty \quad c_{\text{especie}}^w(x, t) &= c_{\text{especie}}^w(x, 0) \\ x \rightarrow -\infty \quad c_{\text{especie}}^o(x, t) &= c_{\text{especie}}^o(x, 0) \end{aligned} \quad (2.63)$$

Respecto a la condición de contorno en la interfaz, la igualdad de flujo debe cumplirse tanto para M^{z+} como para L , con lo cual la Ec.2.9 es modificada de la siguiente manera:

$$J_{M^{z+}}^w(t) + \sum_{s=1}^n J_{ML_s^{z+}}^w(t) = J_{M^{z+}}^o(t) + \sum_{s=1}^{n'} J_{ML_s^{z+}}^o(t) \quad (2.64)$$

$$J_L^w(t) + \sum_{s=1}^n s J_{ML_s^{z+}}^w(t) = J_L^o(t) + \sum_{s=1}^{n'} s J_{ML_s^{z+}}^o(t) \quad (2.65)$$

Introduciendo la definición de flujo (Ec.2.8) en la Ec.2.64 y Ec.2.65 se obtiene:

$$\begin{aligned} -D_{M^{z+}}^w \frac{\partial c_{M^{z+}}^w(0, t)}{\partial x} - \sum_{s=1}^n D_{ML_s^{z+}}^w \frac{\partial c_{ML_s^{z+}}^w(0, t)}{\partial x} \\ = -D_{M^{z+}}^o \frac{\partial c_{M^{z+}}^o(0, t)}{\partial x} - \sum_{s=1}^{n'} D_{ML_s^{z+}}^o \frac{\partial c_{ML_s^{z+}}^o(0, t)}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned}
-D_L^w \frac{\partial c_L^w(0, t)}{\partial x} - \sum_{s=1}^n s \left(D_{ML_s^+}^w \frac{\partial c_{ML_s^+}^w(0, t)}{\partial x} \right) \\
= -D_L^o \frac{\partial c_L^o(0, t)}{\partial x} - \sum_{s=1}^{n'} s \left(D_{ML_s^+}^o \frac{\partial c_{ML_s^+}^o(0, t)}{\partial x} \right)
\end{aligned} \tag{2.67}$$

Por último, la corriente que atraviesa la interfaz puede ser calculada como

$$I(t) = zFA \left[J_{M^{z+}}^\alpha(t) + \sum_{s=1}^n J_{ML_s^+}^\alpha(t) \right] \tag{2.68}$$

2.2.1.2. Inicialización del sistema para el modelo reversible con transferencia facilitada de carga con transporte de materia por difusión y convección

En este caso, debido a la presencia de complejos en ambas fases, la concentración inicial de cada especie en cada fase puede ser calculada a $t = 0$ a partir de las concentraciones iniciales: $c_{M^{z+}, \text{tot}}^{\text{inicial}}$ y de $c_{L, \text{tot}}^{\text{inicial}}$ [26–28] según:

$$\begin{aligned}
c_{M^{z+}, \text{tot}}^{\text{inicial}} &= c_{M^{z+}}^w(x, 0) + \sum_{s=1}^n c_{ML_s^+}^w(x, 0) + r \left(c_{M^{z+}}^o(x, 0) + \sum_{s=1}^{n'} c_{ML_s^+}^o(x, 0) \right) \\
c_{L, \text{tot}}^{\text{inicial}} &= c_L^w(x, 0) + \sum_{s=1}^n s c_{ML_s^+}^w(x, 0) + r \left(c_L^o(x, 0) + \sum_{s=1}^{n'} s c_{ML_s^+}^o(x, 0) \right)
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Para tener la especie M^{z+} al inicio de la voltamperometría principalmente en la fase acuosa se escoge un potencial inicial que asegure un valor extremadamente pequeño de $\theta_{M^{z+}}$ y todos los $\theta_{ML_s^+}$.

2.2.1.3. Modelo 1D con transferencia facilitada de carga reversible controlada por difusión y convección resuelto por diferenciación finita

La técnica de resolución empleada aquí es la misma que se utilizó en la sección 2.1.1.3. Para determinar las concentraciones de cada especie en cada fase se procede a discretizar el espacio y el tiempo utilizando para cada especie la Ec.2.62.

Resolviendo los límites y utilizando los contadores de espacio y tiempo, la expresión para la concentración de cada una de las especies en la fase α para un dado tiempo para la caja 1 resulta una generalización de la Ec.2.20:

$$c_{\text{especie}}^{\alpha}(1, k+1) = c_{\text{especie}}^{\alpha}(1, k) + D_G^{\alpha} [2c_{\text{especie}}^{\alpha}(0, k) - 3c_{\text{especie}}^{\alpha}(1, k) + c_{\text{especie}}^{\alpha}(2, k)] - v_x^{\alpha} \left(\frac{\Delta t}{\Delta x} \right) [c_{\text{especie}}^{\alpha}(1, k) - c_{\text{especie}}^{\alpha}(2, k)] \quad (2.70)$$

siendo $D_G^{\alpha} = \frac{D_{\text{especie}}^{\alpha} \Delta t}{\Delta x^2}$ el coeficiente del modelo para la fase α .

Para el resto de las cajas ($j > 1$), la expresión es una generalización de la Ec.2.21:

$$c_{\text{especie}}^{\alpha}(j, k+1) = c_{\text{especie}}^{\alpha}(j, k) + D_G^{\alpha} [c_{\text{especie}}^{\alpha}(j-1, k) - 2c_{\text{especie}}^{\alpha}(j, k) + c_{\text{especie}}^{\alpha}(j+1, k)] - v_x^{\alpha} \left(\frac{\Delta t}{\Delta x} \right) [c_{\text{especie}}^{\alpha}(j, k) - c_{\text{especie}}^{\alpha}(j+1, k)] \quad (2.71)$$

Hasta aquí hemos calculado cada una de las concentraciones de las especies en cada caja y en ambas fases, producto de lo que llega por difusión y convección. Pero como los procesos de transporte de materia pueden ser desacoplados de las reacciones químicas (esto se puede hacer gracias al postulado k del modelo) faltaría contemplar la especiación en cada caja en cada fase debida a las reacciones químicas de formación de complejos. Para esto, es necesario conocer la cantidad total de especie M^{z+} y L presente en cada caja en cada fase ($c_{M^{z+},j}^{\alpha}$, $c_{L,j}^{\alpha}$):

$$\begin{cases} c_{M^{z+},j}^{\alpha} = c_{M^{z+}}^{\alpha}(j, k) + \sum_{s=1}^{n(n')} c_{ML_s^{z+}}^{\alpha}(j, k) \\ c_{L,j}^{\alpha} = c_L^{\alpha}(j, k) + \sum_{s=1}^{n(n')} s c_{ML_s^{z+}}^{\alpha}(j, k) \end{cases} \quad (2.72)$$

siendo $1 : n$ la mayor estequiometría de los complejos en la fase acuosa y $1 : n'$ la respectiva para la fase orgánica.

Reescribiendo Ec.2.72 en términos de $c_{M^{z+}}^\alpha(j, k)$ y de $c_L^\alpha(j, k)$ y resolviendo el sistema de ecuaciones (utilizando el método de Powell modificado [29, 30]) se obtiene la especiación en cada caja de cada fase:

$$\begin{cases} c_{M^{z+},j}^\alpha = c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) + c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) \sum_{s=1}^{non'} \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^\alpha \right) [c_L^\alpha(j, k)]^s \\ c_{L,j}^\alpha = c_L^\alpha(j, k) + c_{M^{z+}}^\alpha(j, k) \sum_{s=1}^{non'} s \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^\alpha \right) [c_L^\alpha(j, k)]^s \end{cases} \quad (2.73)$$

En lo que respecta a la interfaz, para obtener las concentraciones interfaciales de todas las especies, es necesario aplicar el método de diferenciación finita a las Ec.2.66 y Ec.2.67 obteniendo el siguiente sistema de ecuaciones en función de $c_{M^{z+}}^w(0, k)$ y $c_L^w(0, k)$:

$$\begin{cases} 0 = c_{M^{z+}}^w(0, k) [D_{M^{z+}}^w + D_{M^{z+}}^o \theta_{M^{z+}} S_\lambda(k)] + c_{M^{z+}}^w(0, k) \sum_{s=1}^n D_{ML_s^{z+}}^w \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^w \right) [c_L^w(0, k)]^s + \\ c_{M^{z+}}^w(0, k) \sum_{s=1}^{n'} D_{ML_s^{z+}}^o \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^o \right) \theta_{M^{z+}} S_\lambda(k) (K_{D,L})^s [c_L^w(0, k)]^s - D_{M^{z+}}^w c_{M^{z+}}^w(1, k) - \\ D_{M^{z+}}^o c_{M^{z+}}^o(1, k) - \sum_{s=1}^n D_{ML_s^{z+}}^w c_{ML_s^{z+}}^w(1, k) - \sum_{s=1}^{n'} D_{ML_s^{z+}}^o c_{ML_s^{z+}}^o(1, k) \\ 0 = c_L^w(0, k) [D_L^w + D_L^o K_{D,L}] + c_{M^{z+}}^w(0, k) \sum_{s=1}^n s D_{ML_s^{z+}}^w \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^w \right) [c_L^w(0, k)]^s + \\ c_{M^{z+}}^w(0, k) \sum_{s=1}^{n'} s D_{ML_s^{z+}}^o \left(\prod_{i=1}^s K_{ML_s^{z+}}^o \right) \theta_{M^{z+}} S_\lambda(k) (K_{D,L})^s [c_L^w(0, k)]^s - D_L^w c_L^w(1, k) - \\ D_L^o c_L^o(1, k) - \sum_{s=1}^n s D_{ML_s^{z+}}^w c_{ML_s^{z+}}^w(1, k) - \sum_{s=1}^{n'} s D_{ML_s^{z+}}^o c_{ML_s^{z+}}^o(1, k) \end{cases} \quad (2.74)$$

Para encontrar las raíces de este sistema de ecuaciones, se utiliza el método de Powell modificado [29, 30]. Una vez que las concentraciones interfaciales de cada especie han sido obtenidas la corriente del sistema puede calcularse mediante:

$$I(k) = \frac{2zFA}{\Delta x} \left[D_{M^{z+}}^w (c_{M^{z+}}^w(1, k) - c_{M^{z+}}^w(0, k)) + \sum_{s=1}^n D_{ML_s^{z+}}^w (c_{ML_s^{z+}}^w(1, k) - c_{ML_s^{z+}}^w(0, k)) \right] \quad (2.75)$$

2.2.2. Transferencia facilitada de protones controlada por difusión y convección

2.2.2.1. Modelo para un proceso de transferencia facilitada de protones reversible controlada por difusión y convección

Con el objetivo de modelar la transferencia facilitada de un protón debida a la presencia de una base débil neutra, se introdujeron las siguientes modificaciones al modelo presentado en la sección 2.1.1.1:

c") Las especies consideradas son H^+ , B y todas las especies ácidas del tipo H_iB^{i+} en ambas fases;

f") Todas las especies son infinitamente solubles en ambas fases;

k) Como las velocidades de los procesos de asociación y disociación ácido-base son lo suficientemente grandes comparadas con la velocidad de transporte de materia, las especies ácidas se encuentran en equilibrio, aún cuando haya corriente fluyendo en el sistema;

l) El pH de la solución es fijado por una solución reguladora (buffer) de la cual hay disponibilidad suficiente, y su concentración es mayor que la concentración de la base débil total por lo que el pH se mantiene constante [31].

La transferencia reversible de protón H^+ a través de la interfaz entre la fase acuosa y orgánica es representada por el siguiente ecuación química:



Por otra parte, la ecuación química que representa la partición de la base neutra entre las dos fases es la siguiente:

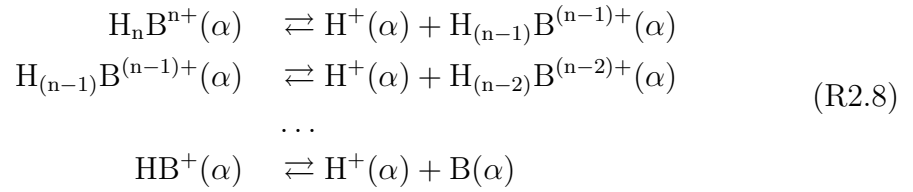


El coeficiente de partición para la especie B está definida de la siguiente manera:

$$K_{D,B} = \frac{c_B^o}{c_B^w} \quad (2.76)$$

y es independiente del potencial aplicado.

Además los equilibrios ácido-base para la base débil en cada fase están definidos por las siguientes ecuaciones químicas



siendo la constante de disociación de la i -especie ácida para la fase α

$$K_{a,i}^\alpha = \frac{c_{H^{(i-1)}B^{(i-1)+}}^\alpha c_{H^+}^\alpha}{c_{H_i B^{i+}}^\alpha} \quad (2.77)$$

con $i = 1, \dots, n$

En lo que respecta a la distribución de las especies cargadas, el transporte de materia y la condiciones de contorno, éstas son definidas por la Ec.2.60, Ec.2.62 y Ec.2.63 respectivamente con especie = H^+ , $H_i B^{i+}$ con $i = 1, \dots, n$.

Respecto a la condición de contorno en la interfaz, la igualdad de flujo debe cumplirse para B (no se puede establecer la igualdad de flujo como condición de contorno para H^+ debido al postulado 1 del modelo) con lo cual la Ec.2.65 es modificada de la siguiente manera [26–28]:

$$J_B^w(t) + \sum_{i=1}^n J_{H_i B^{i+}}^w(t) = J_B^o(t) + \sum_{i=1}^n J_{H_i B^{i+}}^o(t) \quad (2.78)$$

Introduciendo la definición de flujo (Ec.2.8) en la Ec.2.78 se obtiene:

$$\begin{aligned}
& -D_B^w \frac{\partial c_B^w(0,t)}{\partial x} + \sum_{i=1}^n -D_{H_i B^{i+}}^w \frac{\partial c_{H_i B^{i+}}^w(0,t)}{\partial x} \\
& = -D_B^o \frac{\partial c_B^o(0,t)}{\partial x} + \sum_{i=1}^n -D_{H_i B^{i+}}^o \frac{\partial c_{H_i B^{i+}}^o(0,t)}{\partial x}
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Por último la corriente del sistema puede ser calculada de la siguiente manera:

$$I(t) = FA \left[J_B^w(t) + \sum_{i=1}^n i J_{H_i B^{i+}}^w(t) \right] \tag{2.80}$$

2.2.2.2. Inicialización del sistema para el modelo reversible con transferencia facilitada de protones con transporte de materia por difusión y convección

Como en nuestro sistema estamos interesados en partir de la situación en donde la especie H^+ se encuentra presente inicialmente en la fase acuosa y su concentración está fijada por el valor de pH dado por el buffer implícito, y además la concentración total de base débil es función de lo que inicialmente se introduce en la fase acuosa y orgánica, las concentraciones iniciales de todas las especies en cada fase pueden ser calculadas a $t = 0$ en función de las concentraciones iniciales: $c_{H^+,tot}^{inicial}$ dado por el pH del sistema y de $c_{B,tot}^{inicial}$ según:

$$c_{H^+,tot}^{inicial} = 10^{-pH} \tag{2.81}$$

$$c_{B,tot}^{inicial} = c_B^w(x,0) + \sum_{i=1}^n c_{H_i B^{i+}}^w(x,0) + r \left(c_B^o(x,0) + \sum_{i=1}^n c_{H_i B^{i+}}^o(x,0) \right) \tag{2.82}$$

2.2.2.3. Modelo 1D con transferencia facilitada de protones reversible controlada por difusión y convección resuelto por el método de diferenciación finita

La técnica de resolución empleada en esta sección es la misma que se utilizó en la sección 2.2.1.3. Para determinar la concentraciones de cada especie en cada fase

se utiliza la Ec.2.70 para la primera caja y la Ec.2.71 para el resto de las cajas.

Para determinar la especiación de cada caja en cada fase es necesario conocer la cantidad total de H^+ y de B. Debido al postulado 1 del modelo, no es posible obtener la especiación para las cajas de la fase acuosa a partir de una ecuación equivalente a Ec.2.72 para H^+ debido a que la $c_{H^+}^w$ es fijada externamente con un buffer implícito. De esta manera el equivalente de la Ec.2.72 para la fase acuosa queda de la siguiente manera:

$$c_{B,j}^w = c_B^w(j, k) + \sum_{i=1}^n c_{H_i B^{i+}}^w(j, k) \quad (2.83)$$

Para la fase orgánica, no hay impedimento para la utilización de una ecuación equivalente a Ec.2.70 por lo tanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{H^+,j}^o = c_{H^+}^o(j, k) + \sum_{i=1}^n i c_{H_i B^{i+}}^o(j, k) \\ c_{B,j}^o = c_B^o(j, k) + \sum_{i=1}^n c_{H_i B^{i+}}^o(j, k) \end{array} \right. \quad (2.84)$$

En lo que respecta a la interfaz, para obtener las concentraciones interfaciales de todas las especies, es necesario aplicar el método de diferenciación finita a la Ec.2.79 obteniendo una única ecuación en función de $c_B^w(0, k)$ [27, 28]:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = c_B^w(0, k) [D_B^w + D_B^o K_{D,B}] + c_B^w(0, k) \sum_{i=1}^n [c_{H^+}^w(0, k)]^i \left(\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^w \right)^{-1} + \\ c_B^w(0, k) K_{D,B} \sum_{i=1}^n [c_{H^+}^w(0, k)]^i (\theta_{H^+})^i [S_\lambda(k)]^i \left(\prod_{m=(n+1-i)}^n K_{a,m}^o \right)^{-1} - \\ D_B^w c_B^w(1, k) - D_B^o c_B^o(1, k) - \sum_{i=1}^n D_{H_i B^{i+}}^w c_{H_i B^{i+}}^w(1, k) - \sum_{i=1}^n D_{H_i B^{i+}}^o c_{H_i B^{i+}}^o(1, k) \end{array} \right. \quad (2.85)$$

Una vez que las concentraciones interfaciales han sido calculadas puede determinarse la corriente del sistema como

$$I(k) = \frac{2FA}{\Delta x} \left\{ c_B^w(1, k) - c_B^w(0, k) + \sum_{i=1}^n i D_{H_i B^{i+}}^w [c_{H_i B^{i+}}^w(1, k) - c_{H_i B^{i+}}^w(0, k)] \right\} \quad (2.86)$$

Bibliografía

- [1] R. A. Iglesias and S. A. Dassie. *Ion Transfer at Liquid|Liquid interfaces*. Nova Publishers, New York, 2010.
- [2] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, 1962.
- [3] K. A. Gooch, L. Qiu, A. C. Fisher, A. J. Bard, M. Stratnamm, and E. J. Calvo. *in: Interfacial Kinetics and Mass Transport*. Wiley-VCH, New York, 2003.
- [4] J. M. Ovejero, R. A. Fernández, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666:42, 2012.
- [5] E. Yeager, J. O. Bockris, B. E. Conway, and S. Sarangapani. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volumen 6*. Springer, New York, 1983.
- [6] R. S. Nicholson and I. Shain. *Analytical Chemistry*, 36:706, 1964.
- [7] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [8] H. H. Girault. *Analytical and Physical Electrochemistry*. EPFL Press, 2004.
- [9] A. Fick. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, 94:59, 1855.
- [10] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed.* Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [11] V. S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.
- [12] D. K. Gosser. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH publishers, New York, 1992.
- [13] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry*. Springer, Berlín, 2005.

- [14] J. T. Maloy. *in: Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. MerceL Dekker, New York, 1996.
- [15] W. R. LePage. *Complex Variables and the Laplace Transform for Engineers*. Dover Publications, New York, 1961.
- [16] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley and Sons, Southampton, 1985.
- [17] C. R. Fernández Rodríguez. *Transformada de Laplace y Ecuaciones de Volterra*. Univ. de Santiago de Chile, Fac. de Ciencias, Depto. de Matemática y Ciencia de la Computación, 2006.
- [18] J. Céspedes Alvarez. *Ciencia y Tecnología*, 27:53, 2012.
- [19] R. S. Nicholson. *Analytical Chemistry*, 37:1351, 1965.
- [20] R. G. Compton, E. Laborda, and K. R. Ward. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. Imperial College Press, London, 2014.
- [21] J. Koryta. *Electrochimica Acta*, 24:293, 1979.
- [22] R. A. Iglesias and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 533:1, 2002.
- [23] J. I. García, R. A. Iglesias, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580:255, 2005.
- [24] F. Reymond, G. Lagger, P. A. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449:49, 1998.
- [25] F. Reymond, G. Lagger, P. A. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451:59, 1998.
- [26] J.I. Garcia, R.A. Fernández, A.J. Ruggeri, and S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594:80, 2006.
- [27] J.I. Garcia, R.A. Iglesias, and S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586:225, 2006.
- [28] J.I. Garcia, M.B. Oviedo, and S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645:1, 2010.
- [29] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 1992.

- [30] R. L. Burden and J. D. Douglas Faires. *Análisis Numérico*. Grupo Editorial Iberoamérica, 1985.
- [31] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578:159, 2005.

Capítulo 3

Parte experimental

En este capítulo se detallan las diferentes estrategias elaboradas para poder estudiar la transferencia de una especie cargada a través de una interfase entre dos soluciones electrolíticas no miscibles (ITIES) por medio de la obtención de un voltamperograma, el cual representa la respuesta de cada sistema de estudio frente a una perturbación de potencial que induce una transferencia. Además de la perturbación de potencial ejercida sobre el sistema, en este capítulo se detalla la estrategia empleada para lograr efectuar la perturbación del transporte de materia. Estas estrategias se emplearon en tres escenarios distintos. El primero, llevado a cabo en el laboratorio, corresponde al arreglo experimental propiamente dicho y representa el sistema físico real con todas las variables involucradas y sus relaciones entre las mismas. El segundo, llevado a cabo por computadora, corresponde a simulaciones digitales empleando modelos monodimensionales resueltos por el método matemático de diferenciación finita. El tercero, también llevado a cabo por computadora, corresponde a simulaciones digitales empleando modelos tridimensionales resueltos por el método matemático de elementos finitos. Tanto el segundo como el tercer escenario corresponden a representaciones del primero, a partir de ecuaciones matemáticas, siendo esta representación una aproximación al sistema físico real, ya que en su descripción se tiene en cuenta un número finito de variables y de relaciones entre las mismas.

3.1. Arreglo experimental

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 en potencial y mide la corriente;
- un generador de onda acoplado al potencióstato para determinar la funcionalidad de la perturbación de potencial con el tiempo;
- un cilindro de Teflon 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 adquirentora de datos de conversión D/A de Computer Boards controlada por un programa apropiado de LABView que permite el almacenamiento de los datos adquiridos en formato ASCII.

3.1.1. Celda electroquímica, electrodos y vástago

La celda electroquímica empleada es una celda de vidrio de cuatro electrodos que contiene no sólo la especie cargada que se va a transferir sino que también contiene al electrolito soporte de cada fase y demás contraiones. Un esquema de la celda se presenta en la Fig.3.1 La celda contiene al sistema bifásico en estudio formado por una solución electrolítica acuosa en contacto con una solución electrolítica de solvente orgánico. Estas dos soluciones electrolíticas se encuentran en contacto en la sección media de la celda ya que allí se encuentra un orificio que posibilita la constitución de la zona interfacial.

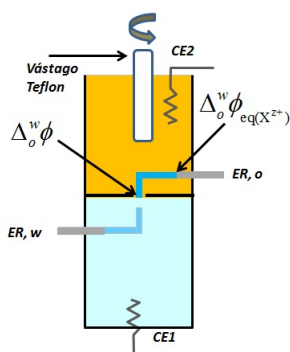


Figura 3.1: Esquema de la celda electroquímica de vidrio empleada en las mediciones del sistema físico real cuando sólo es necesario agitar una de las fases. ER, w: electrodo de referencia en fase acuosa, ER, o: electrodo de referencia en fase orgánica, CE, w: contraelectrodo en fase acuosa y CE, o: contraelectrodo en fase orgánica.

Además, dentro de la celda se hallan 4 electrodos, 2 electrodos de referencia (ER) $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ [1] a cada lado de la interfase que controlan la diferencia de potencial existente entre ambas soluciones electrolíticas y 2 contraelectrodos (CE) de platino que cierran el circuito eléctrico. 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 electrodos de referencia está conectado a un capilar Luggin-Haber, los que se extienden hasta las proximidades de la interfase. Por último, se encuentra sumergido en la fase superior un vástago de Teflon, el cual gira de manera concéntrica generando las condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase en la que se encuentra sumergido [2]. 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 Teflon.

Cuando es necesario implementar condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente, se recurre a complementar la celda descrita en la Fig.3.1 con un agitador magnético de forma cilíndrica cuya velocidad angular es regulada por un controlador de velocidades de cinco niveles (n_i con $n=1,2,\dots,5$). Esta nueva disposición se esquematiza en la Fig.3.2 en donde se agrega el agitador magnético.

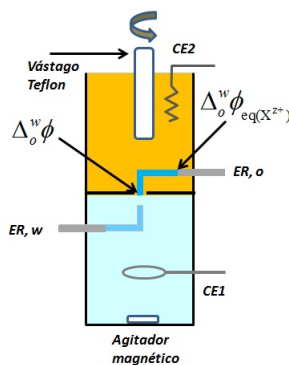


Figura 3.2: Esquema de la celda electroquímica de vidrio empleada en las mediciones del sistema físico real cuando es necesario imponer condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente.

Además, es necesario modificar la disposición del contraelectrodo de la fase inferior (CE1) para que no haya libertad de movimiento del agitador magnético dentro de la fase. Para lo cual el CE1 se conecta desde la pared de vidrio de la celda electroquímica con un alambre de platino de forma circular para generar mayor superficie expuesta.

3.1.2. Descripción del potencial aplicado a la interfase

El potencial interfacial $\Delta_0^w\phi$ puede ser controlado a través de un equipo electrónico denominado potencióstato que en este caso controla 4 electrodos [3]. Este po-

tencial aplicado junto con las distintas diferencias de potencial de cada interfase que existe en la celda utilizada (Fig.3.1) distintas a la de interés, determinan el valor efectivo de $\Delta_o^w\phi$ de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta_o^w\phi = \Delta E + \Delta_o^w\phi_{\text{eq}(X^{z+})} - \Delta_w^M\phi_{\text{ER,w}} - \Delta_w^M\phi_{\text{ER,o}} \quad (3.1)$$

donde $\Delta_o^w\phi$ es la diferencia de potencial en la interfase entre la fase acuosa y orgánica, ΔE es el potencial aplicado por el potencióstato, $\Delta_o^w\phi_{\text{eq}(X^{z+})}$ es la diferencia de potencial de transferencia en el equilibrio para el ión X^{z+} y representa la diferencia de potencial de la interfase entre las fases acuosa y orgánica del Luggin correspondiente al lado de la celda que contiene la fase orgánica [4]. $\Delta_w^M\phi_{\text{ER,w}}$ y $\Delta_w^M\phi_{\text{ER,o}}$ son las diferencias de potencial en las interfases entre cada electrodo de referencia y la solución acuosa en la que está sumergido cada uno de ellos. Como ambos electrodos de referencia se encuentran sumergidos en soluciones con igual actividad de iones cloruro, $\Delta_w^M\phi_{\text{ER,w}}$ y $\Delta_w^M\phi_{\text{ER,o}}$ deben anularse porque tienen igual módulo pero difieren en el signo. Por otra parte, como las actividades de X^{z+} son iguales para ambas fases, la Ec.3.1 se simplifica de la siguiente manera:

$$\Delta_o^w\phi = \Delta E + \Delta_o^w\phi_{\text{eq}(X^{z+})}^o \quad (3.2)$$

donde $\Delta_o^w\phi_{\text{eq}(X^{z+})}^o$ toma el valor $-0,364$ V para $X^{z+} = \text{TPA}^+$ (catión tetrafenil arsonio) en la interfase agua|1,2-dicloroetano [5,6]. Como queda planteado en Ec.3.2 no es lo mismo el potencial aplicado desde el potencióstato y la diferencia de potencial real entre las dos fases.

3.1.3. Sustancias químicas empleadas en ITIES

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

3.1.3.1. Fase orgánica

Solvente:

- 1,2-dicloroetano (DCE), Dorwill

Sales:

- Dicarbolicobaltato de tetrafenil arsonio (TPADCC), sintetizado en el laboratorio [7];
- Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), Sigma.

3.1.3.2. Fase acuosa

Solvente:

- H₂O (ultrapura 18 MΩ, sistema MilliQ-Millipore);

Sales:

- Cloruro de Litio (LiCl), Fluka; Cloruro de potasio (KCl), Merck;
- Cloruro de Cesio (CsCl), Sigma;
- Cloruro de tetrafenil arsonio (TPAsCl) ((C₆H₅)₄AsCl · xH₂O), Aldrich;
- Bromuro de tetraetil amonio (TEABr) ((C₂H₅)₄NBr) Mallinckrodt;
- Tartrato de Tilosina A, Sigma.

3.1.4. Técnica electroquímica empleada: voltamperometría cíclica

Esta técnica consiste en la aplicación de un barrido triangular de potencial sobre la interfase [8–11]. Como consecuencia de esta perturbación se induce la transferencia de especies iónicas a través de la interfase generando una respuesta en corriente. En la Fig.3.3 se muestra un voltamperograma y su correspondiente perturbación de potencial en función del tiempo. En el marco de una transferencia de iones a través de una ITIES, por convención se considera que la transferencia de cationes desde la fase acuosa a la fase orgánica, o bien de aniones en sentido opuesto generan una corriente positiva. Las reacciones de transferencia de carga en sentido opuesto generan una respuesta de corriente negativa. Los parámetros que caracterizan la transferencia, como las corrientes de mayor valor absoluto durante el barrido de potencial de ida (I_{pico}^+) y durante el barrido de potencial inverso (I_{pico}^-)

y la diferencia de potencial de pico $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ también se muestran en la Fig.3.3.

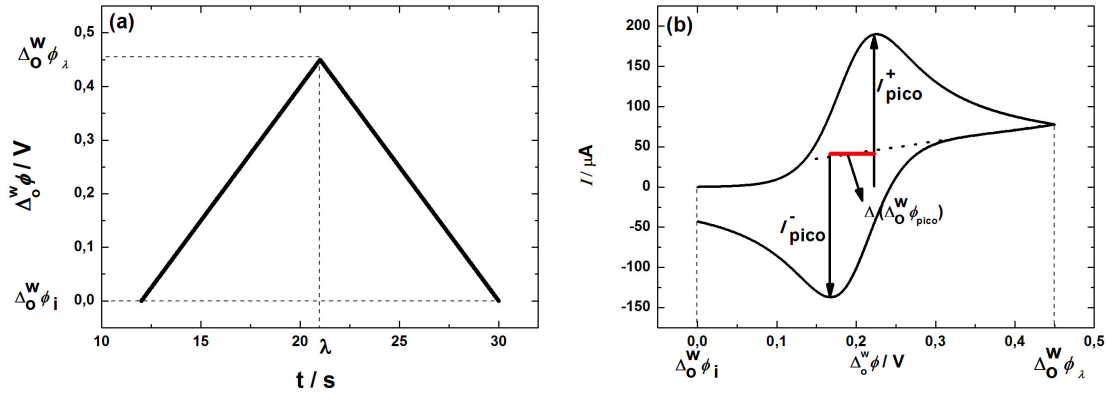


Figura 3.3: Barrido de potencial simétrico en panel (a) y su correspondiente respuesta de corriente obtenida para la transferencia difusional reversible de un catión con $z = 1$ en panel (b). $\Delta_o^w \phi_i$: diferencia de potencial en la interfase entre la fase acuosa y orgánica a tiempo inicial (igual valor que a tiempo final), $\Delta_o^w \phi_\lambda$: diferencia de potencial en la interfase entre la fase acuosa y orgánica a tiempo λ (Ec.2.2).

Una reacción de transferencia de carga se considera reversible desde el punto de vista electroquímico y controlada por difusión, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- los potenciales $\Delta_o^w \phi_{\text{pico}}^+$ y $\Delta_o^w \phi_{\text{pico}}^-$ correspondientes a I_{pico}^+ y I_{pico}^- , respectivamente son independientes de la velocidad de barrido;
- el valor de la diferencia de potencial de pico $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ es igual a $59 \text{ mV}/z$ (a $T = 298 \text{ K}$), siendo z la carga de la especie transferida;
- el cociente $\left| \frac{I_{\text{pico}}^+}{I_{\text{pico}}^-} \right| = 1$;
- el valor I_{pico}^+ es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y a la concentración de la especie electroactiva;

En el Capítulo 4 se analizarán algunas de estas condiciones para una transferencia directa reversible controlada por el proceso de transporte de difusión y se determinará de qué manera se ven afectadas cuando la transferencia se realiza de manera facilitada, o cuando se incorporan condiciones hidrodinámicas forzadas en alguna o en ambas fases, o cuando el proceso de transferencia de carga es cuasi-reversible.

3.1.5. Imagen por resonancia magnética nuclear: fundamento de la técnica

Cuando una muestra se encuentra en presencia de un campo magnético externo, B_0 , los momentos magnéticos de los espines nucleares precesan en torno a la dirección del campo magnético aplicado con una frecuencia conocida como frecuencia de Larmor [12, 13]:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.3)$$

donde γ representa la proporción giromagnética, o sea la razón entre el dipolo magnético y el momento angular, la cual es una característica propia de cada isótopo. Como resultado de la magnetización inducida de los espines nucleares en la dirección del campo magnético externo se genera un pequeño aumento de la magnetización. La orientación de esta magnetización puede ser manipulada mediante la aplicación de pulsos de radiofrecuencia ortogonales al campo magnético externo, los cuales son generados por una bobina de radiofrecuencia. En ausencia de otras interacciones externas, el vector magnetización rota alrededor del campo magnético aplicado y una fuerza electromagnética es inducida en la misma bobina que es utilizada para la perturbación. Los pulsos de radiofrecuencia son convertidos a la frecuencia de Larmor, luego en un plano que esté rotando con esta misma frecuencia, el vector magnetización parece rotar alrededor de un eje transversal durante el pulso de radiofrecuencia. El ángulo de rotación depende del tiempo de duración (t_p) y de la intensidad (B_1) del pulso de radiofrecuencia como indica la siguiente ecuación:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (3.4)$$

Un pulso de 90° indica que el vector magnetización es rotado hacia el plano $x-y$. Inmediatamente luego de la aplicación del pulso de radiofrecuencia la magnetización parece estar estática en el plano de rotación y decae debido a la interacción con otros espines nucleares con un tiempo característico (T_2). Sin embargo, como B_0 no es completamente homogéneo, existe un rango de frecuencias de Larmor en todo el volumen de muestra. Esta distribución de frecuencias producen un decaimiento más rápido con tiempo T_2^* . Para revertir parcialmente este proceso es posible aplicar pulsos a 180° . Si ambos pulsos son separados por un tiempo $\frac{t_E}{2}$, se produce un eco al tiempo t_E , el cual es conocido como spin-eco.

El equilibrio con el campo magnético aplicado se logra en un tiempo T_1 , conocido como tiempo de relajación de spin-red. El tiempo de repetición en el cual

el experimento puede ser repetido, comenzando en la situación en donde la mayor parte de la magnetización se encuentre alineada con el campo se estima entre tres y cinco veces T_1 .

Los sistemas de imagen por resonancia magnética tienen en general, campos magnéticos altamente homogéneos. La codificación de la posición puede ser llevada a cabo por la adición de un conjunto de bobinas, que generen gradientes lineales en las tres direcciones. Despreciando los campos transversales que son menores a B_0 , la frecuencia resultante puede ser expresada como

$$\omega_0(\mathbf{r}) = \gamma(B_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}) \quad (3.5)$$

donde \mathbf{G} es el vector gradiente en tres dimensiones y \mathbf{r} es la posición del elemento de volumen. La magnetización total en el plano transversal está dada por

$$M_+(\mathbf{r}, t) = M_+(\mathbf{r}, 0)\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.6)$$

donde se introduce la fase dependiente del tiempo $\mathbf{k} = \gamma\mathbf{G}t$. La normalización de la magnetización local respecto de la magnetización total de la muestra a $t = 0$ representada aquí como $M_+(0)$ es igual a la densidad de spin local de la muestra: $\frac{M_+(\mathbf{r}, 0)}{M_+(0)} = \rho(\mathbf{r})$. Entonces la señal de resonancia magnética detectada puede ser escrita en el formalismo del espacio \mathbf{k} como

$$S(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

donde la integración se lleva a cabo sobre todo el volumen. Realizando una transformada de Fourier de la señal respecto del espacio \mathbf{k} se retorna a la función densidad de spin de la muestra. En este marco, la adquisición de una imagen se reduce a la codificación del espacio \mathbf{k} . [14]

3.1.5.1. Arreglo experimental

Los experimentos realizados fueron llevados a cabo a 7,05 Tesla ($\nu_0 = 303,13$ MHz) con un imán superconductor Oxford operado mediante una consola Kea2 (Magritek GmbH). Además se utilizó un sistema de bobinas para generar gradientes (Bruker GmbH) cuyo valor máximo de gradiente es 1,5 Tesla/m. La excitación por radiofrecuencia y la detección fue llevada a cabo con una bobina Bruker GmbH cuyo diámetro interno es de 25 mm y su longitud es de 37 mm. Además se utilizaron

pulsos de 90° de $250 \mu s$ y un pulso selectivo Gaussiano de 180° de $600 \mu s$.

La celda donde se llevaron a cabo las medidas de RMN fueron llenadas con agua desionizada dopada con CuSO_4 para reducir el tiempo de relajación longitudinal (T_1) a aproximadamente 130 ms.

3.2. Simulaciones

Para poder simular un proceso físico real, como lo es una transferencia de carga a través de una interfase líquido|líquido, es necesario identificar cada uno de los procesos individuales involucrados en la sucesión de eventos por separado, para poder abordar el problema en su conjunto. En una mirada amplia y sin entrar en detalles, el esquema de la sucesión de eventos involucrados en el proceso que se quiere simular se puede observar en la Fig.3.4.

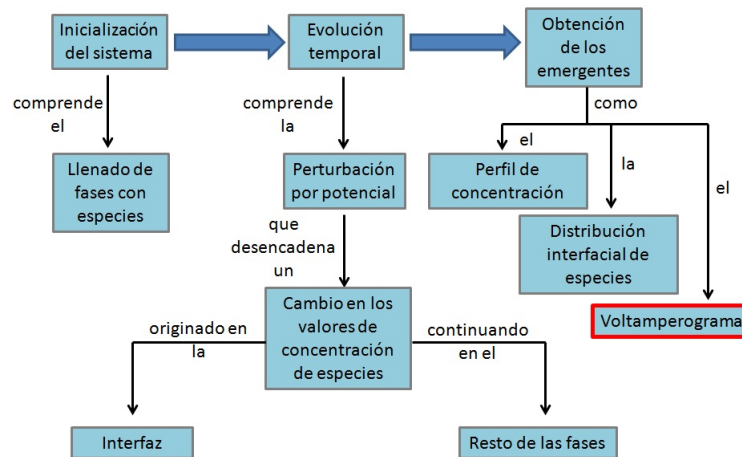


Figura 3.4: Esquema que sintetiza la sucesión de eventos ocurridos en el proceso que se desea simular.

En cada una de las estrategias de resolución empleadas en este trabajo estuvo presente cada uno de los eventos de la Fig.3.4. Los emergentes se refieren a descriptores del sistema estudiado, que surgen de la resolución del modelo planteado.

3.2.1. Modelo monodimensional resuelto por diferenciación finita

Las simulaciones digitales desarrolladas representando los sistemas físicos reales con modelos monodimensionales resueltos por diferenciación finita se llevaron a cabo utilizando el lenguaje de programación Fortran 90.

