



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de Procesos de Transferencia Iónica
a través de Membranas Líquidas mediante
Técnicas Voltamétricas y Cronopotenciométricas

Dña. Encarnación Torralba Peñalver

2013



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

Facultad de
Química

Dña. María Ángeles Molina Gómez, Catedrática de Universidad, y Dña. Carmen Serna Ballester, Catedrática de Universidad, del Área de Química Física en el Departamento de Química Física AUTORIZAN:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Estudio de procesos de transferencia iónica a través de membranas líquidas mediante técnicas voltamétricas y cronopotenciométricas", realizada por Encarnación Torralba Peñalver, bajo su inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Física.

Fdo. Dña. María Ángeles Molina Gómez

Fdo. Dña. Carmen Serna Ballester

Murcia, a 28 de octubre 2013.

A mis padres

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada dentro del Grupo de Electroquímica Teórica y Aplicada de la Universidad de Murcia, bajo la dirección de la Catedrática de Química Física, Dña. María Ángeles Molina Gómez, de la Catedrática de Química Física, Dña. Carmen Serna Ballester.

El trabajo expuesto en esta memoria ha sido financiado por la subvención al Proyecto CTQ-2009-13023 del Ministerio de Ciencia e Innovación, y al Proyecto 08813/PI/08 de la Fundación Séneca de la región de Murcia. Asimismo, la autora de esta memoria agradece las becas del Programa de **Formación de Profesorado Universitario** del Ministerio de Educación y de la **Fundación Séneca**.

Los capítulos de esta Tesis están basados en las siguientes publicaciones:

Capítulo 2

- *Application of Different Multistep Potential Sequences to the Ion Transfer at Several Liquid-Liquid Interfaces*
A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba
International Journal of Electrochemical Science 3 (2008) 1081-1091
- *Ion transfer Square Wave Voltammetry of ionic liquids cations with a solvent polymeric membrane ion sensor*
J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba
Electroanalysis 21 (2009) 2297-2302

Capítulo 3

- *Ion transfer across a liquid membrane. General solution for the current-potential response of any voltammetric technique*
A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba
Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009) 1159-1166
- *Differential Pulse Voltammetry for ion transfer at liquid membranes with two polarized interfaces*
A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil
Analytical Chemistry 81 (2009) 4220-4225
- *Advances in the study of the ion transfer at liquid membranes with two polarized interfaces by Square Wave Voltammetry*
A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González
Electroanalysis 22 (2010) 1634-164

- *Physical insights of salt transfer through solvent polymeric membranes by means of electrochemical methods*

A. Molina, J. Ortuño, C. Serna, E. Torralba

Physical Chemistry Chemical Physics 12 (2010) 13296-13303

Capítulo 4

- *Ion transfer through solvent polymeric membranes driven by an exponential current flux*

A. Molina, E. Torralba, J. González, C. Serna, J. A. Ortuño

Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 5127-5135

- *Application of current fluxes to the characterization of ion transfer at solvent polymeric membranes with one and two polarized interfaces*

E. Torralba, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina

Electroanalysis 23 (2011) 2188-2196

- *Study of ion transfer through liquid membrane systems by Current Reversal Chronopotentiometric techniques*

E. Torralba, A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González

Journal of Electroanalytical Chemistry 661 (2011) 219-225

Capítulo 5

- *Analytical solution for the facilitated ion transfer at the interface between two immiscible electrolyte solutions via successive complexation reactions in any voltammetric technique. Application to Square Wave Voltammetry and Cyclic Voltammetry*

A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño

Electrochimica Acta 106 (2013) 244-257

- *Facilitated ion transfer of protonated primary organic amines studied by square wave voltammetry and chronoamperometry*

E. Torralba, J. A. Ortuño, A. Molina, C. Serna, F. Karimian

Analytica Chimica Acta En revisión

Capítulo 6

- *Kinetic Effects of the Complexation Reaction in the Facilitated Ion Transfer at Liquid Membrane Systems of One and Two Polarized Interfaces. Theoretical Insights*

A Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño

Journal of Physical Chemistry A 116 (2012) 6452-6464

- *Rigorous characterization of the facilitated ion transfer at ITIES in Normal Pulse Voltammetry. Comparison with the approximated treatments*

E. Torralba, A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño

International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 6771-6786

- *Some Insights into the Facilitated Ion Transfer Voltammetric Responses at ITIES Exhibiting Interfacial and Bulk Membrane Kinetic Effects*

A. Molina, E. Torralba, C. Serna, F. Martínez-Ortíz, E. Laborda

Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 15340-15354

Las siguientes publicaciones están relacionadas con el trabajo llevado a cabo en esta Tesis:

- *Studies of ion transfer across liquid membranes by electrochemical techniques*
A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba
Annual Reports on the Progress of Chemistry, Sect. C: Phys. Chem. 108
(2012) 126–176

- *Characterization of Follow-Up Chemical Reactions by Reverse Pulse Voltammetry. An Analytical Solution for Spherical Electrodes and Microelectrodes*
A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, E. Torralba, R. G. Compton
Electrochimica Acta 87(2013) 416-424

Agradecimientos

Esta Tesis es fruto del esfuerzo, la dedicación y el sacrificio, y no sólo del mío. Hay mucha gente a la que tengo que agradecer por haber llegado hasta aquí:

A mis padres, por ayudarme, mimarme y sostenerme. Por su paciencia infinita. Por empujarme siempre hacia adelante y no dejarme caer nunca. Por estar siempre conmigo y no fallarme jamás.

A Ángela, por su increíble fuerza, su coraje, su empuje y su amor por la ciencia, por enseñarme que con esfuerzo se consigue todo, que no hay barrera entre el día y la noche para luchar por lo que uno quiere, que no hay que tener miedo de lanzarse a la piscina, pero que siempre, siempre, hay que tener tiempo para tomarse un café con un amigo.

A Carmiña, por su paciencia, su esfuerzo, su encanto, su gran ayuda, su increíble organización, por sus dedicadas explicaciones, por hacerme volver y volver sobre lo mismo hasta alcanzar el mayor entendimiento posible, porque las cosas, si se hacen, hay que hacerlas bien.

A Joaquín Ortuño, por enseñarme prácticamente todo lo que sé de experimentación en ITIES, y muchos valores morales añadidos. Por transmitirme su entusiasmo por la ciencia, y hacerme ver que todo en el laboratorio es curioso e interesante, que de todo podemos aprender algo.

A Joaquín González, por sus consejos y su gran ayuda, sobre todo en los comienzos pero también en los finales, por su humor ácido, que tanto me ha hecho reír sobre todo al final, por su bondad y su comprensión. Y por tantos y tantos cafés de media mañana en los que nunca me ha faltado un chiste o un buen sarcasmo.

A Manuela y a Quete, por su bondad, su sonrisa constante y su buena predisposición. Por estar siempre dispuestos a echar una mano y a darme un buen consejo.

A Pedro Ruipérez, por su ayuda, sus buenas palabras y sus frases célebres (no siempre fáciles de descifrar para mí...), y por tantos y tantos chocolates y bombones que han endulzado sobremanera las horas de trabajo.

Y a todos los demás profesores del Departamento de Química Física de la Universidad de Murcia, por su buena predisposición y su apoyo.

A Úrsula, por su ayuda, su cariño y su dedicación... A Pedro Dólera, por echarme siempre una mano en los montajes de laboratorio.

A Edu, por estar siempre al pié del cañón dispuesto a ayudar. Es y será un gran científico sin lugar a dudas. Por enseñarme y aguantarme en los malos momentos. Y también, cómo no, por ese humor tan peculiar, que tanto me sorprendió al principio pero que tantas y tantas carcajadas me ha arrancado a lo largo de los años.

A Carmen, por nuestras conversaciones, confesiones, y risas. Por hacer más cortas las largas horas de trabajo, por estar siempre ahí cuando la he necesitado.

A Ana, por ser tan cariñosa y comprensiva. Por estar siempre dispuesta a escucharme, aconsejarme y a ayudarme de la mejor manera posible.

A Ricardo y José Ginés, mis chicos de macro, por su ayuda desinteresada, por sus comentarios y explicaciones constructivas, y por tantas comidas de medio día y cervezas y cenas de viernes y sábado noche.

A Javi y a Cerón, por estar siempre ahí dispuestos a echar una mano, un café o unas risas.

A Luisa y Rosalía, mis compis de carrera, por sus sonrisas, consejos y apoyo... Y a mi Jose María, por supuesto, por estar siempre a mi lado, incondicionalmente.

A María y Aurora! Mis niñas de Química Analítica. Por sus risas y sus bailes improvisados de laboratorio, y por esa alegría contagiosa que hacía mis días en el laboratorio muy llevaderos y divertidos.

A José Manuel, mi nuevo compi, por ayudarme desde el principio sin poner una sola pega.

A los compañeros que ya dejaron la universidad, Nuria, Marién, Álvaro, Antonio...

A mi familia... por quererme y ayudarme como mejor han podido.

A mis amigos... por soportar tantos días de hoy no salgo, tengo que trabajar, por ayudarme, quererme, aconsejarme y animarme siempre.

Y a tantos y tantos que me dejaré... Muchas gracias por haber hecho esto posible, muchas gracias por haber entrado en mi vida y haber dejado vuestra huella en ella, muchas gracias por haberme hecho ser como soy.

También quiero agradecer al Profesor Hubert Girault de la École Polytechnique Fédérale de Lausanne, por aceptar ser miembro del tribunal de mi Tesis y por darme la oportunidad de vivir la ciencia en su estado puro en LEPA, y de conocer a gente maravillosa allí, que tanta fuerza me ha imprimido en los últimos momentos, Astrid, Natalia, Catarina, Ale, Eddo,... A todos... muchas gracias.