La estrategia de resolución consiste en llevar a cabo los siguientes pasos:

Inicialización del sistema:

- discretizar el tiempo y el espacio;
- asignar las concentraciones iniciales de cada especie para cada caja en cada fase.

Evolución temporal:

- resolver el flujo del sistema para obtener las concentraciones de las especies en la interfaz del lado acuoso y orgánico;
- resolver el transporte de materia en cada una de las fases para obtener las nuevas concentraciones de cada especie en cada caja como resultado del movimiento de las especies entre cajas;
- resolver los equilibrios de las reacciones químicas planteadas para obtener la especiación de cada caja en cada fase;

Obtención de los emergentes:

- con los valores de concentración interfacial de cada especie a cada lado de la interfaz obtener la distribución interfacial de especies;
- con los valores de concentración interfacial de la especie cargada que atraviesa la interfaz calcular la corriente;
- con los valores de concentración de cada especie en cada caja calcular para cada paso de tiempo el perfil de concentración de cada especie.

3.2.2. Modelo 2D con simetría axial resuelto por elementos finitos

Las simulaciones digitales desarrolladas representando los sistemas físicos reales con modelos tridimensionales resueltos por elementos finitos se llevaron a cabo utilizando el programa comercial Comsol Multiphysics versión 4.2 [15, 16]. Este programa permite simular una vasta variedad de procesos físicos mediante el acoplamiento de módulos destinados a describir cada proceso individual pudiendo vincular, cuando los procesos lo permitan, los resultados de cada módulo. En cada uno, se encuentra la modelización del proceso físico representado mediante las ecuaciones diferenciales correspondientes que son resueltas en nodos específicos de

acuerdo al mallado trazado sobre la geometría del sistema.

La simulación en 2D con simetría axial fue llevada a cabo para poder entender en profundidad cómo llega la materia a la región interfacial. Es por esto, que por cuestión de simplicidad, se analizó la simulación de un proceso de óxido-reducción sobre un electrodo sólido rotatorio, para lo cual es necesario acoplar el proceso hidrodinámico al proceso electroquímico con el fin de entender en mayor profundidad el movimiento de materia en las cercanías del electrodo cuando la interfaz electroactiva se encuentra en el electrodo rotatorio o cuando se encuentra en la base de la celda por debajo del vástago que imprime las condiciones hidrodinámicas forzadas (Fig.3.5). Este último caso representa la fase superior de la celda real utilizada para estudiar la transferencia de carga a través de ITIES.

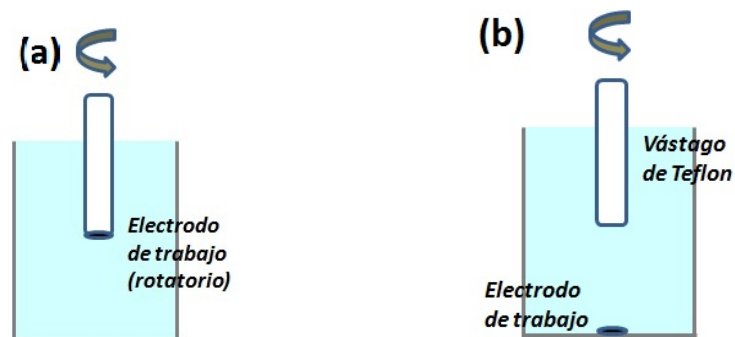


Figura 3.5: Dos configuraciones posibles para estudiar la electroquímica acoplada a la hidrodinámica forzada. Disposición espacial semejante al electrodo rotatorio en panel (a) y disposición espacial semejante a la fase superior de la celda en ITIES en panel (b).

La estrategia de resolución consiste en llevar a cabo los siguientes pasos:

Inicialización del sistema:

- definir la dimensión en la que se va a trabajar (1D, 2D, 2D con simetría axial ó 3D);
- definir el tipo de estudio respecto del tiempo (estacionario o dependiente del tiempo);
- definir los módulos con las físicas individuales;
- dibujar la geometría de la celda completa;
- incorporar la naturaleza de la fase líquida;
- establecer el mallado sobre la geometría;

Evolución temporal:

- resolver la ecuación de Navier-Stokes en cada nodo del mallado;

- resolver los equilibrios respetando las reacciones químicas planteadas;

Obtención de los emergentes:

- con los valores de concentración interfacial de cada especie a cada lado de la interfaz obtener la distribución interfacial de especies;
- calcular la corriente;
- con los valores de concentración de cada especie para cada paso de tiempo generar el perfil de concentración de cada especie a lo largo de una línea o superficie.

Bibliografía

- [1] G. H. Hills and D. J. G. Ives. *References Electrodes*. Academic Press, New York, 1961.
- [2] N. Wilke, R. A. Iglesias, S. G. Chesniuk, S. A. Dassie, and A. M. Baruzzi. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 75:235, 2002.
- [3] A. M. Baruzzi and J. Ühlken. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 282:267, 1990.
- [4] L. Q. Hung. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 115:159, 1980.
- [5] J. Czapkiewicz and B. Czapkiewicz-Tutaj. *Journal of The Chemical Society Faraday Transactions 1*, 76:1663, 1980.
- [6] H. H. Girault. *Base de datos <http://lepa.epfl.ch/>, último acceso*. 2015.
- [7] A. M. Baruzzi and H. Wendt. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 279:19, 1990.
- [8] A. J. Bard and C. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd Ed.* John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [9] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley and Sons, Southampton, 1985.
- [10] R. G. Compton, C. Batchelor-McAuley, and E. J. F. Dickinson. *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions*. Imperial College Press, London, 2012.
- [11] R. G. Compton, E. Laborda, and K. R. Ward. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. Imperial College Press, London, 2014.
- [12] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991.

- [13] E. M. Haacke, R. W. Brown, M. R. Thompson, and R. Venkatesan. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. John Wiley and Sons Inc, New York, 1999.
- [14] K. W. Feindel, C. Hartnig, and C. Roth. *in: Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology. Volume 2: In situ characterisation techniques for low temperature fuel cells*. Woodhead Publishing, Philadelphia, 2012.
- [15] P. W. Pryor. *MultiPhysics Modeling Using COMSOL: A First Principles Approach*. Jones and Bartlett Publishers, New York, 2011.
- [16] <http://www.comsol.com/>, último acceso. 2015.

Capítulo 4

Resultados

Este capítulo está dedicado al análisis de los resultados obtenidos por medio de la utilización de los modelos descritos en el Capítulo 2. Del análisis de estos resultados se infiere información relevante acerca del sistema de estudio accediendo a datos del sistema que no podrían determinarse experimentalmente, o sería muy costosa su obtención. Dada la posibilidad de obtener respuestas electroquímicas a través del experimento, estos resultados se contrastan con los obtenidos a través de simulaciones digitales con el objetivo de validar los modelos empleados. De esta comparación bidireccional de resultados experimentales y simulados es posible alcanzar un conocimiento mayor acerca del comportamiento de los sistemas estudiados. El esquema general de presentación de resultados es el mismo con el cual aparecen los modelos presentados en el Capítulo 2.

4.1. Transferencia directa

4.1.1. Transferencia directa reversible controlada por difusión y convección

4.1.1.1. Simulación

El modelo descrito en la sección 2.1.1 permite simular un sistema de transferencia directa de un ión a través de una interfaz generada por el contacto entre una fase acuosa y una fase orgánica (R2.1). Este sistema es el más sencillo y nos será de gran utilidad para comprender cómo la aplicación de técnicas hidrodinámicas forzadas en una determinada fase ocasiona una perturbación y ésta se ve reflejada en nuestra señal electroquímica a través de una serie de descriptores que a continuación se detallarán, y serán nuestras herramientas principales para inferir información relevante de nuestro sistema analizado. En primera instancia se

analizarán resultados obtenidos a partir de la resolución del modelo por el método de diferenciación finita explícita, para luego ampliar el análisis por medio de la obtención de resultados a partir del método de Transformada de Laplace.

4.1.1.1.1. Resolución por el método de diferenciación finita explícita. Obtención de descriptores: voltamperogramas, distribución interfacial y perfiles de concentración

El método de resolución elegido en esta sección es el de diferenciación finita explícita [1–4]. Una vez que se resuelve el modelo, comenzamos a interesarnos en cómo podemos evaluar la respuesta de nuestro sistema frente a la perturbación que se realiza. Cuando hablamos de descriptores, nos referimos a herramientas de control e identificación que permiten inferir información importante acerca del sistema que se está simulando. Estos descriptores permiten evaluar variables que se vean perturbadas durante el experimento. Al tratarse de una medida electroquímica la variable fundamental es la corriente generada como respuesta al potencial aplicado. El gráfico de corriente en función del potencial aplicado se denomina voltamperograma y a lo largo de este capítulo será el descriptor por antonomasia. A lo largo de la sección 4.1 nos centraremos en la transferencia de un ión con carga $z = 1$ por cuestión de simplicidad, si bien el modelo contempla la posibilidad de analizar iones de diferentes cargas. También estaremos concentrados en un sistema que inicialmente tiene el ión M^+ en la fase acuosa y luego se transfiere a la fase orgánica, reacción representada por la siguiente ecuación química:



Como puede observarse en la Fig. 4.1a, los perfiles de corriente se ven perturbados por la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica en comparación al voltamperograma obtenido con las dos fases quiescentes. A medida que la velocidad de convección en la fase orgánica (v_x^o) aumenta se observa un decrecimiento progresivo en la corriente de pico en el barrido de potencial inverso. Este comportamiento es debido al hecho de que la especie M^+ transferida a la fase orgánica es quitada de la proximidad de la interfase por efecto de la convección. De esta manera, su gradiente de concentración en la interfaz disminuye, por ende, la corriente también disminuye (Ec.2.13). También es importante destacar que en el barrido de ida, el proceso de transferencia de carga ocurre a potenciales más bajos cuando la velocidad de convección aumenta, debido a que la energía libre del proceso de transferencia disminuye.

Por otra parte, cuando la fase acuosa es agitada (Fig. 4.1b) los valores de corriente de pico I_{pico}^+ y I_{pico}^- muestran importantes cambios respecto al proceso sin convección, conforme aumenta la velocidad de agitación.

En primer medida se observa la formación de una corriente límite estacionaria en el barrido de potencial de ida, mientras que en la vuelta del barrido, la corriente de pico se incrementa notablemente respecto del voltamperograma difusional. La primer evidencia puede explicarse considerando que al aumentar la velocidad de convección en la fase acuosa, se incrementa la velocidad de llegada de materia a la interfaz. De esta manera, la caída de corriente “difusional” debida a la falta de materia en las cercanías de la interfaz en el voltamperograma sin agitación deja de observarse. Por otra parte, en el barrido de potencial inverso, la forma del voltamperograma guarda relación con la correspondiente a un proceso sólo difusional, pero como la cantidad de materia transferida a la fase orgánica es mayor, la I_{pico}^- también es mayor.

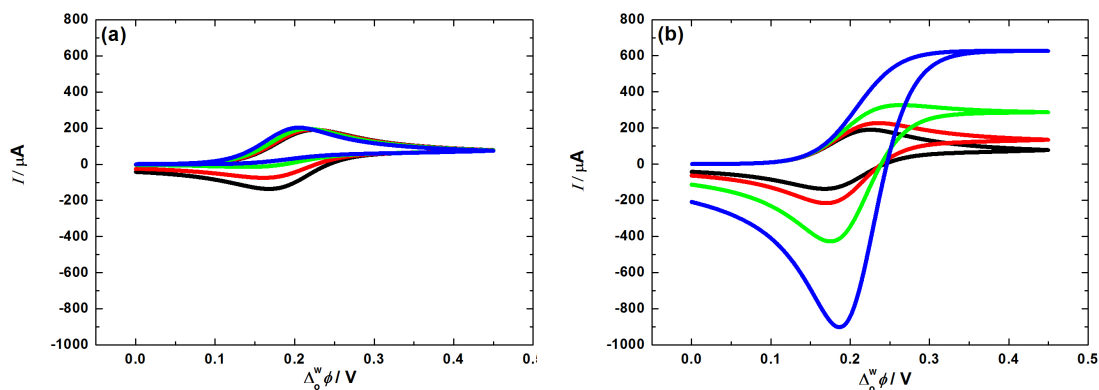


Figura 4.1: Voltamperogramas a diferentes condiciones hidrodinámicas forzadas para la transferencia directa de M^+ . Sin convección (—), con $v_x^\alpha = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—), con $v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—) y con $v_x^\alpha = 7 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—) siendo $\alpha = o$ en el panel (a) y con $\alpha = w$ en el panel (b) Parámetros de simulación: $\Delta_o^w \phi_{M^+}^{o'} = 0, 20 \text{ V}$, $D_{M^+}^w = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\xi = \sqrt{\frac{D_{M^+}^o}{D_{M^+}^w}} = 1, 12$, $c_{M^+, \text{tot}}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 5 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$.

Como la corriente está determinada por el gradiente de concentración de la especie que se transfiere en la interfaz (Ec.2.13), otro descriptor muy utilizado es el perfil de concentración de especies. Este descriptor muestra cómo varía la concentración de especies en función de la distancia a la interfaz a lo largo de un eje perpendicular a la misma. La Fig. 4.2, muestra los perfiles de concentraciones de la especie M^+ para dos valores de potenciales. En la Fig. 4.2a y Fig. 4.2b el potencial elegido corresponde al tiempo λ (comentario de la Ec.2.2). En la primera de ellas, cuando el ión es transferido de la fase acuosa a la orgánica, al agitar la

fase orgánica se observa una disminución en la $c_{M^+}^o(x, \lambda)$ mientras que el perfil de concentración de M^+ en la fase acuosa permanece inalterada respecto al perfil correspondiente al proceso sin convección.

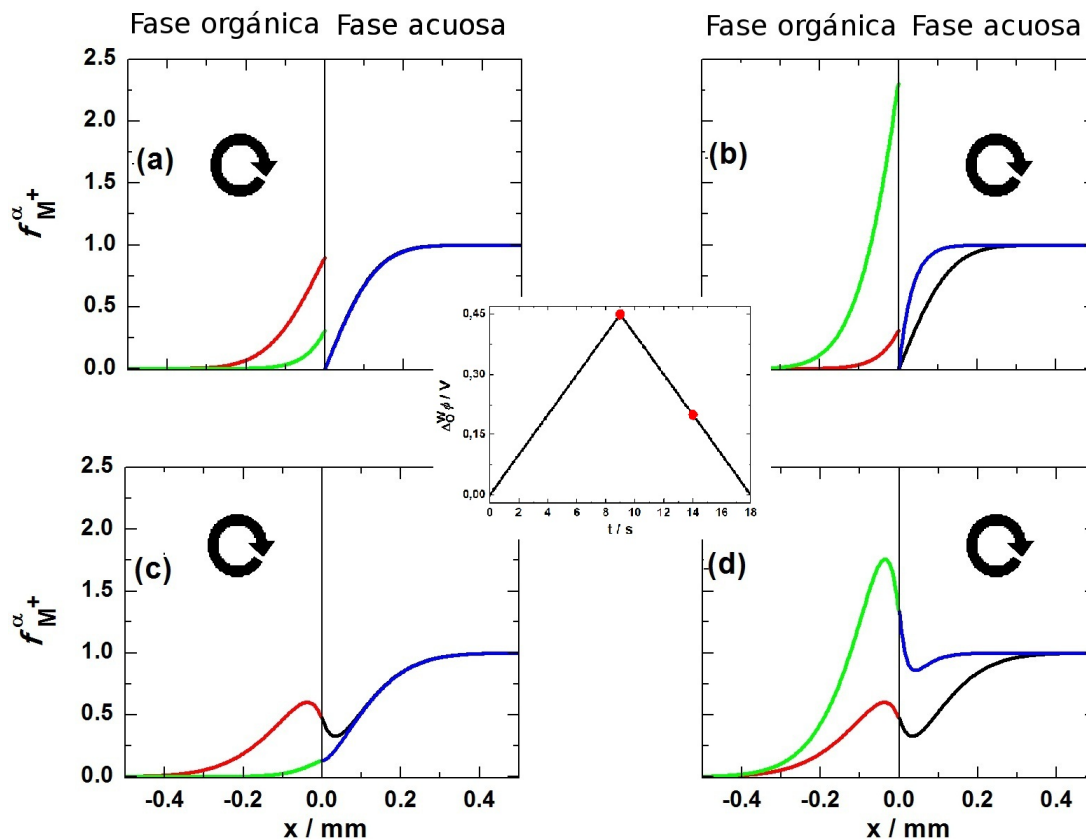


Figura 4.2: Perfiles de concentración en función de la distancia a la interfaz $x = 0$ para dos potenciales diferentes: $\Delta_\phi^w = 0,45$ V en paneles (a) y (b), y $\Delta_\phi^w = 0,20$ V (en el barrido de potencial inverso) en paneles (c) y (d). Concentraciones normalizadas de M^+ en la fase orgánica ($f_{M^+}^o = c_{M^+}^o (c_{M^+,tot}^{inicial})^{-1}$) y de M^+ en la fase acuosa ($f_{M^+}^w = c_{M^+}^w (c_{M^+,tot}^{inicial})^{-1}$). Soluciones quiescentes: $f_{M^+}^o$ (—) y $f_{M^+}^w$ (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas ($v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ con $\alpha = o$ en paneles (a) y (c) y con $\alpha = w$ en paneles (b) y (d)): $f_{M^+}^o$ (—) y $f_{M^+}^w$ (—)

De este resultado se infiere que el ión transferido es removido desde la cercanía de la interfaz del lado orgánico hacia el seno de la fase orgánica. De esta manera, en este sistema la agitación en la fase orgánica no perturba ni física ni químicamente a la fase acuosa. Por otra parte, cuando la fase acuosa es agitada (Fig. 4.2b), se observa una disminución del espesor de la capa difusional [1,5,6], lo que provoca un aumento en la disponibilidad de la especie M^+ en fase acuosa para ser transferida

a la fase orgánica, por lo que $c_{M^+}^o(0, \lambda)$ aumenta considerablemente respecto del proceso sin convección. Ejemplo de esto es el hecho que $c_{M^+}^o(0, \lambda) > c_{M^+, \text{tot}}^{\text{inicial}}$.

Como para completar el análisis, en Fig. 4.2c y Fig. 4.2d se muestran perfiles de concentración a otro valor de potencial ($\Delta_o^w \phi = 0, 20$ V en el barrido de potencial inverso). En primer medida, se puede apreciar que en ambas figuras, ya sea para los perfiles correspondientes al proceso sin convección como agitando la fase orgánica o acuosa, las concentraciones de M^+ en la interfaz del lado acuoso y orgánico son iguales, debido a que la simulación está representando la transferencia de una especie caracterizada por un valor de $\Delta_o^w \phi_{M^+}^o = 0, 20$ V. Si la fase orgánica es agitada se produce una disminución de ambas concentraciones (Fig. 4.2c) mientras que se produce una notable acumulación de M^+ en la fase orgánica en las cercanías de la interfaz cuando se introduce convección en la fase acuosa (Fig. 4.2d)

Otro descriptor interesante es la distribución interfacial de especies, que como su nombre lo indica muestra las concentraciones en la interfaz del lado orgánico y acuoso para cada especie presente en función del potencial aplicado.

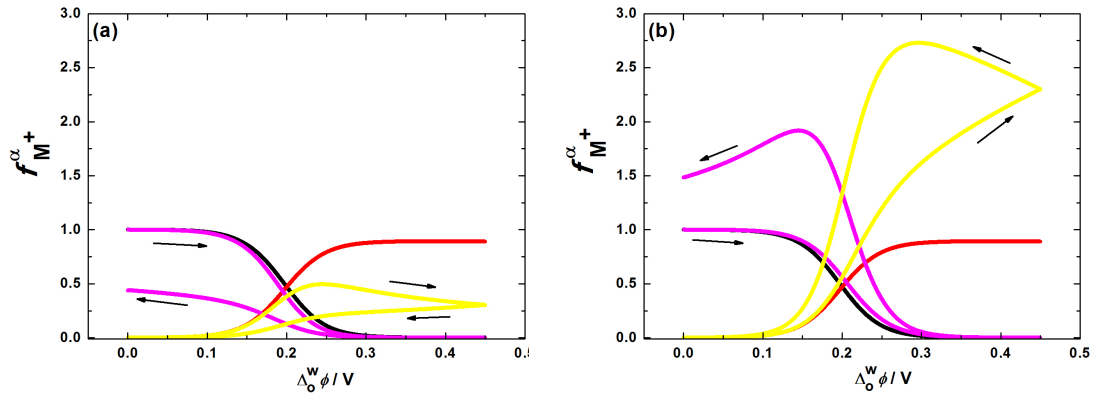


Figura 4.3: Distribución interfacial de M^+ durante el barrido de potencial. Concentración normalizada de M^+ en la fase orgánica ($f_{M^+}^o$) y M^+ en la fase acuosa ($f_{M^+}^w$). Soluciones quiescentes: $f_{M^+}^o$ (—) y $f_{M^+}^w$ (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas ($v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3}$ cm s $^{-1}$ con $\alpha = o$ en panel (a) y con $\alpha = w$ en panel (b)): $f_{M^+}^o$ (—) y $f_{M^+}^w$ (—). Los demás parámetros de la simulación son iguales a los de la Fig.4.1.

En la Fig.4.3a se muestra la distribución interfacial de M^+ para soluciones quiescentes y con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica. Para la primera, al comienzo del barrido de potencial, la $c_{M^+}^w(0, t)$ es igual a la concentración analítica ($f_{M^+}^w = 1$). De acuerdo a la dirección del barrido de potencial, la

$c_{M^+}^o(0, t)$ se incrementa a medida que el potencial crece, pero no puede igualar la concentración analítica debido a que los iones son transportados más rápidamente en la fase orgánica que en la acuosa. Por otra parte, cuando en la fase orgánica se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas, la $c_{M^+}^o(0, t)$ alcanza un valor máximo en el barrido de potencial de ida que es más bajo que el correspondiente máximo que se encuentra para el proceso con soluciones quiescentes. Este comportamiento se debe a la diferencia de velocidades entre la aparición de M^+ en la fase orgánica debida al proceso de transferencia y la velocidad de remoción de M^+ de las cercanías de la interfaz debida a la introducción de condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica. Como el valor de esta diferencia es menor cuando se agita la fase orgánica respecto del proceso con soluciones quiescentes, la $c_{M^+}^o(0, t)$ es menor en el primer caso. En el barrido de potencial de ida, la $c_{M^+}^w(0, t)$ decrece a valores más bajos de potencial comparado con los valores para el proceso sólo difusional. Esto ocurre porque la convección en la fase orgánica, quita los iones del lado orgánico de la interfaz promoviendo la transferencia de más iones. De este modo, para el proceso con agitación en fase orgánica en el barrido de potencial inverso la $c_{M^+}^o(0, t)$ decrece monótonamente, mientras que $c_{M^+}^w(0, t)$ se incrementa pero nunca alcanza el valor de $c_{M^+, tot}^{inicial}$. Como comportamiento general, la convección es la encargada de generar un efecto de homogeneizado en la fase, distribuyendo la materia transferida desde la interfaz hacia el seno de la fase. Por esta razón, no es posible obtener nuevamente toda la carga transferida en el barrido de ida. La Fig.4.3b muestra los perfiles de distribución cuando la fase acuosa es agitada. En el barrido de potencial de ida, la $c_{M^+}^w(0, t)$ decrece a valores de potencial más altos comparados con el proceso sólo difusional. Además, $c_{M^+}^o(0, t)$ se incrementa hasta alcanzar un valor máximo que supera la $c_{M^+, tot}^{inicial}$. Esto ocurre porque la especie M^+ transferida a la fase orgánica es acumulada cerca de la interfaz y no es removida eficientemente debido a que el transporte de materia en esta fase es sólo difusional. El incremento de la $c_{M^+}^o(0, t)$ continúa durante el barrido de potencial inverso hasta alcanzar un valor máximo de concentración (alrededor de los 0,25 V) y desde este valor de potencial la $c_{M^+}^o(0, t)$ tiene un decrecimiento importante, mientras que $c_{M^+}^w(0, t)$ aumenta consecuentemente. Este incremento alcanza un valor máximo de concentración que es menor que el correspondiente en la fase orgánica porque la convección en la fase acuosa remueve iones desde la interfaz del lado acuoso hacia el seno de esta fase.

4.1.1.1.2. Comparación entre resultados provenientes de simulación realizadas con diferenciación finita y Transformada de Laplace .

Los resultados provenientes de simulaciones que se presentan en este capítulo se obtuvieron en su mayoría con la técnica de resolución por diferenciación finita

debido a la vasta experiencia que posee nuestro grupo de investigación al respecto y además, a la hora de modificar el transporte de materia e incluir la convección, es mucho más intuitiva que el método de Transformada de Laplace [1, 7–9]. En lo que respecta al método de Transformada de Laplace (TL), no se había generado hasta el momento un programa capaz de obtener la respuesta voltamperométrica correspondiente a un sistema electroquímico controlado por difusión y convección. La motivación principal de generarlo consistió en:

- disponer de otro método para comparar los resultados obtenidos por diferenciación finita;
- la posibilidad de generar una metodología que pueda utilizarse como estándar de convergencia del voltamperograma;
- encontrar un parámetro reducido que permita vincular variables propias de la perturbación en el transporte de materia y el potencial aplicado con variables internas del sistema.

La primera prueba realizada consistió en comparar los voltamperogramas obtenidos por el método de diferenciación finita con el obtenido por el método de Transformada de Laplace para el proceso controlado sólo por difusión.

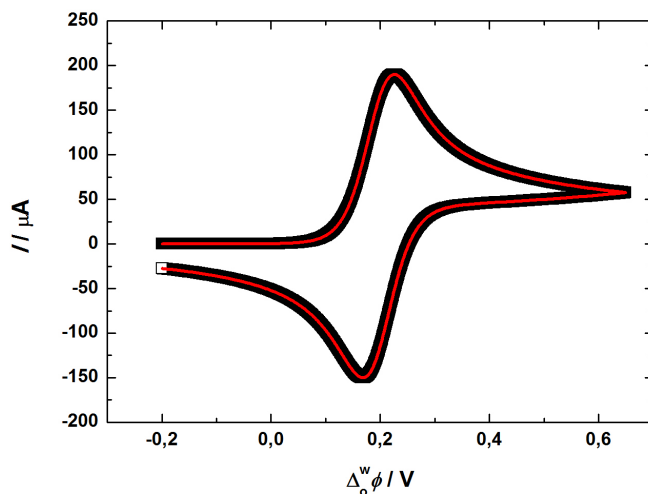


Figura 4.4: Simulación de la respuesta voltamperométrica para un proceso controlado por difusión resuelto por diferenciación finita (\square) y por TL ($-$) ambos con $N = 10000$. Los demás parámetros de la simulación corresponden a los de la Fig.4.1

Como puede observarse en la Fig.4.4, con una cantidad de puntos relativamente baja se logra obtener la misma respuesta voltamperométrica para $v_x^\alpha = 0$, lo

cual representa el primer paso hacia la comprobación del buen funcionamiento del nuevo programa realizado utilizando el método de TL.

Luego, continuando con el proceso de validación, se obtuvo la respuesta voltamperométrica con agitación en la fase acuosa para ambos métodos (Fig.4.5). Como es de esperar, a medida que mejora la calidad del cálculo en la diferenciación finita (aumentando N), la respuesta voltamperométrica se aproxima a la convergencia. Como se puede apreciar, el método de TL permite obtener con una baja cantidad de puntos el voltamperograma convergido.

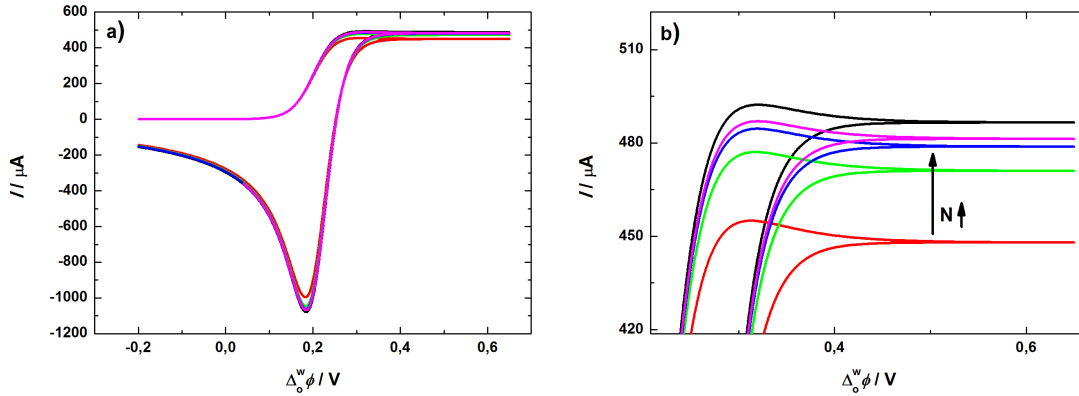


Figura 4.5: Simulación de la respuesta voltamperométrica para un proceso controlado por difusión y convección resuelto por diferenciación finita con $N = 1 \times 10^4$ (—), $N = 1 \times 10^5$ (—), $N = 1 \times 10^6$ (—) y $N = 1 \times 10^7$ (—) y por Transformada de Laplace con $n = 1 \times 10^4$ (—) en el panel (a). Ampliación de la zona de corriente límite del voltamperograma en el panel (b). La velocidad utilizada fue $v_x^w = 5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Los demás parámetros de la simulación corresponden a los de la Fig.4.1

Luego de realizadas estas pruebas, además de tener otra herramienta de cálculo a disposición, se contó con un desarrollo matemático que emerge del mismo método de resolución por TL, el cual permitió obtener resultados a partir de simulaciones digitales encontrando parámetros reducidos que reflejan la competencia entre las diferentes perturbaciones junto con parámetros internos del sistema. El parámetro reducido que nos dispusimos a analizar en profundidad fue ψ^α (2.48) por comprender ambas velocidades de perturbación (potencial e hidrodinámica forzada) y el parámetro interno que da cuenta de la velocidad con la que difunde cada especie en cada fase ($D_{\text{especie}}^\alpha$).

4.1.1.1.3. Análisis del parámetro reducido ψ^α

Cuando comenzamos con el estudio del parámetro reducido ψ^α estábamos interesados en encontrar el modo en que se vinculan las variables v , v_x^α , $D_{M^+}^\alpha$ con el objetivo de dilucidar cómo se relaciona la forma del voltamperograma con cada una de ellas por separado y en su conjunto. Para llevar a cabo esta conexión entre variables es necesario recordar la definición de ψ^α (Ec.2.48):

$$\psi^\alpha = \frac{(b^\alpha)^2}{a}$$

con

$$b^\alpha = \frac{v_x^\alpha}{2\sqrt{D_{M^+}^\alpha}} \quad y \quad a = \frac{zFv}{RT}$$

Reordenando la Ec.2.48 en términos de Ec.2.49 y Ec.2.6 el parámetro ψ^α queda definido de la siguiente manera

$$\psi^\alpha = \frac{RT}{4zF} \left(\frac{v_x^{\alpha 2}}{D_{M^+}^\alpha v} \right) \quad (4.1)$$

La obtención de este parámetro reducido se puede corroborar mediante otro procedimiento distinto a la TL, lo cual le confiere mayor confiabilidad. Si quisiéramos conocer cuál es la proporción entre el desplazamiento de una especie M^+ en la fase α debido a la difusión y la convección se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{x_d^\alpha}{x_c^\alpha} = \frac{v_x^\alpha t}{\sqrt{2D_{M^+}^\alpha t}} \quad (4.2)$$

siendo x_d^α y x_c^α el desplazamiento debido a la difusión y a la convección respectivamente en la fase α y t , el tiempo del experimento. Si se eleva al cuadrado la relación de desplazamientos propuesta y reordenando se obtiene:

$$\left(\frac{x_d^\alpha}{x_c^\alpha} \right)^2 = \frac{v_x^{\alpha 2} t}{2D_{M^+}^\alpha} \quad (4.3)$$

Utilizando la definición de t (Ec.2.2) en Ec.4.3 se obtiene:

$$\left(\frac{x_d^\alpha}{x_c^\alpha}\right)^2 = \frac{v_x^{\alpha 2} [\Delta_o^w \phi_{\text{final}} - \Delta_o^w \phi_{\text{inicial}}]}{D_{M^+}^\alpha v} \quad (4.4)$$

siendo $\Delta_o^w \phi_{\text{final}}$ y $\Delta_o^w \phi_{\text{inicial}}$ el potencial final e inicial del barrido respectivamente y v , la velocidad del mismo. Esta diferencia de potenciales es una constante a lo largo del experimento. Por lo tanto la Ec.4.4 se puede expresar como:

$$\left(\frac{x_d^\alpha}{x_c^\alpha}\right)^2 = cte \left(\frac{v_x^{\alpha 2}}{D_{M^+}^\alpha v}\right) \quad (4.5)$$

De esta manera, se puede interpretar de forma más intuitiva el parámetro reducido encontrado por TL.

Resulta evidente que si quisiéramos encontrar una respuesta voltamperométrica reducida, es decir, un voltamperograma de corriente adimensional que describa cada una de las situaciones para los voltamperogramas de la Fig.4.1b, no sería posible.

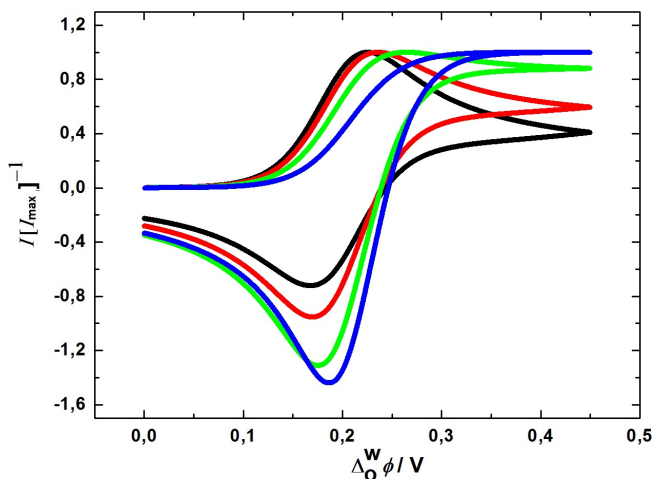


Figura 4.6: Voltamperogramas normalizados con I_{max} (valor máximo de corriente en el barrido de potencial de ida) a diferentes condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa para la transferencia directa de M^+ . Soluciones quiescentes (—), con $v_x^w = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—), con $v_x^w = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—) y con $v_x^w = 7 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—). Parámetros de simulación: $\Delta_o^w \phi_{M^+}^{\text{inicial}} = 0, 20 \text{ V}$ y $c_{M^+, \text{tot}}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Esto se debe a que la forma de cada voltamperograma es particular para cada velocidad de convección de la fase acuosa cuando los demás parámetros se mantienen constantes (Fig.4.6).

Si hablamos en términos de función corriente [1,2,6,10], la ecuación de Randles-Ševčík [11,12]:

$$I(\sigma t) = zFAc_{M^+,tot}^{inicial}(\pi aD_{M^+}^w)^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) \quad (4.6)$$

describe la corriente para una transferencia directa reversible controlada por difusión, siendo $\chi(\sigma t)$ la función corriente que describe la forma del voltamperograma. Es decir, esta función corriente es única, como puede observarse en la Fig.4.7 y dependiendo de los valores de z , A , $c_{M^+,tot}^{inicial}$ y $D_{M^+}^w$ y de v el valor de función corriente es escaleado para cada sistema en particular para dar el valor de corriente, pero siempre conservando la forma del voltamperograma. Este hecho también se refleja en el valor de 0,4463 para el máximo de la función $\sqrt{\pi}\chi(\sigma t)$.

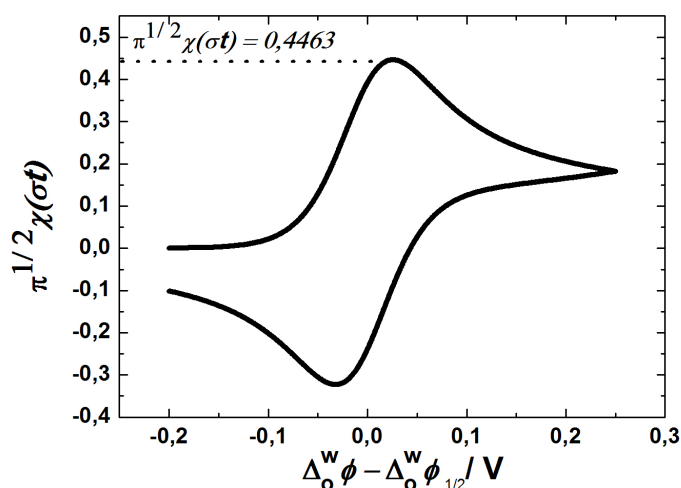


Figura 4.7: Corriente adimensional para un sistema de transferencia directa reversible controlado por difusión.

En esta condición de control difusional, es decir, de soluciones quiescentes, los valores de ψ^w y ψ^o son iguales a 0. Pero no sólo se los puede interpretar como valores nulos sino como valores constantes. De este modo, como estamos interesados en encontrar una expresión equivalente a la Ec.4.6 para una transferencia directa reversible controlada por difusión y convección comenzamos estudiando situaciones

en donde tanto ψ^w como ψ^o tuviesen valores constantes no nulos distintos entre sí.

La primera variable a analizar fue $c_{M^+,tot}^{inicial}$ para un valor de ψ^w grande y ψ^o nulo. En la Fig.4.8 se observa que la corriente del sistema es normalizable con $c_{M^+,tot}^{inicial}$ y que por ende es directamente proporcional a la I . Esta variable no forma parte del parámetro reducido ψ^α por lo tanto su variación no implica un cambio en la forma del voltamperograma.

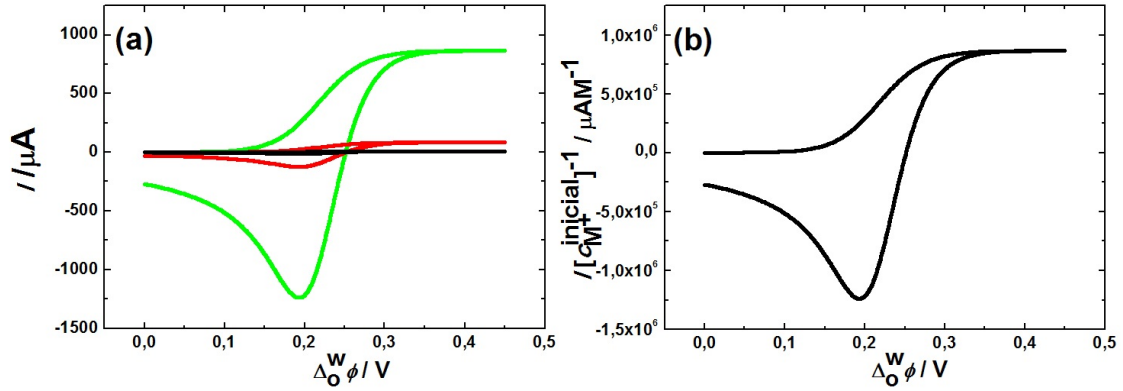


Figura 4.8: Voltamperogramas para diferentes valores de $c_{M^+,tot}^{inicial}$ con $\psi^w = 1,3 \times 10^{-2}$ y $\psi^o = 0$. $c_{M^+,tot}^{inicial} = 1 \times 10^{-5}$ M (—), $c_{M^+,tot}^{inicial} = 1 \times 10^{-4}$ M (—), $c_{M^+,tot}^{inicial} = 1 \times 10^{-3}$ M (—). Corriente en panel (a) y corriente normalizada con $c_{M^+,tot}^{inicial}$ en panel (b). Valores de las variables que forman parte del parámetro reducido: $D_{M^+}^w = 1 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹, $\xi = 1, 12$, $v_x^w = 1 \times 10^{-2}$ cm s⁻¹, $v_x^o = 0$ cm s⁻¹ y $v = 5 \times 10^{-2}$ V s⁻¹.

El análisis continúa modificando cada una de las variables que forman parte de ψ^α pero manteniendo siempre un valor constante tanto para ψ^w como para ψ^o , con el objetivo de verificar la invarianza en la forma del voltamperograma y para determinar la funcionalidad de la corriente respecto de la variable en cuestión. De esta manera, al modificar el $D_{M^+}^w$ y compensando esta variación con $(v_x^w)^2$ la forma del voltamperograma se mantiene constante, y la I tiene una proporcionalidad directa respecto de $\sqrt{D_{M^+}^w}$. La simulación se realiza a ξ constante para que el potencial de media onda ($\Delta_o^w \phi_{M^+}^{\frac{1}{2}}$) se mantenga constante.¹

¹El potencial de media onda de la especie M⁺ se define como $\Delta_o^w \phi_{M^+}^{\frac{1}{2}} = \Delta_o^w \phi_{M^+}^{\prime} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{D_{M^+}^o}{D_{M^+}^w}\right)^{\frac{1}{2}}$ [9] y es un indicador de la energética del proceso de transferencia. Una manera aproximada de obtener este parámetro desde un voltamperograma es tomando la media entre los potenciales donde ocurre el máximo y el mínimo de corriente.

El mismo procedimiento es realizado para v , v_x^w y v_x^o , obteniendo los resultados que se observan en la Fig.4.9.

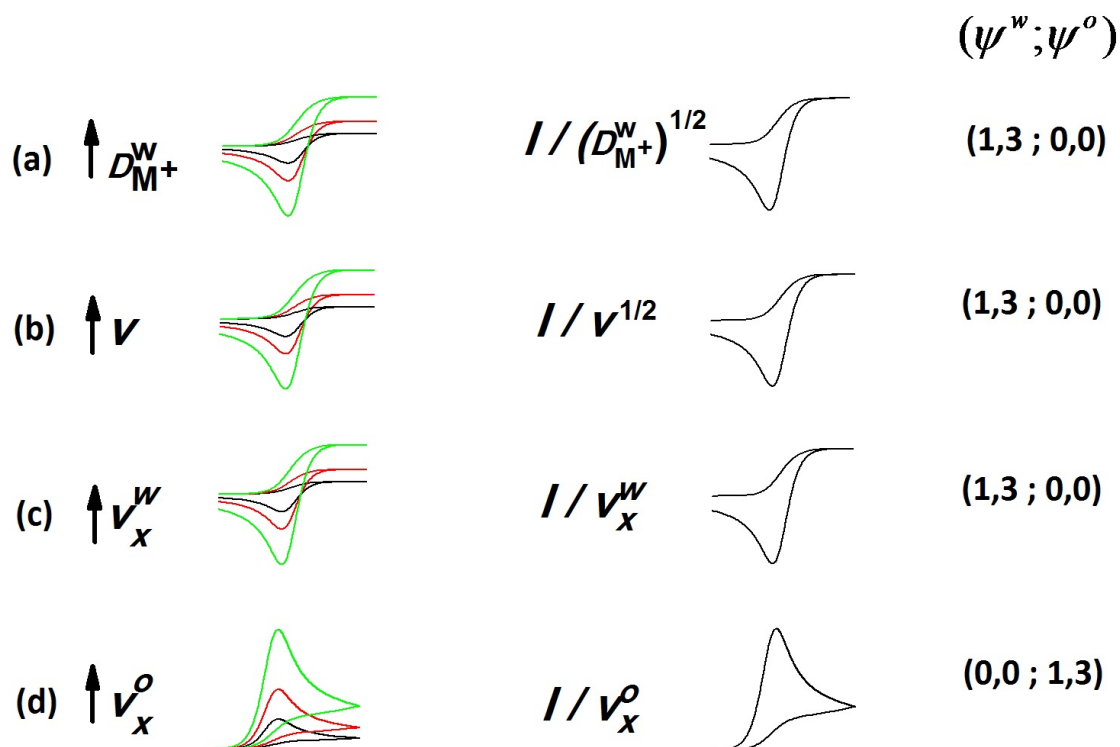


Figura 4.9: Dependencia de la forma del voltamperograma con las variables incluidas en ψ^α e invarianza de la forma del voltamperograma escaleado frente a la modificación de esas variables. Valor de $\psi^w = 1,3$ y $\psi^o = 0,0$ para los sistemas a,b y c y $\psi^w = 0,0$ y $\psi^o = 1,3$ para el sistema d.

Con estos resultados se puede inferir la siguiente expresión equivalente de la Ec.4.6 pero con transporte de materia difusivo-convectivo:

$$I(\psi^w, \psi^o, t) = zFAc_{M+, \text{total}}^{\text{inicial}} (\pi a D_{M+}^w)^{\frac{1}{2}} \phi(\psi^w, \psi^o, t) \quad (4.7)$$

Si se analiza con cuidado esta expresión, vemos que la función corriente no es la misma que para un sistema que sólo posee transporte de materia difusional. Además, esta nueva función corriente (ϕ) depende no sólo de la σ y de t como se muestra en la Ec.4.6 sino que depende además de los valores de v_x^w y v_x^o ya que como vimos son variables que determinan la forma del voltamperograma. La Ec.4.7

también incluye a la Ec.4.6 para el caso límite en que $v_x^w = 0$ y $v_x^o = 0$. Pero si bien la dependencia de la forma del voltamperograma con los valores de v_x^α queda de manifiesto en la dependencia de ϕ con ψ^α , no queda claro la proporcionalidad directa de la I con v_x^α desde la Ec.4.7. Es por esto que utilizando la Ec.4.1 en la Ec.4.7 a ξ constante se obtiene:

$$I = zF A c_{M^+, \text{total}}^{\text{inicial}} \left(\frac{\pi}{4\psi^w} \right)^{\frac{1}{2}} v_x^w \phi(\psi^w, \psi^o, t) \quad (4.8)$$

o su expresión alternativa con información del lado orgánico:

$$I = zF A c_{M^+, \text{total}}^{\text{inicial}} \left(\frac{\pi}{4\psi^o} \right)^{\frac{1}{2}} v_x^o \phi(\psi^w, \psi^o, t) \quad (4.9)$$

De esta manera, se logró obtener una expresión equivalente a la ecuación de Randles-Ševčík para un proceso de transferencia reversible de un ión a través de una interfaz líquido|líquido con transporte de materia por difusión y convección.

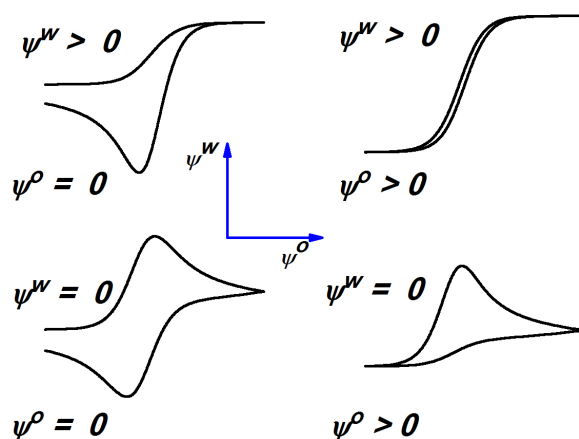


Figura 4.10: Diferentes “huellas” de voltamperogramas para diferentes valores de ψ^α para un sistema de transferencia directa reversible controlado por difusión y convección.

Además se logró identificar un parámetro reducido responsable de la forma del voltamperograma. A modo de ejemplo se muestra cualitativamente en la Fig.4.10 la forma del voltamperograma en diferentes situaciones para distintos valores de ψ^α .

4.1.1.2. Resultados experimentales

En esta sección se mostrarán los resultados experimentales para la interfase w|1,2 DCE (agua|1,2-dicloroetano) tomando como descriptor el voltamperograma, siendo nuestro sistema de estudio la transferencia de Tetraetilamonio (TEA^+ , especie monovalente) inicialmente presente en la fase acuosa [13].

4.1.1.2.1. Transferencia de TEA^+

El TEA^+ es una especie orgánica semihidrofílica. En las condiciones donde se realiza el experimento la transferencia de esta especie es infinitamente rápida respecto de todas las velocidades de transporte de materia y de velocidad de perturbación de potencial, por lo que corresponde a una transferencia reversible controlada por difusión y convección.

Respecto a la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas, experimentalmente nos referiremos a velocidades angulares, debido a que a diferencia de los resultados obtenidos mediante simulación (Sección 4.1.1.1.1), en donde la perturbación de transporte de materia por convección hacía referencia a una velocidad monodimensional a lo largo de un eje, en el experimento la perturbación se realiza mediante el giro concéntrico de un vástago de Teflon (Fig.3.1).

Respecto a la perturbación de potencial, en la simulación es posible manipular directamente la diferencia de potencial de Galvani, $\Delta_o^w \phi$, mientras que en el experimento es posible manipular el potencial entre los electrodos de referencia, pero el potencial aplicado a la interfase termina siendo una resultante que involucra las caídas de potencial debidas a las interfaces distintas a la interfase de interés, como se mostró en el Capítulo 3.

Como puede observarse en la Fig.4.11a al aumentar la velocidad angular del vástago en la fase orgánica (ω^o) existe una disminución progresiva de la corriente correspondiente al barrido de potencial inverso. Además, el pequeño corrimiento hacia potenciales menores con el aumento de ω^o también es percibido en el voltamperograma experimental. En lo que respecta a la Fig.4.11b, a medida que aumenta la ω^w , I_{pico}^- aumenta significativamente, por el aumento de la corriente límite (la sección del voltamperograma controlada por la difusión y convección de la especie TEA^+ aumenta) pero no se observa un aumento de I_{pico}^+ como en la Fig.4.1b. Esto puede deberse a que las velocidades angulares de rotación del vástago no han sido lo suficientemente altas como para provocar un incremento en el pico de corriente de ida.

Con el objetivo de obtener la respuesta voltamperométrica del sistema experimental al agitar ambas fases simultáneamente, se dispuso el arreglo descrito en el Capítulo 3.

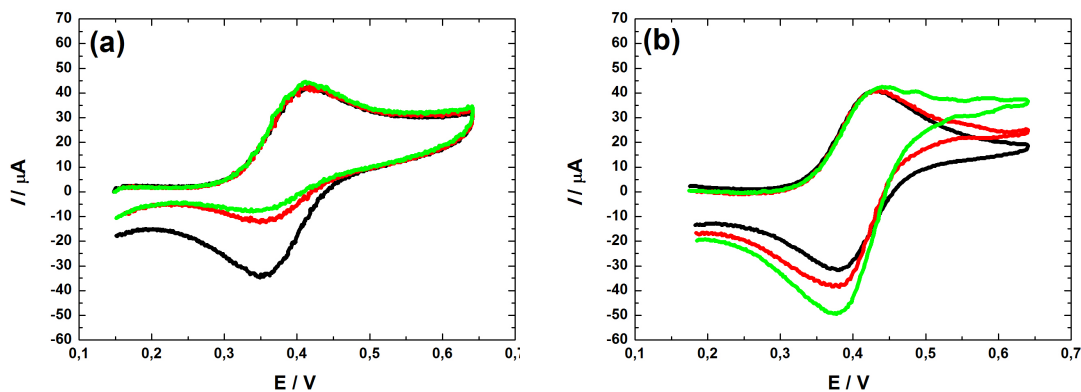


Figura 4.11: Voltamperogramas bajo diferentes condiciones hidrodinámicas forzadas para la transferencia directa de TEA^+ . Sin convección (—), con $\omega^\alpha = 600$ rpm (—) y con $\omega^\alpha = 900$ rpm (—) siendo $\alpha = o$ en panel (a) y con $\alpha = w$ en panel (b). Parámetros experimentales: $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$, $c_{\text{TEA}^+,w}^{\text{inicial}} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ M}$

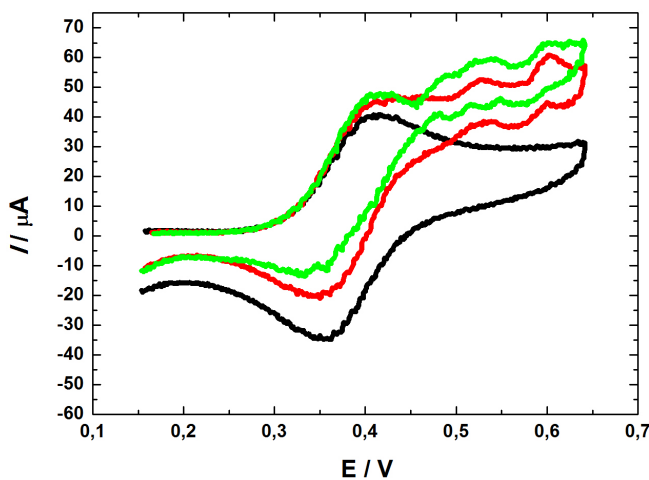


Figura 4.12: Voltamperogramas obtenidos bajo diferentes condiciones hidrodinámicas forzadas para la transferencia directa de TEA^+ . Sin convección (—), con $\omega^o = 600$ rpm y $\omega^w = n_3$ (—) y con $\omega^o = 900$ rpm y $\omega^w = n_4$ (—). Parámetros experimentales: $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$, $c_{\text{TEA}^+,w}^{\text{inicial}} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ M}$

Este arreglo permite controlar con una alta precisión las velocidades angulares de agitación de la fase superior, en este caso la fase orgánica, y controlar de manera menos precisa la agitación producida en la fase inferior, en este caso la fase acuosa (Fig.3.2).

Como puede observarse en la Fig.4.12 los dos efectos preponderantes de la agitación en ambas fases por separado se manifiestan conjuntamente en el mismo voltamperograma²: el aumento de la corriente en el barrido de potencial de ida y la disminución de la corriente en el barrido de potencial inverso. Este efecto podría utilizarse en la electrolisis masiva controlada, en donde se puede enriquecer la fase orgánica con una especie cargada positivamente mediante la transferencia favorecida por la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas.

4.1.2. Transferencia de carga directa cuasi-reversible con transporte de materia por difusión y convección Diferenciación finita

La transferencia de iones a través de una interfase líquido|líquido puede tener una cinética infinitamente rápida, comparada con las velocidad de transporte de materia y la velocidad del barrido de potencial, con lo cual la transferencia de carga es descrita por la ecuación de Nernst (Ec.2.1). En aquellos sistemas, la especie M^+ interfacial del lado orgánico y acuoso responden infinitamente rápido al potencial aplicado en la interfaz, por lo que interfacialmente a cada tiempo las especies se encuentran en equilibrio. En los casos en que la velocidad del proceso de transferencia de carga a través de la interfaz es comparable a las velocidades de transporte de materia y de perturbación por potencial, es necesario describir la transferencia de carga mediante la ecuación de Butler-Volmer (Ec.2.52). En este sentido, en un proceso cuasi-reversible [1, 3, 7, 9, 14–16] la respuesta voltamperométrica deja de registrar los 59 mV/z característicos de diferencia entre los potenciales correspondientes a I_{pico}^+ y I_{pico}^- como puede observarse en la Fig.4.13. En ella se puede apreciar que para un sistema en donde sólo se modifique la k° , no sólo la I_{pico}^+ para un proceso cuasi-reversible está desfavorecido energéticamente hacia potenciales más positivos sino que la I_{pico}^+ disminuye respecto al de la transferencia reversible.

² ω^α hace referencia a la velocidad angular aplicada en la fase α y se especifica con n_i con $i = 1, \dots, 5$ debido a que cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente se recurre a la utilización de un agitador magnético para la fase inferior (Fig.3.2, ver sección 3.1.1)

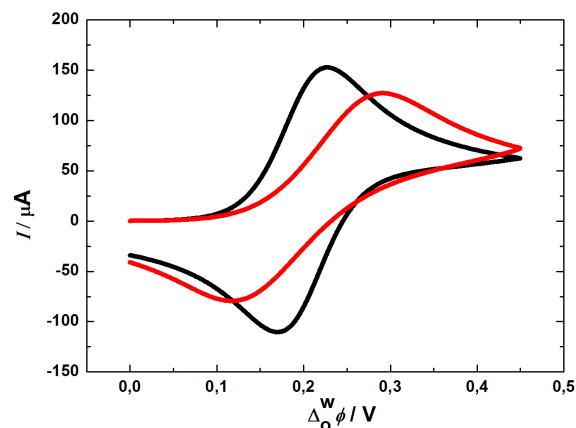


Figura 4.13: Voltamperogramas difusionales a diferentes valores de k^o . $k^o = 1 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ (—), $k^o = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (—). Parámetros de simulación: $\alpha = 0,5$, el resto de los parámetros idem a Fig.4.1

Este comportamiento puede explicarse si analizamos lo que ocurre con los perfiles de concentración que se muestran en la Fig.4.14. Para el mismo potencial vemos que la transferencia lograda para bajos valores de k^o (Fig.4.14a) es menor que para altos valores de k^o (Fig.4.14b)) debido a que en el primer caso existe un desfase (retardo) temporal entre la perturbación por potencial de la interfaz y la respuesta del sistema mediante la transferencia de la especie M^+ desde el lado acuoso al orgánico, es decir, no ocurre instantáneamente.

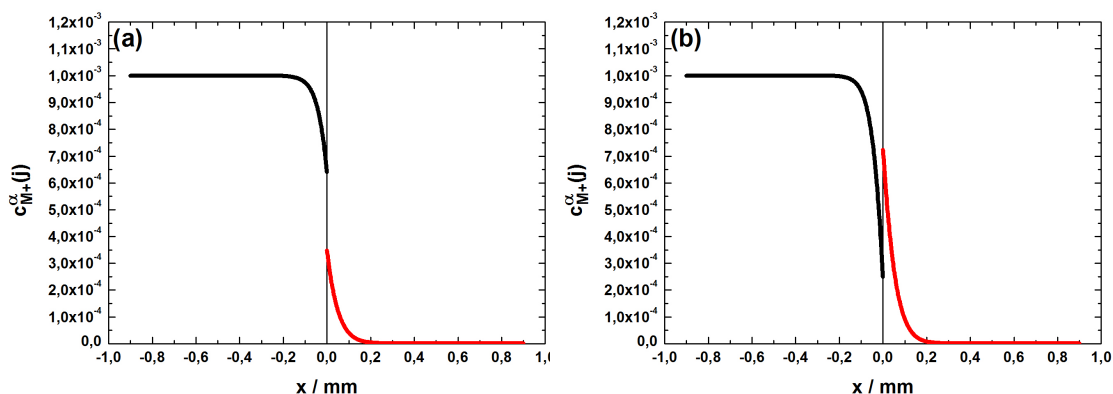


Figura 4.14: Perfiles de concentración en función de la distancia a la interfaz obtenidos para un valor de $\Delta\phi^w = 0,23\text{V}$ correspondiente al barrido de potencial de ida. $k^o = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (a) y $k^o = 1 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ en panel (b).

Por otra parte, como resultado del desfase temporal en el proceso de transferencia del ión M^+ la difusión tiene más tiempo para actuar, con lo que el gradiente de concentración de M^+ en las cercanías de la interfaz tanto del lado acuoso como orgánico es menor que para el proceso reversible, por lo tanto la I_{pico}^+ (Ec.2.13) disminuye.

Además de los descriptores utilizados para estudiar un proceso cuasi-reversible y encontrar las diferencias con un proceso reversible, es posible estudiar cómo varía la velocidad de transferencia de la especie M^+ en fase acuosa (v_f) respecto de la especie M^+ en fase orgánica (v_b) en función del potencial aplicado para ambos procesos. Como puede observarse en la Fig.4.15a, sólo para un valor del potencial del barrido inverso las velocidades de transferencia para el proceso de ida y de vuelta son iguales en un proceso cuasi-reversible mientras que en un proceso reversible, a todo potencial, tanto del barrido de potencial de ida como el inverso estas dos velocidades se igualan (Fig.4.15b).

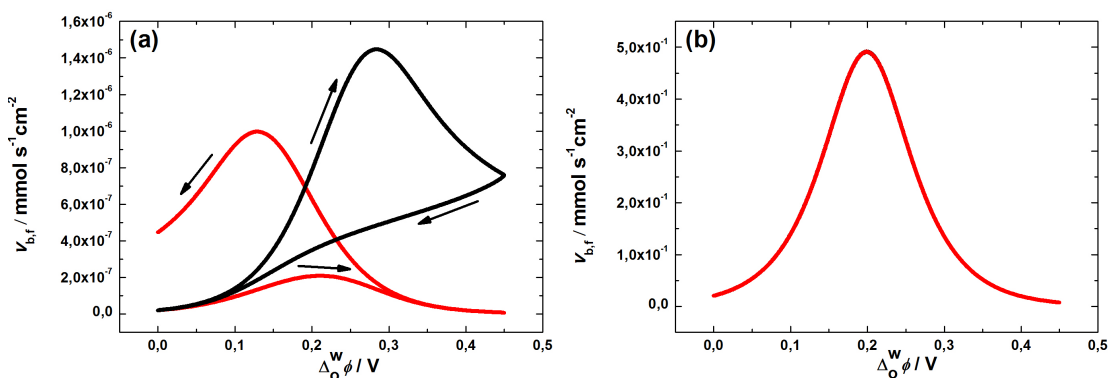


Figura 4.15: Perfiles de velocidad de transferencia en función del potencial aplicado. v_f (—) y v_b (—) para un proceso con $k^o = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (a) y con $k^o = 1 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ en panel (b). $v = 1 \times 10^{-2} \text{ V s}^{-1}$

Esto indica que la Ec.2.50 tiene un valor nulo para todos los potenciales para un proceso de transferencia reversible. Reescribiendo la Ec.2.50 con $z = 1$ la expresión para v_{neta} es la siguiente:

$$v_{\text{neta}} = v_f - v_b = k_f c_{M^+}^w(0, t) - k_b c_{M^+}^o(0, t) \quad (4.10)$$

Reescribiendo las ecuaciones descriptas en la sección de modelos 2.1.2.1 para una especie M^+ las velocidades de transferencia discretizadas en espacio y tiempo son descriptas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
v_f &= k_f c_{M^+}^w(0, k) \\
v_b &= k_b c_{M^+}^o(0, k)
\end{aligned} \tag{4.11}$$

con sus respectivas constantes de velocidad:

$$\begin{aligned}
k_f &= k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} \\
k_b &= k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

siendo $f = \frac{zF}{RT}$

Además, las ecuaciones que describen la funcionalidad de las concentraciones de M^+ respecto del potencial aplicado son las siguientes:

$$c_{M^+}^w(0, k) = \frac{\frac{2D_{M^+}^w}{\Delta x} c_{M^+}^w(1, k) + k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} c_{M^+}^o(0, k)}{k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} + \frac{2D_{M^+}^w}{\Delta x}} \tag{4.13}$$

$$c_{M^+}^o(0, k) = \frac{\frac{2D_{M^+}^o}{\Delta x} c_{M^+}^o(1, k) + k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} c_{M^+}^w(0, k)}{k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} + \frac{2D_{M^+}^o}{\Delta x}}$$

Entonces, reescribiendo la Ec.4.11 en términos de la Ec.4.12 y la Ec.4.13 se obtiene:

$$\begin{aligned}
v_f &= k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} \left\{ \frac{\frac{2D_{M^+}^w}{\Delta x} c_{M^+}^w(1, k) + k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} c_{M^+}^o(0, k)}{k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} + \frac{2D_{M^+}^w}{\Delta x}} \right\} \\
v_b &= k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} \left\{ \frac{\frac{2D_{M^+}^o}{\Delta x} c_{M^+}^o(1, k) + k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} c_{M^+}^w(0, k)}{k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_\circ^w \phi(k) - \Delta_\circ^w \phi_{M^+}^{\circ'})]} + \frac{2D_{M^+}^o}{\Delta x}} \right\}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Cuando k° toma valores muy grandes tal que ambos términos constantes del numerador y el denominador de las fracciones en Ec.4.14 sean despreciables, esta ecuación se puede reescribir como:

$$\begin{aligned}
v_f &= k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} \left\{ e^{-f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})} c_{M+}^o(0, k) \right\} \\
v_b &= k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} \left\{ e^{f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})} c_{M+}^w(0, k) \right\}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Reordenando la Ec.4.15, las expresiones para la velocidad de ida y de vuelta quedan definidas como:

$$\begin{aligned}
v_f &= k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} c_{M+}^o(0, k) \\
v_b &= k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} c_{M+}^w(0, k)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Como indica la Fig.4.15b, cuando k° tiende a infinito $v_f = v_b$, por lo tanto

$$\lim_{k^\circ \rightarrow \infty} \left(\frac{v_f}{v_b} \right) = 1 \tag{4.17}$$

Reescribiendo la Ec.4.17 en términos de la Ec.4.16 se obtiene que

$$\lim_{k^\circ \rightarrow \infty} \left(\frac{k^\circ e^{[(\alpha-1)f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} c_{M+}^o(0, k)}{k^\circ e^{[\alpha f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})]} c_{M+}^w(0, k)} \right) = 1 \tag{4.18}$$

con lo cual se obtiene la siguiente igualdad:

$$\frac{c_{M+}^o(0, k)}{c_{M+}^w(0, k)} = e^{f(\Delta_o^w \phi(k) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\circ'})} \tag{4.19}$$

La Ec.4.19 es la ecuación de Nernst (Ec.2.1) con $z = 1$ y $f = \frac{F}{RT}$. Esto indica que para valores grandes de k° el sistema alcanza una condición límite correspondiente a una transferencia reversible en donde las concentraciones interfaciales pueden ser descriptas por la ecuación de Nernst.

Hasta esta instancia, el cambio en la reversibilidad del proceso ha sido analizado cambiando un parámetro interno del sistema (k°). Lo interesante sería analizar

si es posible cambiar la reversibilidad del proceso utilizando alguna variable externa como la velocidad de barrido o la velocidad de convección. La Fig.4.16 muestra justamente que la reversibilidad de un proceso se ve afectada por la velocidad de barrido con la que se perturba. Esto se debe a que la reversibilidad depende de la competencia entre la velocidad con que se mueve la materia en el sistema (representada por el coeficiente de difusión de las especies), la velocidad de transferencia de la especie (representada por la constante estándar de transferencia) y la velocidad de perturbación de potencial (representada por la velocidad del barrido del potencial).

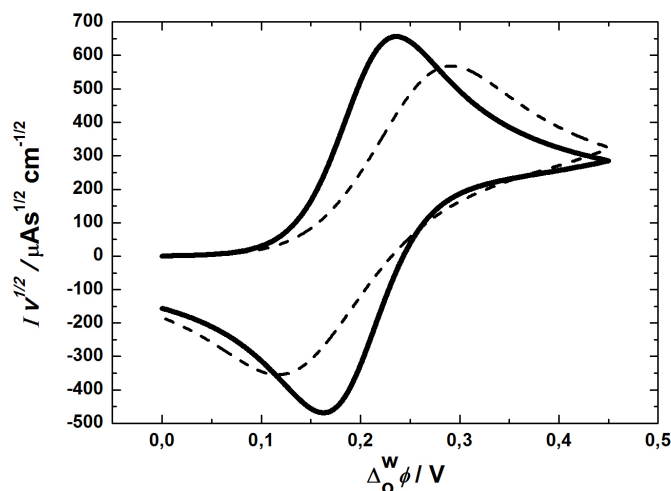


Figura 4.16: Voltamperogramas difusionales para diferentes valores de velocidad de barrido. $v = 5 \times 10^{-4} \text{ Vs}^{-1}$ (—), $v = 5 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$ (---). Parámetros de simulación: $\alpha = 0,5$ y $k^\circ = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ el resto de los parámetros idem a Fig.4.1

En este caso, para un mismo valor de k° y de $D_{\text{especie}}^\alpha$ al perturbar el potencial con una velocidad de barrido alta, el proceso de transferencia de carga no es lo suficientemente rápido, con lo cual los valores del cociente de concentraciones de las especies interfaciales no adopta los valores que se esperarían si se dejara constante en el tiempo un valor de potencial. En cambio, si al mismo sistema se lo perturba con una velocidad de barrido de potencial mucho más baja, los valores de las concentraciones interfaciales tienen el tiempo suficiente para corresponderse con el valor de potencial aplicado en la interfaz.

4.1.2.1. Efecto de la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente

Es interesante analizar lo que ocurre cuando se modifica la velocidad de transporte de materia dentro de las fases por medio de la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas con el objetivo de dilucidar si es posible cambiar la reversibilidad de la transferencia. La Fig.4.17 muestra el voltamperograma difusional cuasi-reversible de la Fig.4.16 junto al correspondiente aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente.

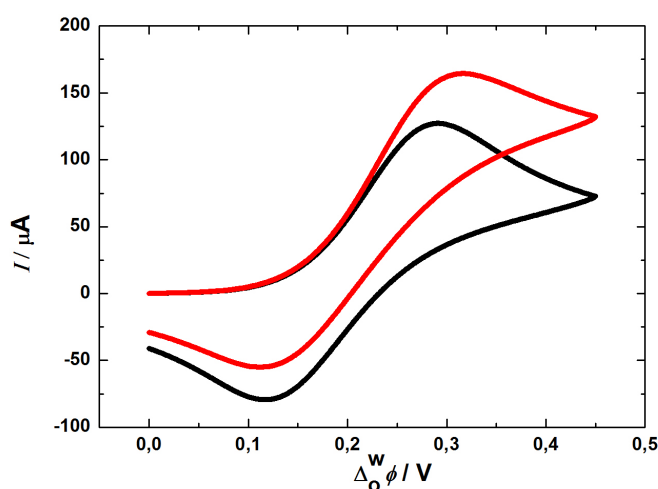


Figura 4.17: Voltamperogramas con control difusional (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente (—). $v_x^\alpha = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Parámetros de simulación: $k^\circ = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha = 0,5$ y $v = 5 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$. El resto de los parámetros idem a Fig.4.1.

Como se puede apreciar, el criterio de reversibilidad del proceso de transferencia de $\Delta(\Delta_\phi^w \phi_{pico})$ (diferencia entre los potenciales correspondientes a I_{pico}^+ y I_{pico}^-) no puede aplicarse en el voltamperograma con condiciones hidrodinámicas forzadas ya que tiende a generar una corriente límite y desaparición del pico en el barrido de potencial inverso. Es por esta razón que es necesario encontrar otra manera de verificar la reversibilidad de un proceso y las variables adecuadas para tal fin son la velocidad del proceso de ida (v_f) y de vuelta (v_b). Cuanto más parecidos sean estos valores entre sí, más reversible será el proceso.

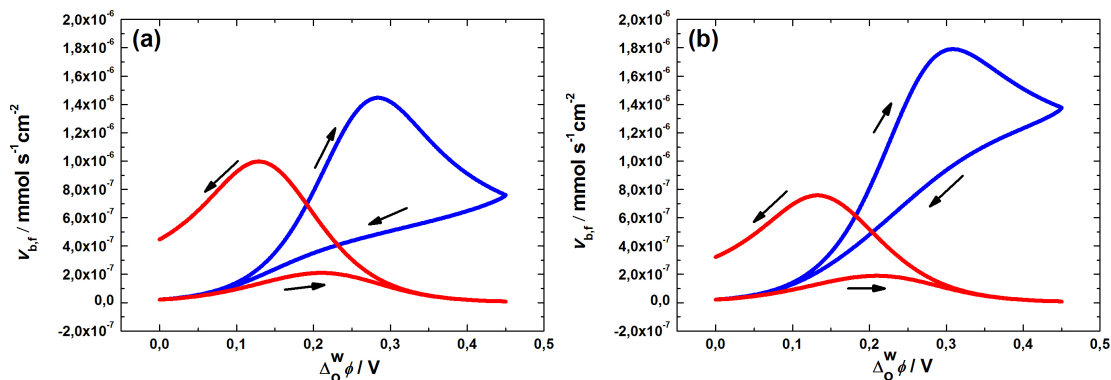


Figura 4.18: Perfiles de velocidad de transferencia de carga en función del potencial aplicado. v_f (—) y v_b (—) para un proceso de transferencia en condiciones de soluciones quiescentes en panel (a) y con aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente en panel (b). Parámetros de simulación: $k^\circ = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, $v = 5 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$, $v_x^\alpha = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

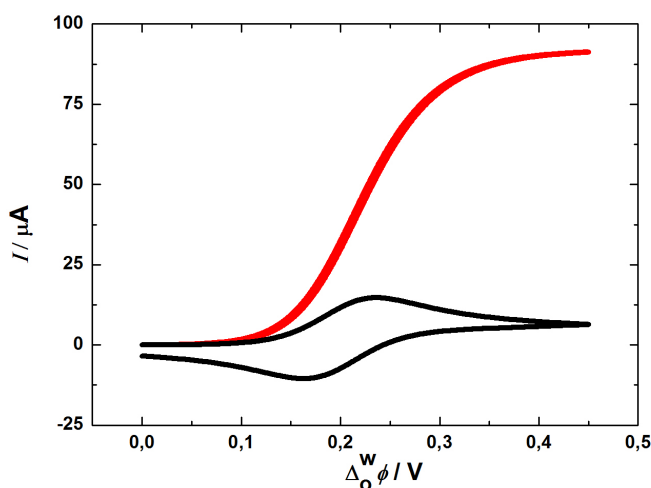


Figura 4.19: Voltamperogramas con control difusional (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente (—). $v_x^\alpha = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Parámetros de simulación: $k^\circ = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha = 0,5$ y $v = 5 \times 10^{-4} \text{ Vs}^{-1}$ El resto de los parámetros idem a Fig.4.1

Como se observa en la Fig.4.18 tanto en el panel (a) como en el (b) las velocidades de transferencia corresponden a un proceso cuasi-reversible. Esto se debe a que un proceso de transferencia cuasi-reversible correspondiente a condiciones

de soluciones quiescentes (Fig.4.18a) no es favorecido cinéticamente, en lo que a la transferencia se refiere, si se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas, ya que la demora en la transferencia persiste aún cuando la llegada de materia a la interfaz se incremente (Fig.4.18b).

Distinto es el caso de analizar el cambio en la reversibilidad de un proceso de transferencia, partiendo de un sistema en condiciones de soluciones quiescentes con transferencia reversible (voltagrama en línea llena correspondiente a la Fig.4.16) e introducirle condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente como se muestra en la Fig.4.19. Analizando la forma del voltamperograma no se puede dilucidar la reversibilidad del proceso ya que al introducir condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente se debe recurrir al descriptor de la velocidad del proceso de ida y de vuelta. Como se muestra en la Fig.4.20a el proceso de transferencia representado es reversible debido a que las velocidades de los procesos de ida y vuelta son muy parecidos mientras que al introducir condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente (Fig.4.20b) los perfiles de velocidad difieren notoriamente.

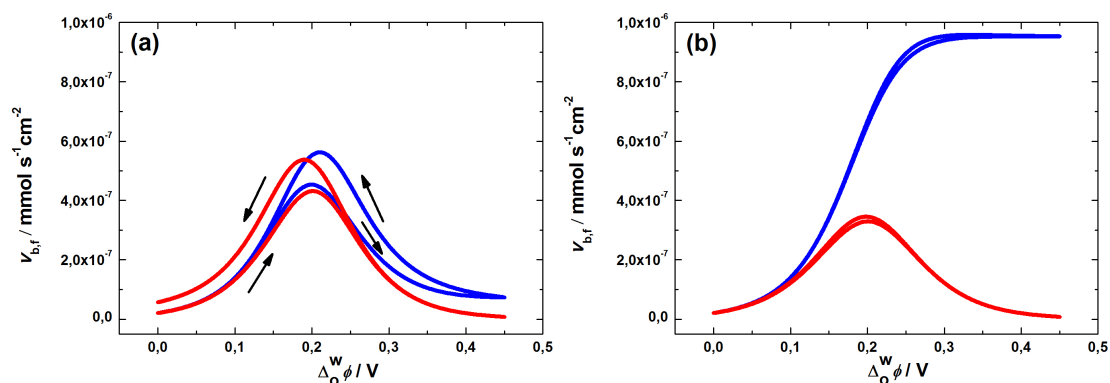


Figura 4.20: Perfiles de velocidad de transferencia de carga en función del potencial aplicado. v_f (—) y v_b (—) para un proceso de transferencia en condiciones de soluciones quiescentes en panel (a) y con aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases simultáneamente en panel (b). Parámetros de simulación: $k^o = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, $v = 5 \times 10^{-4} \text{ Vs}^{-1}$, $v_x^\alpha = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la reversibilidad de una transferencia puede ser modificada por la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas, alterando la velocidad del transporte de materia y logrando que la etapa determinante sea la transferencia de carga. Esto permite medir los parámetros cinéticos en ITIES.

4.1.2.2. Metodología para la determinación de parámetros cinéticos (k° y α)

El dispositivo empleado en sistemas de electrodo sólido para la determinación de parámetros cinéticos es el electrodo rotatorio, cuya hidrodinámica ha sido vastamente estudiada por Levich [5]. Este dispositivo permite la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas en la única fase líquida presente, teniendo un efecto directo en el transporte de materia tanto de reactantes como de productos. Esto permite que el proceso de transferencia esté limitado por la transferencia de carga y no por el transporte de materia. Cuando esto sucede, los parámetros que describen la cinética de la transferencia de carga pueden ser determinados utilizando la respuesta en corriente del voltamperograma.

Para poder determinar k° y α en ITIES es necesario obtener una respuesta en corriente similar a la proveniente de utilizar un electrodo rotatorio. Por esta razón, es necesario incluir condiciones hidrodinámicas forzadas de igual magnitud en ambas fases simultáneamente. En esta condición el modelo estaría representando la situación en donde las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican en ambas fases con la misma velocidad [15]³. En estas circunstancias, es posible utilizar la ecuación generalizada de Koutecký-Levich [1] modificada para la transferencia de iones en ITIES:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{FA(k_f c_{MX,w}^{\text{inicial}} - k_b c_{MX,o}^{\text{inicial}})} + \frac{k_f (D_{M^+}^w)^{-\frac{2}{3}} + k_b (D_{M^+}^o)^{-\frac{2}{3}}}{FA(k_f c_{MX,w}^{\text{inicial}} - k_b c_{MX,o}^{\text{inicial}}) 0,62 \nu^{-\frac{1}{6}}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4.20)$$

donde ν es la viscosidad cinemática, ω es la frecuencia de rotación con la que se introducen las condiciones hidrodinámicas forzadas y la $c_{MX,\alpha}^{\text{inicial}}$ es la concentración inicial de M^+ en la fase α .