Al profesor David Schiffrin, de la Universidad de Liverpool, por aceptar ser miembro del Comité de mi Tesis, y por el tiempo dedicado a la evaluación de la misma.

A los profesores Richard Compton, de la Universidad de Oxford, y Fritz Scholz, de la Universität Greifswald, por aceptar ser los evaluadores internacionales de este trabajo.

Acknowledgements

This thesis is the result of hard work, dedication and sacrifice, not only mine own. There are many people to whom I have to thank for getting here:

To my parents, for helping me, spoiling me and holding me. For their unbound patience. For pushing me ever forward and never letting me fall. For always being with me and never fail me.

To Ángela, for her incredible strength, courage , drive and love for science , for teaching me that with hard work everything can be achieved , that there is no barrier between day and night to fight for what you want , that one should not fear to jump into the pool , but always , always, take time to have a coffee with a friend.

To Carmiña , for her patience, her effort, her charm, her great help , her incredible organization , for her dedicated explanations , for making me repeat the same in order to achieve the greatest possible understanding , because when you do something, you must do it properly .

To Joaquín Ortuño, for teaching me almost everything I learned of experimentation in ITIES, as well as many moral values. For conveying me his enthusiasm for science, and making me see that everything in the lab is curious and interesting, we can learn something from everything.

A Joaquin Gonzalez , for his advice and great help, especially in the beginnings but in the finishes , for his dry humor that made me laugh so much particularly in the end , for his kindness and understanding. And so many coffee breaks in which I always heard a good joke or sarcastic remark.

To Quete and Manuela, for their kindness, constant smile and good will. For always being willing to lend a hand and giving me good advice.

To Pedro Ruipérez, for his help, his good words and quotes (not always easy to decipher for me ...) , and so many chocolates and candies that have greatly sweetened my working hours .

And to all the other teachers of the Department of Physical Chemistry at the University of Murcia, for their readiness and support.

To Ursula, for your help, your love and dedication ... To Pedro Dólera , for always giving me a hand in setting up the laboratory.

To Edu, for always being ready to help. You are and will be a great scientist without doubt . For teaching me and putting up with me in the worse moments. And also , of course, for your peculiar sense of humor, which surprised me at first yet managed to make me laugh so much over the years.

To Carmen, for our conversations , confessions, and laughter. For shortening those long hours , for always being there when I needed you.

To Ana, for being so loving and supportive. For always being willing to listen, advise and help in the best way possible.

To Ricardo and José Ginés, my “macro” boys, for their selfless help, for their constructive comments and explanations , and many half-day meals and beers and dinner on Friday and Saturday nights .

To Javi and Cerón, for always being there willing to lend a hand, sharing a coffee or a laugh.

To Luisa and Rosalía my career “mates”, for their smiles , advice and support ... And to my dear Jose Maria , of course , for always being beside me, unconditionally.

To María and Aurora! My Analytical Chemistry girls. For their laughter and laboratory improvised dances and the infectious joy that made my days in the lab a lot more bearable and fun.

To José Manuel, my new partner, for helping me from the beginning without providing a single grip.

To the colleagues who already left the university , Nuria , Marién , Alvaro , Antonio ...

To my family ... for loving me and helping me as best they could.

To my friends ... for enduring so many days of “I’m not going out today” and “I have to work” , for helping me, loving me, giving me advice and always encouraging me . And so many others... let me thank you for making this possible, thank you very much for coming into my life and having left your mark on it, thank you very much for making me the way I am.

Finally, I also want to thank Professor Hubert Girault from the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne , for giving me the opportunity to experience science in its purest form at the LEPA , and to meet wonderful people there that have been very supportive in the hard last moments , Astrid , Natalia , Catarina , Ale , Eddo , ... To all ... thank you very much .

To Professor David Schiffrin, from the University of Liverpool, for accepting the invitation to be a member of the thesis committee and for his time and effort devoted to the assessment of this work.

To the Professors Richard Compton, from the Oxford University, and Fritz Scholz, from the University of Greifswald, for acting as international reviewers of this thesis.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1. 1. Introducción a la interfase líquido/líquido	1
1.2. Termodinámica de ITIES	7
1.3. Polarización de la interfase L/L	8
1.4. Objeto de la presente Tesis	15
Bibliografía	21
Capítulo 2. Estudio Voltamétrico de la transferencia controlada de iones a través de ITIES en sistemas de una interfase polarizable.....	25
2.1. Introducción.....	25
2.2. Planteamiento teórico del problema. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial.....	28
2.2.1. Caso Particular: transporte controlado por difusión en fase orgánica.....	31
2.3. Perfiles de concentración.....	32
2.4. Cronoamperometría de Multipulso.....	34
2.5. Voltametría de Onda Cuadrada (SWV).....	36
Apéndice A. Solución correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de una interfase polarizable L/L.....	43
Bibliografía.....	45

Capítulo 3. Estudio Voltamétrico de la transferencia controlada de iones a través de ITIES en sistemas de dos interfases polarizables.....47

3.1. Introducción.....47

3.2. Planteamiento teórico del problema.....49

3.2.1. Aplicación de un potencial constante.....49

3.2.2. Aplicación de dos escalones consecutivos de potencial.....54

3.2.3. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos
de potencial.....57

3.3. Voltametría de Pulso Normal (NPV).....59

3.4. Voltametría de Pulso Diferencial (DPV).....62

3.5. Estudio voltamétrico de la transferencia iónica de fármacos
ionizables con DDPV.....67

3.6 Voltametría de Escalera Cíclica y Voltametría Cíclica (CSCV y CV).....69

3.7. Voltametría de Onda Cuadrada.....72

3.8. Estudio voltamétrico de la transferencia iónica de cationes de amonio
cuaternario y aniones de clorocomplejos metálicos con SWV y
CV.....77

3.9. Combinando técnicas voltamétricas: Estudio electroquímico
de procesos de transferencia de sales.....79

**Apéndice A. Solución correspondiente a la aplicación de un potencial
constante al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de
dos interfases L/L polarizables.....83**

**Apéndice B. Solución correspondiente a la aplicación de una secuencia
arbitraria de pulsos de potencial a la transferencia iónica simple en
sistemas de dos interfases L/L polarizables.....87**

B.1. Aplicación de dos escalones de potencial.....87

B.2. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos
de potencial.....93

Bibliografía	99
---------------------------	----

Capitulo 4. Estudio Cronopotenciométrico de la transferencia iónica a través de ITIES en sistemas de una y dos interfases polarizables.....101

4.1. Introducción.....	101
------------------------	-----

4.1.1. Dispositivo experimental.....	104
--------------------------------------	-----

4.2. Aplicación de una corriente programada de la forma $I = I_0 e^{wt}$ y de un escalón de corriente. Cronopotenciometría (CP) y Cronopotenciometría Derivativa Recíproca (RDCP).....	105
--	-----

4.2.1. Planteamiento teórico del problema.....	105
--	-----

4.2.1.a) Sistema de una única interfase polarizable.....	105
--	-----

4.2.1.b) Sistema de dos interfases polarizables.....	109
--	-----

4.2.2. Cronopotenciometría derivativa recíproca (RDCP).....	112
---	-----

4.2.3. Respuesta estacionaria.....	116
------------------------------------	-----

4.3. Aplicación de dos escalones sucesivos de corriente. Cronopotenciometría de Corriente Inversa (RCP) y Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDCP).....	128
---	-----

4.3.1. Planteamiento teórico del problema.....	128
--	-----

4.3.1.a) Sistema de una única interfase polarizable.....	128
--	-----

4.3.1.b) Sistema de dos interfases polarizables.....	131
--	-----

4.4. Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDCP).....	133
--	-----

Bibliografía	139
---------------------------	-----

Capitulo 5. Estudio Voltamétrico de la Transferencia Iónica Facilitada en ITIES en ausencia de efectos Cinéticos. Reacciones de Complejación Sucesivas.....141

5.1. Introducción.....	141
------------------------	-----

5.2. Planteamiento teórico del problema.....	145
--	-----

5.2.1. Aplicación de un potencial constante.....	145
5.2.2. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial	152
5.3. Perfiles de concentración en el caso particular de un complejo de estequiometría 1:1 (Metal:Ligando).....	153
5.3.1. Influencia de la magnitud de la relación de coeficientes de difusión.....	154
5.3.2. Influencia de la magnitud de las constantes de equilibrio.....	158
5.4. Voltametría Cíclica	160
5.5. Voltametría de Onda Cuadrada.....	161
5.6. Estudio voltamétrico de la transferencia facilitada de aminas primarias orgánicas protonadas con CV, SWV y Cronoamperometría.....	172
Apéndice. Solución correspondiente a la aplicación de un potencial constante y una secuencia arbitraria de pulsos de potencial a la transferencia iónica facilitada en ausencia de efectos cinéticos.....	187
Bibliografía.....	191

Capítulo 6. Estudio voltamétrico de la transferencia iónica Facilitada en ITIES en presencia de efectos cinéticos homogéneos y heterogéneos. Comparación con los tratamientos Aproximados.....