Si consideramos que inicialmente la especie M^+ sólo se encuentra en fase acuosa, la Ec.4.20 se reduce a:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{FA k_f c_{MX,w}^{\text{inicial}}} + \frac{k_f (D_{M^+}^w)^{-\frac{2}{3}} + k_b (D_{M^+}^o)^{-\frac{2}{3}}}{FA k_f c_{MX,w}^{\text{inicial}} 0,62 \nu^{-\frac{1}{6}}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

La Ec.4.21 representa una relación lineal entre $\frac{1}{I}$ y $\omega^{-\frac{1}{2}}$, en donde se observa claramente que la ordenada al origen contiene información acerca de la cinética

³En el experimento realizado por Dryfe y colaboradores se logran introducir condiciones hidrodinámicas forzadas mediante la utilización de un electrodo de disco rotante para interfaces líquido|líquido, el cual consiste en un tubo de vidrio sumergido en ambas fases que gira debido a la conexión con un motor el cual posee un controlador de velocidades

de la transferencia debido a que incluye la k_f (ver Ec.4.12), mientras que en la pendiente de la expresión no están involucrados los parámetros cinéticos como se demuestra utilizando la Ec.4.12 en Ec.4.21:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{FA k^\circ e^{[\alpha \frac{F}{RT} (\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\prime})]} c_{MX,w}^{\text{inicial}}} + \frac{(D_{M+}^w)^{-\frac{2}{3}} + e^{[-\frac{F}{RT} (\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\prime})]} (D_{M+}^o)^{-\frac{2}{3}}}{FA c_{MX,w}^{\text{inicial}} 0,62 \nu^{-\frac{1}{6}}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

Esta metodología permite obtener parámetros cinéticos experimentalmente, utilizando como objeto de análisis voltamperogramas experimentales. Lo primero que debe asegurarse es que el proceso de transferencia de la especie cargada posea una constante estándar de transferencia medible para lo cual se pueden realizar los siguientes pasos:

1- Verificar que el valor de $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ en el voltamperograma en situación de condiciones quiescentes no se mantiene constante al variar la velocidad de barrido;

2- Introducir condiciones hidrodinámicas forzadas y verificar la no proporcionalidad de los pares ordenados $(\omega^{\frac{1}{2}}; I)$ tomados a un mismo valor de potencial [1].

Este segundo ítem, se centra en el hecho de que si con la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas en las fases no se logra modificar la reversibilidad del proceso de transferencia los valores de I responderán linealmente con $\omega^{\frac{1}{2}}$, como muestra la Ec.4.22 para valores grandes de k° .

Una vez confirmados los ítems 1 y 2, el procedimiento para determinar los valores de k° y de α consiste en tomar los valores del par ordenado $(\omega^{-\frac{1}{2}}; I^{-1})$ para dos potenciales diferentes del barrido de potencial de ida, luego, realizar la regresión lineal y con la ordenada al origen de la recta generar un sistema de dos ecuaciones para determinar las dos incógnitas como se muestra a continuación:

$$\begin{cases} k^\circ = \frac{B_1}{nFA c_{MX,w}^{\text{inicial}}} e^{[-\alpha \frac{F}{RT} (\Delta_o^w \phi_1(t) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\prime})]} \\ k^\circ = \frac{B_2}{nFA c_{MX,w}^{\text{inicial}}} e^{[-\alpha \frac{F}{RT} (\Delta_o^w \phi_2(t) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\prime})]} \end{cases} \quad (4.23)$$

siendo B_1 y B_2 las ordenadas al origen de las regresiones lineales de los pares ordenados generados a $\Delta_o^w \phi_1(t)$ y $\Delta_o^w \phi_2(t)$ respectivamente. Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene la siguiente expresión para α .

$$\alpha = \frac{RT \ln \left(\frac{B_1}{B_2} \right)}{F [\Delta_o^w \phi_1(t) - \Delta_o^w \phi_2(t)]} \quad (4.24)$$

Reemplazando este valor de α en cualquiera de las ecuaciones del sistema de Ec.4.23 se obtiene k° .

Al intentar validar la metodología mediante el empleo del modelo monodimensional, es preciso asignar un valor de ω para cada valor de v_x^α . Para desarrollar esta reasignación de valores de ω , utilizamos el modelo 2.1.1.1 para lo cual frente a un valor de v_x^α se obtiene un valor de I el cual, para una transferencia de carga reversible (valores de k° infinita) se relaciona con un valor de ω de la siguiente forma (modificación de la Ec.4.22):

$$\frac{1}{I} = \frac{(D_{M+}^w)^{-\frac{2}{3}} + e^{[-\frac{F}{RT}(\Delta_o^w \phi(t) - \Delta_o^w \phi_{M+}^{\prime})]} (D_{M+}^o)^{-\frac{2}{3}}}{FA c_{MX,w}^{\text{inicial}} 0,62 \nu^{-\frac{1}{6}}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4.25)$$

Es decir, que dado un valor de v_x^α se obtiene una corriente I que según la Ec.4.25 es proporcional a un valor de ω . De esta manera, se asignan los valores de ω para poder obtener los parámetros cinéticos.

Este valor de ω representa la frecuencia con la que la interfaz gira alrededor de un eje perpendicular a esta perturbando ambas fases (similitud del modelo con el experimento planteado por Dryfe [15]).

Una vez asignado el valor de ω , se toman los pares ordenados $(\omega^{-\frac{1}{2}}; I^{-1})$ para un valor de potencial $\Delta_o^w \phi_1(t)$ y otro valor de potencial $\Delta_o^w \phi_2(t)$ y se realizan las correspondientes regresiones lineales que se muestran en la Fig.4.21.

El valor de ordenada para el caso de la Fig.4.21a es $B_1 = 17,87 \text{ A}^{-1}$ y para el caso de la Fig.4.21b el valor de ordenada es $B_2 = 47,27 \text{ A}^{-1}$. Con estos valores de ordenadas y sus correspondientes valores de $\Delta_o^w \phi(t)$ se resuelve el sistema de ecuaciones planteado en 4.23 obteniendo un valor de $k^\circ = 4,472 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ y un valor de $\alpha = 0,5$ los cuales son los parámetros cinéticos que fueron programados al realizar la planilla de entrada de la simulación del sistema cuasi-reversible.

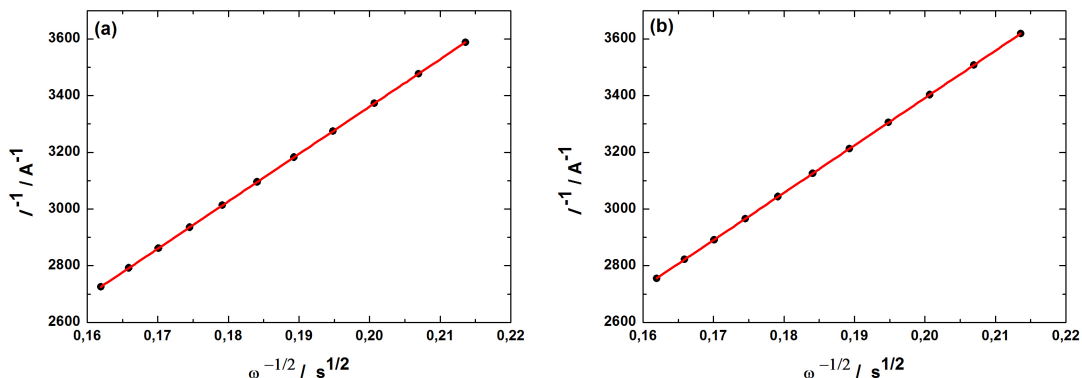


Figura 4.21: Regresión lineal para los pares ordenados $(\omega^{-1/2}; I^{-1})$ para un valor $\Delta_o^w \phi_1(t) = 0,45 \text{ V}$ en panel (a) y para un valor $\Delta_o^w \phi_2(t) = 0,40 \text{ V}$ en panel (b). Parámetros de simulación: $k^o = 4,472 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$, $v = 1 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$. Valores de v_x^α utilizados: desde $3,0 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ hasta $4,0 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ con intervalos de $0,1 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$.

4.2. Transferencia facilitada

El modelo descrito en la sección 2.2 permite simular un sistema de transferencia facilitada de un ión a través de una interfaz generada por el contacto entre una fase acuosa y una fase orgánica. Dependiendo de la identidad del ión y de la especie que facilite la misma, podemos estar hablando de la transferencia de un ión facilitada por la formación de un complejo debida a la presencia de un ligando; si en cambio el ión que se transfiere es un protón, la transferencia entonces será facilitada por la formación de la especie ácida debida a la presencia de su base conjugada. Para estos sistemas, la inclusión de la convección como forma de transporte de materia en el sistema, se traduce en una herramienta importante en la determinación y dilucidación de mecanismos de transporte debido a los cambios que genera en la respuesta voltamperométrica.

4.2.1. Transferencia facilitada por formación de complejos con estequiometría 1:1 controlada por difusión y convección

El sistema simulado en esta sección es la transferencia de un ión M^+ asistida por un ligando neutro L cuyo complejo formado tiene una estequiometría 1:1, es decir con $s = 1$. El ión M^+ está presente inicialmente en la fase acuosa mientras

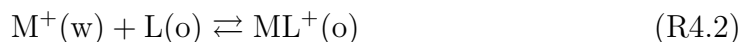
que el ligando L, en la fase orgánica.

Dos mecanismos de transferencia facilitada son considerados en este capítulo. Al primero se lo denomina TIC/TID (por su acrónimo en inglés transfer by interfacial complexation/decomplexation) en donde el complejo ML^+ es formado interfacialmente; el otro es denominado ACT (por su acrónimo en inglés aqueous complexation reaction followed by transfer en donde el complejo es formado en fase acuosa y luego es transferido a la fase orgánica [17]. Estos mecanismos de transferencia no provienen de una restricción del modelo sino que son mecanismos emergentes del mismo, es decir, las reacciones que describen el mecanismo global de transferencia no son incorporadas al modelo explícitamente. Estos mecanismos globales de transferencia difieren en el valor de su constante de formación de complejo en fase acuosa $K_{ML^+}^w$.

4.2.1.1. Resultados provenientes de simulaciones digitales

4.2.1.1.1. Diferenciación de mecanismos globales de transferencia

Los mecanismos globales de transferencia a diferenciar son el mecanismo TIC/TID representado por la siguiente ecuación química:



y el mecanismo ACT representado por:



Estos mecanismos globales de transferencia facilitada corresponden a procesos energéticamente más favorables en comparación con una transferencia directa [13, 17–21]:



Esto se puede ver claramente analizando la ecuación de Nernst para la transferencia del complejo cargado ML^+ en comparación con las ecuación de Nernst para la transferencia directa. Retomando la expresión correspondiente a esta última (reordenando la Ec.2.1 con $z = 1$) se obtiene:

$$\Delta_o^w \phi(t) = \Delta_o^w \phi_{M^+}^{\prime} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{M^+}^o}{c_{M^+}^w} \right) \quad (4.26)$$

Por otro lado, la ecuación de Nernst para la especie ML^+ es la siguiente:

$$\Delta_o^w \phi(t) = \Delta_o^w \phi_{ML^+}^{\prime} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{ML^+}^o}{c_{ML^+}^w} \right) \quad (4.27)$$

Considerando la constante de formación de complejos con $z = 1$ y $s = 1$ en la fase acuosa y orgánica (Ec.2.59):

$$K_{ML^+}^w = \frac{c_{ML^+}^w}{c_{M^+}^w c_L^w} \quad (4.28)$$

$$K_{ML^+}^o = \frac{c_{ML^+}^o}{c_{M^+}^o c_L^o}$$

la Ec.4.27 puede reescribirse como

$$\Delta_o^w \phi(t) = \Delta_o^w \phi_{ML^+}^{\prime} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{ML^+}^o K_{D,L}}{K_{ML^+}^w} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{M^+}^o}{c_{M^+}^w} \right) \quad (4.29)$$

Como la diferencia de potencial de Galvani en la interfaz puede describirse tanto por la Ec.4.26 como por la Ec.4.27 los potenciales formales de M^+ y de ML^+ están vinculados por la siguiente expresión:

$$\Delta_o^w \phi_{ML^+}^{\prime} = \Delta_o^w \phi_{M^+}^{\prime} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{ML^+}^o K_{D,L}}{K_{ML^+}^w} \right) \quad (4.30)$$

En efecto, esta última ecuación muestra que la transferencia facilitada ocurre a potenciales menores respecto de la transferencia directa siempre y cuando se cumpla que $\frac{K_{ML^+}^o K_{D,L}}{K_{ML^+}^w} > 1$ [13].

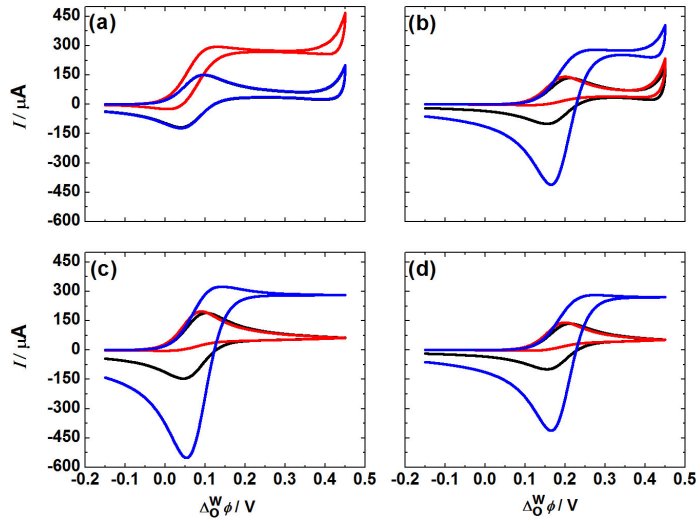


Figura 4.22: Voltamperogramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa y orgánica, para diferentes mecanismos globales de transferencia facilitada: TIC/TID en panel (a) y (c) y ACT en panel (b) y (d). Sin convección (—), con $v_x^o = 3 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ (—) y con $v_x^w = 3 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ (—). Condiciones experimentales: $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \gg c_{\text{L},o}^{\text{inicial}}$ ($c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ y $c_{\text{L},o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) en panel (a) y (b) y $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \ll c_{\text{L},o}^{\text{inicial}}$ ($c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $c_{\text{L},o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$) en panel (c) y (d). Parámetros de simulación: $K_{\text{ML}^+}^w = 1 \times 10^{-15}$ y $K_{\text{ML}^+}^o = 1 \times 10^{10}$ para el mecanismo TIC/TID; $K_{\text{ML}^+}^w = 1 \times 10^5$ y $K_{\text{ML}^+}^o = 1 \times 10^{10}$ para el mecanismo ACT. $K_{\text{D,L}} = 1 \times 10^2$.

Las características del sistema que permiten que esta condición se cumpla son: la presencia de un ligando neutro hidrofóbico L y la mayor estabilidad del complejo ML^+ en fase orgánica respecto del complejo en fase acuosa.

El efecto de incluir la convección como mecanismo de transporte de materia repercute notablemente en la forma de los voltamperogramas como se muestra en la Fig.4.22. Teniendo en cuenta el cambio en la señal electroquímica, el mecanismo de transferencia facilitado puede ser dilucidado si el sistema es estudiado en las condiciones apropiadas. Cuando $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \gg c_{\text{L},o}^{\text{inicial}}$ y el mecanismo analizado es el TIC/TID (Fig.4.22a), el voltamperograma correspondiente a la transferencia de carga con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa no presenta diferencias con el correspondiente voltamperograma en condiciones de soluciones quiescentes debido a que en el primero se está perturbando el transporte de materia en la fase que presenta la especie en exceso, en este caso el ión. En cambio, cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican en la fase orgánica, el ligando

neutro es acercado a la interfaz, por lo que la corriente aumenta en el barrido de potencial de ida pero decrece notablemente en el barrido de potencial inverso. Esto se debe al efecto homogeneizador de la convección, es decir, se redistribuye el complejo formado en el seno de la fase orgánica. Por otra parte, si se mantiene la condición de ligando en defecto pero cambia el mecanismo global de transferencia, o sea analizamos el mecanismo ACT (Fig.4.22b), el voltamperograma correspondiente a la transferencia de carga con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa sí presenta diferencias respecto al voltamperograma difusional, ya que el primero presenta corriente límite en el barrido de potencial de ida. La velocidad de transporte del complejo presente en fase acuosa es incrementada y una corriente límite es alcanzada si la velocidad de convección es lo suficientemente alta. La forma del voltamperograma durante el barrido de potencial inverso no es afectada pero sí el valor de I_{pico}^- debido a que la cantidad de materia transferida a la fase orgánica es mayor que la correspondiente en ausencia de convección. Cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica, no hay efecto en el voltamperograma en el barrido de ida. Esto es un claro indicio que el proceso de transferencia de carga está controlado por la difusión de las especies presentes en la fase acuosa. Por otro lado, el I_{pico}^- denota una disminución en la especie que retorna a la fase acuosa. Esto se debe a que la especie que es transferida a la fase orgánica es removida de las cercanías de la interfaz por acción de la convección y por eso la concentración interfacial disminuye.

Por otra parte, cuando la condición $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \ll c_{\text{L},o}^{\text{inicial}}$ es analizada para ambos mecanismos, los voltamperogramas muestran la mismas formas, pero diferentes valores de corrientes de pico y potenciales de transferencia (Fig.4.22c-d). Cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa, la I_{pico}^+ se incrementa al igual que I_{pico}^- debido a que las especies que limitan la corriente (M^+ o ML^+ en el mecanismo TIC/TID y ACT respectivamente) están presentes en la fase acuosa.

Esta información indica claramente que la condición experimental ($c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \gg c_{\text{L},o}^{\text{inicial}}$) permite dilucidar entre un mecanismo TIC/TID y uno ACT, debido a que los perfiles corriente-potencial presentan diferencias marcadas en forma cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa o en la orgánica. Por esta razón, eligiendo correctamente las condiciones experimentales es posible dilucidar entre dos mecanismos globales de transferencia.

Como en el mecanismo global de transferencia ACT la especie ML^+ está presente inicialmente en la fase acuosa y luego se transfiere a la fase orgánica, la respuesta electroquímica es parecida a la correspondiente a la transferencia directa de la especie M^+ descrita en la sección 4.1. Por esta razón, en el resto de la

sección se analizará el mecanismo TIC/TID.

Como ya hemos visto anteriormente, otro descriptor que nos permite obtener información relevante acerca del sistema estudiado es el perfil de concentración.

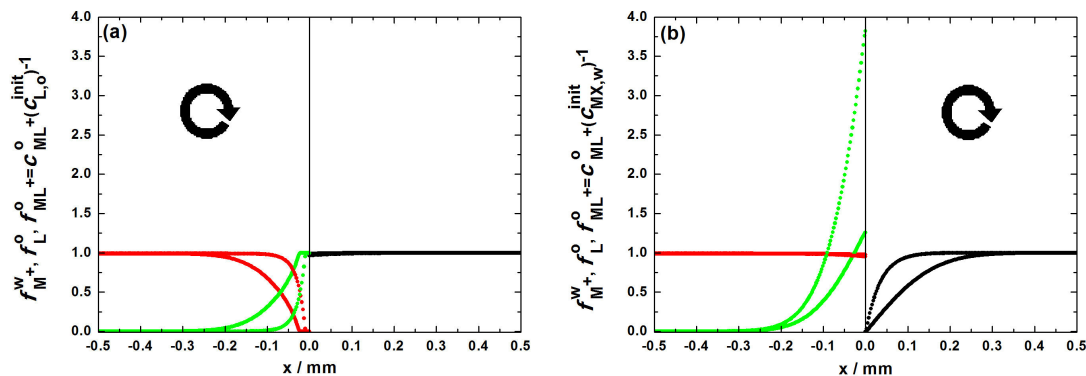


Figura 4.23: Perfiles de concentración en función de la distancia a la interfaz para un mecanismo de transferencia facilitado TIC/TID obtenidos a $\Delta_o^w \phi = 0,45$ V con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica en panel (a) y fase acuosa en panel (b). Concentraciones normalizadas de L ($f_L^o = c_L^o (c_{L,o}^{\text{inicial}})^{-1}$) y ML^+ ($f_{\text{ML}^+}^o = c_{\text{ML}^+}^o (c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}})^{-1}$) en la fase orgánica y M^+ ($f_{\text{M}^+}^w = c_{\text{M}^+}^o (c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}})^{-1}$) en la fase acuosa. Sin convección: f_L^o —, $f_{\text{ML}^+}^o$ — y $f_{\text{M}^+}^o$ —; y con condiciones hidrodinámicas en la fase acuosa ($v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ con $\alpha = o$ en panel (a) y con $\alpha = w$ en panel (b)): f_L^o ..., $f_{\text{ML}^+}^o$... y $f_{\text{M}^+}^o$ Condiciones experimentales: $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$ ($c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ y $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) en panel (a) y $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \ll c_{L,o}^{\text{inicial}}$ ($c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$) en panel (b). Otros parámetros de simulación: idem Fig4.22

El mismo se puede apreciar en la Fig.4.23 el cual fue obtenido para la condición de soluciones quiescentes y con la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en las diferentes fases para un valor de tiempo λ ($\Delta_o^w \phi = 0,45$ V).

Cuando $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$ y el mecanismo TIC/TID es considerado, al agitar la fase orgánica (Fig.4.23a) se observa que el ancho de la capa difusional depende de la intensidad de la velocidad de convección. En este sentido, el transporte de materia en la fase orgánica muestra dos comportamientos diferentes para soluciones con condiciones hidrodinámicas forzadas y soluciones quiescentes. Existe un aumento en el transporte de ligando libre hacia la interfaz, y un incremento del transporte de complejo desde la interfaz hacia el seno de la fase orgánica. El incremento en el transporte de ligando libre es la causa de la corriente límite observada en el barrido de potencial de ida del voltamperograma (Fig.4.22a). La ausencia de corriente

en el barrido de potencial inverso es causada por el incremento en el transporte del complejo formado interfacialmente. Dada la condición $c_{MX,w}^{\text{inicial}} \ll c_{L,o}^{\text{inicial}}$ para un mecanismo TIC/TID con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa (Fig.4.23b), el ancho de la capa difusional depende de la intensidad de la velocidad de convección. Las condiciones hidrodinámicas forzadas producen un incremento del transporte de materia hacia la interfaz y una acumulación del complejo formado en el lado orgánico de la interfaz. El primer comportamiento es el responsable de la corriente límite observada en el barrido de potencial de ida y la acumulación de complejo produce un gran incremento en la corriente en el barrido de potencial inverso (Fig.4.22c). En la Fig.4.23b vale la pena destacar que la concentración del complejo formado en el lado orgánico de la interfaz excede la concentración analítica del catión en la fase acuosa.

El otro descriptor para analizar es la distribución interfacial (Fig.4.24).

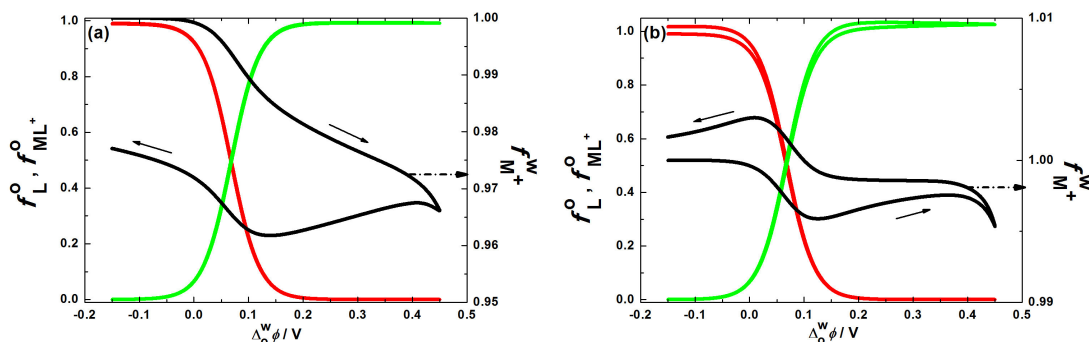


Figura 4.24: Distribución interfacial de especies durante el barrido de potencial para una transferencia facilitada TIC/TID con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica en panel (a) y en fase acuosa en el panel (b). Concentraciones interfaciales normalizadas f_L^o (—), $f_{ML^+}^w$ (—) y $f_{M^+}^w$ (—). Condiciones experimentales: $c_{MX,w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$ ($c_{MX,w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1}$ M y $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3}$ M). Otros parámetros de simulación idem a la Fig.4.22.

Cuando $c_{MX,w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$ para el mecanismo TIC/TID con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica (Fig.4.24a) se observa que la concentración interfacial de M^+ decrece, esto es debido al transporte de materia desde el seno de la fase orgánica hacia la interfaz. En el barrido de potencial inverso, la concentración interfacial de M^+ continúa disminuyendo hasta que el potencial alcanza un valor aproximado de 0,15 V, momento en el cual la concentración aumenta; sin embargo, ésta nunca alcanza el valor de concentración inicial debido a que las condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica remueve el complejo ML^+ desde la interfaz en el barrido de potencial de ida. Cuando se incorporan con-

diciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa (Fig.4.24b), la concentración interfacial de la especie M^+ disminuye debido a que ésta es llevada hacia la interfaz. Antes de alcanzar el valor de potencial de 0,15 V, aunque la concentración de L no es cero, la concentración interfacial de M^+ aumenta debido a que la cantidad de iones llevados hacia la interfaz debido a las condiciones hidrodinámicas forzadas supera la cantidad de L disponible para formar complejo. Al potencial correspondiente a λ , la transferencia directa de M^+ es observada. Es posible notar también que la concentración de ML^+ supera la concentración de la especie que está en defecto debido a que las especies que se encuentran en fase orgánica se desplazan más rápidamente que las especies en fase acuosa, por ese motivo, el exceso de M^+ cambia el equilibrio para la formación de complejo hacia productos. En el barrido de potencial inverso, la concentración interfacial de M^+ se incrementa superando la concentración inicial debido a que hay una mayor cantidad de ML^+ para transferir hacia la fase acuosa y la concentración interfacial de M^+ disminuye debido a la acción de las condiciones hidrodinámicas forzadas.

Para sintetizar de alguna manera la información que emerge del estudio del sistema, se recurre al valor de la diferencia de potencial entre los picos de corriente $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$, el cual da cuenta de la especie cuya difusión controla la corriente del sistema. En particular el $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ es un descriptor específico para regímenes de difusión mixtos.

La Fig.4.25 muestra la diferencia entre los potenciales de los picos de corriente como función del cociente de concentraciones de ligando y catión para el proceso sólo difusivo. Estos valores fueron obtenidos fijando la concentración inicial de catión ($\log(c_{MX,w}^{\text{inicial}}) = -3$). Esta figura también muestra los perfiles corriente-potencial para soluciones quiescentes y con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en cada fase en tres condiciones experimentales diferentes. Girault y colaboradores [22, 23] han demostrado que la diferencia de potencial entre picos de corriente depende de la estequiometría del complejo formado, pero como aquí la estequiometría elegida fue de 1:1, la evolución de $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ es simétrica respecto a $\log(\frac{c_{L,o}^{\text{inicial}}}{c_{MX,w}^{\text{inicial}}}) \simeq 0$. En ambos casos límite para valores de $\log(\frac{c_{L,o}^{\text{inicial}}}{c_{MX,w}^{\text{inicial}}})$, $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ alcanza un valor constante de 59 mV. Entre estos valores límite la dependencia de $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ es intermedia porque la difusión de ambos reactantes (M^+ y L) limita la corriente, por ende se establece un régimen de difusión mixta.

El valor de la diferencia de potenciales de pico (Fig.4.25) alcanza un máximo cuando se cumple la siguiente igualdad:

$$\log\left(\frac{c_{L,o}^{\text{inicial}}}{c_{MX,w}^{\text{inicial}}}\right) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{D_{M^+}^w}{D_L^o}\right) \quad (4.31)$$

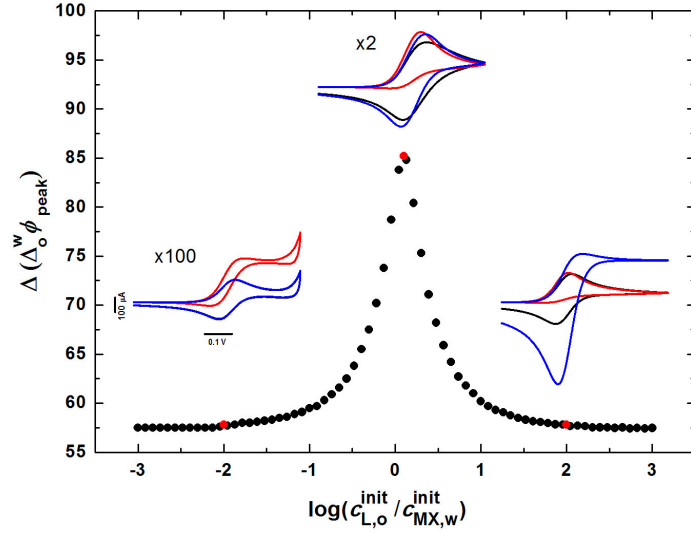


Figura 4.25: Diferencia de potenciales de pico como función del logaritmo decimal del cociente de concentraciones iniciales para un mecanismo de transferencia TIC/TID). $c_{MX,w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3}$ M. Voltamperogramas sin condiciones hidrodinámicas forzadas (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas $v_x^o = 3 \times 10^{-3}$ cm s $^{-1}$ (—) y $v_x^w = 3 \times 10^{-3}$ cm s $^{-1}$ (—). Otros parámetros de simulación idem a la Fig.4.22.

Bajo condiciones de régimen de difusión mixto, cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican a una sola fase, la transferencia es limitada por la especie que se encuentra presente en la fase en condiciones quiescentes.

Como hemos podido notar a lo largo de esta sección, existen dos perturbaciones en el sistema, una de potencial cuya velocidad es v y la otra que afecta al transporte de materia cuya velocidad es v_x^α dependiendo de la fase donde se aplica. En la Fig.4.26 se muestran los efectos de estas velocidades en la respuesta voltamperométrica. Todos los voltamperogramas mostrados en dicha figura corresponden a un mecanismo de transferencia TIC/TID en la condición experimental correspondiente a $c_{MX,w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$.

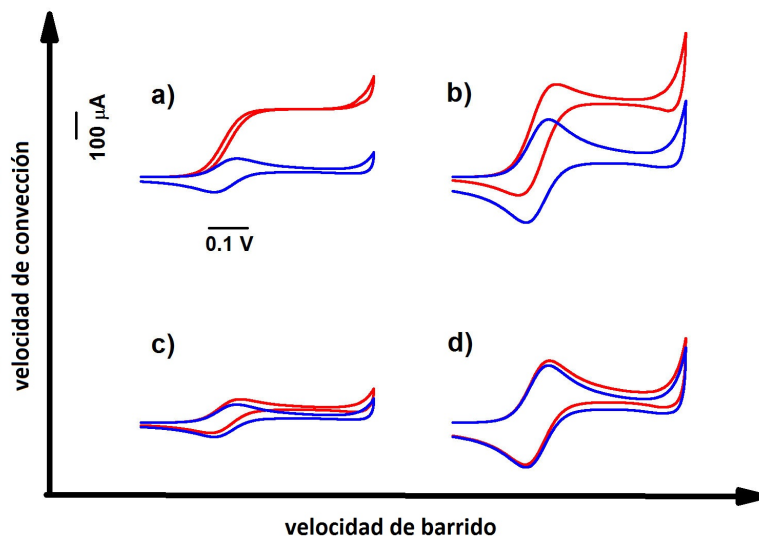


Figura 4.26: Efecto de la velocidad de barrido y la velocidad de convección en los voltamperogramas para un mecanismo TIC/TID. Condición experimental: $c_{MX,w}^{\text{inicial}} \gg c_{L,o}^{\text{inicial}}$ ($c_{MX,w}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ y $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica (-) y en fase acuosa (-). $v = 1 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$ y $v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (a), $v = 1 \times 10^{-1} \text{ Vs}^{-1}$ y $v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (b), $v = 1 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$ y $v_x^\alpha = 5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (c) y $v = 1 \times 10^{-1} \text{ Vs}^{-1}$ y $v_x^\alpha = 5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ en panel (d).

Las diferencias más notorias entre los voltamperogramas correspondientes a soluciones quiescentes y los correspondientes a soluciones con condiciones hidrodinámicas forzadas son observadas a velocidades de barrido bajas y cuando la especie que controla la corriente del sistema está presente en la fase perturbada con las condiciones hidrodinámicas forzadas. Este resultado revela que estas condiciones experimentales favorecen la utilización de las condiciones hidrodinámicas forzadas como herramienta para determinar mecanismos de transferencia. Cabe señalar que condiciones hidrodinámicas forzadas de baja intensidad son suficientes como para provocar cambios apreciables en los voltamperogramas lo cual es una gran ventaja a la hora de realizar el experimento, ya que los efectos no deseados que se pueden ocasionar a la interfase debido a la presencia de condiciones hidrodinámicas forzadas son minimizados.

4.2.1.1.2. Caracterización de un proceso de transferencia de carga secundario

Cuando el control de la corriente es mixto, es decir, cuando tanto el ligando

neutro como el catión controlan la corriente del sistema, al hallarse ambas especies en fases distintas se produce una situación interesante, la cual es descrita a continuación. En primer lugar como ya se mencionó anteriormente el valor de $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ es mayor al que corresponde para una transferencia directa reversible (comentario de la Fig.4.25). En segundo lugar, como estamos en presencia de una situación límite, donde las especies responsables de la corriente del sistema se encuentran en concentraciones parecidas, es posible cambiar el valor del cociente de concentraciones interfaciales de la especie M^+ y L mediante la aplicación de técnicas hidrodinámicas forzadas. Es por esta razón, que si se parte de una situación en donde la especie M^+ se encuentra en un leve defecto respecto de la especie L , y se realiza un barrido de potencial aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase donde se halla M^+ , es posible cambiar la especie que controla la corriente del sistema.

Este efecto es fácilmente detectable en la respuesta voltamperométrica tal como lo muestra la Figura 4.27

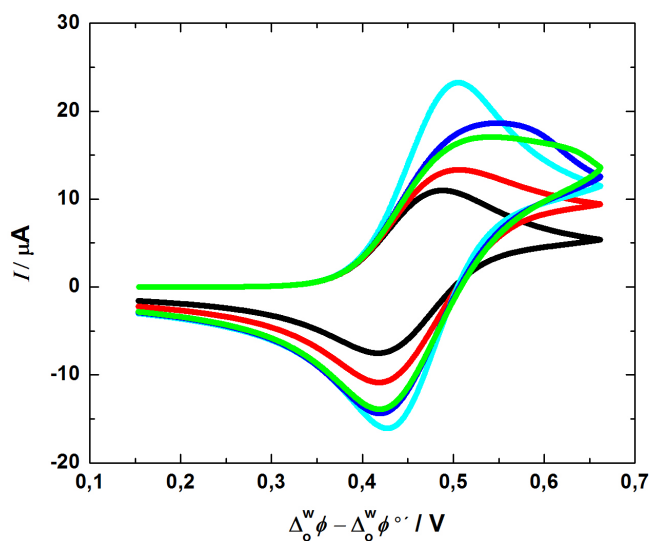


Figura 4.27: Voltamperogramas simulados para la condición $c_{MX,w}^{\text{inicial}} = 0,55 \times 10^{-3}$ M y $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 2,00 \times 10^{-3}$ M. Condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa: $v_x^w = 7,0 \times 10^{-4}$ cm s⁻¹ (—), $v_x^w = 16 \times 10^{-4}$ cm s⁻¹ (—), $v_x^w = 20 \times 10^{-4}$ cm s⁻¹ (—) y $v_x^w = 10 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (—). Parámetros de simulación: $\Delta_o^w \phi_{M^+}^o = 0,513$ V. $K_{ML^+}^w = 1 \times 10^{-15}$, $K_{ML^+}^o = 1 \times 10^{10}$. $D_{M^+}^w = 1,957 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_L^w = D_{ML^+}^w = 4,78 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ y $v = 0,010$ Vs⁻¹, $\xi = \sqrt{\frac{D_L^o}{D_L^w}} = 1,12$ para un sistema H₂O/1,2 - DCE y $A = 1$ cm².

A medida que la velocidad de convección aumenta y mientras no se logre cambiar la especie que mayoritariamente controla la corriente del sistema, la respuesta voltamperométrica tiende a generar corriente límite en el barrido de ida. Cuando se alcanza una velocidad de convección tal que durante el barrido de potencial de ida se logre revertir la situación inicial respecto a la especie que controla mayoritariamente la corriente, aparece en el voltamperograma un proceso secundario (como se puede apreciar en el voltamperograma verde de la Fig.4.27). Este proceso aparece debido a que la convección se encarga de modificar indirectamente las concentraciones interfaciales tanto de M^+ del lado acuoso, como de L en el lado orgánico. De esta manera, se puede interpretar a este proceso secundario que se manifiesta en el voltamperograma, como consecuencia de un cambio en la especie que mayoritariamente controla la corriente del sistema ya que en un principio y hasta la aparición del proceso secundario, la especie que controla la corriente es M^+ del lado acuoso, mientras que en el momento que aparece el proceso secundario la especie que controla mayoritariamente la corriente es L en el lado orgánico. Con lo cual este segundo proceso surge como una disminución abrupta de la corriente debida al cambio de fase de la especie que controla la corriente, ya que tanto los coeficientes de difusión de las especies en fase acuosa y fase orgánica difieren en aproximadamente un factor 3, y los gradientes de concentración interfacial de M^+ del lado acuoso y de L del lado orgánico difieren. Es por esto que el proceso secundario no está identificado en el voltamperograma como un pico de corriente, sino como un cambio abrupto en la velocidad de decaimiento de la corriente, que de no producirse el cambio de la especie que controla la corriente del sistema, debería continuar un descenso paulatino, si es que la velocidad de convección no alcanza a producir una corriente límite. A medida que la velocidad de convección es incrementada, el proceso secundario ocurre en tiempos más cortos debido a que el cambio en la especie que controla mayoritariamente la corriente, ocurre antes, hasta llegar a velocidades de convección en donde el cambio ocurre a potenciales cercanos al que corresponde al pico de corriente del proceso de transferencia facilitado con lo que el segundo proceso no es distinguible en el voltamperograma. Además, a velocidades altas de convección, la forma del voltamperograma difusional se recupera tendiendo a alcanzar valores de $\Delta(\Delta_o^w \phi_{\text{pico}})$ cercanos a 59 mV, propio de un proceso electroquímico caracterizado por el control de la corriente por parte de una única especie.

4.2.1.2. Resultados experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales tomando como descriptor el voltamperograma, siendo nuestro sistema de estudio la transferencia de

K^+ inicialmente presente en la fase acuosa, facilitada por la presencia de Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) inicialmente presente en fase orgánica, siendo éste un ligando neutro hidrofóbico [13]. El ligando neutro es un poliéter macrocíclico o éter corona (crown ether), 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dieno que según la nomenclatura de Pedersen [24–28] es dibenzo-18-crown-6 (DB18C6). Este nombre indica la cantidad de átomos totales de la corona (18) y el número de átomos de oxígeno (6) en la misma.

4.2.1.2.1. Transferencia facilitada de K^+ debida a la presencia de DB18C6

El sistema experimental fue medido en tres condiciones diferentes: con defecto de DB18C6, $c_{DB18C6,o}^{inicial} \ll c_{KCl,w}^{inicial}$, con exceso de DB18C6, $c_{KCl,w}^{inicial} \ll c_{DB18C6,o}^{inicial}$ y con concentraciones similares de DB18C6 y KCl $c_{DB18C6,o}^{inicial} \simeq c_{KCl,w}^{inicial}$.

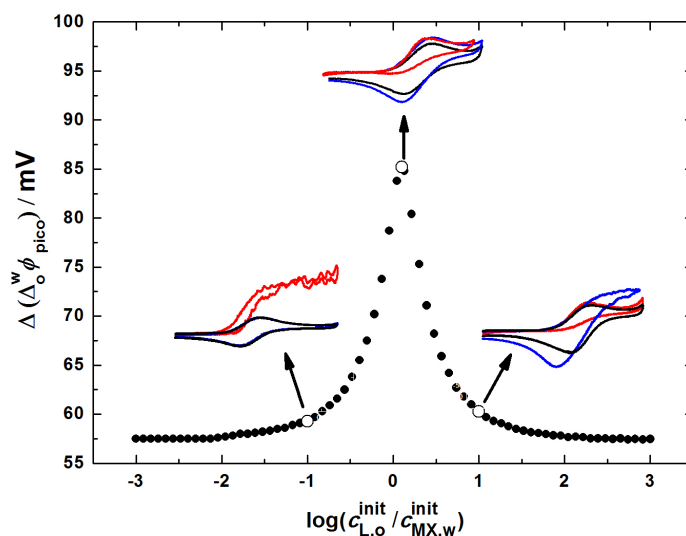


Figura 4.28: Diferencia de potenciales de pico simulados en función del logaritmo decimal del cociente de concentraciones iniciales para la transferencia de K^+ facilitada por DB18C6. Voltamperogramas experimentales obtenidos para las siguientes condiciones: $c_{DB18C6,o}^{inicial} \ll c_{KCl,w}^{inicial}$ ($c_{DB18C6,o}^{inicial} = y = 1,00 \times 10^{-3}$ M y $c_{KCl,w}^{inicial} = x = 1,00 \times 10^{-2}$ M); $c_{DB18C6,o}^{inicial} \gg c_{KCl,w}^{inicial}$ ($c_{DB18C6,o}^{inicial} = y = 5,00 \times 10^{-3}$ M y $c_{KCl,w}^{inicial} = x = 5,00 \times 10^{-4}$ M); $c_{DB18C6,o}^{inicial} \simeq c_{KCl,w}^{inicial}$ ($c_{KCl,w}^{inicial} = x = 2,00 \times 10^{-3}$ M y $c_{DB18C6,o}^{inicial} = y = 1,55 \times 10^{-3}$ M). Condición de soluciones quiescentes (—). Con condiciones hidrodinámicas forzadas ($\omega^w = 1200$ rpm) (—) y ($\omega^o = 1200$ rpm) (—) para $c_{DB18C6,o}^{inicial} \simeq c_{KCl,w}^{inicial}$ y $c_{DB18C6,o}^{inicial} \gg c_{KCl,w}^{inicial}$ y ($\omega^w = 300$ rpm) (—) y ($\omega^o = 1800$ rpm) (—) para $c_{DB18C6,o}^{inicial} \simeq c_{KCl,w}^{inicial}$. Composición de las fases: f.a.: KCl x M + LiCl (0,01 - x) M y f.o.: DB18C6 y M + TPAsDCC 0,01 M en 1,2-DCE

Como puede observarse en la Fig.4.28 el comportamiento cualitativo de las señales voltamperométricas para cada una de las condiciones de concentraciones es comparable al obtenido en la Fig.4.25. Es necesario notar que a la hora de hablar del experimento surgen limitaciones que no existen en la simulación, como por ejemplo el límite inferior de concentración con la que se puede trabajar para poder detectar la señal de corriente y los límites de solubilidad del soluto a la hora de preparar cada una de las soluciones. Por esta razón, no es posible lograr que la concentración de una especie sea dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de la otra especie.

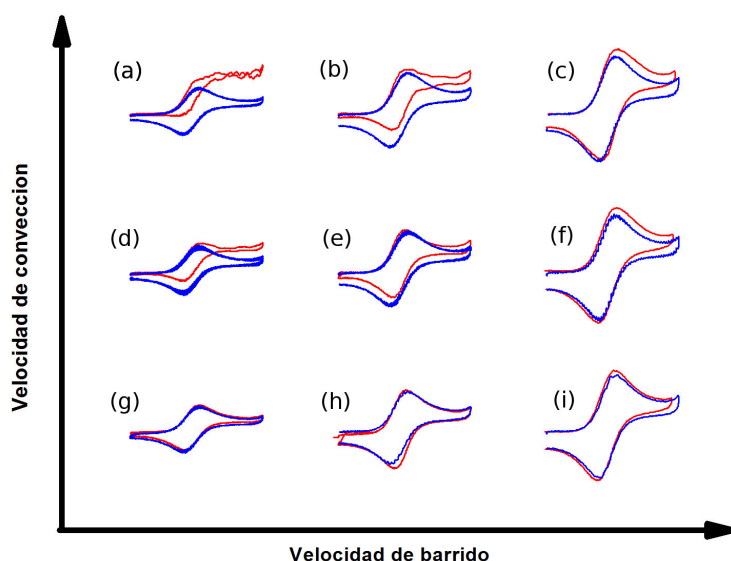


Figura 4.29: Efecto de la velocidad de barrido y la velocidad de convección en los voltamperogramas experimentales. Condición experimental: $c_{DB18C6,o}^{inicial} \ll c_{KCl,w}^{inicial}$ ($c_{MX,w}^{inicial} = 1 \times 10^{-2}$ M y $c_{L,o}^{inicial} = 1 \times 10^{-3}$ M). Condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica (—) y en fase acuosa (—). $v = 2 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 900$ rpm en panel (a), $v = 5 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 900$ rpm en panel (b), $v = 1 \times 10^{-1}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 900$ rpm en panel (c), $v = 2 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 600$ rpm en panel (d), $v = 5 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 600$ rpm en panel (e), $v = 1 \times 10^{-1}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 600$ rpm en panel (f), $v = 2 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 200$ rpm en panel (g), $v = 5 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 200$ rpm en panel (h) y $v = 1 \times 10^{-1}$ Vs⁻¹ y $\omega^\alpha = 200$ rpm en panel (i). Composición de las fases: f.a.: KCl 0,01 M y f.o.: DB18C6 0,001 M + TPAsDCC 0,01 M en 1,2-DCE

Al tratarse de voltamperogramas experimentales se observan diferencias marcadas respecto de los voltamperogramas simulados: en estos, la señal posee un

ruido experimental y cuando hay exceso de DB18C6, el voltamperograma donde se agita la fase acuosa muestra una caída óhmica no compensada lo que produce un ensanchamiento del voltamperograma en el eje correspondiente a potencial.

Además, en un intento de reproducir experimentalmente la Fig.4.26 se realizó una matriz de tres velocidades de barrido y tres velocidades angulares, con el objeto de constatar las condiciones óptimas de medida exploradas en la simulación anteriormente. La razón de esta búsqueda consiste en que cuando experimentalmente se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas en una de las fases y la velocidad angular aumenta demasiado, se genera una inestabilidad en la interfase que se traduce a un ruido en la señal voltamperométrica. De esta manera queda de manifiesto que la mejor condición para observar diferencias en los voltamperogramas con condiciones hidrodinámicas forzadas respecto de los voltamperogramas en condiciones de soluciones quiescentes se obtiene a velocidades de barrido de potencial bajas. Como muestra la Fig.4.29 para una misma velocidad angular, a bajas velocidades de barrido se logra obtener la mejor resolución en el voltamperograma debido al mayor tiempo de experimento, lo cual provoca un mayor efecto de la perturbación del transporte de materia de las especies.

4.2.1.2.2. Caracterización experimental de un proceso de transferencia de carga secundario

Con el objetivo de corroborar experimentalmente lo mostrado en la Fig.4.27 se llevó a cabo el experimento con la condición inicial de concentraciones de reactivos similares tratando de observar en el voltamperograma la aparición de un segundo proceso debido al cambio de especie cuyo transporte de materia controla la corriente del sistema.

Como muestra la Fig.4.30 a medida que aumenta la velocidad angular del vástago sumergido en la fase acuosa, se observa un cambio en la forma del pico de corriente del voltamperograma pasando por estados intermedios en donde se ensancha y se sugiere la aparición de un segundo proceso (voltamperograma verde), llegando al límite donde la forma del voltamperograma se recupera, siendo la propia de un proceso donde la corriente se encuentra controlada por el transporte de materia de una sola especie (a velocidades angulares altas).

Originalmente y siendo fiel al orden en que fueron ocurriendo los acontecimientos, la aparición del segundo proceso lo notamos en un experimento en un primer momento antes que en la simulación, sólo que pasó inadvertido confundiendo con

un error en la adquisición del voltamperograma.

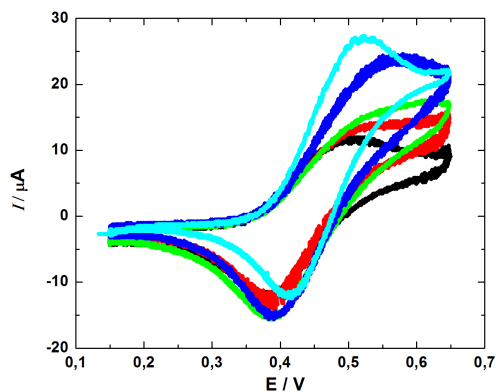


Figura 4.30: Voltamperogramas experimentales para la condición $c_{\text{KCl,w}}^{\text{inicial}} = 5,5 \times 10^{-4}$ M y $c_{\text{DB18C6,o}}^{\text{inicial}} = 2,0 \times 10^{-3}$ M. Condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa: $\omega^w = 500$ rpm (—), $\omega^w = 600$ rpm (—), $\omega^w = 1000$ rpm (—) y $\omega^w = 2000$ rpm (—). Composición de las fases: f.a.: KCl $5,5 \times 10^{-4}$ M + LiCl ($1,0 \times 10^{-2}$ - $5,5 \times 10^{-4}$) M y f.o.: DB18C6 $2,0 \times 10^{-3}$ M + TPAsDCC $1,0 \times 10^{-2}$ M en 1,2-DCE

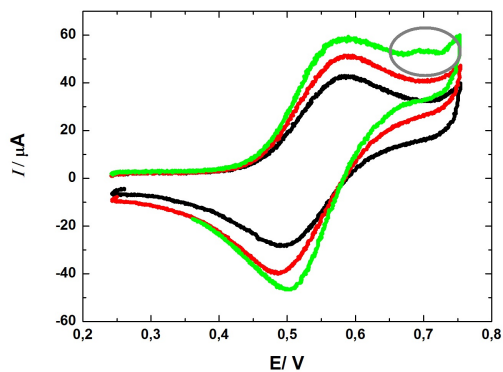


Figura 4.31: Voltamperogramas experimentales para la condición $c_{\text{KCl,w}}^{\text{inicial}} = 8,0 \times 10^{-4}$ M y $c_{\text{DB18C6,o}}^{\text{inicial}} = 2,0 \times 10^{-3}$ M. Condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa: $\omega^w = 300$ rpm (—), $\omega^w = 600$ rpm (—). Composición de las fases: f.a.: KCl $8,0 \times 10^{-4}$ M + LiCl ($1,0 \times 10^{-2}$ - $8,0 \times 10^{-4}$) M y f.o.: DB18C6 $2,0 \times 10^{-3}$ M + TPAsDCC $1,0 \times 10^{-2}$ M en 1,2-DCE

Como muestra la Fig.4.31, el segundo proceso se insinúa en el voltampero-

grama, pero como en el momento de hacer el experimento estábamos buscando generar una corriente límite, pasamos por alto lo extraño de la señal.

Tiempo más tarde, realizando las simulaciones en condiciones parecidas a las del experimento de la Fig.4.31 notamos la aparición del segundo proceso, con lo cual la suposición de un error de adquisición de datos del equipo ya no era válida. Por ende, se buscó realizar un experimento con el propósito de buscar la aparición de este segundo proceso y el resultado obtenido es precisamente el descrito en la Fig.4.30.

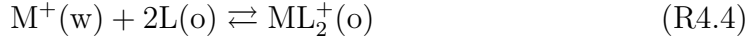
Este hecho, curioso en primera instancia, pero luego interpretado, no sólo tiene la cualidad de ser algo novedoso que verifica el mecanismo global de transferencia sino que además tiene una posible aplicación para calibrar la altura del vástago de Teflon. Es decir, se puede fijar una altura en donde se logre abarcar los distintos acontecimientos de la Fig.4.30, mientras que si el vástago se coloca a una mayor profundidad es probable que se saltee alguno de los volamperogramas de esa figura, debido a que se logra mayor transporte de materia con las mismas velocidades angulares.

4.2.2. Transferencia facilitada por formación de complejos sucesivos con estequiometría 1:1 y 1:2 controlada por difusión y convección

El sistema simulado presentado en esta sección corresponde a la transferencia de un ión M^+ ($z = 1$) asistida por un ligando neutro L con la posibilidad de que el complejo formado en fase orgánica tenga una estequiometría 1:1 ($s = 1$) o 1:2 ($s = 2$) respecto del catión. El ión M^+ está presente inicialmente en la fase acuosa mientras que el ligando L, en la fase orgánica, siendo L un ligando hidrofóbico ($K_{D,L} \gg 1$). Para ello se utiliza el modelo descrito en la sección 2.2.1 [29].

A diferencia del sistema analizado en la sección 4.2.1 donde las constantes de formación de complejos en fase orgánica distintos del 1:1 correspondían a valores nulos, en esta sección estamos interesados en analizar transferencias facilitadas debido a la formación de complejos con estequiometría 1:1 y 1:2 en fase orgánica, para lo cual ambas constantes de formación de complejo deben tener valores apreciables. En particular, el caso en el que se centrará mayor atención es el caso con $K_{ML^+}^o > K_{ML_2^+}^o$.

El mecanismo global para la transferencia facilitada de M^+ corresponde a la formación del complejo con estequiometría 1:2:



Como estamos centrados en la condición $K_{ML^+}^o > K_{ML_2^+}^o$, dependiendo de la disponibilidad de L la formación del complejo sucesivo con estequimetría 1:1 puede llevarse a cabo de manera independiente, cuando hay suficiente L, o sea $c_{MX,w}^{inicial} \ll c_{L,o}^{inicial}$ [30]:



o puede llevarse a cabo mediante la disociación del complejo ML_2^+ formado en fase orgánica, cuando la cantidad de L es limitada, o sea $c_{MX,w}^{inicial} \gg c_{L,o}^{inicial}$:

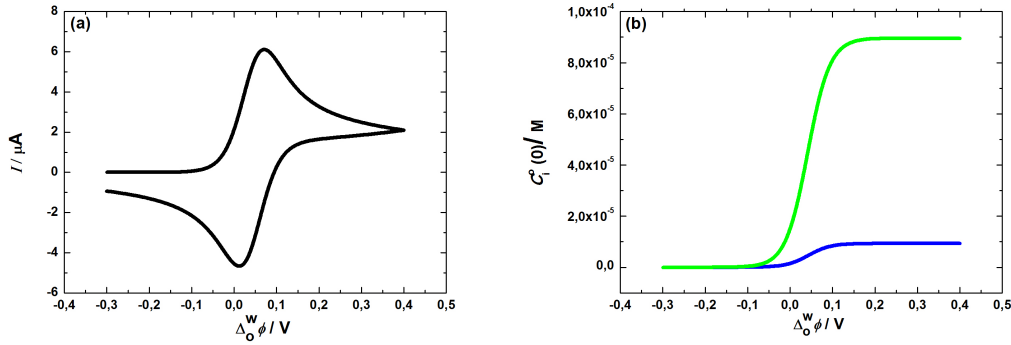
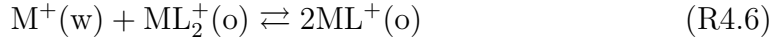


Figura 4.32: Voltamperograma simulado en condiciones de soluciones quiescentes con $\lambda = 0,01$ en panel (a) y su respectiva distribución interfacial de especies (a la ida del barrido de potencial) con $i = ML^+$ (—) y con $i = ML_2^+$ (—) en panel (b). Parámetros de simulación: $\Delta_o^w \phi_{M^+}^o = 0,3627$ V, $D_{M^+}^w = 2,1 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹, $D_L^w = 4,7 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹, $D_{ML^+}^w = 4,7 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹, $D_{ML_2^+}^w = 4,2 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹ y $\xi = \sqrt{\frac{D_{M^+}^o}{D_{M^+}^w}} = 1,12$, $v = 1 \times 10^{-2}$ cm s⁻¹. $K_{ML^+}^o = 1,00 \times 10^7$, $K_{ML_2^+}^o = 1,99 \times 10^3$, $c_{MX,w}^{inicial} = 5 \times 10^{-5}$ M, $c_{L,o}^{inicial} = 5 \times 10^{-3}$ M.

Para entender cómo responde el sistema, se comenzó estudiando las dos condiciones de concentración límite citadas anteriormente definiendo previamente el parámetro $\lambda = \frac{c_{MX,w}^{inicial}}{c_{L,o}^{inicial}}$. Entonces, a un valor de $\lambda = 0,01$ se analizó la respuesta voltamperométrica como se muestra en la Fig.4.32a donde no se puede apreciar la

presencia de los procesos representados por R4.4 y R4.5 debido a la presencia de un solo pico de corriente en el barrido de potencial de ida. Para analizar en más detalle este proceso, es necesario recurrir a la distribución interfacial de especies. Como la disociación del complejo ML_2^+ es determinante para dilucidar si la transferencia facilitada responde a una sucesión de las reacciones R4.4 y R4.5 ó R4.4 y R4.6, se detalla en particular las concentraciones interfaciales de ML^+ y ML_2^+ del lado orgánico. En la Fig.4.32b se puede observar que como la especie ML_2^+ se genera en el lado orgánico y conforme aumenta el potencial no se consume, la generación de los complejos con estequiometría 1:1 y 1:2 ocurren de manera independiente (R4.4 y R4.5).

Resulta interesante analizar lo que ocurre en el otro caso extremo. Este caso corresponde a un valor de $\lambda = 100$ y se analiza en la Fig.4.33.

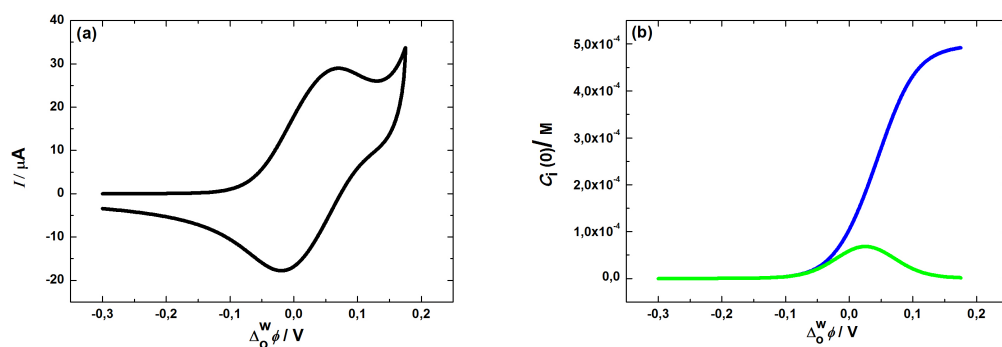


Figura 4.33: Voltamperograma en condiciones de soluciones quiescentes con $\lambda = 100$ en panel (a) y su respectiva distribución interfacial de especies (a la ida del barrido de potencial) con $i = ML^+$ (—) y con $i = ML_2^+$ (—) en panel (b). Parámetros de simulación: $c_{MX,w}^{inicial} = 5 \times 10^{-2}$ M, $c_{L,o}^{inicial} = 5 \times 10^{-4}$ M. El resto de los parámetros idem a la Fig.4.32

En el voltamperograma (Fig.4.33a) se observa como primer diferencia al caso antes mencionado la presencia en el voltamperograma del pico de corriente correspondiente a la transferencia de M^+ debido a que en esta condición hay una concentración de M^+ que es dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de L. En lo que se refiere al pico de transferencia facilitado por la formación de complejo, éste se deforma continuando la imposibilidad de diferenciar la formación del complejo con estequiometría 1:2 respecto del 1:1. Nuevamente es necesario recurrir a la información que aporta la distribución interfacial de especies (Fig.4.33b). En este caso, se observa que la especie ML_2^+ en un primer momento se genera pero se alcanza un potencial a partir del cual comienza a consumirse para generar la especie ML^+ ya que en esta condición la especie L se encuentra en defecto. Esto evidencia que la formación de los complejos con estequiometría 1:2 y 1:1 no son

independientes (R4.4 y R4.6).

Hasta este momento sólo se analizaron los voltagramas en condición de soluciones quiescentes para ambos casos límite. A continuación se estudia el efecto que tienen las condiciones hidrodinámicas forzadas en la respuesta voltamperométrica para ambos casos límite con el objetivo de corroborar los mecanismos propuestos sin la ayuda de recurrir a la distribución interfacial de especies tratando de encontrar una manera de hacerlo considerando sólo la información accesible experimentalmente.

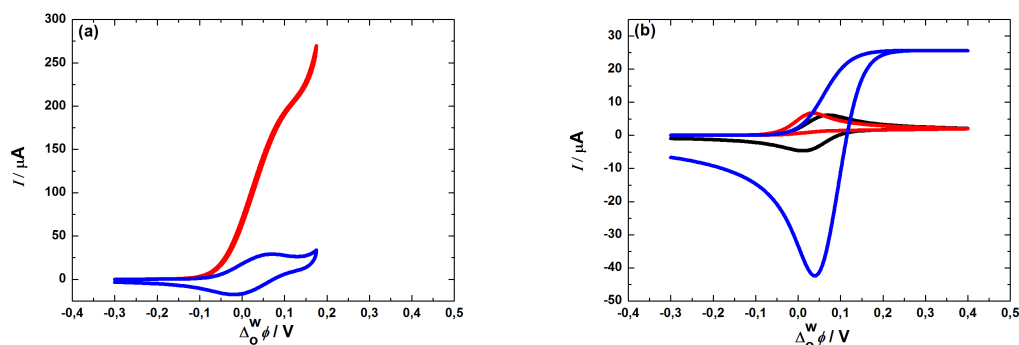


Figura 4.34: Voltamperogramas simulados con $\lambda = 100$ en panel (a) y con $\lambda = 0,01$ en panel (b) en condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa (—). Parámetros de simulación: $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 5 \times 10^{-2}$ M, $c_{\text{L},o}^{\text{inicial}} = 5 \times 10^{-4}$ M para $\lambda = 100$, $c_{\text{MX},w}^{\text{inicial}} = 5 \times 10^{-5}$ M, $c_{\text{L},o}^{\text{inicial}} = 5 \times 10^{-3}$ M para $\lambda = 0,01$. Condiciones hidrodinámicas forzadas $v_x^\alpha = 6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. El resto de los parámetros idem a la Fig.4.32

En el primer caso, para $\lambda = 100$ (Fig.4.34a) se observa que con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa la respuesta voltamperométrica es igual a la obtenida para la condición de soluciones quiescentes, mientras que si las condiciones hidrodinámicas forzadas están presentes en la fase orgánica, se produce un incremento de alrededor de un 500 % en los valores de corriente, lo que lo hace muy atractivo para mejorar la señal cuando se trabaja con concentraciones muy diluídas. Este gran incremento de la señal de corriente se debe no sólo al aumento de la disponibilidad de L en las cercanías de la interfaz del lado orgánico por acción de las condiciones hidrodinámicas forzadas en esa fase, sino al efecto de remoción de producto tanto de la especie ML_2^+ como de ML^+ . Este comportamiento se origina gracias a que las condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica no sólo tienen efecto sobre reactantes (L) sino sobre productos (ML_2^+ y ML^+). Distinto es el caso para un valor de $\lambda = 0,01$, para el cual aplicar condiciones hidrodinámicas

forzadas en fase acuosa genera un aumento de corriente hasta alcanzar un valor de corriente límite (este aumento no es tan grande comparado con el caso anterior con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica ya que en este caso no hay remoción de producto). En cambio, cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas en la fase orgánica, se observa un leve corrimiento de potencial energéticamente más favorable, mientras que en el barrido de potencial inverso se genera una disminución del valor absoluto de la corriente. Este último caso, presenta una “huella” parecida a la analizada anteriormente en la Fig.4.22c para el caso de transferencia facilitada por formación de complejo con estequiometría 1:1 en el mecanismo TIC.

Los casos analizados hasta el momento corresponden a condiciones de concentraciones límite, en donde alguno de los dos reactantes se encuentra en defecto respecto del otro. A continuación se muestra lo que ocurre en un sistema en donde las concentraciones de los reactantes es parecida, con el objetivo de cambiar la especie que controla la corriente del sistema mediante las condiciones hidrodinámicas forzadas.

4.2.2.1. Cambio de mecanismo global mediante la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas

Como ya hemos visto anteriormente en la sección 4.2.1.1.2 cuando la concentración de reactantes es parecida, la aplicación de condiciones hidrodinámicas cambia la proporción de cada uno de los reactantes en la interfaz logrando un cambio en la especie que controla la corriente del sistema. En el caso que se analiza en la Fig.4.35 inicialmente la especie que está en defecto es L, que se encuentra en la fase orgánica. Pero la corriente se encuentra controlada por el transporte de ambos reactantes.

Al introducir condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica, se incrementa notoriamente la cantidad de L que llega a la interfaz del lado orgánico, con lo que existe disponibilidad de L. Esto se aprecia en el voltamperograma con una forma bastante particular en la respuesta de corriente. No obstante, nada permite distinguir de la respuesta voltamperométrica lo que ocurre efectivamente en el sistema respecto de los mecanismos de transferencia. Es por esto que nuevamente recurrimos a la distribución interfacial de especies (Fig.4.36) ya que el cambio de la especie que controla la corriente del sistema, está íntimamente relacionado con la disponibilidad de L, y esto, relacionado con el mecanismo global de transferencia (R4.4 y R4.5 ó R4.4 y R4.6).

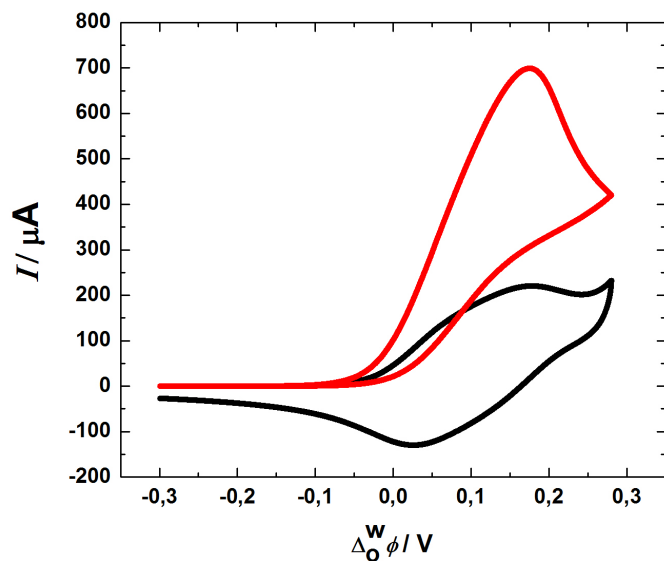


Figura 4.35: Voltamperogramas simulados con $\lambda = 1,5$ en condiciones de soluciones quiescentes (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (—). Parámetros de simulación: $c_{MX,w}^{\text{inicial}} = 3 \times 10^{-3}$ M, $c_{L,o}^{\text{inicial}} = 2 \times 10^{-3}$ M. Condiciones hidrodinámicas forzadas $v_x^o = 7 \times 10^{-3} \text{cms}^{-1}$. El resto de los parámetros idem a la Fig.4.32.

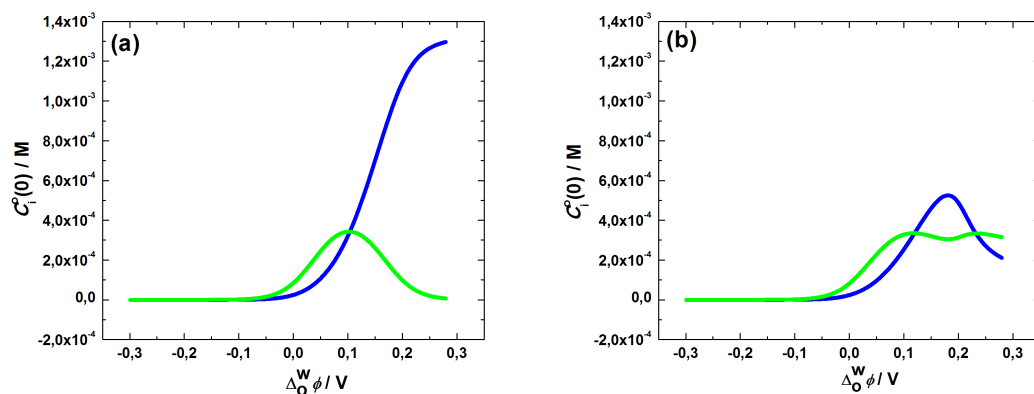


Figura 4.36: Distribución interfacial de especies (a la ida del barrido de potencial) con $i = ML^+$ (—) y con $i = ML_2^+$ (—) en condiciones de soluciones quiescentes en panel (a) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica en panel (b). Parámetros de simulación: idem a la Fig.4.35.

Nuevamente, recurrimos a la distribución de especies, en particular de ML_2^+

y ML^+ en fase orgánica para el proceso en condiciones de soluciones quiescentes (Fig.4.36a) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (Fig.4.36b).

Como puede observarse cuando las fases se encuentran en condiciones quiescentes, la cantidad de L es deficitaria para formar el complejo ML^+ del lado orgánico, por lo que es preciso que intervenga la disociación del complejo ML_2^+ del lado orgánico. Cuando se introducen las condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica, la disponibilidad de L aumenta, teniendo cantidad suficiente para formar ML^+ de manera independiente, no interviniendo la disociación de ML_2^+ . Una característica importante a destacar, es que en esta condición, la concentración interfacial de ML^+ del lado orgánico presenta una disminución, debida a la remoción de productos generada por las condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en esa fase y no por el consumo de la misma. Además, el perfil de distribución interfacial de ML_2^+ del lado orgánico presenta una pequeña disminución y luego una reposición ya que coexisten dos efectos encontrados, la remoción de productos y el incremento en la generación de ML_2^+ .

Una vez más, se muestra lo interesante que resulta una condición donde el cociente de la concentración de reactantes es cercana a 1, y cómo la introducción de condiciones hidrodinámicas forzadas en alguna de las fases genera cambios importantes en el voltamperograma respecto de la condición de soluciones quiescentes, y cómo las condiciones hidrodinámicas forzadas permiten validar mecanismos globales de transferencia.

4.2.3. Transferencia facilitada de protones por una base débil neutra

Hasta esta sección se analizó la transferencia facilitada de un ión que podía identificarse con un catión metálico. Esta sección está dedicada a la transferencia facilitada de protones asistida por una base débil neutra con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a alguna de las dos fases en presencia de una solución reguladora de pH. Este estudio tiene como objetivo principal dilucidar un mecanismo global de transferencia analizando las respuestas voltamperométricas que surgen de aplicar las condiciones hidrodinámicas forzadas ya sea en fase orgánica o en la acuosa durante el barrido de potencial. Además de realizar un análisis cualitativo (cambio en la forma de los voltamperogramas) se realizó un análisis cuantitativo (integrando los voltamperogramas) para determinar la carga total transferida, procedimiento que posibilitó la determinación de $K_{D,B}$, el coeficiente de partición de la base débil neutra. Por último se correlacionan los resultados

obtenidos mediante simulación con los obtenidos experimentalmente.

4.2.3.1. Dilucidación del mecanismo global de transferencia de carga

El modelo presentado en la sección 2.2.2.1 permite simular diferentes sistemas. Haciendo uso de esta generalidad del modelo, se analizaron diferentes sistemas con el objetivo de explorar diversos tipos de transferencia facilitada de protones a través de una interfase líquido|líquido. La atención fue centrada en la transferencia de protón asistida por una base débil neutra hidrofóbica, hidrofílica o semihidrofóbica. Estos sistemas son útiles para mostrar cómo las condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en una fase en particular tiene una enorme incidencia en los voltamperogramas, en los perfiles de concentración y en la distribución interfacial de especies.

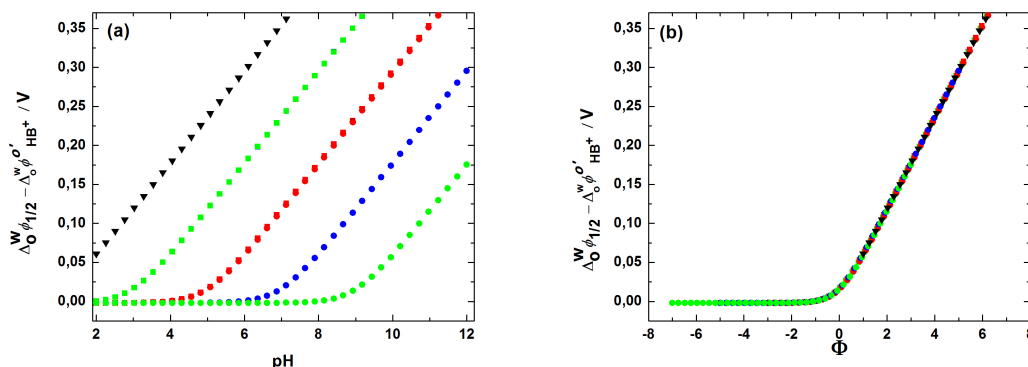
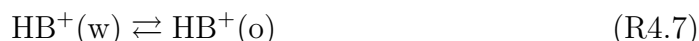


Figura 4.37: Potencial de media onda como función del pH para diferentes sistemas químicos en panel (a). Potencial de media onda como función de la variable reducida Φ en panel (b). \blacksquare $pK_{a,HB+}^w = 7,0$, $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $r = 0,04$ superpuesto con \blacksquare $pK_{a,HB+}^w = 7,0$, $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $r = 0,40$ superpuesto con \bullet $pK_{a,HB+}^w = 5,0$, $\log(K_{D,B}) = -2,0$, $r = 0,04$ y superpuesto con \bullet $pK_{a,HB+}^w = 5,0$, $\log(K_{D,B}) = -2,0$, $r = 0,4$; \blacksquare $pK_{a,HB+}^w = 5,0$, $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $r = 0,04$ superpuesto con \blacksquare $pK_{a,HB+}^w = 5,0$, $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $r = 0,40$; \bullet $pK_{a,HB+}^w = 9,0$, $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $r = 0,40$; \bullet $pK_{a,HB+}^w = 9,0$, $\log(K_{D,B}) = -2,0$, $r = 0,40$; \blacktriangledown $pK_{a,HB+}^w = 3,0$, $\log(K_{D,B}) = -2,0$, $r = 0,40$. Parámetros de simulación: $c_B^{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-3}$ M; $\Delta_o^w \phi'_{HB+} = -0,023$ V (para la interfase 1,2-dicloroetano|agua); $\Delta_o^w \phi'_{H+} = 0,550$ V (para la interfase 1,2-dicloroetano|agua) [31]; $\Delta_o^w \phi'_{OH-} = -0,700$ V (para la interfase 1,2-dicloroetano|agua) [32]; $D_{H+}^w = 9,31 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [33]; $D_{H+}^o = 1,00 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [31]; $D_{OH-}^w = 5,27 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [33]; $D_{HB+}^w = 1,00 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; $D_B^w = 1,00 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y $v = 0,015$ Vs^{-1} .

El comportamiento observado del potencial de media onda como función del pH es diferente para cada sistema en particular, como se muestra en la Fig.4.37a. En algunos casos se observan dos valores de pendiente y en otros, sólo uno. Estos valores diferentes de pendiente corresponden a la presencia de dos mecanismos de transferencia presentes. Es por esto que algunos de estos sistemas presentan dos mecanismos de transferencia posibles para diferentes valores de pH, mientras que otros sólo presentan uno.

El comportamiento global del potencial de media onda $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{HB}^+}$ para la transferencia de protones asistida por una base débil neutra en función del pH se muestra en la Fig.4.37b. Este resultado es obtenido graficando $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{HB}^+}$ en función de la variable reducida Φ definida como $\text{pH} - \text{p}K_a^w + \log(1 + \xi K_{\text{D,B}})$ de acuerdo a la ecuación general para la dependencia de $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{HB}^+}$ con el pH desarrollada por Dassie para un ácido de la forma HB^+ [34]. Utilizando esta variable reducida todas las curvas de $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{HB}^+}$ para diferentes sistemas químicos colapsan automáticamente en una única curva que es denominada la curva “maestra”. Hay dos comportamientos límites en esta figura: si $\Phi < 0$, ocurre la transferencia reversible de HB^+ formado en fase acuosa hacia la fase orgánica, en este proceso de transferencia el potencial de media onda es independiente del valor de pH de la fase acuosa. Por otra parte, si $\Phi > 0$, el proceso de transferencia ocurre de manera facilitada mediante la protonación de la base interfacialmente. De esta manera, la dependencia del potencial de media onda con el valor de pH es una línea recta con pendiente $2, 303 \frac{RT}{F}$. El mecanismo de transferencia de protón puede ocurrir mediante una base neutra débil hidrofóbica ($K_{\text{D,B}} > 1$), hidrofílica ($K_{\text{D,B}} < 1$) o semihidrofóbica ($K_{\text{D,B}} \simeq 1$).

Es posible postular un mecanismo global de transferencia descrito por dos procesos: una reacción de transferencia general (transferencia de HB^+ formado previamente en fase acuosa):

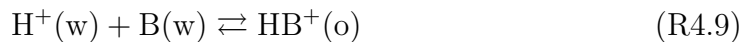


y una transferencia facilitada de protón mediante una protonación interfacial, la cual depende del valor de $K_{\text{D,B}}$:

si $K_{\text{D,B}} > 1$



si $K_{D,B} < 1$



y si $K_{D,B} \simeq 1$ las ecuaciones químicas R4.8 y R4.9 se llevan a cabo simultáneamente en proporciones diferentes. Estos mecanismos propuestos para cada caso representan casos límites para una única transferencia debido a que la fase acuosa contiene una solución reguladora de pH, pero debe notarse que las reacciones globales representadas por R4.8 y R4.9 comprenden energías mayores de transferencia respecto de la reacción global representada por R4.7.

Para poder dilucidar el mecanismo global de transferencia es necesario analizar el efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas en la forma de los voltamperogramas. De esta manera, para cada caso particular de base neutra débil hidrofílica, hidrofóbica o semihidrofóbica se analiza la respuesta voltamperométrica. En la Fig.4.38a se muestra la dependencia de $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{HB}^+}$ con Φ en la situación de soluciones quiescentes para un caso particular caracterizada por la presencia de base neutra débil hidrofílica ($\log(K_{D,B}) = -2, 0$). Los voltamperogramas mostrados se obtienen cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas únicamente a alguna de las dos fases y se los compara con el que corresponde a las soluciones quiescentes. En todas las condiciones experimentales exploradas, el efecto de incluir las condiciones hidrodinámicas forzadas produce el mismo tipo de cambio en la señal electroquímica. Este fenómeno puede explicarse considerando los procesos de transferencia de carga diferentes que ocurren en la transferencia de carga vía R4.7 siendo $\Phi < 0$ o vía R4.9 siendo $\Phi > 0$. En ambos procesos, los reactantes (HB^+ y B) están presentes en la fase acuosa mientras que el producto (HB^+) es formado en la fase orgánica. Cuando $\Phi < 0$ ($\text{pH} = 2, 0$), el voltamperograma correspondiente al proceso de transferencia de carga con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa es comparado con el voltamperograma realizado en soluciones quiescentes. Puede observarse que se establece una corriente estacionaria en el barrido de potencial de ida y se obtiene una corriente de pico en el barrido de potencial inverso mucho mayor. La velocidad de transporte de materia de la especie protonada, HB^+ , presente en la fase acuosa es aumentada con la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas y una corriente límite es alcanzada si la velocidad de convección es lo suficientemente alta. La forma del pico de corriente en el barrido de potencial inverso no es afectada, pero como la cantidad de materia transferida a la fase orgánica es mayor que en la condición de soluciones quiescentes, I_{pico}^- aumenta. Cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican en la fase orgánica no hay efecto apreciable a la ida del barrido de potencial. Esto es indicativo que el proceso de transferencia es controlado por

la difusión de la especie presente en la fase que presenta condiciones quiescentes. Por otra parte, en el barrido de potencial inverso, el I_{pico}^- revela un decaimiento en la cantidad de especies que retornan a la fase acuosa. Este resultado puede explicarse fácilmente considerando que los iones HB^+ que llegan a la fase orgánica son uniformemente distribuidos en la fase por efecto de las condiciones hidrodinámicas forzadas y por ende la concentración interfacial de HB^+ disminuye. Además, el potencial de media onda presenta un corrimiento hacia valores más negativos mostrando que este proceso requiere menor energía debido a que el equilibrio químico es desplazado constantemente por una extracción continua del producto. Cuando $\Phi > 0$ ($\text{pH} = 8,0$), la especie que limita la corriente (B) está presente en la fase acuosa y el comportamiento general es similar al descrito cuando $\Phi < 0$, pero considerando la especie B en lugar de HB^+ .