6.1. Introducción.....	195
6.2. Efectos cinéticos asociados a la reacción química.....	198
6.2.1. Planteamiento teórico del problema.....	198
6.2.2. Solución rigurosa.....	200
6.2.3. Aproximación del estado estacionario cinético (k_{ss}).....	202

6.2.4. Aproximación del estado estacionario cinético-difusivo (<i>dkss</i>).....	203
6.2.5. Condiciones de equilibrio total (<i>te</i>).....	204
6.2.6. Sistemas de dos interfases L/L polarizables. Aproximaciones de estado estacionario cinético-difusivo (<i>dkss</i>) y de total equilibrio (<i>te</i>).....	206
6.2.7. Caracterización teórica de la respuesta en NPV en sistemas de una interfase polarizable. Comparación con los tratamientos aproximados.....	209
6.2.8. Comparación entre sistemas de una y dos interfases L/L polarizables. Aproximación <i>dkss</i>	217
6.2.8.(a) Perfiles de concentración.....	217
6.2.8.(b) Función Perturbación del Equilibrio Químico.....	221
6.2.8.(c) Potencial de Onda Media.....	222
6.2.8.(d) Respuesta en NPV. Aproximaciones <i>dkss</i> y <i>te</i>	224
6.2.9. Estrategias para la obtención de parámetros termodinámicos y cinéticos asociados a la reacción química.....	226
6.3. Efectos cinéticos asociados a la reacción química y a la transferencia de carga.....	230
6.3.1. Planteamiento teórico.....	230
6.3.2. Aproximación del estado estacionario cinético-difusivo.....	238
6.3.3. Caracterización de las respuestas en NPV.....	238
6.3.4. Estrategias para la obtención de parámetros cinéticos asociados a la transferencia iónica y a la reacción de complejación.....	251
Apéndice A. Solución analítica correspondiente al problema de transporte de masa en la transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica en sistemas de una interfase polarizable.....	255
A.1. Solución rigurosa.....	255
A.2. Estado estacionario cinético (<i>kss</i>).....	257

A.3. Estado estacionario difusivo-cinético ($dkss$).....	259
A.4. Condiciones de equilibrio total (te).....	260
Apéndice B. Solución analítica correspondiente al problema de transporte de masa de la transferencia iónica facilitada por complejación orgánica en sistemas de dos interfases polarizadas.....	263
Apéndice C. Solución analítica general para el problema de transporte de masa asociado a la transferencia iónica facilitada en presencia de efectos cinéticos asociados a la transferencia iónica y a la reacción de complejación.....	269
Bibliografía.....	273
Conclusiones.....	277
Notación.....	283
Summary and Conclusions.....	287

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción a la interfase Líquido/Líquido

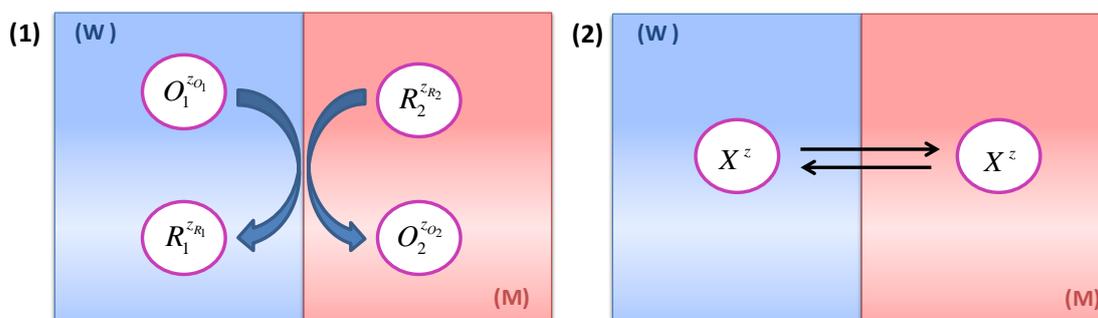
Hace aproximadamente 40 años, el equipo de investigación francés liderado por Claude Gavach en Montpellier puso de manifiesto que la interfase líquido/líquido (L/L) podía ser polarizada por una fuente de potencial externa¹. Bien puede considerarse éste como el principio de la electroquímica moderna en interfaces L/L.

Se denomina ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions) a la interfase que se forma entre dos disolventes líquidos muy poco miscibles entre sí, normalmente menos del 1% en peso, conteniendo cada uno de ellos un electrolito. Uno de estos disolventes suele ser agua, y el otro un disolvente orgánico polar de constante dieléctrica moderada o relativamente alta. Los electrolitos deben poder disociarse en iones que aseguren la conductividad a través de las fases ².

La transferencia de carga a través de ITIES constituye un proceso fisicoquímico de gran importancia, en primer lugar, por las características biomiméticas de las ITIES, que las convierten en modelos simples de biomembranas; y en segundo lugar, por su gran potencialidad de aplicaciones prácticas, entre las que se incluyen: exploración de mecanismos en procesos de extracción, desarrollo de sensores químicos, catálisis de transferencia de fase, liberación controlada de fármacos, sistemas de conversión de energía solar, o detección de especies iónicas y biomoléculas, entre otras ³⁻⁸. Las características biomiméticas de las ITIES las convierten en medios apropiados para llevar a cabo

estudios de procesos que tienen lugar en las células vivas, como biocatálisis, respiración celular, bombeo de iones o fotosíntesis, entre otros, proporcionando control electroquímico de procesos como transferencia electrónica heterogénea (esquema 1.1), transferencia iónica (esquema 1.2) y transferencia iónica facilitada (esquema 1.3)⁹⁻¹². Además, las ITIES se consideran plataformas catalíticas en sí mismas, dado que la separación en dos fases de reactivos y productos que proporcionan puede desplazar el equilibrio, haciendo posible llevar a cabo reacciones que en un medio homogéneo estarían impedidas termodinámicamente^{9, 13}. El estudio de la transferencia de carga a través de ITIES mediante técnicas electroquímicas ha dado lugar a la rama de la Electroquímica conocida como Electroquímica Líquido/Líquido. Esta nueva rama constituye actualmente un campo de investigación de gran interés, contando ya con más de mil referencias pese a su corta vida.

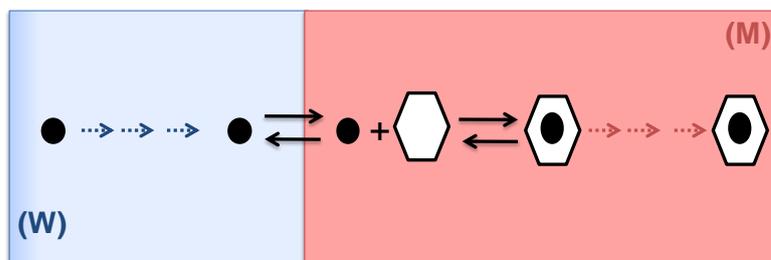
Las interfases L/L son más versátiles que los sistemas electroquímicos convencionales (con interfases metal/disolución), ya que ofrecen más posibilidades en cuanto a la naturaleza de las especies y los procesos que pueden ser estudiadas con ellas. Así, las ITIES son susceptibles tanto de transferencia electrónica como iónica, de acuerdo a los siguientes esquemas,



Esquemas 1.1 y 1.2: Vista esquemática de la transferencia electrónica e iónica en ITIES, respectivamente.

En el esquema 1.1, la aplicación de una diferencia de potencial origina la oxidación de una especie reducida situada en una de las fases, y simultáneamente, la reducción de una especie oxidada situada en la otra, actuando los electrones como portadores de carga a través de la interfase. En el esquema 1.2, la aplicación de una diferencia de potencial provoca que un ión se transfiera de una fase acuosa

(W) a otra orgánica (M), o viceversa, siendo en este caso los propios iones los portadores de carga. Este esquema, correspondiente a transferencia iónica simple, se puede complicar con la presencia de reacciones químicas homogéneas acopladas a la transferencia de carga heterogénea, como es el caso de la transferencia iónica asistida o facilitada (Esquema 1.3).



Esquema 1.3: Vista esquemática de la transferencia iónica facilitada en ITIES

Además, mientras en los sistemas electroquímicos convencionales el electrodo sólido normalmente está fijo y sólo la fase electrolítica está sujeta a posibles variaciones, en el dispositivo experimental asociado a las interfases L/L ambas fases pueden sustituirse fácilmente, lo que proporciona más posibilidades en el diseño e implementación de experimentos con ITIES ².

La diferencia entre un experimento electroquímico convencional en la interfase electrodo/disolución y uno en la interfase L/L es obvia. Por ejemplo en un experimento voltamétrico típico, la diferencia de potencial en la interfase electrodo de trabajo/disolución se mide con respecto a un electrodo de referencia, de manera que la reacción de transferencia electrónica se controla mediante el potencial aplicado a la interfase electrodo de trabajo/electrolito. Sin embargo, en el típico experimento voltamétrico en una

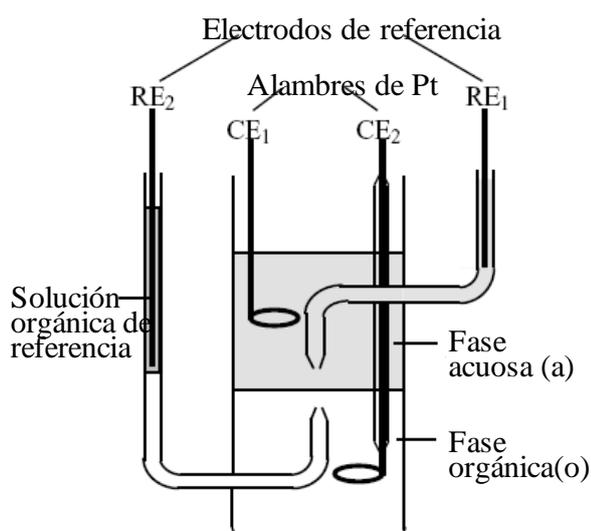


Figura 1.1. Célula electroquímica en un sistema con una ITIES

interfase L/L convencional (e.d., una macro interfase L/L con un área que varía entre mm^2 y cm^2), el potencial se aplica entre dos electrodos de referencia y la corriente fluye entre dos contraelectrodos, posicionados ambos en lados opuestos de la interfase⁵ (Figura 1.1). Las señales voltamétricas que se obtienen con las macro interfases L/L son muy similares a las obtenidas en electrodos sólidos. Así, por ejemplo, la corriente de pico en Voltametría Cíclica (CV) es proporcional a la concentración del reactivo cuya difusión limita el proceso de transferencia de carga y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido¹⁴.

Debido a las características del disolvente orgánico que se utiliza como fase orgánica, los problemas típicos asociados a las medidas experimentales en las interfases electrodo/disolución se agudizan aún más en el caso de las interfases L/L. Una de las limitaciones fundamentales asociada a las ITIES ha sido la volatilidad de la fase orgánica. En este sentido, los disolventes convencionales utilizados en ITIES, como nitrobenzono o 1,2-dicloroetano, se han sustituido por 2-nitrofenil-octil-eter (NPOE) para evitar pérdidas de fase orgánica. EL NPOE posee baja presión de vapor, baja miscibilidad con el agua y permitividad intermedia, por lo que constituye un disolvente excelente para estudios de transferencia de carga en ITIES. Además, dado que este disolvente se usa ampliamente como plastificante en la construcción de membranas de electrodos selectivos de iones (ISE), los datos de transferencia iónica obtenidos con la interfase NPOE/agua son particularmente interesantes para el desarrollo de sensores iónicos^{15, 16}. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en todos los estudios experimentales llevados a cabo en la presente Tesis hemos utilizado NPOE como disolvente para la fase orgánica.

Otro tipo de fase orgánica que ha empezado a utilizarse en los últimos años es la constituida por miembros de la familia de los líquidos iónicos^{17, 18}. Estos disolventes combinan una baja presión de vapor con una elevada conductividad, siendo por tanto adecuados para ser utilizados como disolventes orgánicos en Electroquímica L/L. Sin embargo recientemente se ha demostrado que, a pesar de su baja presión de vapor, algunas de estas especies presentan cierto nivel de toxicidad¹⁹, debiendo por tanto ser utilizados cuidadosamente.

Una segunda limitación experimental que muestra el dispositivo tradicional para los estudios de transferencia de carga a través de ITIES es la inestabilidad

mecánica de la interfase L/L. Este problema se ha resuelto de varias maneras. La primera y más sencilla, consiste en incrementar la viscosidad de la fase orgánica, normalmente NPOE, mediante la disolución de un polímero en ella, como puede ser PVC. Un ejemplo práctico de esta opción son las membranas poliméricas plastificadas²⁰⁻²⁵, similares a las que se usan en electrodos selectivos de iones. La ventaja es que estas membranas son fáciles de manejar, estables en el tiempo y fácilmente comercializables. La desventaja es que la adición del polímero trae consigo un aumento de la resistencia eléctrica de la fase orgánica. Sin embargo, es importante hacer notar que la adición de PVC no tiene efectos significativos en los datos termodinámicos obtenidos con este sistema^{24, 26}. Otra manera de mejorar la estabilidad mecánica de la interfases L/L consiste en soportar la fase orgánica en una matriz de micro- o nano-agujeros practicados en una superficie rígida²⁷⁻³⁰. Aunque la construcción de estos dispositivos es más compleja, las micro- y nano-interfases L/L poseen ventajas equivalentes a los micro- y nano- electrodos, lo que las hacen muy competitivas. Las principales ventajas asociadas a las micro- y nano-interfases son un rápido establecimiento de una respuesta corriente/potencial independiente del tiempo (para cualquier técnica electroquímica), una minimización de la caída óhmica y de la corriente de carga, y un aumento del transporte de masa^{4, 27, 30, 31}. El pequeño tamaño de las micro- y nano-interfases L/L ofrece la posibilidad de utilizarlas en micro-ambientes (p. ej. estudio de células vivas) o como sondas en estudios de microscopía (p.ej. en microscopía electrónica de barrido (SECM)); y a su vez, simplifica el dispositivo experimental, permitiendo emplear un potencióstato de dos electrodos en lugar de uno de cuatro^{4, 31}.

Una tercera limitación para el estudio de la transferencia iónica en ITIES está relacionada con el ancho de la ventana de potencial disponible para el estudio de la transferencia de analitos, del orden de unos 300-400 mV en los experimentos voltamétricos típicos³². La manera más sencilla de ensanchar la ventana de potencial es a través de una selección apropiada de los electrolitos que constituyen las fases en contacto, por ejemplo, utilizando líquidos iónicos muy hidrófobos como fase orgánica se consigue un ensanchamiento de la ventana considerable³³. Otro modo es utilizar un sistema de dos interfases polarizables como el que se describirá en la presente Tesis. Aunque la resolución teórica del problema asociado a este tipo de sistemas es más compleja³⁴⁻⁴¹, el sistema de dos interfase

polarizables presenta una serie de ventajas muy interesantes, como un ensanchamiento de la ventana de potencial hasta más del doble de la proporcionada por el sistema de una interfase polarizable y una enorme separación entre las señales voltamétricas de cationes y aniones de potencial estándar de transferencia similar ^{34, 42}. Finalmente un tercer modo de ampliar la ventana de polarización es la eliminación parcial o total del electrolito soporte⁴³⁻⁴⁵. Con este método se han conseguido determinar experimentalmente los potenciales de transferencia de iones extremadamente hidrófobos e hidrófilos⁴⁴, sin embargo la resolución analítica en este caso es mucho más compleja, dado que la contribución de la migración al transporte de masa de especie electroactiva no puede despreciarse en estas condiciones, por lo que estos casos han sido tratados únicamente por métodos numéricos o de simulación.

La aplicación de las estrategias citadas anteriormente ha hecho posible el estudio de la transferencia iónica simple de iones extremadamente hidrófilos, como protón, magnesio, calcio, hidroxilo, fosfato y uranilo, y también extremadamente hidrófobos, como tetrafenilborato o tetrahexilamonio^{45, 46 47}.

Los primeros estudios electroquímicos en ITIES estuvieron restringidos a la transferencia de iones modelo, como iones tetraalquilamonio. Actualmente, la transferencia de gran cantidad de especies iónicas de interés se estudia por esta vía, como fármacos ^{25, 47-49}, adenosin fosfatos ⁵⁰, poli-iones como heparina⁵¹ o protamina ⁵², oligopéptidos ⁵³, dopamina⁵⁴⁻⁵⁶, noradrenalina⁵⁴⁻⁵⁶, policarboxilatos⁵⁷ o aditivos alimentarios ⁵⁸. Además, la introducción de los sistemas de tres electrodos, en los que la transferencia iónica a través de la interfase L/L se acopla con una transferencia electrónica a través de una interfase electrodo sólido/disolución, también ha ampliado las posibilidades de estudio ⁵⁹.

Con relación a las técnicas electroquímicas empleadas, aunque la Voltametría Cíclica (CV) continua siendo muy importante, las técnicas de pulso como la Voltametría de Pulso Diferencial (DPV), la Voltametría de Pulso Diferencial Aditiva (ADPV) o la Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) han resultado ser más adecuadas que la Voltametría Cíclica para el estudio de sistemas que muestran una impedancia relativamente elevada, como las membranas poliméricas^{25, 38, 42}, que por su parte, son una excelente opción para el desarrollo de sensores. La aplicación

de técnicas electroquímicas a ITIES ha permitido profundizar en la elucidación del mecanismo de reacción de varias reacciones de transferencia iónica facilitada ⁶⁰⁻⁶³.

1.2. Termodinámica de ITIES

Actualmente existen muchos libros y revisiones en la literatura dedicados al estudio de los conceptos fundamentales de la transferencia iónica simple y asistida en ITIES, a su estructura y a los aspectos cinéticos y termodinámicos asociados a la mismas^{2, 3, 7, 12, 14}. A continuación subrayaremos simplemente algunos de los aspectos termodinámicos necesarios para el estudio de la IT simple y facilitada a través de interfases L/L mediante métodos electroquímicos.

Consideremos la reacción de transferencia iónica dada en el Esquema 1.2 En ausencia de perturbación electroquímica externa la distribución del ión X^z entre las fases W y M lleva al desarrollo de una caída de potencial de equilibrio a través de la interfase

$$\Delta_M^W \phi = \phi(W) - \phi(M) \quad (1.1)$$

donde $\phi(p)$ es el potencial interno de la fase p ($p= W$ o M). Esta diferencia de potencial de equilibrio, cuando X^z es el único ion que puede transferirse, obedece la ecuación de Nernst

$$\Delta_M^W \phi = \Delta_M^W \phi_{X^z}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{X^z}^M}{a_{X^z}^W} \right) = \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_{X^z}^M}{c_{X^z}^W} \right) \quad (1.2)$$

donde $\Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}$ es el potencial formal de transferencia iónica dado por

$$\Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{X^z}^M}{\gamma_{X^z}^W} \right) \quad (1.3)$$

R, T, y F tienen su significado habitual y, $a_{X^z}^p$, $\gamma_{X^z}^p$ y $c_{X^z}^p$ son la actividad, coeficiente de actividad y la concentración, respectivamente, del ion X^z en la fase p ($p = W$ o M). $\Delta_M^W \phi_{X^z}^0$ es el potencial estándar de transferencia iónica o potencial normal de

distribución, que está relacionado con la energía libre de Gibbs estándar de transferencia del ion X^z de la fase W a la M, $\Delta_W^M G_{X^z}^0$, del siguiente modo

$$\Delta_M^W \phi_{X^z}^0 = \frac{\Delta_W^M G_{X^z}^0}{zF} \quad (1.4)$$

La energía libre de Gibbs es una medida directa de la lipofilia del ion², así, iones con $\Delta_W^M G_{X^z}^0$ muy elevado son muy hidrófilos, mientras que iones con $\Delta_W^M G_{X^z}^0$ muy pequeño son muy hidrófobos.