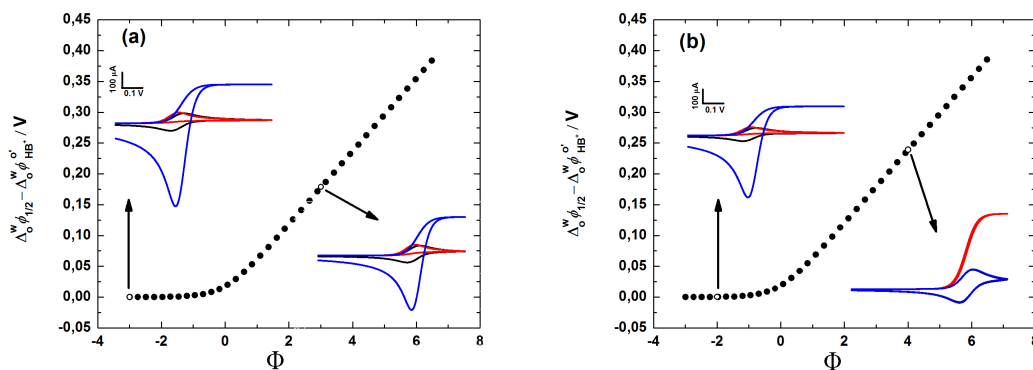


Figura 4.38: Potencial de media onda como función del Φ para diferentes sistemas químicos compuestos por: una base neutra hidrofílica, $\log(K_{D,B}) = -2,0$; $\text{p}K_{a,\text{HB}^+}^w = 7,0$ y $r = 0,40$ en el panel (a) y por una base neutra hidrofóbica, $\log(K_{D,B}) = 2,0$; $\text{p}K_{a,\text{HB}^+}^w = 5,0$ y $r = 0,40$ en panel (b). Voltamperogramas simulados para dos valores de pH : $\text{pH} 2,0$ y $\text{pH} 8,0$ en panel (a) y $\text{pH} 3,0$ y $\text{pH} 9,0$ en panel (b) obtenidos en condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (—) y en fase acuosa (—). Los demás parámetros de la simulación son iguales a los de la Fig.4.37.

El segundo caso analizado corresponde a un sistema cuya base neutra débil es hidrofóbica ($\log(K_{D,B}) = 2,0$). La dependencia de $\Delta_0^w \phi_{\frac{1}{2},\text{HB}^+}$ con Φ para este caso es analizado en la Fig.4.38b. Las formas de los voltamperogramas mostrados son claramente diferentes para la situación las condiciones experimentales elegidas ($\text{pH} 3,0$ y $9,0$). Esto indica que el proceso de transferencia de carga que ocurre en cada caso es significativamente diferente. Cuando $\Phi < 0$ el proceso de transferencia de carga es representado por R4.7. Bajo esta condición, el efecto de las condiciones

hidrodinámicas forzadas es el mismo que el descrito para una base débil neutra hidrofílica. Cuando $\Phi > 0$ (pH 9,0), los voltamperogramas correspondientes al proceso de transferencia de carga con condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa no presentan diferencias con el correspondiente a soluciones quiescentes debido a que la especie cuya difusión controla la corriente del sistema se encuentra presente en la fase orgánica, aunque se encuentre la base débil neutra en concentraciones mayores que protones. Esto ocurre porque si bien la concentración de protones es menor que la correspondiente a la base débil, los protones tienen un reservorio que no se acaba (debido a la solución reguladora de pH). En cambio, cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas a la fase orgánica, la especie que controla la corriente del sistema es (B) es llevada hacia la interfaz, y la especie HB^+ es redistribuida uniformemente en el seno de la fase orgánica, de esta manera la corriente aumenta en el barrido de potencial de ida y disminuye significativamente en el barrido de potencial inverso.

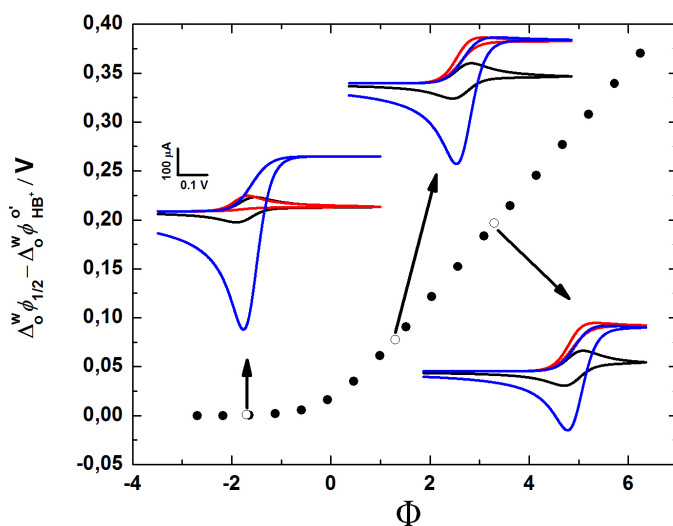


Figura 4.39: Potencial de media onda como función del parámetro reducido Φ para un sistema químico representativo compuesto por una base neutra semihidrofóbica, $\log(K_{D,B}) = 0,0$; $\text{p}K_{a,\text{HB}^+}^w = 5,0$ y $r = 0,40$. Voltamperogramas simulados a tres valores diferentes de pH: pH 3,0, pH 6,0 y pH 8,0 obtenidos con las dos fases en condiciones de soluciones quiescentes (—), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (—) y en fase acuosa (—).

En resumen, cuando $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2},\text{HB}^+}$ es constante y $\Phi < 0$ el proceso de transferencia de carga ocurre vía R4.7 y no depende de la composición química del sistema. Pero

cuando $\Phi > 0$, el comportamiento global de la respuesta electroquímica es absolutamente diferente dependiendo si la base débil neutra es hidrofóbica o hidrofílica y ese comportamiento permite estimar cualitativamente el valor del coeficiente de partición de la especie.

Finalmente, en la Fig.4.39 se muestra la dependencia de $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2},\text{HB}^+}$ con Φ para una base débil neutra semihidrofóbica ($\log(K_{\text{D,B}} = 0, 0)$). La forma de los voltamperogramas mostrados son claramente diferentes para las condiciones experimentales analizadas (pH 3,0; 6,0 y 8,0). Esto indica que el proceso de transferencia de carga que ocurre en cada caso es significativamente diferente.

Para $\Phi > 0$, el sistema bifásico presenta una distribución de la base neutra en ambas fases. Por esta razón, la especie que controla la corriente se encuentra apreciablemente en ambas fases, B en fase orgánica y en fase acuosa. La aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en ambas fases individualmente produce apreciables cambios en los voltamperogramas respecto al sistema en condiciones de soluciones quiescentes. La distribución de la base débil neutra es responsable de las corrientes límites observadas en el barrido de potencial de ida cuando condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas en la fase acuosa o en la fase orgánica. Las reacciones globales representadas por R4.8 y por R4.9 ocurren simultáneamente en todo el rango en donde $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2},\text{HB}^+}$ aumenta (por ejemplo a pH 6,0 y 8,0) conforme se incrementa Φ .

4.2.3.2. Correlación entre resultados experimentales y simulados

En esta sección se detallan los efectos de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas a la transferencia de Tilosina A a través de una interfase formada por $\text{H}_2\text{O}|1, 2 - \text{dicloroetano}$. La Tilosina A es un medicamento con de uso veterinario de la familia de los macrólidos, alternativo a la oxitetraciclina para el tratamiento de algunas enfermedades de origen bacterial que afecta a las abejas [35]. Se muestran resultados experimentales y simulados para validar el modelo presentado en 2.2.2.1. Los voltamperogramas corresponden a soluciones en equilibrio ácido-base y en equilibrio de partición [36–40]. Los voltamperogramas teóricos no consideran la transferencia del electrolito. Los parámetros de simulación para Tilosina A utilizados corresponden al trabajo presentado por Fernández y colaboradores [38]. Para los experimentos se trabajó con $r = 0, 40$.

La dependencia del potencial del pico de transferencia, $\Delta_o^w \phi_{\text{pico}}$, con el valor de pH para la transferencia de Tilosina A es mostrada en la Fig.4.40. También se muestran los voltamperogramas en forma comparativa para dos valores de pH obtenidos al aplicar condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica y en

condición de soluciones quiescentes. El potencial de transferencia para Tilosina A presenta dos comportamientos. A $\text{pH} < 4,0$, $\Delta_o^w \phi_{\text{pico}}$ es independiente del pH , y para $\text{pH} > 4,0$, $\Delta_o^w \phi_{\text{pico}}$ muestra una pendiente igual a 59mVdec^{-1} [38]. El primer comportamiento está en consonancia con la transferencia de una especie protonada formada en la fase acuosa, y el segundo comportamiento concuerda con una transferencia facilitada de protón asistida por Tilosina A presente en fase orgánica.

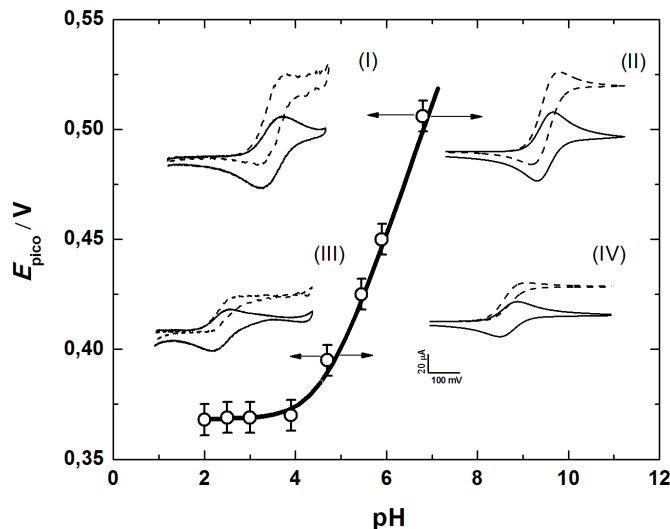


Figura 4.40: Potencial correspondiente al pico de transferencia en función del pH . Resultados experimentales obtenidos para una solución reguladora de pH de Tilosina A (\circ) y resultados simulados obtenidos de acuerdo al modelo planteado en 2.2.2 [41] para Tilosina A ($-$). Voltamperogramas experimentales (I) y (III) correspondientes a la transferencia de Tilosina A obtenidos en condiciones de soluciones quiescentes para ambas fases ($-$) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (\dots). Voltamperogramas simulados (II) y (IV) con ambas fases en condiciones de soluciones quiescentes ($-$) y con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (\dots). Condiciones experimentales especificadas en fig.3 de [38]. Parámetros de simulación: $\text{p}K_{a,\text{HTilA}^+}^w = 7,73$ [42], $\log(K_{D,\text{TilA}}) = 3,1$ [38], $\Delta_o^w \phi_{\text{HTilA}^+}^o = -0,023 \text{ V}$ [38], $r = 0,40$, $D_{\text{HTilA}^+}^w = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [38], $D_{\text{TilA}}^w = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [38], $D_{\text{HTilA}^+}^o = 4,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [38], $D_{\text{TilA}}^o = 4,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [38] (valores tomados para la interfase agua|1,2-dicloroetano) y $v_x^w = 1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

La predominancia de un mecanismo frente a otro está relacionado con la proporción de las concentraciones iniciales de las especies protonadas y de las especies neutras en fase acuosa, y de las correspondientes a especies neutras en fase orgánica.

ca. Estas concentraciones pueden ser fijadas adecuadamente controlando variables externas como el pH y el cociente de volúmenes (r). Es importante enfatizar que los valores de corriente son mucho más bajos a pH 4,5 que a pH 6,8 debido a la preconcentración de la base neutra en la fase orgánica generada por el r al cual se realizó el experimento. La excelente correlación entre los voltamperogramas experimentales y simulados confirma la capacidad del modelo de representar y predecir la transferencia de especies protonables.

4.2.3.3. Metodología para la determinación de $K_{D,B}$

En la sección anterior la atención fue centrada en la utilidad de la aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase acuosa o en la fase orgánica durante el barrido de potencial como herramienta para dilucidar mecanismos globales de transferencia. En esta sección, se desarrolla una metodología cuantitativa para la determinación del coeficiente de partición de una base débil neutra protonable. Esta metodología electroquímica está basada en la medida de la carga total transferida a través de la interfase bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Esta carga total transferida, q :

$$q = \int_0^\lambda i(t) dt \quad (4.32)$$

en el barrido de potencial de ida está directamente relacionada con la cantidad de materia transferida en la ida del voltamperograma y por ende está íntimamente relacionado con el mecanismo de transferencia.

La Fig.4.41 muestra el comportamiento de la carga transferida en el barrido de ida en función del pH cuando ambas fases están en condiciones quiescentes y cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas a un sistema que contiene una base débil neutra hidrofóbica. Vale la pena resaltar que cuando las soluciones están en condiciones quiescentes, cuando el pH aumenta el mecanismo de transferencia cambia del representado por R4.7 al representado por R4.8 y como $r < 1$ y la base débil neutra es hidrofóbica, existe un efecto de preconcentración en la fase orgánica de todas las especies neutras, entonces la carga q es mayor cuando predomina R4.8. Además, cuando en la fase orgánica se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas y el experimento es llevado a cabo a bajos valores de pH, la carga total es la misma que para la condición de soluciones quiescentes. Esto es un reflejo de que el proceso de transferencia está controlado por la difusión de la especie HB^+ presente en la fase acuosa (solución quiescente).

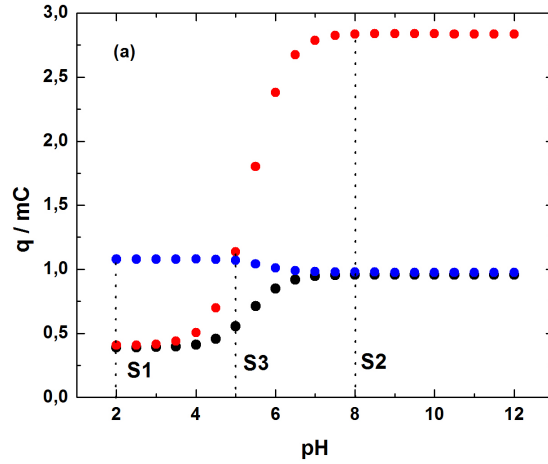


Figura 4.41: Carga transferida en función del pH para soluciones en condiciones quiescentes (●), con condiciones hidrodinámicas forzadas en fase orgánica (●) y en fase acuosa (●). $v_x^\alpha = 3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Tres valores de pH de referencia: S1 para pH 2,0; S2 para pH 8,0 y S3 para pH 5,0. $\log(K_{D,B}) = 2,0$, $\text{p}K_a^w = 7,0$ y $r = 0,4$. Los demás parámetros de la simulación: idem a los de la Fig.4.37.

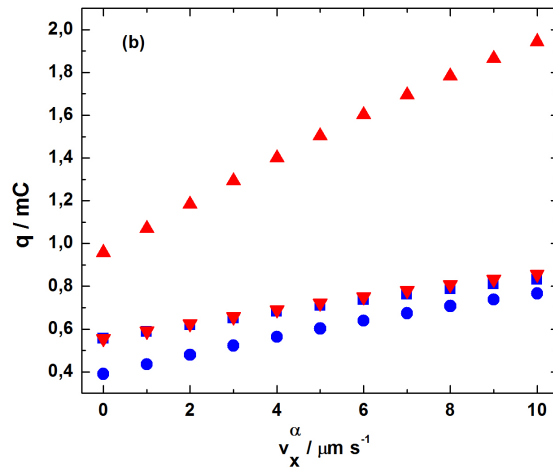


Figura 4.42: Efecto de la velocidad de convección v_x^α en la carga transferida para diferentes valores de pH. Con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase acuosa en S1 (●) y en S3 (■) y con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica en S3 (▼) y en S2 (▲). Parámetros de simulación: idem a los de la Fig.4.41.

Sin embargo, para valores altos de pH, la carga total se incrementa drásticamente con las condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en la fase orgánica. Esto ocurre debido a que bajo estas condiciones experimentales el transporte de materia es controlado por la base débil neutra B presente en la fase orgánica (R4.8) y la fase acuosa es una solución reguladora de pH. Por otra parte, cuando en la fase acuosa se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas y a bajos valores de pH, q es mayor que en la condición de soluciones quiescentes porque las especie transferida se halla en la fase acuosa y se establece una corriente estacionaria en el barrido de potencial de ida. A valores mayores de pH, la carga total decrece alcanzando el mismo valor que para la condición de soluciones quiescentes indicando un predominio del proceso de transferencia facilitada (R4.8).

Otro parámetro clave que afecta la carga total transferida en el barrido de potencial de ida es la velocidad de convección, v_x^α . La Fig.4.42 muestra la carga total como función de la velocidad de convección obtenida para tres valores diferentes de pH (pH 2,0 S1; pH 5,0 S3 y pH 8,0 S2) y aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas en fase acuosa u orgánica. Esta figura muestra que la carga total se incrementa conforme crece la velocidad de convección debido al incremento de la velocidad de transporte de materia.

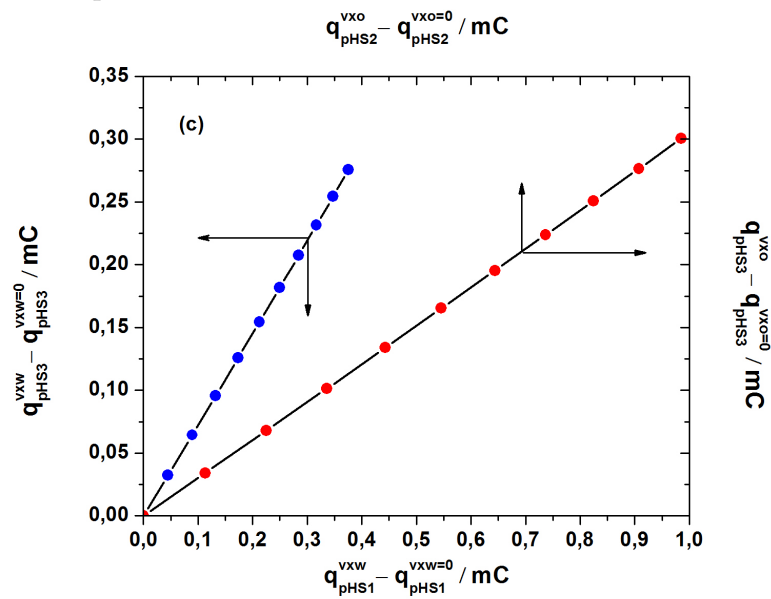


Figura 4.43: Carga obtenida para S3 en función de la carga obtenida en S2 (con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica, ●) o en función de la carga obtenida en S1 (con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase acuosa, ●). Parámetros de simulación: idem a los de la Fig.4.41

La metodología para el cálculo de $K_{D,B}$ consiste en medir la carga total transferida para un sistema en donde se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas a una determinada fase a dos valores de pH diferentes (Fig.4.42). Luego, una nueva curva es generada comparando la carga total transferida medida a un dado pH con la carga total transferida medida al otro valor de pH (Fig.4.43). Una de estas curvas, en donde uno de los mecanismos prevalezca (R4.7 a bajos valores de pH o R4.8 a altos valores de pH) y el otro, donde ambos mecanismos coexisten en proporciones similares (valor de pH intermedio). Estos dos mecanismos son los únicos planteados debido a que el sistema modelo empleado para describir la metodología presenta $\log(K_{D,B}) = 2,0$ y un valor de $pK_a^w = 7,0$.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la distribución de especies del sistema cambia sustancialmente a diferentes valores de pH y la carga total transferida cambia cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas. Es por esto que la base de la metodología para obtener $K_{D,B}$ consiste en establecer qué proporcionalidad existe entre la carga total transferida obtenida a diferentes condiciones experimentales con y sin condiciones hidrodinámicas forzadas.

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

Esta metodología consiste en construir curvas de trabajo de carga total transferida vs. velocidad de convección para diferentes valores de pH. Como puede observarse en la Fig.4.42, cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase orgánica, la carga total transferida aumenta monótonamente con el aumento de la velocidad de convección. La distribución de especies del sistema cambia sustancialmente para valores diferentes de pH (ver S2 y S3 en la Fig.4.41). En particular, la cantidad de base débil neutra presente en la fase orgánica es significativamente mayor a pH 8 (S2).

La pregunta que puede ser formulada a esta altura es la siguiente: ¿Existe algún tipo de proporcionalidad entre la carga total transferida obtenidas en los sistemas en las condiciones S2 y S3? La respuesta a este interrogante se muestra en la Fig.4.43 en la cual se puede apreciar que las cargas en ambas condiciones experimentales son directamente proporcionales entre sí. Este comportamiento es debido al cambio en la distribución de especies en el sistema y en particular, al cambio en la fase orgánica donde son aplicadas las condiciones hidrodinámicas forzadas. La distribución de especies en el sistema bifásico en equilibrio de partición y ácido-base puede encontrarse en las ecuaciones desarrolladas por García y colaboradores [37]. En particular, la concentración de base débil neutra en la fase

orgánica puede ser calculada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$c_B^o = c_B^{\text{inicial}} \left[\frac{\alpha_B K_{D,B}}{1 + r\alpha_B K_{D,B}} \right] \quad (4.33)$$

donde $\alpha_B = \frac{K_{a,\text{HB}+}^w}{c_{\text{H}+}^w + K_{a,\text{HB}+}^w}$. Claramente la concentración de una dada base débil neutra está definida por el valor de pH y cociente de los volúmenes de la fase orgánica y acuosa. Las condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica producen un cambio en la carga total transferida respecto al sistema en condiciones de soluciones quiescentes, las cuales son directamente proporcionales a la concentración de base débil neutra en la fase orgánica. Por este motivo la constante de proporcionalidad (pendiente de la recta) puede ser escrita como:

$$a = \frac{q_{\text{pHS3}}^{v_x^o} - q_{\text{pHS3}}^{v_x^o=0}}{q_{\text{pHS2}}^{v_x^o} - q_{\text{pHS2}}^{v_x^o=0}} = \frac{c_B^{\text{inicial}} \left(\frac{\alpha_{B,S3} K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S3} K_{D,B}} \right) g(v, v_x^o, D_{\text{especie}}^\alpha)}{c_B^{\text{inicial}} \left(\frac{\alpha_{B,S2} K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S2} K_{D,B}} \right) g(v, v_x^o, D_{\text{especie}}^\alpha)} \quad (4.34)$$

donde $g(v, v_x^o, D_{\text{especie}}^\alpha)$ es una función que surge de la integración de la corriente obtenida aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas. Esta función depende de la velocidad de convección, de la velocidad de barrido, del coeficiente de difusión de las especies y de las propiedades del solvente. Considerando que los efectos de la concentración de la base débil neutra no afectan las propiedades hidrodinámicas del solvente, el valor de la función $g(v, v_x^o, D_{\text{especie}}^\alpha)$ puede ser considerado constante sin perder generalidad la metodología. Entonces la pendiente puede ser reescrita como:

$$a = \frac{\alpha_{B,S3}}{\alpha_{B,S2}} \left[\frac{1 + r\alpha_{B,S2} K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S3} K_{D,B}} \right] \quad (4.35)$$

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

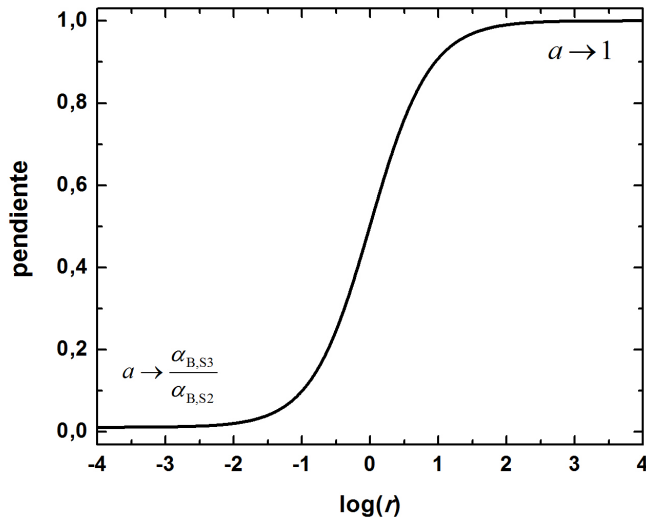


Figura 4.44: Dependencia de la constante de proporcionalidad (pendiente) con el $\log(r)$. Parámetros de simulación: idem a la Fig.4.37

Para ambos extremos (positivo y negativo) para el valor de $\log(r)$, la constante de proporcionalidad alcanza valores límites. Este comportamiento límite se observa en la Fig.4.44 y puede ser representado como:

$$\lim_{r \rightarrow 0} a = \frac{\alpha_{B,S3}}{\alpha_{B,S2}} = a_{r \rightarrow 0} \quad (4.36)$$

y

$$\lim_{r \rightarrow \infty} a = 1 \quad (4.37)$$

Por esto, los posibles valores de pendiente están comprendidos en el rango $a_{r \rightarrow 0} \leq a \leq 1$. De acuerdo a la Ec.4.36 la constante de proporcionalidad (Ec.4.35) puede ser normalizada como:

$$\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}} = \left[\frac{1 + r\alpha_{B,S2}K_{D,B}}{1 + r\alpha_{B,S3}K_{D,B}} \right] \quad (4.38)$$

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

$$K_{D,B} = \frac{1 - \left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}}\right)}{r \left[\left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}}\right) \alpha_{B,S3} - \alpha_{B,S2} \right]} \quad (4.39)$$

Finalmente, el estudio se enfoca en validar la metodología propuesta. De acuerdo a la Ec.4.38 es necesario analizar el comportamiento del término $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ como función de $\log(r)$ para los dos valores de pH (S2 y S3). La Fig.4.45 muestra que cuando $r \rightarrow 0$ el término $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ converge en el valor 1 para ambos pH. En esta condición experimental no es posible obtener el valor del coeficiente de partición.

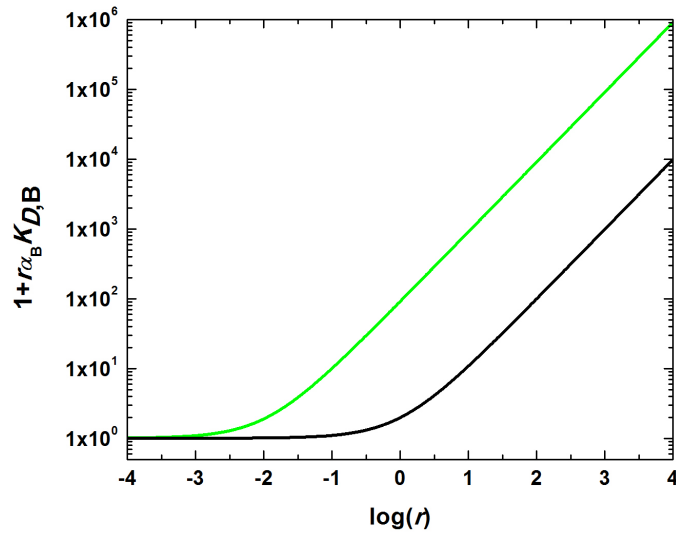


Figura 4.45: Dependencia del factor $1 + r\alpha_B K_{D,B}$ de la Ec.4.35 con $\log(r)$ para dos sistemas químicos diferentes: S2 (—) y S3 (—). Parámetros de simulación: idem a la Fig.4.37

Por otra parte, si $r \gg 1$ entonces $r\alpha_B K_{D,B} \gg 1$ para ambos valores de pH. De esta manera $a = 1$ (Ec.4.35) y el coeficiente de partición es inaccesible mediante la metodología propuesta. Si se eligen correctamente las condiciones experimentales es posible determinar este parámetro. Las condiciones experimentales óptimas pueden ser obtenidas teniendo en cuenta un valor estimado de $K_{D,B}$, el valor de K_{a,HB^+}^w , el valor de pH y el r (Fig.4.45). Por ejemplo, para un valor de r comprendido entre $-2,5 < \log(r) < 1,0$ se obtiene un error menor al 5% en el valor del coeficiente de partición. Una condición experimental óptima es considerar un

valor de r tal que $1 + r\alpha_{B,S2}K_{D,B}$ sea lo suficientemente grande y como para que $1 + r\alpha_{B,S3}K_{D,B}$ sea cercano a 1. En esa condición la expresión simplificada de $K_{D,B}$ puede expresarse como:

$$K_{D,B} = \frac{\left(\frac{a}{a_{r \rightarrow 0}}\right) - 1}{r\alpha_{B,S2}} \quad (4.40)$$

Con el objeto de examinar las condiciones óptimas para determinar el coeficiente de partición, la Fig.4.46 muestra los valores obtenidos para diferentes r .

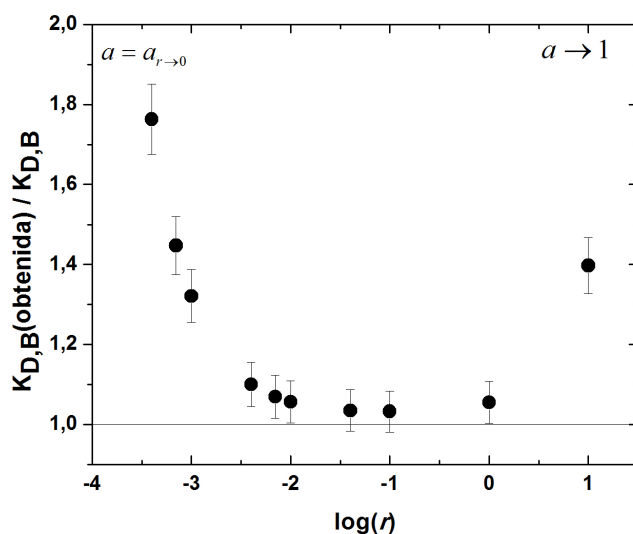


Figura 4.46: Cociente entre el valor obtenido para el coeficiente de partición y el valor verdadero del coeficiente de partición ($K_{D,B}$) como función de $\log(r)$. Las barras de error representan la incertidumbre asociada al valor del cociente de los coeficientes de partición (obtenido y verdadero) en un 5%. Parámetros de simulación: idem a la Fig.4.37.

Como se dijo anteriormente, cuando a resulta independiente de $K_{D,B}$ (para $r \gg 1$) los valores de coeficiente de partición son impredecibles y si $a = a_{r \rightarrow 0}$ el resultado arroja un valor más grande que el valor exacto. Por esta razón, el procedimiento adecuado para determinar el valor de $K_{D,B}$ utilizando esta metodología consiste en trabajar en las siguientes condiciones:

$$a_{r \rightarrow 0} < a < 1 \quad (4.41)$$

y

$$-2,5 < \log(r) < 0 \quad (4.42)$$

4.2.3.4. Validación de la metodología de la obtención de $K_{D,B}$ mediante resultados experimentales

En esta sección se utilizó la metodología descrita en la sección 4.2.3.3.1 para la determinación del coeficiente de partición entre H_2O y 1,2-dicloroetano de una base débil neutra (Tilosina A).

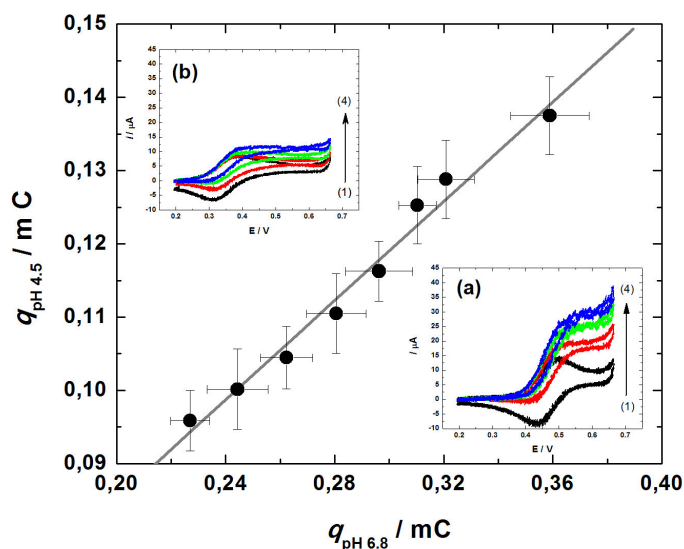


Figura 4.47: Transferencia de Tilosina A a través de la interfase agua|1-2 dicloroetano. Carga obtenida a pH 4,5 (S3) en función de la carga obtenida a pH 6,8 (S2). Inset: voltamperogramas experimentales obtenidos a dos valores de pH diferentes: pH 6,8 en panel (a), y pH 4,5 en panel (b) obtenidos con condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas en fase orgánica. Frecuencia de agitación: (1) 0,00 rpm; (2) 600 rpm; (3) 900 rpm y (4) 1200 rpm. $v = 0,015 \text{ Vs}^{-1}$. Composición de las fases: f.a.: $\text{KCl } 1,0 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Tilosina A } 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y f.o.: $\text{TAPDCC } 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. $r=0,48$. Interfase agua|1,2-dicloroetano.

Los voltamperogramas obtenidos aplicando condiciones hidrodinámicas forzadas para diferentes valores de velocidades angulares para dos valores de pH se muestran en la Fig.4.47(panel a y b). En este caso, los valores de pH corresponden con los sistemas representados por S2 (pH 8,0) y S3 (pH 5,0) en la Fig.4.41. De la integración de la corriente en el barrido de potencial de ida se puede obtener la carga total transferida a lo largo de ese barrido. Para poder obtener el valor de

$K_{D,TiA}$ es necesario realizar una regresión lineal de la carga total transferida medida a pH = 4, 5 (S3) como función de la carga total transferida medida a pH = 6, 8 (S2). Las condiciones hidrodinámicas forzadas se aplican en fase orgánica y se utilizó un valor de $r = 0,48$.

En la Fig.4.47 se muestra $q_{pH4,5}^{v_x^o}$ en función de $q_{pH6,8}^{v_x^o}$. La pendiente de esta curva es igual a

$$a = \frac{\alpha_{TiA,S3}}{\alpha_{TiA,S2}} \left[\frac{1 + r\alpha_{TiA,S2}K_{D,TiA}}{1 + r\alpha_{TiA,S3}K_{D,TiA}} \right] \quad (4.43)$$

con lo cual el valor del coeficiente de partición puede calcularse con esta última ecuación. Considerando $pK_{a,HTiA^+}^w = 7,73$ [42] y que el valor de la pendiente de la regresión lineal 4.47 es $a = (0,34 \pm 0,02)$, el valor que se obtiene del coeficiente de partición utilizando la Ec.4.35 es $\log(K_{D,TiA}) = 3,3 \pm 0,2$. Existe una gran concordancia entre este valor obtenido y el informado por Fernández et al. ($\log(K_{D,TiA}) = 3,1 \pm 0,1$) [35].

Bibliografía

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [2] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry, 3er Ed.* Springer, Berlín Heidelberg, 2005.
- [3] K. A. Gooch, L. Qiu, A. C. Fisher, A. J. Bard, M. Stratnamm, and E. J. Calvo. *in: Interfacial Kinetics and Mass Transport*. Wiley-VCH, New York, 2003.
- [4] L. F. Richardson. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 210:307, 1911.
- [5] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, 1962.
- [6] V. S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [7] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Southampton, 1985.
- [8] R. G. Compton, C. Batchelor-McAuley, and E. J. F. Dickinson. *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions*. Imperial College Press, London, 2012.
- [9] H. H. Girault. *Analytical and Physical Electrochemistry*. EPFL Press, 2004.
- [10] R. S. Nicholson and I. Shain. *Analytical Chemistry*, 36:706, 1964.
- [11] J. E. B. Randles. *Transactions of the Faraday Society*, 44:327, 1948.
- [12] J. E. B. Randles. *Transactions of the Faraday Society*, 48:828, 1952.
- [13] R. A. Iglesias and S. A. Dassie. *Ion Transfer at Liquid|Liquid interfaces*. Nova Publishers, New York, 2010.

- [14] R. G. Compton, E. Laborda, and K. R. Ward. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. Imperial College Press, London, 2014.
- [15] B. Kralj and R. A. W. Dryfe. *Journal of Physical Chemistry B*, 106:6732, 2002.
- [16] E. J. Calvo. *in: Comprehensive Chemical Kinetics Volume 26 - Electrode Kinetics - Principles and Methodology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986.
- [17] Y. Shao, M. D. Osborne, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 318:101, 1991.
- [18] J. Koryta. *Electrochimica Acta*, 24:293, 1979.
- [19] H. H. Girault, J. O. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White. *in: Modern Aspects of Electrochemistry, vol 25*. Plenum Press, New York, 1993.
- [20] K. Arai, F. Kusu, K. Takamura, A. G. Volkov, and D. M. Deamer. *in: Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [21] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, and J.A. Ortuño. *Electrochimica Acta*, 106:244, 2013.
- [22] F. Reymond, P. Carrupt, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449:49, 1998.
- [23] P. D. Beattie, R. G. Wellington, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:317, 1995.
- [24] C. J. Pedersen. *Journal of the American Chemical Society*, 89:7017, 1967.
- [25] C. J. Pedersen. *Journal of the American Chemical Society*, 92:386, 1970.
- [26] H. K. Frensdorff. *Journal of the American Chemical Society*, 93:600, 1971.
- [27] J.J. Christensen, D.J. Eatough, and R.M. IzattPedersen. *Chemical Reviews*, 74:351, 1974.
- [28] N.S. Poonia and A. V. Bajaj. *Chemical Reviews*, 79:389, 1985.
- [29] S. A. Dassie, L. M. Yudi, and A. M. Baruzzi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 464:54, 1999.
- [30] T. Kakiuchi and M. Senda. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 300:431, 1991.

- [31] A. Sabela and R. Mareček, Z. Fuoco. *Electrochimica Acta*, 37:706, 1992.
- [32] A. J. Olaya, M. A. Méndez, F. Cortes-Salazar, and H. H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644:60, 2010.
- [33] P. Vanysek. *in: D.R. Lide (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics 85th Ed.* C.R.C. Press New York, 2005.
- [34] S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728:51, 2014.
- [35] R. A. Fernández, M. I. Velasco, L.I. Rossi, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650:47, 2010.
- [36] J.I. García, R.A. Iglesias, and S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586:225, 2006.
- [37] J. I. García, R. A. Fernández, A. J. Ruggeri, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594:80, 2006.
- [38] R. A. Fernández, M. I. Velasco, L. I. Rossi, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650:47, 2010.
- [39] J.I. García, M.B. Oviedo, and S.A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645:1, 2010.
- [40] R. A. Fernández and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624:121, 2008.
- [41] J. M. Ovejero, R. A. Fernández, and S. A. Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666:42, 2012.
- [42] 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, Reese C.P., and C.B. Vu. *Journal of Medicinal Chemistry*, 40:1340, 1997.