La relación de concentraciones de ion X^z entre las fases acuosa y orgánica se conoce como coeficiente de partición P_{X^z} , y se relaciona con la energía libre de Gibbs de transferencia iónica como sigue

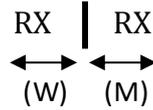
$$P_{X^z} = \frac{a_{X^z}^M}{a_{X^z}^W} = \exp\left(-\frac{\Delta_W^M G_{X^z}^0}{RT}\right) \quad (1.5)$$

Si se aplica una diferencia de potencial adecuada (o una corriente) al sistema descrito en el Esquema 1.2 se produce en la transferencia iónica neta del ion X^z de una fase a otra. Esto provoca el establecimiento de un nuevo equilibrio en el cual la relación de concentraciones de ion a ambos lados de la interfase W/M puede relacionarse con el potencial aplicado (o medido) mediante la ecuación (1.2)

1.3. Polarización de la interfase L/L

El estudio electroquímico de la transferencia iónica a través de interfases L/L se basa en la polarización de la ITIES por medio de una fuente de potencial o una corriente eléctrica externa. Las condiciones bajo las cuales una ITIES se comporta como una interfase idealmente polarizable fueron descritas por Koryta y col.⁶⁴ y la clasificación de ITIES en polarizable y no polarizable fue establecida claramente por Samec².

Básicamente, en ITIES, una interfase idealmente no polarizable se consigue al poner en contacto dos fases con un electrolito común, según el siguiente esquema



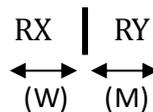
Esquema 1.3

en este caso, el potencial de distribución viene dado por la semisuma de los potenciales formales de catión y anión, siendo por tanto constante.

$$\Delta_M^W \phi = \frac{\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} + \Delta_M^W \phi_{X^-}^{0'}}{2} \quad (1.6)$$

La ITIES así formada es una interfase permeable al paso de carga equivalente al electrodo ideal de referencia.

Otro ejemplo típico de interfase no polarizable, mucho más asequible desde el punto de vista experimental, es la interfase que separa dos disoluciones que contienen un ión común



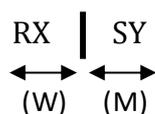
Esquema 1.4

En este caso el potencial de distribución - suponiendo que los contraiones de los electrolitos de la fase acuosa y de la orgánica son altamente hidrófilos e hidrófobos, respectivamente - es el siguiente:

$$\Delta_M^W \phi = \Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{R^+}^M}{\gamma_{R^+}^W} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{R^+}^M}{c_{R^+}^W} \right) \quad (1.7)$$

que, como puede observarse, puede ser controlado modificando la concentración de electrolito. Este tipo de interfase es más parecido a la interfase no polarizable electrodo-disolución.

La interfase idealmente polarizable en ITIES se obtiene al poner en contacto dos fases con electrolitos diferentes, solubles en su respectiva fase pero insolubles en la otra fase



Esquema 1.5

para lo que debe cumplirse $\Delta_M^W \phi_{S^+}^0, \Delta_M^W \phi_{X^-}^0 \ll \Delta_M^W \phi_{Y^-}^0, \Delta_M^W \phi_{R^+}^0$

En esta situación la diferencia de potencial en la interfase puede controlarse mediante una fuente externa (Figura 1.2(a)), siendo la situación equivalente a la de un electrodo sólido idealmente polarizable (Figura 1.2(b))

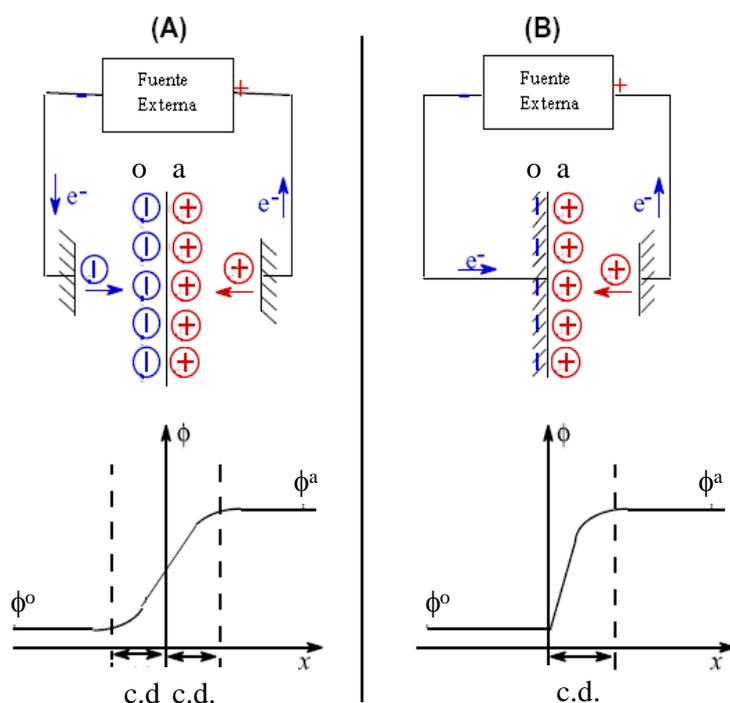


Figura 1.2: Comparación entre interfases polarizables tipo ITIES (A) y tipo electrodo metálico/disolución (B).

La diferencia más característica de la ITIES idealmente polarizable con el electrodo sólido idealmente polarizable es que, en el caso de ITIES, al encontrarse la interfase entre dos fases líquidas, la caída de potencial puede describirse en términos de dos capas difusas paralelas, tal como se observa en la Figura 1. 2.

En la práctica, todas las especies iónicas tienen una solubilidad finita en cualquier fase, por lo que la interfase líquido/líquido es “idealmente” polarizable solo en un rango limitado de potenciales, llamado “Rango de Polarización” o

“Ventana de Polarización” (ver Figura 1.3) dentro de la cual la diferencia de potencial Galvani entre ambas fases puede ser controlada potencioestáticamente.

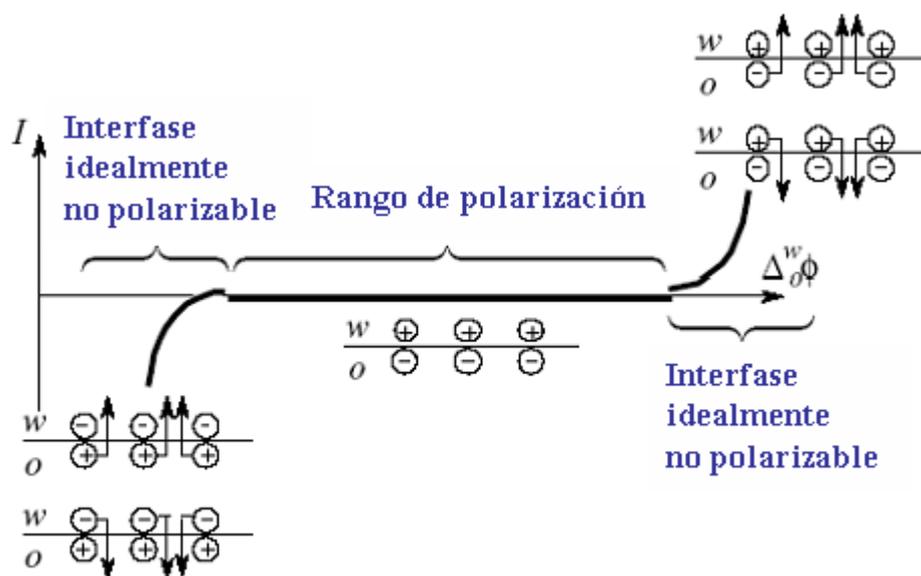
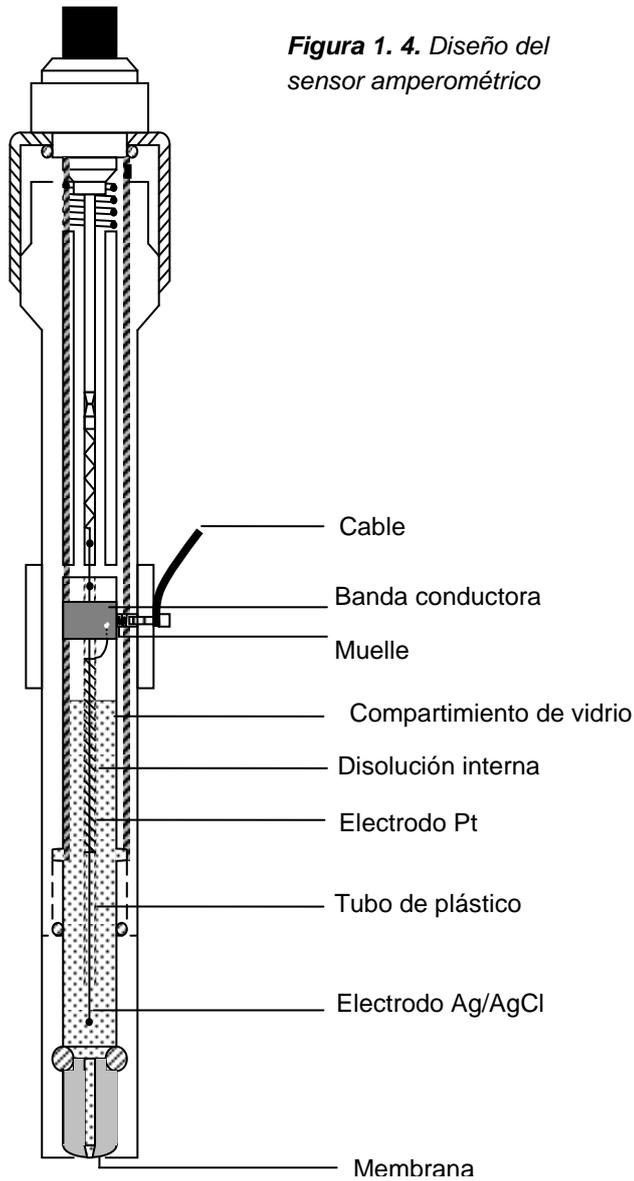


Figura 1.3. Ventana de polarización en ITIES.

Por convenio, se atribuye corriente positiva al paso de iones positivos de la fase acuosa a la orgánica o de iones negativos de la fase orgánica a la acuosa.

En 2006, nuestro grupo de investigación en colaboración con el grupo de Métodos automáticos de análisis y Sensores Químicos del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Murcia, propuso un nuevo dispositivo experimental para el estudio de la transferencia iónica en la interfase agua/membrana polimérica plastificada, basado en la modificación de un cuerpo comercial de electrodo selectivo de iones (ver Figura 1.4). El estudio experimental de los distintos procesos de transferencia iónica de interés que se recogen a lo largo de la presente Tesis se ha llevado a cabo utilizando dicho dispositivo.

Figura 1. 4. Diseño del sensor amperométrico



Las medidas con este sensor involucran un sistema de membrana en el cual una fase orgánica plana (la membrana, M) que contiene un electrolito soporte hidrófobo separa dos disoluciones acuosas con electrolitos soporte hidrófilos: la fase acuosa interna (W'), y la fase acuosa externa o disolución muestra (W), que contiene al ión semi-hidrófobo X^z cuya transferencia se va a analizar (Figura 1.5).

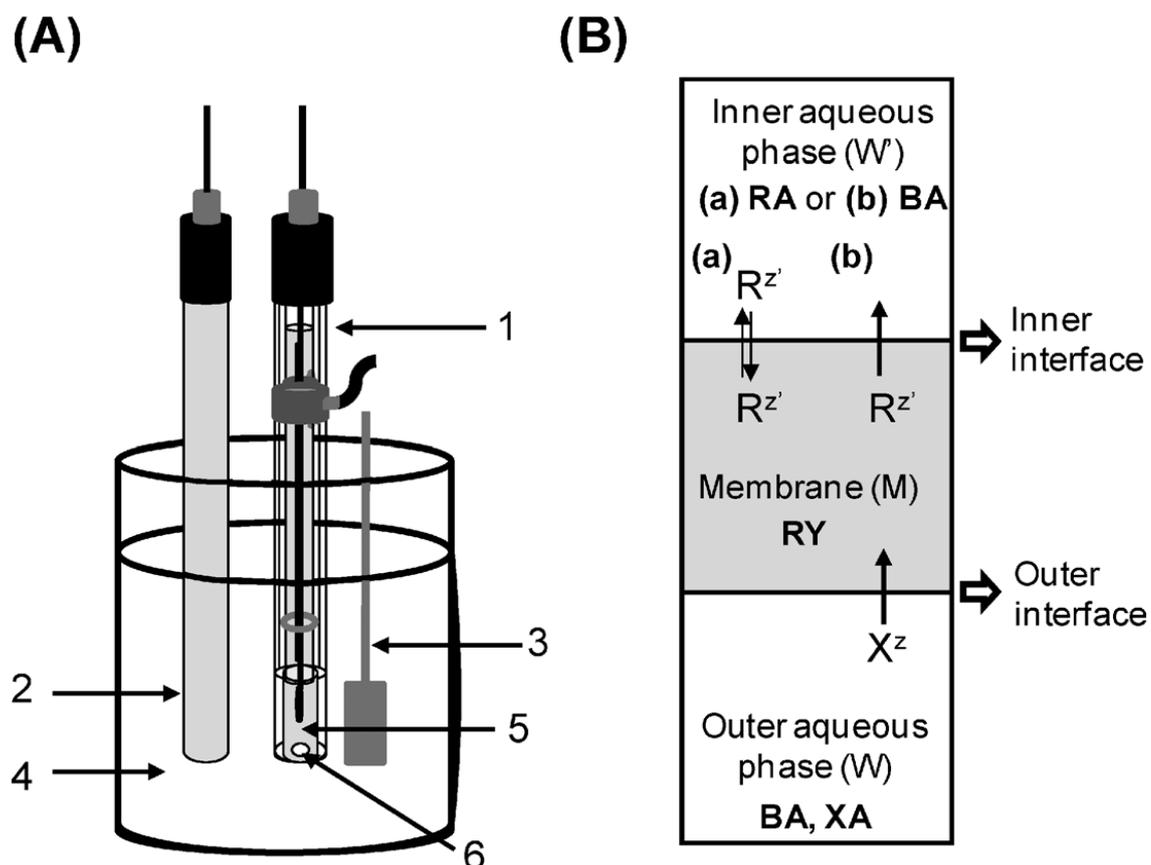


Figura 1.5. Representación Esquemática de la celda electroquímica (A) y de la transferencia iónica (B) en sistemas de membrana líquida de una interfase L/L polarizable (a) y de dos interfases L/L polarizables (b). 1: Sensor, 2: Electrodo de referencia externo, 3: Contraelectrodo externo, 4: Disolución problema (fase acuosa externa), 5: Fase acuosa interna, 6: Membrana.¹²

El fenómeno de polarización que tiene lugar en este sistema como consecuencia de la aplicación de una perturbación electroquímica (ya sea un potencial o una corriente) puede describirse en términos de los procesos electroquímicos individuales que ocurren en las dos ITIES implicadas en el mismo (la externa y la interna). Dependiendo de los electrolitos soporte elegidos para las distintas fases, el fenómeno de polarización puede ser efectivo en una sola de las interfases L/L (la interfase externa) o en las dos, dando lugar a sistemas de una única interfase polarizable^{2, 65-68} y a sistemas de dos interfases polarizables^{24, 35, 37, 39, 68, 69}. Así, cuando los electrolitos soporte de la membrana y de la fase acuosa interna tienen un ión común en concentración suficientemente elevada, la interfase interna se comporta como una interfase no polarizable, de manera que la caída de potencial a su través queda fijada por la concentración del ión común. En caso de

que no haya ión común ambas interfases están polarizadas, y el potencial aplicado al sistema se reparte de manera desigual entre ambas interfases^{35, 38, 42}.

En cualquier caso, acoplada a la transferencia del ión de interés a través de la interfase externa, otro ión se transfiere a través de la interna para mantener la electroneutralidad. Este ion puede provenir del electrolito soporte de la membrana y transferirse a la fase acuosa interna (en cuyo caso su carga sería del mismo signo que la de X^z) o provenir de la disolución acuosa interna y transferirse a la membrana (en cuyo caso su carga sería de signo opuesto a la de X^z). Se transferirá el ión que más facilidad tenga para ello, facilidad que viene dada por el valor de su potencial estándar de transferencia. De aquí en adelante para nuestros desarrollos teóricos supondremos que es el ión del electrolito soporte de la membrana, $R^{z'}$, el que se transfiere a través de la interfase interna para mantener la electroneutralidad (Figura 1.5(b)).

Asumiendo que todas las fases, (W), (W') y (M), contienen suficiente concentración de electrolito soporte para que las distintas caídas óhmicas puedan ser despreciadas, el potencial aplicado al sistema o medido, E , puede ser descrito como la diferencia entre las diferencias de potencial

$$E = E^{out} - E^{inn} \quad (1.8)$$

debidas a la transferencia del ion X^z a través de la interfase externa ($E^{out} = \Delta_M^W \phi_{X^z}$) y a la transferencia acoplada del ion del electrolito soporte de la membrana $R^{z'}$ a través de la interfase interna ($E^{inn} = \Delta_M^{W'} \phi_{R^{z'}}$). Esta última diferencia de potencial, E^{inn} , será constante para sistemas de una única interfase L/L polarizable, y variable para sistemas de dos interfases L/L polarizables.

Sea el sistema de una o dos interfases polarizables, el potencial estándar de transferencia del ion de interés, $\Delta_M^W \phi_{X^z}^0$, puede determinarse a partir de la diferencia entre los potenciales de onda media obtenidos experimentalmente aplicando la técnica electroquímica apropiada a dicho ión y a un ión con la misma carga, Y^z , que se toma como referencia y cuyo valor de potencial estándar de transferencia, $\Delta_M^W \phi_{Y^z}$, es conocido. Si se utilizan las mismas condiciones experimentales para ambos iones, esta diferencia cumple

$$E_{X^z}^{1/2} - E_{Y^z}^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^0 - \Delta_M^W \phi_{Y^z}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{X^z}^M \gamma_{Y^z}^W}{\gamma_{X^z}^W \gamma_{Y^z}^M} \right) + \frac{RT}{2zF} \ln \left(\frac{D_{X^z}^W D_{Y^z}^M}{D_{X^z}^M D_{Y^z}^W} \right) \quad (1.9)$$

para sistemas de una interfase L/L polarizable, y

$$E_{X^z}^{1/2} - E_{Y^z}^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^0 - \Delta_M^W \phi_{Y^z}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{X^z}^M \gamma_{Y^z}^W}{\gamma_{X^z}^W \gamma_{Y^z}^M} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left[\left(\frac{D_{Y^z}^M}{D_{X^z}^M} \right)^{1/2} \frac{D_{X^z}^W}{D_{Y^z}^W} \right] \quad (1.10)$$

para sistemas de dos interfases L/L polarizables (ver Notación para las definiciones de los distintos símbolos, y Capítulos 2 y 3 para las expresiones del potencial de onda media en ambos tipos de sistemas de membrana).