Capítulo 5

Estudio de la dinámica del fluido. Resolución de un modelo bidimensional por el método de elementos finitos

Hasta este momento, todos los resultados provenientes de simulaciones digitales corresponden a modelos monodimensionales resueltos ya sea por diferenciación finita explícita o por el método de transformada de Laplace. En ambos, el proceso de transferencia de carga se acopla a un proceso de transporte de materia en donde la convección se introduce como un parámetro fenomenológico en las ecuaciones que describen el transporte de materia. Estos métodos de resolución fueron aplicados a un modelo monodimensional en el cual se plantean suposiciones que representan simplificaciones de los procesos físicos relevantes para describir el proceso completo. En este capítulo, el modelo se amplía, con lo cual existen mayores grados de libertad, por ejemplo, es necesario definir la identidad del fluido contenido en la celda, la geometría de la celda, etc. para lo cual la herramienta matemática necesaria para resolver el modelo debe ser más avanzada para lograr un nivel de detalle mayor en la resolución del sistema. El método utilizado en este capítulo es el método de elementos finitos, el cual consiste en dividir el espacio en subregiones. Estas subregiones del espacio son llamados elementos, los cuales se unen en puntos llamados nodos. Es decir que el espacio queda definido por un mallado que define el tamaño de los elementos. Las ecuaciones diferenciales son resueltas en cada nodo. Una de las ventajas del método de elementos finitos respecto al método de diferenciación finita es la naturalidad para incorporar mallados no uniformes, con lo cual este método es conveniente para resolver problemas con geometrías complejas. Por otra parte, el método de elementos finitos tiene la dificultad de que es más complicado de programar en comparación con el software

que utiliza el método de diferenciación finita como método de resolución [1]. Es por esta razón que se utilizó el software Comsol MultiPhysics. Dickinson y Fontes analizan el uso del software comercial Comsol MultiPhysics para estudiar procesos electroquímicos y detallan consideraciones prácticas relevantes para la resolución de modelos por elementos finitos [2]. Como antecedentes de la utilización del método de elementos finitos en problemas electroquímicos y de hidrodinámica se puede destacar el trabajo de Prentice y Tobias, quienes describieron los beneficios de utilizar diferenciación finita y elementos finitos para simulaciones electroquímicas [3], Stephens y Moorhead [4, 5], Penczek et al. [6, 7] y Stephens y Fisher [8–10] simularon numerosos problemas de difusión y de hidrodinámica utilizando el método de elementos finitos. Por su parte, Unwin y colaboradores [11] presentaron un método para medir los coeficientes de permeabilidad de protonóforos utilizando microscopía confocal acoplado a microelectroquímica utilizando modelos resueltos por elementos finitos. Cecilia et al. [12, 13] utilizaron el método de elementos finitos para simular en una dimensión el proceso de adsorción controlado por difusión. Aoki et al. [14] utilizaron elementos finitos para simular el proceso de transferencia de carga en un electrodo con revestimiento de una lámina de polímero. Amemiya y Rodgers [15] analizaron con este método la voltamperometría cíclica en electrodos de micropipetas con el objetivo de analizar la cinética del proceso de transferencia de iones en interfases líquido|líquido. Ferrigno y Girault [16] analizaron las fuerzas de fricción en una esfera rígida en un flujo de fluidos no miscibles de diferentes viscosidades y presentaron las analogías con la reacción de transferencias de un ión. Comton, Banks y colaboradores [17] utilizaron el método de elementos finitos para predecir la correlación entre la corriente límite y los coeficientes de difusión y la viscosidad del medio para un electrodo de disco sonificado en modo “face on”.

5.1. Estudio de la hidrodinámica

Para poder alcanzar un mayor entendimiento de lo que ocurre con el transporte de materia cuando se incorporan condiciones hidrodinámicas forzadas se avanzó en la complejización del modelo y de la herramienta matemática de resolución debido a que el nuevo modelo tiene en cuenta fenómenos físicos más detallados. Para poder analizar la hidrodinámica dentro de la celda electroquímica con el objetivo de determinar la validez de la representación de la convección mediante el parámetro fenomenológico v_x utilizado en el modelo monodimensional, la primera parte del estudio se basó en averiguar cómo es la hidrodinámica en un sistema que incluye condiciones hidrodinámicas forzadas en una celda con configuración similar a la utilizada en experimentos electroquímicos, pero en ausencia de un proceso electroquímico acoplado. Es decir, se desacoplaron dos fenómenos físicos de interés para

poder estudiar en detalle la dinámica de fluidos y obtener el campo de velocidades.

5.1.1. Modelo para la dinámica de fluidos. Ecuaciones de Navier-Stokes

El modelo que se utiliza para describir el movimiento de un fluido está basado en las ecuaciones de Navier-Stokes [18]. En particular, para el caso de un fluido newtoniano e incompresible, las ecuaciones son:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{u} + \rho \mathbf{f}_e \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

donde \mathbf{u} es el campo de velocidad, ρ es la densidad del fluido, p es la presión, ν es la viscosidad cinemática del fluido y \mathbf{f}_e representa las fuerzas ejercidas por el exterior sobre el fluido. Si bien los campos incógnitas son dos: presión y velocidad, nosotros en el presente trabajo estamos interesados en el segundo.

5.1.2. Descripción de los parámetros geométricos de la celda

Para definir el sistema, se utiliza una serie de parámetros que definen las dimensiones de la celda y el vástago (H_1, H_2, R_1, R_2) que gira de manera concéntrica con una velocidad angular (ω). Los mismos se pueden observar en la Figura 5.1.

Estos parámetros junto con la viscosidad cinemática del líquido (ν) definen el sistema empleado. Con esta disposición geométrica la celda empleada tendría una altura $H_1 + H_2$ y un radio R_2 . Dentro de la celda se introduce un vástago de radio R_1 sumergido una profundidad correspondiente a H_2 .

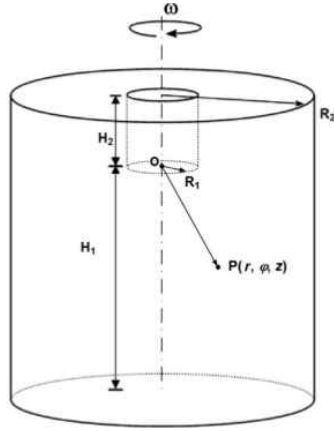


Figura 5.1: Parámetros geométricos de la celda analizada: H_1 corresponde a la distancia entre la base del vástago y la base de la celda; H_2 , la altura del vástago, R_1 , el radio del vástago y R_2 el radio de la celda. El centro del sistema de ejes se halla en el punto de intersección entre la base del vástago, y el eje perpendicular al mismo que pasa por el centro de la celda [19].

5.1.3. Definición de los parámetros adimensionales

Para poder definir de manera completa el campo de velocidad $u(r, \phi, z)$ se necesitan seis parámetros ($H_1, H_2, R_1, R_2, \nu, \omega$). Según el teorema de π -Buckingham para definir un campo de velocidad adimensional en estas condiciones, se necesitan cuatro parámetros adimensionales a elección:

$$Re = \frac{\omega R_1^2}{\nu} \quad (5.2)$$

$$\Lambda = \frac{R_2}{R_1} \quad (5.3)$$

$$\Xi = \frac{H_1}{R_1} \quad (5.4)$$

$$\Delta = \frac{H_2}{R_1} \quad (5.5)$$

Así mismo, el sistema de coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z) y las componentes de velocidad (u_r, u_ϕ, u_z) pueden ser expresadas en coordenadas adimensionales (ρ, φ, ζ) y velocidades adimensionales $(\gamma, \vartheta, \psi)$:

$$\rho = r \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \quad (5.6)$$

$$\varphi = \varphi \quad \text{adimensional} \quad (5.7)$$

$$\zeta = z \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \quad (5.8)$$

$$\gamma = \frac{u_r}{r\omega} \quad (5.9)$$

$$\vartheta = \frac{u_\phi}{r\omega} \quad (5.10)$$

$$\psi = \frac{u_z}{\sqrt{\omega\nu}} \quad (5.11)$$

La importancia de estos parámetros adimensionales radica en que permiten definir un conjunto infinito de celdas de diferentes dimensiones pero con el mismo campo adimensional de velocidades, siempre y cuando el conjunto de los parámetros adimensionales sea el mismo.

Para corroborar lo anterior se llevó el análisis comparativo del campo de velocidad para dos celdas de distinto tamaño pero con los mismos valores de parámetros

adimensionales. La primera, de dimensiones descritas en la Tabla 5.1 y la segunda, de dimensiones un orden de magnitud mayor que la primera descrita en la Tabla 5.2. Para que las dos celdas tengan el mismo conjunto de parámetros adimensionales siendo una diez veces mayor que la otra, es necesario que la más grande posea un velocidad angular 100 veces menor que la más chica (Ec.5.2). Es por esto que la celda mayor posee un valor de $w = 30$ rpm. Como se puede observar en la Tabla 5.3 ambas celdas poseen los mismos valores detallados de parámetros adimensionales, lo cual indica que pertenecen a la misma familia de celdas.

H_1 (mm)	H_2 (mm)	R_1 (mm)	R_2 (mm)	ω (rpm)	ν (m^2s^{-1})
5	1	1	2,5	3000	10^{-6}

Tabla 5.1: Parámetros que definen las dimensiones de la celda real junto al vástago y al fluido (Celda 1).

H_1 (mm)	H_2 (mm)	R_1 (mm)	R_2 (mm)	ω (rpm)	ν (m^2s^{-1})
50	10	10	25	30	10^{-6}

Tabla 5.2: Parámetros que definen las dimensiones de la celda un orden de magnitud mayor a la presentada en Tabla 5.1 junto al vástago y al fluido.

Λ	Ξ	Δ	Re
2,5	5	1	300

Tabla 5.3: Parámetros adimensionales que definen la geometría de un conjunto de celdas. Las celdas descritas en la Tabla 5.1 y en la Tabla 5.2 se encuentran contenidas en esta familia de celdas.

A continuación, se tomó como herramienta de comparación una de las componentes del campo de velocidad, en particular la componente de la velocidad en la dirección z desde la base del vástago hasta la base de la celda. Al comparar los valores de u_z en función de la coordenada z para ambos casos (Fig.5.2a) se observa que los perfiles de velocidad distan de ser los mismos, debido a que la distancia entre la base del vástago y la base de la celda son distintos para ambos casos, y además como los valores de las velocidades angulares son distintos, los valores de

la componente en la dirección z del campo de velocidad es distinto. Si en cambio, se analiza lo que ocurre con el parámetro reducido correspondiente a la componente de la velocidad en z en función de la coordenada adimensional ζ (Fig.5.2b) se obtienen perfiles iguales.

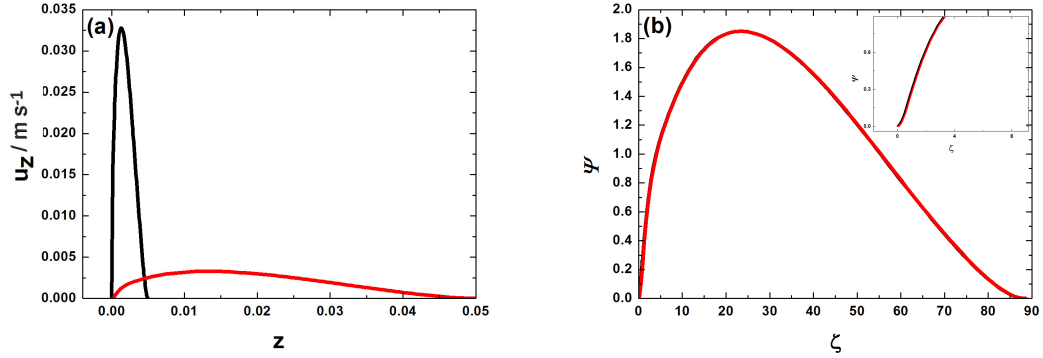


Figura 5.2: Comparación de la componente del campo de velocidad en la dirección z en panel (a) y de la velocidad adimensional en la dirección z en panel (b) a lo largo del eje central para la Celda 1 correspondiente a los datos de la Tabla 5.1 (—) y para una celda diez veces más grande correspondiente a los datos de la Tabla 5.2 (—) manteniendo los mismos parámetros adimensionales para ambos casos.

En este caso, si se realiza un zoom de alguna de las zonas de la Fig.5.2b se observa que existe una mínima discrepancia entre los valores de u_z para ambos casos. Esto no significa que manteniendo el conjunto de los parámetros adimensionales iguales no se llegue a obtener la misma descripción del campo de velocidad, sino que esta pequeña diferencia de perfiles de velocidad existe debido a que el mallado de las celdas no son exactamente iguales. A continuación se analizan en mayor detalle las implicancias del refinamiento del mallado en el cálculo por elementos finitos.

5.1.4. Mallado

El mallado consiste en la subdivisión del espacio en subregiones conocidas como elementos, unidos entre sí por puntos llamados nodos en los cuales se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales que describe los procesos físicos en cuestión. Este mallado puede ser homogéneo a lo largo de toda la extensión de la geometría de la celda, o puede utilizarse un mallado más denso (con elementos de menor tamaño) en las zonas donde los cambios en las propiedades son más pronunciados (por ejemplo, cuando se analiza la hidrodinámica, las zonas del fluido cercanas al vástago que gira o las zonas cercanas a los bordes de la celda). Mientras más denso

es el mallado, mayor es el costo computacional del cálculo realizado.

En la Fig.5.3 se muestran tres mallados predefinidos en Comsol Multiphysics 4.2 para la celda descrita en la Tabla 5.1. Como puede apreciarse, cada mallado se diferencia por la cantidad de elementos y por ende en el número de nodos. A pesar de esto, en los tres casos el mallado se presenta heterogéneo, ya que en la zona central de la celda, por debajo del vástago, el mallado es menos denso mientras que en las zonas cercanas a los bordes de la celda y del vástago el número de elementos del mallado aumenta considerablemente.

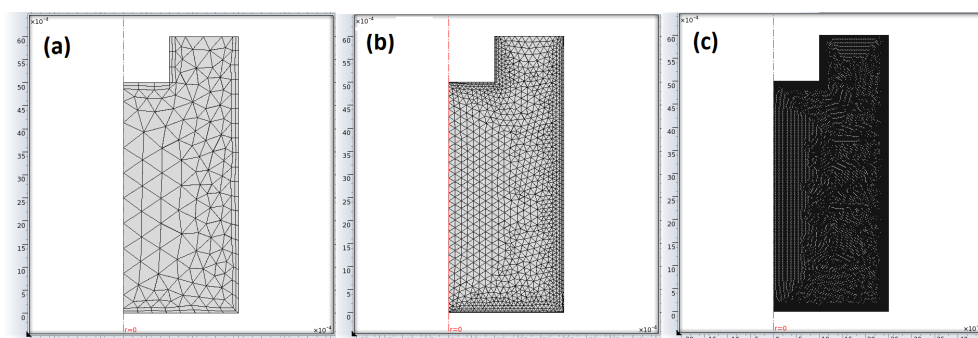


Figura 5.3: Diferentes tipos de mallados de la celda descrita en Tabla 5.1. Extremelycoarse: 306 elementos en panel (a), Normal: 2368 elementos en panel (b) y Extremelyfine: 48137 elementos en (c). El mallado Normal es el mallado por defecto.

Para entender en mayor detalle el efecto que tiene un refinamiento del mallado en el cálculo de la componente en la dirección z del campo de velocidad se tomó la celda descrita en la Tabla 5.1 y se utilizaron los tres mallados detallados en la Fig.5.3. Lo que se observa en la Fig.5.4 es que si bien los tres mallados utilizados difieren considerablemente en la cantidad de nodos, no difieren significativamente en el valor de la componente z del campo de velocidad calculado. Esto se debe a que la naturaleza del cálculo no encierra un procedimiento complejo, por lo que no se necesita de una descripción tan refinada de cada sección de la celda.

Sólo si se realiza un acercamiento en la zona del valor máximo de las curvas, se observa una diferencia, la cual representa un error relativo menor al 0,05 %, lo que indica que la dispersión entre las curvas calculadas con los tres mallados mencionados es mínima por lo que se concluye que el mallado Extremelycoarse es perfectamente utilizable en este cálculo. De todos modos es necesario verificar que el mallado elegido permite obtener la señal convergida, ya que no siempre el mallado por defecto lo asegura ya que depende de la complejidad de la física involucrada y de la geometría [20].

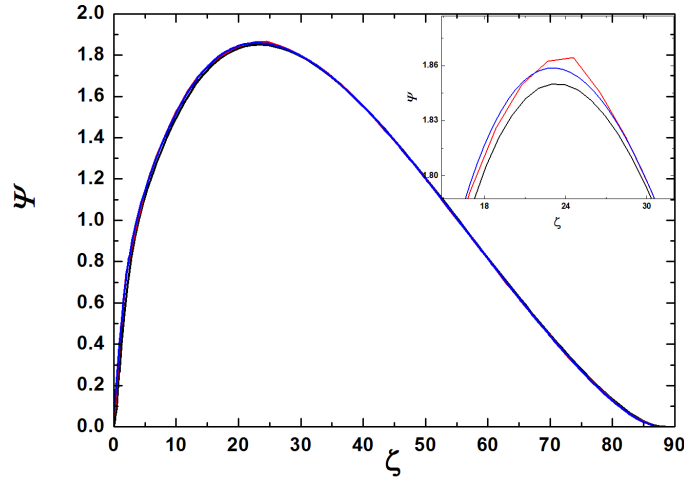


Figura 5.4: Comparación de los valores de velocidad adimensional a lo largo del eje central en la dirección z para tres mallados distintos. Celda descrita en Tabla 5.1. Mallado Extremelycoarse (—), mallado Normal (—) y mallado Extremelyfine (—). Inset de la zona correspondiente al valor máximo de velocidad adimensional.

5.1.5. Comparación entre los resultados obtenidos a partir de la expresión de Cochran y Levich y una celda real

Una vez definidos los parámetros adimensionales y habiendo visto la importancia de los mismos para definir familia de celdas, se compararon los perfiles de la componente en z del campo de velocidad adimensional (Ec.5.11) para una celda real de dimensiones finitas (Tabla 5.1) con las expresiones analíticas desarrolladas por Cochran y Levich que permiten calcular las velocidades en la cercanía de un electrodo rotatorio.

Como se puede observar en la Fig.5.5 la componente en z del campo de velocidad adimensional deducida por Cochran y Levich, posee un valor constante a lo largo del eje central de la celda, salvo en la inmediaciones del vástago que gira ($\zeta \simeq 0$). Esto supone una celda infinitamente extensa con un vástago de espesor nulo. En definitiva, las expresiones de Cochran y Levich suponen una celda ideal, pudiendo ser utilizadas para describir las velocidades en las inmediaciones del vástago. En cambio, en una celda real, existen dos grandes diferencias respecto del caso ideal. La primera consiste en que como la celda posee dimensiones finitas, en la base de la celda el perfil de velocidad adimensional en la dirección z llega

a 0 debido a que allí se sitúa una de las paredes rígidas de la celda. La segunda diferencia se observa alrededor de la zona media de la celda en donde la componente en z del campo de velocidad adimensional se ve incrementada respecto del caso ideal, efecto producido por los rebotes del fluido con las paredes de la celda (efecto ausente en la celda ideal por la ausencia de rebotes debida a la extensión infinita de la celda).

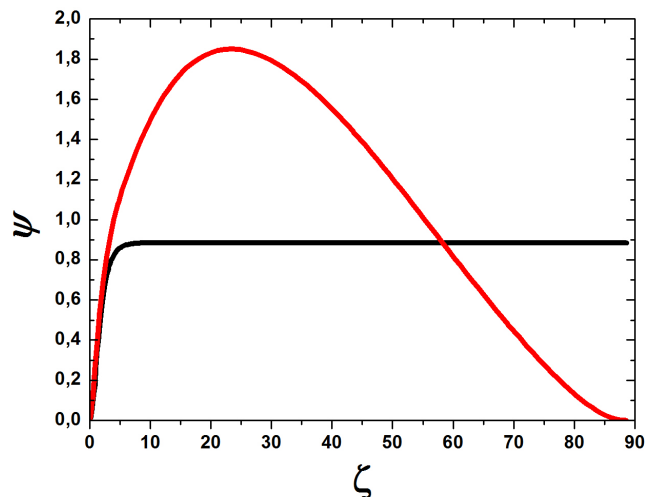


Figura 5.5: Comparación de la velocidad adimensional a lo largo del eje central en la dirección z entre la expresión de Cochran (—) y la celda real (—) (Tabla 5.1).

Por último, se puede observar que para distancias muy próximas a la base del vástago ambos perfiles de velocidad coinciden, por lo que en esa zona es posible trabajar con las expresiones de Cochran sin temor de calcular un campo de velocidad distinto al que surge de una celda real.

Cabe aclarar que el campo de velocidad graficado en la Fig.5.5 debería ser negativo de acuerdo al origen de coordenadas descrito en la Fig.5.1 pero como es una costumbre mostrar la componente en z de la velocidad para la expresión de Cochran con valores positivos, se emplea la misma convención, o sea, velocidades ascendentes como positivas, para el caso de la celda real para poder realizar la comparación.

Los resultados obtenidos a partir de la Fig.5.5 son muy relevantes debido a que representan la conexión con el modelo 1D presentado anteriormente, donde se ve claramente que no hay presente en la celda una velocidad lineal perpendicular a

la base del vástago a lo largo del eje central que sea constante, sino que es una función de la distancia.

En la Fig.5.6 se observa una imagen en dos dimensiones de la celda de trabajo, la cual por rotación de 360° alrededor del eje de simetría, describe la geometría de la celda real (Fig.5.1). En esta figura se muestra cómo varía el módulo del campo de velocidad en cada punto del fluido, obteniendo los mayores valores en las proximidades del vástago. Además se detectan dos zonas de recirculación del fluido, una a la altura del vástago y otra por debajo del mismo.

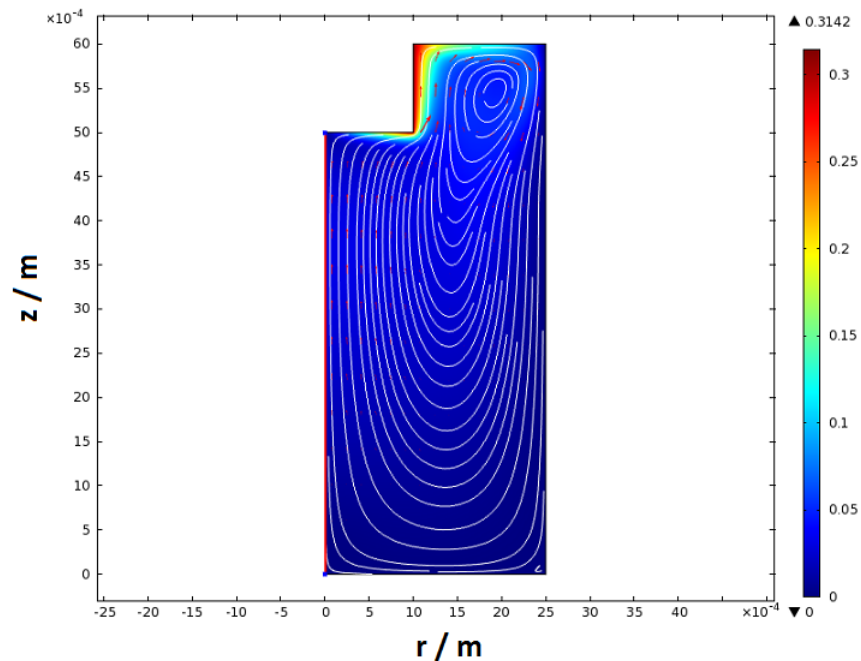


Figura 5.6: Mapa de colores del módulo del campo de velocidades expresadas en m s^{-1} . En rojo se representan los vectores velocidad y en blanco se detallan las streamlines (líneas tangentes a los vectores velocidad). La línea roja en el borde izquierdo de la celda representa el eje de simetría. Parámetros de simulación: Tabla 5.1.

Además, se observan los vectores del campo de velocidad en los diferentes puntos del fluido, con sus respectivas líneas de corriente (streamlines) las cuales representan líneas tangentes al campo de velocidad en todo punto. Como el método de resolución empleado es estacionario, las líneas de corriente no cambian con el tiempo. Por otra parte, cuando se analiza la componente en la dirección z del campo de velocidad (Fig.5.7) se observa en mapa de colores cómo quedan definidas las dos zonas de recirculación, pudiendo determinar claramente en qué zonas de la

celda los elementos de volumen ascienden y descienden. Si se observa debajo del vástago, se encuentra que el movimiento del fluido es ascendente, mientras que en la cercanía de las paredes de la celda el movimiento del fluido es descendente.

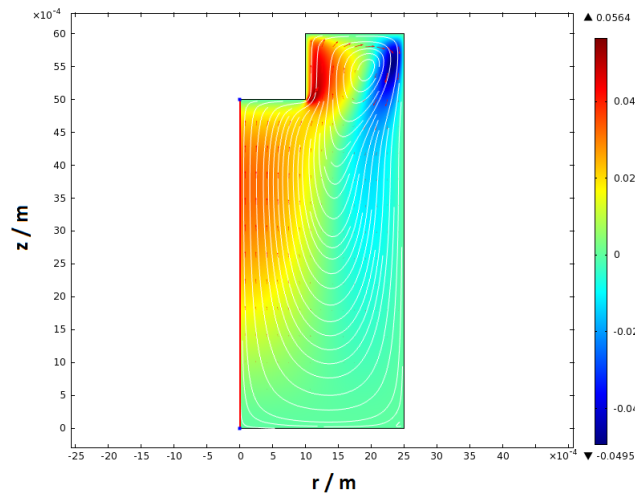


Figura 5.7: Mapa de colores de la componente z del campo de velocidad. Parámetros de simulación: idem a la Fig.5.6.

5.1.6. Efecto de la altura del vástago sobre la hidrodinámica del fluido

Es interesante analizar cómo se modifica el campo de velocidad cuando varía la altura relativa del vástago respecto de la celda.

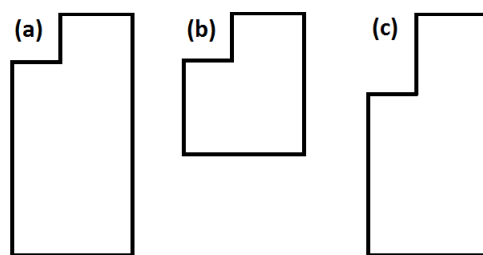


Figura 5.8: Esquema de las celdas simuladas. $H_1 = 5$ mm y $H_2 = 1$ mm en panel (a), $H_1 = 2,5$ mm y $H_2 = 1$ mm en panel (b) y $H_1 = 4$ mm y $H_2 = 2$ mm en (c).

Para esto, se tomó la celda descrita en la Tabla 5.1 (Fig.5.8a) y se disminuyó la

distancia H_1 a la mitad (Fig.5.8b) con el objetivo de simular el mismo vástago en una celda más pequeña. Por otra parte, se mantuvo constante la altura de la celda ($H_1 + H_2$) y se incrementó la altura del vástago al doble de su valor (H_2) (Fig.5.8c).

Cuando se compara la componente en la dirección z del campo de velocidad, se observa que cuando disminuye H_1 (Fig.5.8b) el máximo obtenido para ψ aumenta (Fig.5.9). Esto se debe a que al disminuir el tamaño de la zona de recirculación que se encuentra debajo del vástago los rebotes del fluido con las paredes de la celda son más intensos provocando que en el centro de la celda el movimiento ascendente se produzca con mayor velocidad. Mientras que si se incrementa la altura del vástago manteniendo la altura de la celda constante (Fig.5.8c), se observa que la componente en la dirección z del campo de velocidad posee un máximo de menor valor (Fig.5.9). Esto se puede explicar teniendo en cuenta que al llevar a cabo esta variación en la altura del vástago no sólo se modifica la extensión de la zona de recirculación por debajo del vástago (disminuye), sino que se incrementa la extensión de la zona de recirculación que se encuentra a la altura del vástago. Esto genera una transmisión de menor cantidad de movimiento por debajo del vástago, lo que se traduce en menores velocidades en la dirección z .

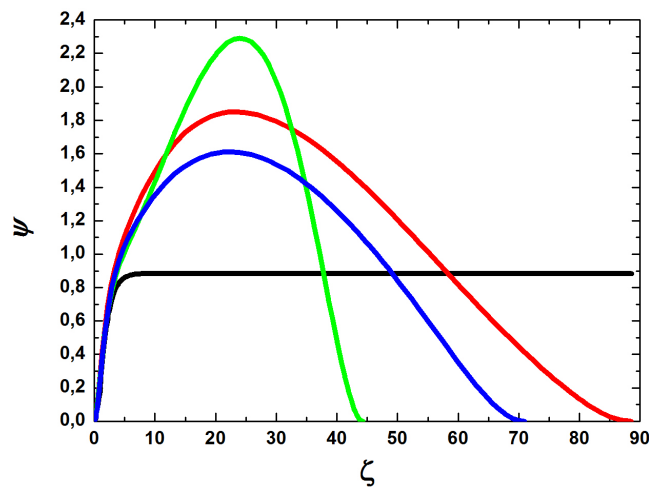


Figura 5.9: Velocidad adimensional a lo largo del eje central en la dirección z . Expresión analítica de Cochran (—), celda real con $H_1 = 5$ mm y $H_2 = 1$ mm (Tabla 5.1) (—), celda real con $H_1 = 2,5$ mm y $H_2 = 1$ mm (—) y celda real con $H_1 = 4$ mm y $H_2 = 2$ mm (—).

Esto se confirma si se analiza para los mismos tres casos descritos anterior-

mente (Fig.5.8) cómo se modifica la componente en z del campo de velocidad en la dirección r a la altura de la base del vástago. Se elige esta línea debido a que representa la unión entre las dos zonas de recirculación del fluido. En la Fig.5.10 se observa que para los casos en que se mantiene la misma altura de vástago (Fig.5.8a y b), la componente en z del campo de velocidad permanece sin cambios, mientras que si aumenta la altura del vástago manteniendo la altura de la celda constante (Fig.5.8c) la componente en z del campo de velocidad disminuye confirmando la transferencia de menor cantidad de movimiento hacia la zona de recirculación que se encuentra por debajo del vástago.

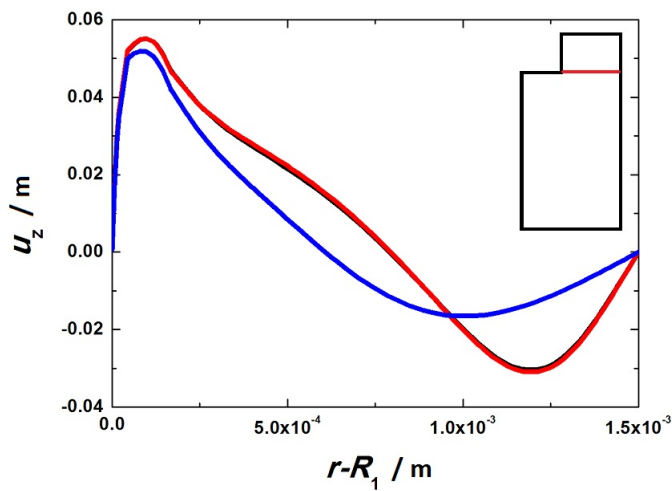


Figura 5.10: Componente del campo de velocidad en la dirección z a lo largo de un eje en dirección r a la altura de la base del vástago. Celda correspondiente a Fig.5.8a(—), celda correspondiente a Fig.5.8b(—) y celda correspondiente a Fig.5.8c(—)

Hasta este momento todo el análisis se llevó a cabo estudiando una celda de tamaño milimétrico (Tabla 5.1) con sus modificaciones. Para tener una idea de lo que ocurre con la hidrodinámica en la fase superior de una celda experimental en una ITIES, se estudió el campo de velocidad de la celda descrita en la Tabla 5.4:

$H_1 + H_2$ (mm)	R_1 (mm)	R_2 (mm)	ω (rpm)	ν (m^2s^{-1})
62	3	9	300	10^{-6}

Tabla 5.4: Parámetros que definen las dimensiones de la celda real junto al vástago y al fluido. Celda de tamaño equivalente a celda experimental.

Al analizar lo que ocurre con el módulo del campo de velocidad al variar el largo del vástago (Fig.5.11) se observa un aumento en el número de vórtices en la zona de recirculación correspondiente a la altura del vástago. Los vórtices graficados en el plano r - z se constituyen por el conjunto de streamlines que representan el movimiento del fluido en sentido horario o anti-horario respecto del centro del vórtice, y el vórtice consecutivo, en el sentido contrario. Cada centro de vórtice constituido por un punto, representa un elemento de volumen que no tiene componentes del campo de velocidad en el plano r - z , por lo que ese elemento de volumen girará 360° con un período determinado describiendo en su recorrido la forma de un anillo circular rodeando el eje central. La situación descrita en la Fig.5.11 alcanza un estado estacionario, el cual es indicado por la invarianza temporal de las streamlines. Esto implica que el campo de velocidad no se modifica con el paso del tiempo.

Cada vórtice se caracteriza por comportarse como un pequeño recipiente con agitación capaz de producir un mezclado dentro del mismo vórtice y con los vórtices vecinos. La mayor contribución al vector velocidad lo da la componente en ϕ ya que la velocidad angular que se define en el sistema es aplicada en esa componente.

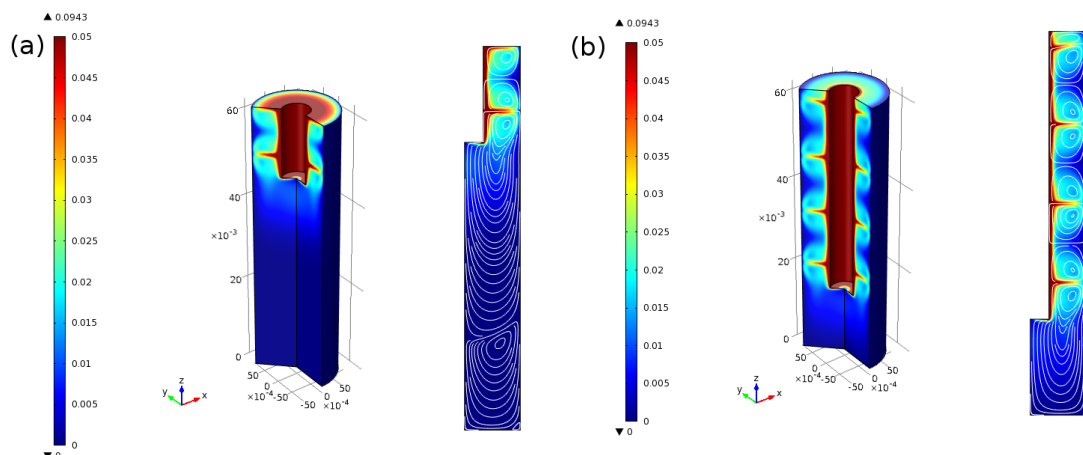


Figura 5.11: Mapa de colores del módulo del campo de velocidad para dos celdas de igual tamaño pero diferente altura de vástago. Parámetros geométricos descritos en Tabla 5.4. $H_1 = 46,5$ mm y $H_2 = 15,5$ mm en panel (a) y $H_1 = 15,5$ mm y $H_2 = 46,5$ mm en panel (b).

Es importante notar que en las sucesivas zonas de contacto entre dos vórtices consecutivos los elementos del fluido sólo poseen componente r de velocidad en el plano r - z . Estos vectores del campo de velocidad pueden tener un sentido hacia la pared de la celda, o hacia la pared del vástago. Estos últimos poseen un valor de

velocidad en la componente r menor que los primeros, ya que la nueva trayectoria deriva de los rebotes con la pared de la celda (Fig.5.12). El sentido en la dirección r cambia alternadamente entre dos vórtices sucesivos. Este conjunto de elementos de fluido que se dirige hacia la pared de la celda con dirección perpendicular al eje central de la celda actúa como un “jet” de fluido, siendo interesante su detección electroquímica por medio de la utilización de electrodos en la pared de la celda a la altura del “jet”.

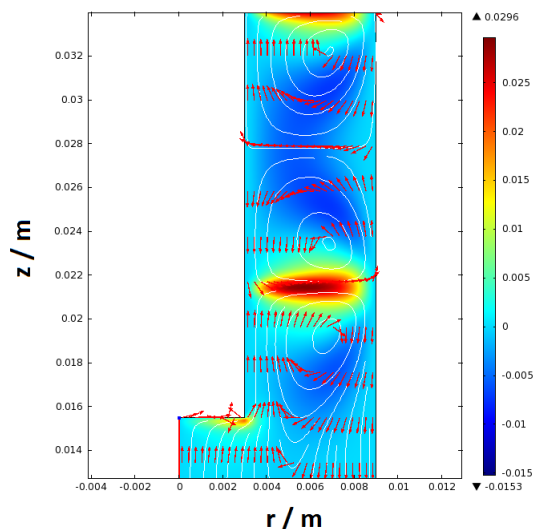


Figura 5.12: Mapa de colores del campo de velocidad en la dirección r en ms^{-1} para una celda simulada. Zoom realizado en torno al origen del sistema de coordenadas (Fig.5.1). Parámetros geométricos descritos en Tabla 5.4.

5.1.7. Comparación entre resultados experimentales obtenidos por RMN y simulados

Se realizó una importante colaboración con el grupo dirigido por el Prof. Dr. Rodolfo Acosta de Famaf Universidad Nacional de Córdoba, que ha desarrollado la técnica de imágenes por RMN, la cual posibilita obtener los campos de velocidad de un fluido en una celda experimental. Como se puede apreciar en la Fig.5.13, en la región del centro de la celda por debajo del vástago se observa claramente un movimiento ascendente del fluido. En la región cercana a las paredes de la celda, el fluido tiene un movimiento descendente y en la zona cercana a las paredes del vástago, si bien el mapa de colores está calibrado para poder ver con mayor detalle las velocidades más pequeñas y por eso en algunas zonas satura el color rojo, la

tendencia predominante es la de un movimiento ascendente.

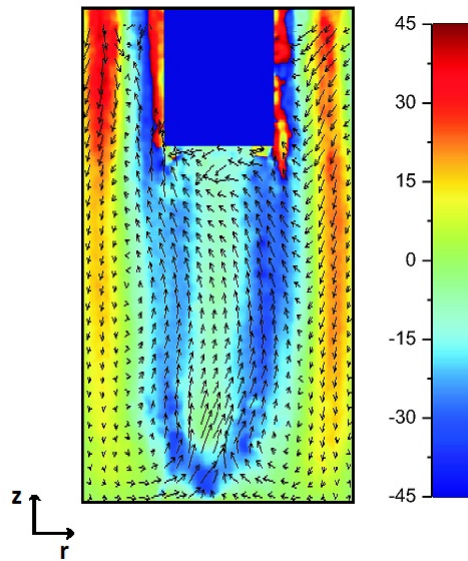


Figura 5.13: Mapa de colores del campo de velocidad en la dirección z en mms^{-1} para una celda experimental. $H_1 = 15,00$ mm, $H_2 = 62,00$ mm, $R_1 = 3,00$ mm y $R_2 = 7,85$ mm. $w = 900$ rpm.

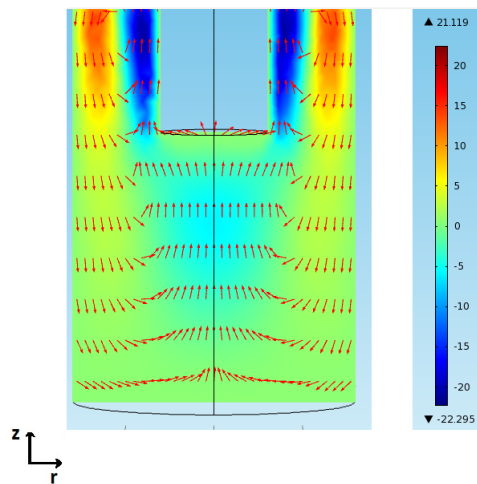


Figura 5.14: Mapa de colores del campo de velocidad en la dirección z en mms^{-1} para una celda simulada. $H_1 = 15,00$ mm, $H_2 = 62,00$ mm, $R_1 = 3,00$ mm y $R_2 = 7,85$ mm. $w = 900$ rpm.

Cabe destacar que si bien el movimiento del fluido no es completamente simétrico dentro de la celda, a medida que la velocidad angular de rotación del vástago aumenta, más simétrico se vuelve el campo de velocidad.

Este hecho permite realizar la comparación del experimento con los resultados provenientes de la simulación, debido a que estos fueron llevados a cabo mediante la imposición en el modelo de una resolución 2D con simetría axial.

Como se puede observar en la Fig.5.14 el mismo patrón de colores se encuentra para el mapa de colores del campo de velocidad en la componente z en comparación con la Fig.5.13, pero los valores absolutos de la velocidad difieren apreciablemente. Esta diferencia entre experimento y simulación puede deberse a causas variadas entre las que se pueden citar la generación de una pequeña precesión en el movimiento angular del vástago y la diferencia de adhesión entre el vástago y el agua en el experimento y en la simulación.

De todo este análisis, además se puede obtener una información muy valiosa respecto de una celda utilizada en ITIES, ya que si se toma la base de la celda estudiada como lo que sería el nivel de la interfase en una ITIES, se concluye que el fluido llega a la interfase indirectamente. Es decir, como producto de los rebotes del fluido con las paredes de la celda. Además, esta llegada de materia se produce mayoritariamente favorecida por la componente en r del campo de velocidad que genera una especie de barrido de la superficie correspondiente a la base de la celda (o a la interfase en ITIES).

5.2. Físicas acopladas: electroquímica y dinámica de fluidos

Luego de analizar en profundidad la hidrodinámica dentro de la celda, el estudio continúa complejizando el modelo que se desea resolver, para lo cual se incorpora la electroquímica como otro proceso físico acoplado. Los resultados que se muestran en el resto del capítulo, provienen de una resolución monodimensional del proceso electroquímico, ya que para calcular la corriente del sistema se realiza una integral de línea sobre la interfaz electrodo/solución correspondiente al electrodo de trabajo y una resolución bidimensional con simetría axial para la resolución de la dinámica del fluido.

5.2.1. Parámetros adimensionales: dinámica de fluidos acoplada a la transferencia de carga

Uno de los grandes beneficios que tiene trabajar con parámetros geométricos adimensionales es que permiten definir un conjunto infinito de celdas que poseen la misma respuesta para la variable que se está evaluando. Cuando sólo se describe la hidrodinámica dentro de la celda (sección 5.1.3) es posible la obtención de los parámetros adimensionales correspondientes. Pero cuando se incorpora un proceso electroquímico, en particular la oxidación de la especie R (R5.1)



y se la acopla al proceso hidrodinámico, la posibilidad de obtener parámetros adimensionales se anula, debido a que al modificar el tamaño de la celda, y por consiguiente el tamaño del electrodo, cambia el mecanismo de transporte de llegada de materia a la superficie del electrodo, provocando cambios en la señal electroquímica. Esto se puede observar en la Fig.5.15 donde se muestran los dos tipos de transporte de materia según el tamaño del electrodo utilizado.

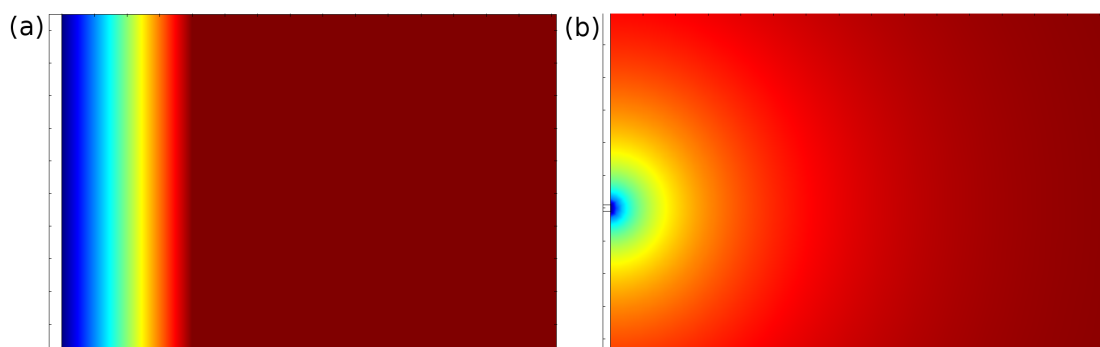


Figura 5.15: Mapa de colores de la concentración de la especie oxidada (O). Electrodo de trabajo con un área expuesta de largo igual a $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ en el panel (a) y de $7,85 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ en el panel (b)

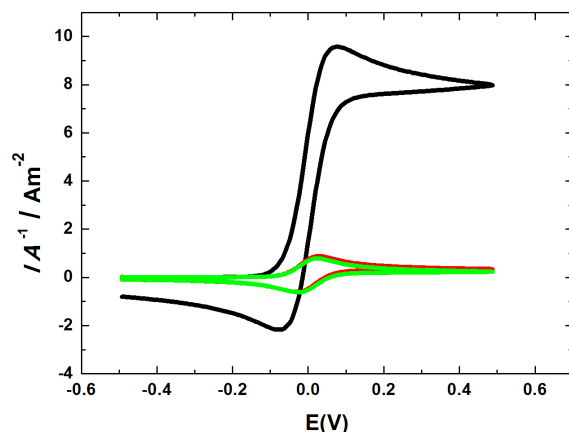


Figura 5.16: Efecto del tamaño del electrodo de trabajo en la respuesta voltamperométrica informada como densidad de corriente en Am^{-2} para una celda simulada. Electrodo con área expuesta de longitud $7,85 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ (—), $7,85 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ (—) y $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ (—).

Cuando el tamaño del electrodo es demasiado pequeño tal que la longitud del electrodo donde se produce efecto de borde es comparable con la del tamaño completo del electrodo, se observa que el transporte de materia se lleva a cabo de manera esférica. En cambio, cuando la sección de electrodo donde se produce efecto de borde es despreciable respecto al tamaño del electrodo, el transporte de materia se lleva a cabo en forma de planos paralelos, es decir, como una difusión lineal semi-infinita. El efecto de esta diferencia en el transporte de materia repercute apreciablemente en la señal electroquímica, como se puede apreciar en la Fig.5.16.

Como se puede analizar a partir de los resultados, el transporte de materia con geometría esférica genera una mayor llegada de materia en las cercanías del electrodo por lo que aumenta la densidad de corriente mostrando el voltamperograma una tendencia a alcanzar corriente límite.

5.2.2. Diferencias entre sensar la corriente en la base del vástago y en la base de la celda

Una vez advertida la imposibilidad de generar familias de celdas cuando se acoplan los procesos físicos de hidrodinámica del fluido y electroquímico, el interés recayó en analizar cómo es la respuesta electroquímica en una celda cuando el

electrodo de trabajo se halla en la base del vástago o en la base de la celda. Esta segunda disposición geométrica es de gran importancia para nuestro trabajo debido a que estaría representando la fase de arriba de una ITIES. La celda que se analizó corresponde a la geometría descrita en la Tabla 5.5.

H_1 (mm)	H_2 (mm)	R_1 y R'_1 (mm)	R_2 (mm)	ω (rpm)	ν (m^2s^{-1})
2	4	3	6	0 ó 30	10^{-6}

Tabla 5.5: Parámetros que definen las dimensiones de la celda real junto al vástago y al fluido. R'_1 corresponde al radio del electrodo que se encuentra sobre la base de la celda

Como puede observarse en la Fig.5.17, cuando se analiza el proceso electroquímico sin condiciones hidrodinámicas forzadas, se obtiene el mismo voltamperograma (densidad de corriente) tanto si el electrodo de trabajo se encuentra en la base del vástago como en la base de la celda.

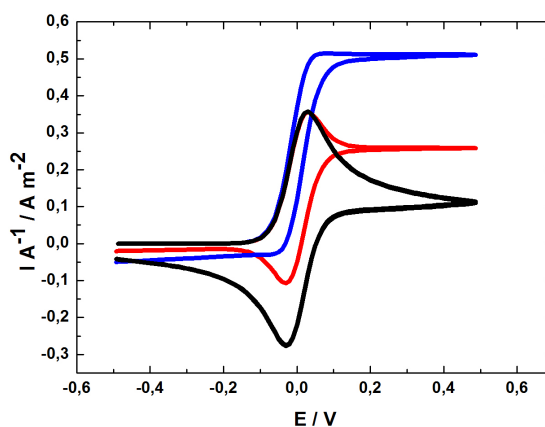


Figura 5.17: Voltamperogramas tomados utilizando la celda descrita en Tabla 5.5. Sensando la corriente en la base del vástago: sin condiciones hidrodinámicas forzadas (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas (—). Sensando la corriente en la base de la celda: sin condiciones hidrodinámicas forzadas (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas (—). Voltamperogramas difusionales superpuestos. $v = 5 \times 10^{-3} \text{ Vs}^{-1}$, $D_{\text{R}} = D_{\text{O}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E^{o'} = 0,0 \text{ V}$.

Esto se debe a que el transporte de materia no se ve afectado más que por el proceso difusional, y por ende la posición del electrodo de trabajo es indistinta respecto de la altura de la celda, siempre y cuando exista seno de solución pa-

ra abastecer a la interfase de materia suficiente. Este sencillo análisis tiene una marcada importancia en la transferibilidad de los resultados. Si bien el comportamiento es el esperado, permite asegurar que el modelo está resuelto correctamente.

En cambio, cuando se introducen condiciones hidrodinámicas forzadas se advierte una diferencia significativa en la forma del voltamperograma para ambos procesos. Ahora sí es importante la ubicación del electrodo de trabajo, debido a que el transporte de materia no es el mismo en cualquier zona de la celda.

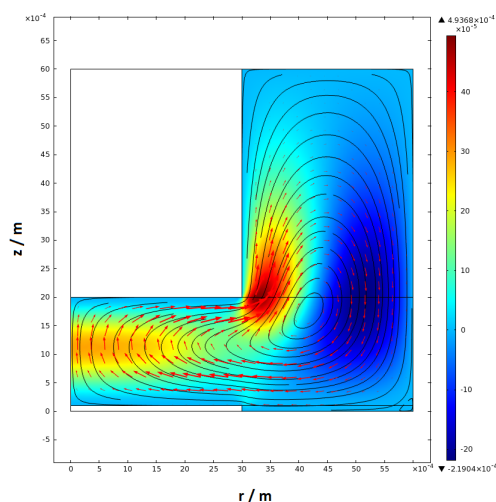


Figura 5.18: Mapa de colores de la componente z del campo de velocidad. En rojo se representan los vectores correspondientes a la velocidad y en negro las streamlines. Parámetros de simulación descritos en Tabla 5.5

Cuando el electrodo se encuentra solidariamente unido al vástago que gira, la transmisión del movimiento es mucho mejor que si el electrodo se encuentra en las lejanías del mismo y por lo tanto el abastecimiento de la superficie del electrodo con reactante y la remoción de producto son más efectivos. Esto genera un pico de corriente elevado en el barrido de potencial de ida y una tendencia a generar corriente límite. Además, en el barrido de potencial inverso, se observa que el pico de corriente es casi nulo, comparado con el proceso sin condiciones hidrodinámicas forzadas, debido a que éstas se encargan de apartar de la zona interfacial al producto generado. Es decir que la hidrodinámica de la celda juega un papel fundamental a la hora de analizar el voltamperograma. A modo ilustrativo, se observa en la Fig.5.18 cómo es la distribución de velocidad en la componente z en la celda estudiada.

Claramente se observa la dirección en la que se mueve el fluido notando que los vectores velocidad de mayor módulo se encuentran en la región cercana al vástago, mientras que en la base de la celda los vectores velocidad presentan menor módulo. Ese modo de transporte de fluido dentro de la celda refleja cómo se transporta el producto una vez generado en la interfase. Si el electrodo de trabajo se encuentra en la base del vástago, como la velocidad es mayor, se genera una remoción más efectiva del producto, llegando al grado tal que luego de los rebotes con las paredes de la celda, parte del producto queda nuevamente a disposición en las cercanías de la interfase.

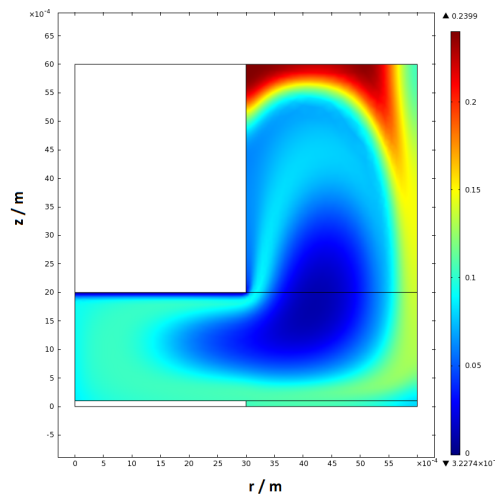


Figura 5.19: Mapa de colores de la concentración de producto expresada en mol m^{-3} .

Este hecho se manifiesta en el voltamperograma (Fig.5.17) ya que la corriente del barrido de potencial inverso no retorna al valor cero, sino que queda un remanente de corriente negativa que indica que aún hay producto en las cercanías de la superficie del electrodo. Este hecho se corrobora en la Fig.5.19 donde se observa la recirculación de producto a lo largo de las paredes de la celda, su base, el centro de la celda y las paredes del vástago. Además, existe una zona de acumulación de materia que es la zona superior de la celda, en donde las concentraciones de producto generado son las mayores.

Esto se debe a que los vectores velocidad en esa zona poseen muy pequeño módulo (Fig.5.18) por lo que resulta difícil la remoción de la materia.

5.2.3. Efecto del cambio en la geometría de la celda sobre la señal electroquímica

Como se vio en la sección anterior, la ubicación del electrodo de trabajo repercute en la señal electroquímica. En esta sección, se analiza el efecto que produce un pequeño cambio geométrico de la celda en la corriente del sistema.

En primera instancia la geometría de la celda que se estudia en esta sección se detalla en la Tabla 5.6

H_1 (mm)	H_2 (mm)	H_3 (mm)	R_1 (mm)	R_2 (mm)	R_3 (mm)	ω (rpm)	ν (m^2s^{-1})
10,0	50,0	0,3	2,0	6,5	2,0	0-1200	10^{-6}

Tabla 5.6: Parámetros que definen las dimensiones de la celda de tamaño real, el vástago y el fluido. Con inclusión de la modificación geométrica en la base de la celda.

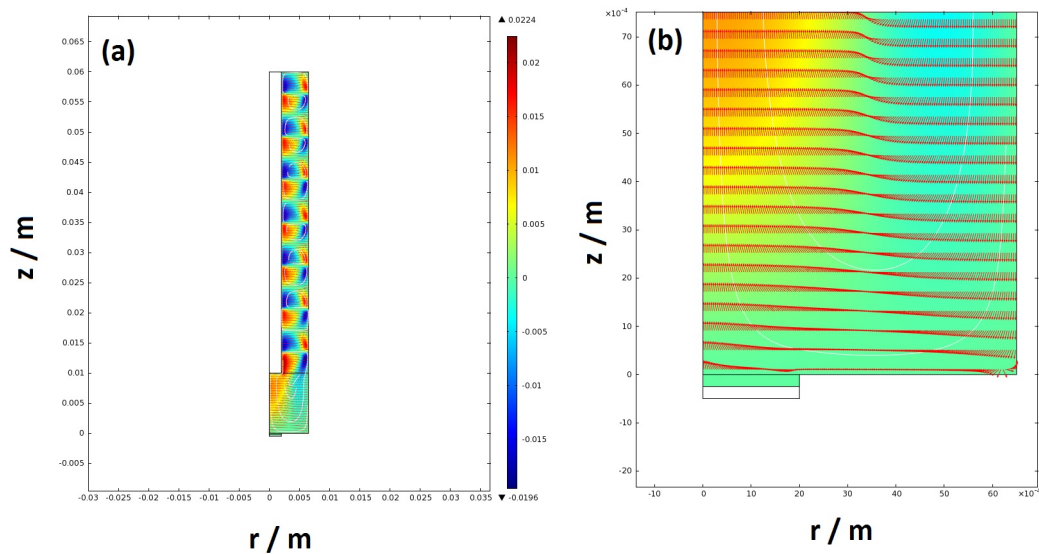


Figura 5.20: Mapa de colores de la componente z del campo de velocidad en el panel (a). Ampliación de la zona correspondiente a la base de la celda en el panel (b). Las flechas indican los vectores velocidad y las líneas blancas las streamlines. Parámetros de simulación descritos en Tabla 5.6.

Como se puede notar, esta tabla posee los parámetros H_3 y R_3 que no fueron utilizados anteriormente. Estos parámetros hacen referencia a la altura y el radio respectivamente de un agregado que se realiza en la base de la celda con el objetivo

de representar de una mejor manera la fase superior de la celda experimental de una celda electroquímica en ITIES, ya que ésta posee una zona interfacial más delgada que el radio de la celda. Para tener una idea de la hidrodinámica del sistema, se realiza una gráfica de la componente z del campo de velocidad (Fig.5.20) en la cual se aprecia que como la extensión del vástago (H_2) es muy grande respecto al tamaño total de la celda ($H_1 + H_2$), la cantidad de vórtices en la zona de fluido a la altura del vástago es grande (14 vórtices).

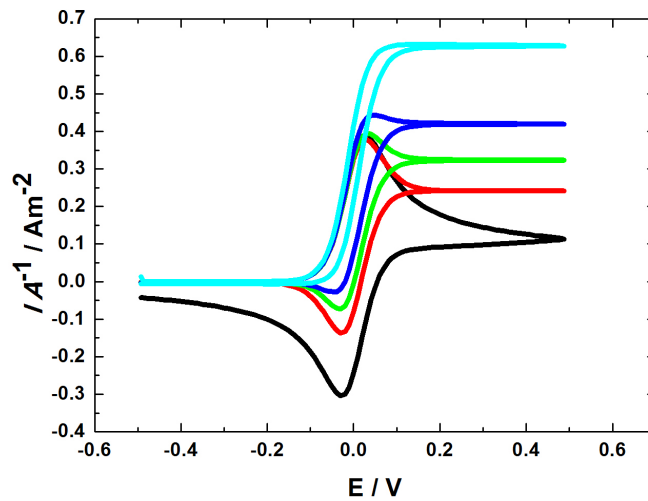


Figura 5.21: Voltamperogramas obtenidos utilizando la celda descrita en Tabla 5.6. Sensando la corriente en la base de la celda. Sin condiciones hidrodinámicas forzadas (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas: 600 rpm (—), 750 rpm (—), 900 rpm (—) y 1200 rpm (—).

En esta celda se coloca el electrodo de trabajo en la base (en el agregado que se coloca en parte inferior de la celda), y se toma la densidad de corriente en ausencia y en presencia de condiciones hidrodinámicas forzadas (Fig.5.21). Claramente se observa que a medida que aumenta la velocidad angular con la que gira el vástago, la corriente en el barrido de potencial de ida tiende a aumentar. A velocidades no tan altas, se observa que el pico de corriente no aumenta respecto del sistema sin aplicación de condiciones hidrodinámicas forzadas, pero sí hay un incremento de la zona del voltamperograma correspondiente a la caída difusional. En cambio, cuando la velocidad angular es relativamente alta se observa que el pico de corriente en el barrido de potencial inverso aumenta y tiende a generar una corriente límite. En ambos casos, en el barrido de potencial inverso el pico de corriente tiende a ser nulo.

A continuación se muestra en la Fig.5.22 cómo una pequeña modificación en la geometría de la celda genera un cambio notorio en la señal electroquímica.

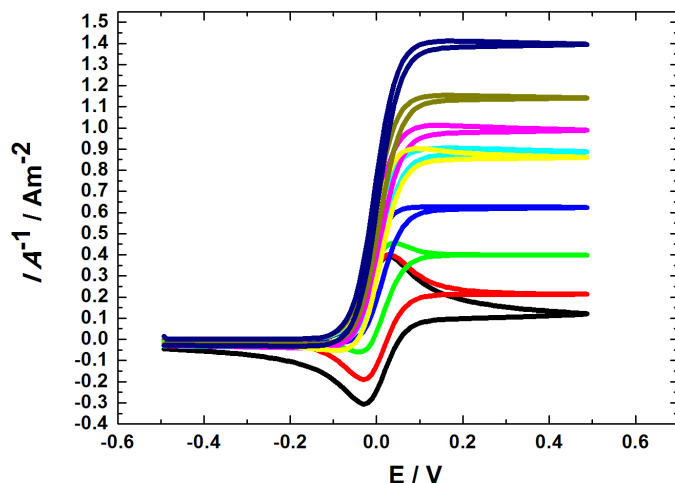


Figura 5.22: Voltamperogramas obtenidos utilizando la celda descrita en Tabla 5.6. Sensando la corriente en la base de la celda. Sin condiciones hidrodinámicas forzadas (—) y con condiciones hidrodinámicas forzadas: 30 rpm (—), 75 rpm (—), 150 rpm (—), 300 rpm (—), 450 rpm (—), 600 rpm (—), 900 rpm (—) y 1200 rpm (—)

Esta modificación corresponde a la generación de una superficie con una inclinación de 45° en una ubicación contigua a la superficie del electrodo de trabajo (Fig.5.24b). Como se puede apreciar en Fig.5.22, a partir de las velocidades angulares bajas, se genera un incremento en el valor de la corriente de pico en el barrido de potencial de ida, lo cual no ocurría sin la modificación geométrica (Fig.5.21). Además, al comparar para una misma velocidad angular (900 rpm) los voltamperogramas con y sin la modificación geométrica en la base de la celda se obtiene que para el primer caso los valores de corriente se duplican respecto del segundo caso (Fig.5.23).

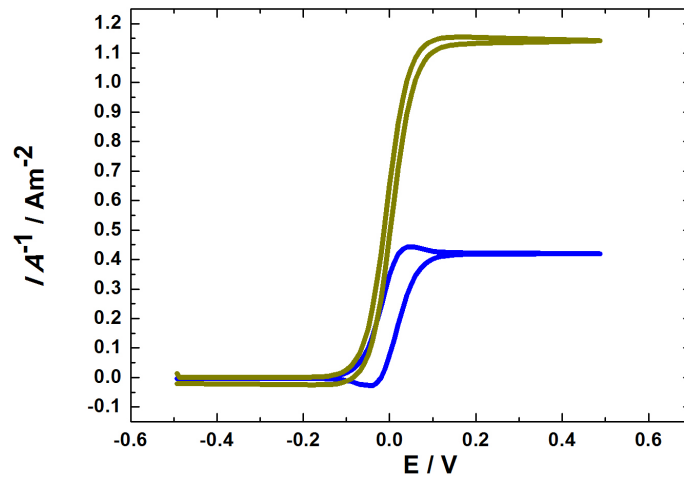


Figura 5.23: Voltamperogramas obtenidos utilizando la celda descrita en Tabla 5.6 sensando la corriente en la base de la celda. Sin modificación geométrica (—) y con modificación geométrica (—). Velocidad angular 900 rpm.

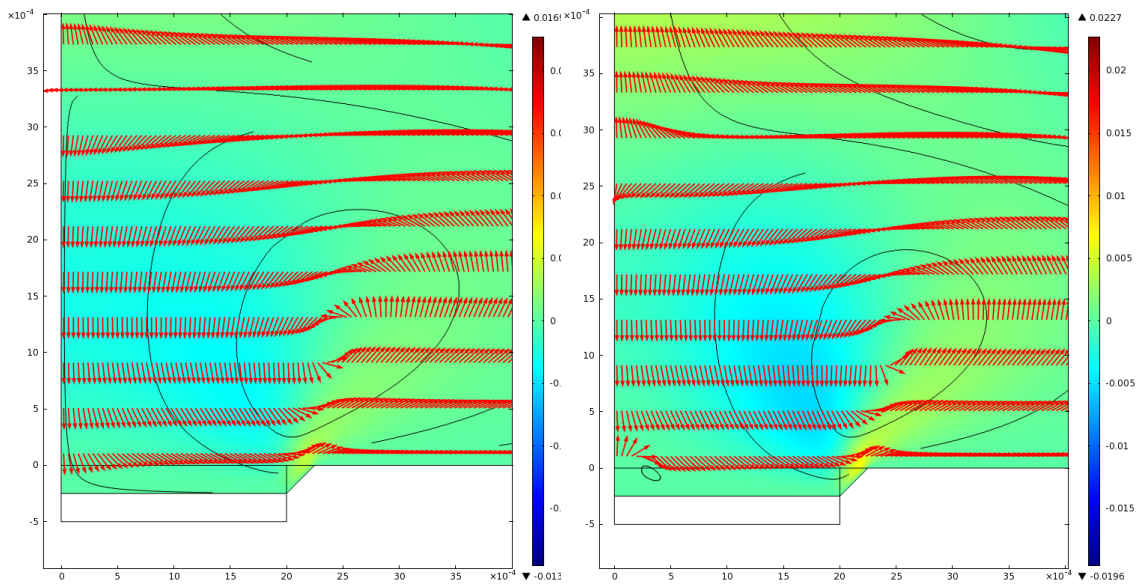


Figura 5.24: Mapa de colores de la componente z del campo de velocidad. Las flechas indican los vectores velocidad y las líneas negras, las streamlines. Velocidad angular igual a 450 rpm en el panel (a) y 600 rpm en el panel (b). Parámetros de simulación descritos en Tabla 5.6.

Por otra parte, en los voltamperogramas tomados con la modificación geométrica en la base de la celda, se observa que se produce una ruptura en la tendencia de aumento de corriente al aumentar la velocidad angular, ya que a 600 rpm se generan menores corrientes que a 450 rpm, lo cual se presenta como un resultado poco intuitivo e impredecible. Para hallar la causa de esta discontinuidad es necesario analizar la hidrodinámica de la celda, en particular en la zona cercana al electrodo de trabajo. En la Fig.5.24 se detallan los vectores velocidad y se observa que para 600 rpm se genera una inversión en el sentido de los vectores velocidad en la parte superior del electrodo de trabajo en la zona correspondiente al eje central de la celda.

Esta inversión en el sentido de los vectores velocidad está dado por la aparición de un pequeño vórtice generando una disminución en la llegada de materia a la interfase lo que se traduce en una menor corriente en el voltamperograma.

Bibliografía

- [1] J. Alden. *Thesis*. Oxford University, 1995.
- [2] E. J. F. Dickinson, H. Ekström, and E. Fontes. *Electrochemistry Communications*, 40:71, 2014.
- [3] G. A. Prentice and C. W. Tobias. *Journal of the Electrochemical Society*, 129:72, 1982.
- [4] M. M. Stephens and E. D. Moorhead. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 220:1, 1987.
- [5] E. D. Moorhead and M. M. Stephens. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 282:1, 1990.
- [6] M. Penczek and Z. Stojek. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 170:99, 1984.
- [7] M. Penczek and Z. Stojek. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 181:83, 1985.
- [8] N. P. C. Stevens, S. J. Hickey, and A. C. Fisher. *Anales de Química*, 93:225, 1997.
- [9] N. P. C. Stevens and A. C. Fisher. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:41, 1997.
- [10] N. P. C. Stevens and A. C. Fisher. *Electroanalysis*, 10:16, 1998.
- [11] J.M.A. Grime, M.A. Edwards, N.C. Rudd, and P.R. Unwin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*, 105:14277, 2008.
- [12] J. Cecilia, J. Galceran, J. Salvador, A. J. Puy, and F. Mas. *Journal of Quantum Chemistry*, 51:357, 1994.
- [13] J. Galceran, J. Salvador, A. J. Puy, J. Cecilia, , and D. J. Gavaghan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 440:1, 1997.

- [14] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, and M. Oyama. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176:41, 1983.
- [15] P. J. F. Rodgers and S. Amemiya. *Analytical Chemistry*, 79:9276, 2007.
- [16] R. Ferrigno and H.H. Girault. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 496:131, 2001.
- [17] A.C. Henley, I.E. and Fisher, R.G. Compton, and C.E. Banks. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:7843, 2005.
- [18] C. Doering and J. D. Gibbon. *Applied Analysis of the Navier-Stokes Equations*. Cambridge University Press, 2004.
- [19] A. Alexiadis, A. Cornell, and M. P. Dudukovich. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669:55, 2012.
- [20] I. J. Cutress, E. J. F. Dickinson, and R. G. Compton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638:76, 2010.

Capítulo 6

Conclusiones

El marco general en el que se desarrolló el presente trabajo de tesis doctoral fue la modelización del proceso de transferencia de carga reversible a través de una interfase líquido|líquido haciendo especial énfasis en la descripción del transporte de materia acoplado el proceso convectivo al difusional. Para ello, se tomó un sistema modelo (la transferencia directa de un ión M^+) para realizar un estudio detallado mediante el empleo de modelos monodimensionales en donde la velocidad de convección se incorporó como un parámetro fenomenológico. Este modelo de transferencia directa fue resuelto por diferenciación finita explícita y por el método de Transformada de Laplace. Este último, permitió generar un parámetro reducido el cual refleja la competencia de velocidades de los procesos involucrados. Estos son: la velocidad de difusión de la especie, la velocidad con la que se perturba el potencial y la velocidad de convección con la que se mueve un elemento de volumen. Este parámetro reducido permitió encontrar familias de voltamperogramas, ya que de mantenerse constante su valor, la función corriente es la misma. Esto amplió los grados de libertad analizados por Randles-Ševčík permitiendo generar un parámetro reducido que incluye el caso donde el único modo de transporte es el difusivo ($v_x^\alpha = 0$).

Una vez racionalizado el parámetro ψ^α y su efecto en la respuesta voltamperométrica, se ampliaron los grados de libertad del sistema agregando más especies, posibilitando el análisis de transferencias facilitadas. En estos casos, la convección resulta ser una herramienta muy útil para dilucidar mecanismos globales de transferencia de carga debido a la respuesta voltamperométrica característica que produce dependiendo donde se hallan los reactantes y los productos y en qué fase se produzca la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas. Dentro de las especies incluídas en el modelo se encuentra la posibilidad de transferir un protón de manera facilitada por la presencia de una base débil neutra. En esta sección de la tesis se desarrolló una metodología que permite obtener el valor del coeficiente

de partición de la base mediante el empleo de condiciones hidrodinámicas forzadas en la fase orgánica o acuosa. Todos los resultados mencionados provenientes de simulaciones digitales fueron comparados con los correspondientes experimentos con el objetivo principal de corroborar la capacidad predictiva de nuestros modelos.

Además se ampliaron los grados de libertad del sistema incluyendo en el modelo la posibilidad de que la transferencia de carga sea cuasi-reversible. En estos modelos se desarrolló una metodología análoga a la utilizada para electrodo sólido para determinar parámetros cinéticos, quedando de manifiesto la gran utilidad de la inclusión de condiciones hidrodinámicas forzadas para trabajar con sistemas en donde la velocidad de transferencia de carga no es infinitamente rápida respecto de la velocidad de transporte de materia y la velocidad de perturbación.

De la necesidad de lograr una descripción más detallada del movimiento del fluido surgió el interés de recurrir a un modelo 2D con simetría axial, el cual fue resuelto por el método de elementos finitos mediante la utilización del software comercial Comsol MultiPhysics 4.2. De esta manera, las condiciones hidrodinámicas forzadas ya dejan de estar representadas por una velocidad monodimensional sino que en este modelo la velocidad angular describe la magnitud de las condiciones hidrodinámicas forzadas. Mediante este modelo se logró estudiar la hidrodinámica dentro de la celda electroquímica comparando los perfiles de velocidad de una celda real con los obtenidos por Levich. Además, se analizó el efecto de la geometría de la celda en la hidrodinámica del fluido detectando dos zonas de recirculación del fluido, una por debajo del vástago y otra a la altura del mismo. Al cambiar la altura en la que se sumerge el vástago en el fluido se observa el cambio en el número de vórtices generados. Los resultados obtenidos utilizando estas simulaciones digitales resueltas con elementos finitos fueron comparados con los obtenidos experimentalmente por MRI, encontrando similitudes en líneas generales en los campos de velocidades en la dirección z para velocidades angulares altas, pero presentando algunas diferencias en lo que respecta a las asimetrías y a los valores absolutos de velocidades debidas a la simetría axial impuesta en el modelo.

Una vez analizada la hidrodinámica del fluido se acopló el proceso electroquímico pudiendo determinar diferencias en la respuesta voltamperométrica midiendo la corriente con el electrodo de trabajo en la base del vástago y en la base de la celda. Además, se pudo determinar cómo una pequeña modificación en la geometría de la celda cambia la hidrodinámica del fluido y por ende genera una respuesta voltamperométrica diferente.

Con todo este trabajo, se logró un mayor entendimiento de la hidrodinámica del fluido en una celda electroquímica y sus implicancias en la respuesta electroquímica pudiendo utilizar esta modificación de la señal como herramienta para dilucidar mecanismos de transferencia de carga y obtener parámetros cinéticos.

Apéndice A

Criterios de convergencia

En el proceso que contempla solo el proceso difusional como único transporte de materia, el valor de Δx es fijado de tal manera de asegurarse que una partícula no se desplace más allá del tamaño de una caja en un dado Δt . Es decir, que el desplazamiento cuadrático medio de una partícula dado por la ecuación de Einstein-Smoluchowski [1]:

$$\delta x = \sqrt{2D_{max}\Delta t} \quad (\text{A.1})$$

corresponda a una fracción de Δx (Ec. 2.18). La siguiente relación entre tamaño de caja y desplazamiento cuadrático medio permite la convergencia del cálculo

$$\frac{\delta x}{\Delta x} = \sqrt{0,9} \quad (\text{A.2})$$

lo que supone un valor de $D_M = 0,45$

$$\frac{\delta x}{\Delta x} = \sqrt{\frac{2D_{max}\Delta t}{\left(\frac{D_{max}^{\alpha}}{D_M}\right)\Delta t}} \quad (\text{A.3})$$
$$\sqrt{0,9} = \sqrt{2D_M}$$

Como el transporte de materia considerado en este trabajo acopla el proceso difusivo con el convectivo, el recorrido de una partícula recibe contribución de ambos procesos. De esta manera la Ec. A.1 es reemplazada por

$$\delta x = \sqrt{2D_{max}^{\alpha}\Delta t} + v_x^{max}\Delta t \quad (A.4)$$

donde v_x^{max} hace referencia a la mayor velocidad lineal monodimensional con la que se mueve un lemento de volumen en cualquiera de las fases. Del análisis de esta expresión surge la necesidad de trabajar con valores de Δt no constantes (pero el mismo durante todo un voltograma), debido a que para valores de velocidad de convección muy altos el valor de Δx crecería indefinidamente. Es por esta razón, que para un dado valor de v_x^{max} , el valor de Δt tiene que modificarse. Para evitar los problemas que surgen de valores grandes de velocidades de convección es conveniente trabajar con valores de Δt que aseguren que el desplazamiento de una partícula, debida al aporte convectivo representa una fracción del desplazamiento provocado por la difusión. Esto se puede apreciar en la Fig. A.1, en donde se observa el aporte de la convección y de la difusión, al desplazamiento total de la partícula. En particular el interés se centra a valores de Δt chicos.

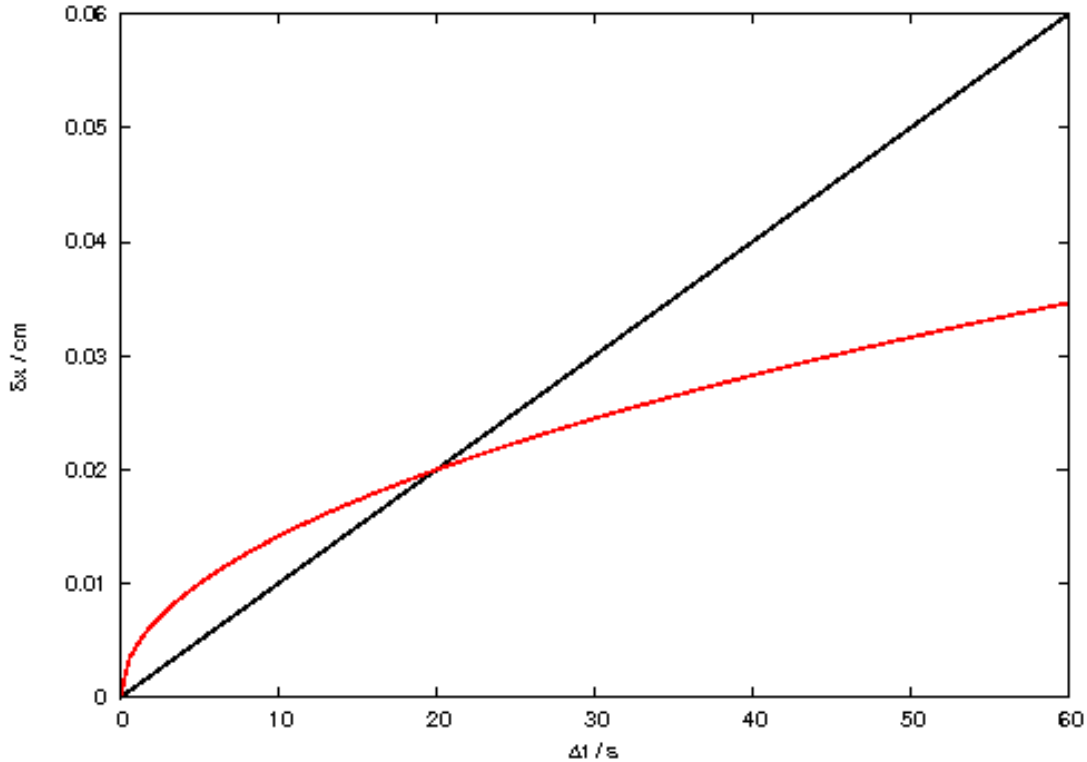


Figura A.1: Contribución de la difusión (—) y de la convección (—) al desplazamiento

de una partícula.

Esta fracción es conocida como el número de Péclet:

$$\frac{v_x^{max} \Delta t}{\sqrt{2D_{max}^\alpha \Delta t}} = Pe \quad (A.5)$$

Despejando Δt de la Ec. A.5 se obtiene:

$$\Delta t = 2D_{max}^\alpha \left(\frac{Pe}{v_{x,max}^\alpha} \right)^2 \quad (A.6)$$

En particular, en este trabajo las simulaciones se realizaron con $Pe = 0,01$.

Como se puede apreciar en la la Ec. A.6, existe un impedimento para que la velocidad de convección adopte el valor cero, por lo tanto, si el proceso que se quiere simular no incluye convección, el valor de la discretización del tiempo se calcula como:

$$\delta t = \frac{t_f}{L} \quad (A.7)$$

siendo t_f el tiempo total del experimento y L el número total de puntos.

Además, cuando el valor de la velocidad de convección es muy pequeño, el valor de Δt se vuelve demasiado grande, por lo que es necesario optar por el valor mínimo entre el Δt calculado a partir de Ec. A.6 y Ec. A.7 (este valor debe provenir de elegir un valor de L que permita la convergencia de la respuesta voltamperométrica para el proceso difusional).

Bibliografía

- [1] J. T. Maloy. *in: Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1996.

Apéndice B

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

El mismo procedimiento presentado en la sección 4.2.3.3.1 puede ser extendido cuando las condiciones hidrodinámicas forzadas son aplicadas a la fase acuosa. Para poder llevar a cabo esta metodología es necesario considerar las condiciones experimentales de los sistemas S1 y S3 (Fig.4.41) siendo las especies HB^+ y B presentes en fase acuosa las que definen la constante de proporcionalidad (Fig.4.43).

La concentración total de especies en la fase acuosa está definida como:

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

y la constante de proporcionalidad queda definida de la siguiente manera:

$$a = \frac{1 + r\alpha_{\text{B,S1}}K_{\text{D,B}}}{1 + r\alpha_{\text{B,S3}}K_{\text{D,B}}} \quad (\text{B.2})$$

Finalmente, el valor de $K_{\text{D,B}}$ puede ser obtenido mediante la siguiente expresión:

$$K_{\text{D,B}} = \frac{a - 1}{r(\alpha_{\text{B,S1}} - a\alpha_{\text{B,S3}})} \quad (\text{B.3})$$