En las ecuaciones anteriores, los dos últimos términos del lado derecho son prácticamente cero ^{25, 34}, de modo que se cumple

$$E_{X^z}^{1/2} - E_{Y^z}^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^0 - \Delta_M^W \phi_{Y^z}^0 \quad (1.11)$$

para ambos tipos de sistemas. Además, independientemente de si el sistema de membrana es de una o dos interfases L/L polarizables, la corriente por difusión que fluye a través del mismo viene dada por

$$I = -zFAD_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^W}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.12)$$

donde A es el área de la interfase de trabajo (interfase externa) y $(\partial c_{X^z}^W / \partial x)_{x=0}$ es el gradiente de concentración en dicha interfase. La ecuación analítica para $(\partial c_{X^z}^W / \partial x)_{x=0}$ puede obtenerse en algunos casos resolviendo las leyes de Fick para difusión lineal con las condiciones iniciales y límite apropiadas.

1.4. Objeto de la presente Tesis

Esta Tesis se centra principalmente en la aplicación de metodologías electroquímicas tradicionales y novedosas al estudio de procesos de transferencia iónica (IT) simple y facilitada en ITIES con sistemas de una y dos interfases polarizables. El estudio y caracterización teórica de la respuesta electroquímica de este tipo de sistemas es de gran interés en la implementación de métodos para

determinar parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte asociados a la transferencia iónica. Dichos parámetros a su vez pueden relacionarse con propiedades fisicoquímicas tan importantes como la lipofilia del ión^{38, 65} o su toxicidad⁷⁰, entre otras. Estos estudios permiten ganar conocimiento acerca de los mecanismos implicados en la transferencia de iones a través de membranas biológicas, así como en procesos tan importantes en la actualidad como los implicados en sistemas de conversión y almacenamiento de energía^{11, 71-74}.

Hasta la fecha, la mayoría de los desarrollos teóricos orientados a la obtención de la respuesta I/E en sistemas de una y dos interfases polarizables se han servido de métodos integrales, como son los métodos de convolución. Por medio de estos métodos se han obtenido respuestas no explícitas para la situación en la que se aplica sobre el sistema un potencial variable linealmente con el tiempo, como en el caso de las técnicas CV y Voltametría de Barrido Lineal (LSV)³⁷. Sin embargo, estos métodos no han sido capaces de proporcionar las respuestas correspondientes a técnicas tan interesantes para el análisis cuantitativo y caracterización de sistemas como DPV, ADPV, SWV, Cronopotenciometría Derivativa Recíproca (RDPC) o Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDPC), entre otras; que como hemos mencionado anteriormente, han demostrado proporcionar respuestas más limpias - definiendo "limpias" como poco afectadas por corrientes no faradaicas - que las que proporcionan las técnicas de barrido CV y LSV, y en la mayoría de los casos, fáciles de analizar.

Los distintos tratamientos teóricos que se desarrollan en la presente Tesis han conducido a la obtención de ecuaciones simples y explícitas para la aplicación de distintas técnicas voltamétricas y cronopotenciométricas al estudio de la transferencia simple y facilitada en sistemas de una y dos interfases L/L polarizables. Dichos tratamientos teóricos se han chequeado satisfactoriamente con resultados experimentales obtenidos utilizando sensores iónicos de membrana polimérica como el descrito en la Fig. 1.4. Dada la relevancia de los resultados experimentales obtenidos y su potencial de aplicación, se les prestará especial atención en el desarrollo de la Tesis.

El **Capítulo 1** es una introducción a la Tesis, que incluye una visión general de la historia de la Electroquímica L/L desde sus comienzos hasta la fecha actual, haciendo especial énfasis en las estrategias que se han desarrollado a lo largo de los años para superar las limitaciones asociadas a los experimentos tradicionales con ITIES, a la distinta naturaleza de los procesos de transferencia de carga que pueden tener lugar a través las mismas, y a las distintas técnicas electroquímicas que se han empleado para el estudio y caracterización de dichos procesos de transferencia de carga. Especial atención se presta al fenómeno de la polarización en la interfase L/L, y en base a la misma, se introducen los sistemas de membrana líquida de una y dos interfases polarizables.

En el **Capítulo 2** se plantea y resuelve el problema correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos consecutivos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de una interfase L/L polarizable, y se obtienen ecuaciones analíticas, explícitas y generales para la respuesta I/E y los perfiles de concentración válidos para la aplicación de cualquier técnica voltamétrica a este tipo de sistemas. Como casos particulares, se presentan las soluciones correspondientes a las técnicas Cronoamperometría de Multipulso y Voltametría de Onda Cuadrada (SWV), y como ejemplo práctico, se presenta el estudio mediante SWV de la transferencia de una serie de cationes de líquido iónico. A partir de este estudio experimental se derivan una serie de conclusiones interesantes acerca de la relación estructura-lipofilia y estructura-toxicidad de dichas especies. Las expresiones I/E correspondientes a la situación en la que únicamente se considera transporte de masa en fase orgánica se deducen como un caso particular de nuestras expresiones generales, siendo esta situación considerada por algunos autores como la situación de trabajo de un sensor amperométrico.

En el **Capítulo 3** se plantea y resuelve el problema correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos consecutivos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple y reversible en sistemas de dos interfases L/L polarizables, y se obtienen ecuaciones analíticas, explícitas y generales para la respuesta I/E , perfiles de concentración y caídas de potencial, válidas para la aplicación de cualquier técnica voltamétrica a estos sistemas. Como casos

particulares, se derivan las soluciones correspondientes a las técnicas NPV, DPV, SWV y CV, y se comparan con las proporcionadas por el sistema de una interfase polarizable. Como ejemplos prácticos se presenta el estudio de la transferencia de una serie de fármacos catiónicos anfífilos de interés mediante la técnica DPV, y el estudio de una serie de cationes de amonio cuaternario y aniones cloro-complejos metálicos mediante SWV y CV. Finalmente, como ejemplo de la gran potencialidad del uso combinado de técnicas voltamétricas y sistemas de dos interfases polarizables, se presenta el estudio de la transferencia conjunta de los dos iones que constituyen una sal.

En el **Capítulo 4** se sientan las bases para la aplicación de una corriente programada exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ y de un escalón de corriente al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de membrana líquida de una y dos interfases L/L polarizables. Así, se deducen expresiones analíticas y generales para las curvas $E-t$ (Cronopotenciometría), $dt/dE - E$ y $dI/dE - E$ (Cronopotenciometría Derivativa Recíproca, RDGP) cuando se aplica al sistema una corriente de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$, y se particularizan a la situación de una corriente constante. Asimismo, se deducen las expresiones correspondientes a la RCP (Cronopotenciometría de Corriente Inversa) y CRDGP (Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica) para el caso particular de la aplicación de un escalón de corriente. Todas las expresiones teóricas deducidas se verifican experimentalmente mediante el estudio de la transferencia de una serie de cationes modelo de amonio cuaternario, y se analiza además la transferencia de una serie de fármacos catiónicos anfífilos de interés.

En el **Capítulo 5** se aborda el estudio teórico de la transferencia reversible de un catión X^+ susceptible de experimentar una serie de equilibrios sucesivos de complejación - tanto en la fase acuosa como en la orgánica - en un sistema de una interfase L/L polarizable, considerando distintos valores para los coeficientes de difusión de todas las especies implicadas. Así, se deducen ecuaciones simples, explícitas, analíticas y generales para la respuesta I/E , concentraciones interfaciales y perfiles de concentración para todas las especies implicadas, aplicables a cualquier técnica voltamétrica. Como casos particulares se deducen las

ecuaciones para las respuestas I/E correspondientes a CV y SWV, y se estudia la influencia en las mismas de parámetros termodinámicos y de transporte, como la magnitud de las constantes de complejación y la relación de coeficientes de difusión de las distintas especies implicadas. Como resultado, se obtienen expresiones analíticas y explícitas para las coordenadas de pico en ambas técnicas, y se proporcionan curvas de trabajo que posibilitan la obtención de información. Como aplicación experimental se presenta un estudio completo de la transferencia iónica facilitada por el eter corona dibenzo-18-coro-6 (DB18C6) de las formas protonadas de una serie de aminas primarias orgánicas, utilizando para ello SWV, CV y Cronoamperometría. Dicho estudio incluye la determinación de los potenciales estándar de transferencia, coeficientes de difusión y constantes de complejación con el eter corona de todas las aminas ensayadas.

El **Capítulo 6** se centra en el estudio voltamétrico teórico de procesos de transferencia iónica facilitada (FIT) por complejación en fase orgánica en presencia de efectos cinéticos homogéneos y/o heterogéneos asociados a la misma, y se divide en dos secciones principales. En la primera se presenta una solución rigurosa para respuesta I/E cuando se aplica al sistema un escalón de potencial (NPV), aplicable para cualquier valor de las constantes cinéticas asociadas a la reacción de complejación, en sistemas de una única interfase polarizable. A partir de dicha solución se obtienen las soluciones correspondientes a situaciones límite de interés, como el caso de complejos muy débiles o muy fuertes, o cinéticas de complejación muy rápidas o muy lentas. Asimismo, se estudia la validez de tres aproximaciones que permiten obtener expresiones más simples y manejables para la respuesta electroquímica: la aproximación del estado estacionario cinético (kss), la aproximación del estado estacionario cinético-difusivo ($dkss$) y la aproximación de equilibrio total (te). Como caso particular, se deducen soluciones analíticas para la FIT en sistemas de dos interfases L/L polarizables bajo condiciones $dkss$ y te , y se comparan con las correspondientes al sistema de una única interfase polarizable.

La segunda sección del capítulo se dedica al estudio en profundidad de la situación general para la transferencia iónica facilitada, considerando tanto efectos cinéticos interfaciales como del seno. Así, se presentan ecuaciones analíticas y generales para la respuesta en NPV y DNPV (Voltametría Derivativa de Pulso

Normal) para la FIT, válidas para cualquier grado de reversibilidad de la transferencia iónica y prácticamente para cualquier valor de las constantes cinéticas directa e inversa de la reacción de complejación. Dichas expresiones se comparan con las correspondientes a varios casos particulares de interés, y se estudia su forma y comportamiento en respuesta a cambios en los distintos parámetros cinéticos asociados a la transferencia iónica y a la reacción de complejación. Fruto de estos estudios, se proponen criterios y estrategias para distinguir entre las distintas situaciones, así como para determinar constantes cinéticas. Finalmente, la gran complejidad asociada al discernimiento de algunas de las situaciones intermedias se pone de manifiesto.

Bibliografía

- [1] C. Gavach, T. Mlodnicka, J. Guastalla, *C. R. Acad. Sci.C* 266 (1968) 1196.
- [2] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
- [3] H. H. Girault, in: A.J. Bard, C.G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A series of advances*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [4] B. Liu, M.V. Mirkin, *Electroanalysis* 12 (2000) 1433.
- [5] B. Liu, M.V. Mirkin, *Anal. Chem.* 73 (2001) 670A.
- [6] C. A. Morris, A.K. Friedman, L.A. Baker, *Analyst* 135 (2010) 2190.
- [7] F. Sholz, U. Schroder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [8] P. Vanysek, V. Novak, *ECS Transactions* 19 (2009) 55.
- [9] A.G. Volkov, *Electrochim. Acta* 44 (1988) 139.
- [10] P. Peljo, L. Murtomäki, T. Kallio, H.J. Xu, M. Meyer, C.P. Gros, J.M. Barbe, H.H. Girault, K. Laasonen, K.S. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 5974.
- [11] M.A. Méndez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H.H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15163.
- [12] A. Molina, C. Serna, J.A. Ortuño, E. Torralba, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 108 (2012) 126.
- [13] A. Trojánek, J. Langmaier, B. Su, H.H. Girault, Z. Samec, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1940.
- [14] P. Vanýsek, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2841.
- [15] M.H. Abraham, Y.H. Zhao, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2418.
- [16] S. Wilke, T. Zerihun, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 52.
- [17] T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 79 (2007) 6442.
- [18] N. Nishi, H. Murakami, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 5805.
- [19] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean* 35 (2007) 42.
- [20] R. D. Armstrong, M.L. Marcos, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 1021.
- [21] V. Horváth, G. Horvai, *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 145.
- [22] S. Jadhav, E. Bakker, *Anal. Chem.* 73 (2001).
- [23] S. Jadhav, A.J. Meir, E. Bakker, *Electroanalysis* 12 (2000) 1251.
- [24] J. Langmaier, K. Stejskalová, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 496 (2001) 143.
- [25] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.

- [26] A. Molina, J.A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. Gonzalez, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.
- [27] C. Beriet, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 219.
- [28] M. D. Scanlon, D.W.M. Arrigan, *Electroanalysis* 23 (2011) 1023.
- [29] M. D. Scanlon, J. Strutwolf, A. Blake, D. Iacopino, A.J. Quinn, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6115.
- [30] S. Wilke, M.D. Osborne, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997) 53.
- [31] S. Liu, Q. Li, Y. Shao, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2236.
- [32] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A.C. A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.
- [33] N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2726.
- [34] A. Molina, J.A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.
- [35] A. Molina, C. Serna, J. González, J.A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [36] T. Kakiuchi, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 171.
- [37] Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, E. Samcová, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 1.
- [38] A. Molina, C. Serna, J.A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4220.
- [39] N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 97.
- [40] A. Molina, E. Torralba, J. González, C. Serna, J.A. Ortuño, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 5127.
- [41] E. Torralba, A. Molina, J.A. Ortuño, C. Serna, J. González, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 219.
- [42] A. Molina, J.A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296.
- [43] S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 184.
- [44] A. J. Olaya, M.A. Méndez, F. Cortes-Salazar, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 644 (2010) 60.
- [45] T. J. Stockmann, A.J. Olaya, M.A. Méndez, H.H. Girault, *Z. Ding, Electroanalysis* 23 (2011) 2677.
- [46] M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, B. Su, L. Niu, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7857.

- [47] E. Torralba, J.A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina, *Electroanalysis* 23 (2011) 2188.
- [48] Gulaboski, M.N.D.S. Cordeiro, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, M. Jorge, C.M. Pereira, I. Bogeski, A.H. Morales, B. Naumoski, A.F. Silva, *Anal. Biochem.* 361 (2007) 236.
- [49] L.M.A. Monzón, L.M. Yudi, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 46.
- [50] Q. Qian, G.S. Wilson, K. Bowman-James, *Electroanalysis* 16 (2004) 1343.
- [51] S. Amemiya, Y. Kim, R. Ishimatsu, B. Kabagambe, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 571.
- [52] Y. Yuan, S. Amemiya, *Anal. Chem.* 76 (2004) 6877.
- [53] M.D. Scanlon, G. Herzog, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5743.
- [54] V. Beni, M. Ghita, D.W.M. Arrigan, *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2005) 2097.
- [55] J.A. Ribeiro, I.M. Miranda, F. Silva, C.M. Pereira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15190.
- [56] D. Zhan, S. Mao, Q. Zhao, Z. Chen, H.H. Ping-Jing, M. Zhang, Z. Zhu, Y. Shao, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4128.
- [57] S. M. MacDonald, M. Opallo, A. Klamt, F. Eckert, F. Marken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3925.
- [58] G. Herzog, V. Kam, A. Berduque, D.W.M. Arrigan, *J. Agric. Food Chem.* 43 (2008) 4304.
- [59] F. Scholz, *Annu. Rep. Chem., Sect. C* 102 (2006) 43.
- [60] D. Beattie, R.G. Wellington, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 317.
- [61] R. Ishimatsu, A. Izadyar, B. Kabagambe, Y. Kim, J. Kim, S. Amemiya, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16300.
- [62] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J.A. Ortuño, *Electrochim. Acta* 106 (2013) 244.
- [63] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, F. Martínez-Ortíz, E. Laborda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15340.
- [64] J. Koryta, P. Vanýsek, M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.* 75 (1977) 211.
- [65] F. Reymond, D. Fermín, H.J. Lee, H.H. Girault, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2647.
- [66] M. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai, *E. Acta, Electrochim. Acta* 1991 (1991) 253.

- [67] A. Molina, C. Serna, J.A. Ortuño, E. Torralba, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1081.
- [68] J. Langmaier, Z. Samec, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2633.
- [69] O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui, *J. Electroanal. Chem.* 389 (1995) 61.
- [70] J.A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, *Electroanalysis* 21 (2009) 2297.
- [71] P. Ge, A. Olaya, M.D. Scanlon, I.H. Patir, H. Vrubel, H.H. Girault, *Chem. Phys. Chem.* 14 (2013) 2308.
- [72] P. Ge, T.K. Todorova, I.H. Patir, A. Olaya, H. Vrubel, M.A. Méndez, X. Hu, C. Corminboeuf, H.H. Girault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109 (2012) 11558.
- [73] B. Su, I. Hatay, P. Ge, M.A. Méndez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H.H. Girault, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2918.
- [74] B. Su, R.P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H.H. Girault, *Angew. Chem.* 120 (2008) 4753.
- [75] A. Molina, M.L. Alcaraz, F. Saavedra, J. González, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1263.
- [76] A. Molina, C. Serna, M. López-Tenés, *J. Electroanal. Chem.* 284 (1990) 21.
- [77] L. M. Abrantes, A. Molina, J. González, F. Saavedra, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 457.
- [78] S. Bi, J. Yu, *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 51.
- [79] J. González, A. Molina, M. López-Tenés, C. Serna, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3429.
- [80] A. Molina, J. González, M.M. Moreno, *Electroanalysis* 14 (2002) 281.
- [81] J. Wang, B. Tian, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3241.

Capítulo 2

Estudio Voltamétrico de la Transferencia Controlada de Iones a través de ITIES en Sistemas de Una Interfase Polarizable

2.1. Introducción

Una gran parte de los sistemas utilizados para el estudio electroquímico de procesos de transferencia iónica en interfases L/L son sistemas de una única interfase polarizable. En este tipo de sistemas el fenómeno de polarización tiene lugar solamente en la interfase disolución muestra/fase orgánica, puesto que el potencial en la otra interfase se mantiene constante independientemente de la naturaleza de la misma (e.d. ya sea una interfase L/L o una S/L ¹⁻³). En el caso específico de un sistema de membrana que separa dos disoluciones acuosas como el que utilizamos para llevar a cabo los experimentos recogidos en esta Tesis (Ver Figura 1.5 del Capítulo 1), la interfase no polarizable se consigue añadiendo una concentración suficientemente elevada de un ión común en la membrana y en la fase acuosa interna, seleccionando para ello dos sales con este ión común y con contraiones lipófilo e hidrófilo, respectivamente ⁴. Armstrong y Marcos ⁵ y Horváth y Horvai ⁶ fueron pioneros en llevar a cabo estudios voltamétricos en este tipo de sistemas de membrana, utilizando para ello las técnica CV y Voltametría de Pulso Normal (NPV) con un potencióstato de tres electrodos.

La Voltametría de Transferencia iónica a través de bicapas y distintos tipos de membranas líquidas se ha estudiado teórica y experimentalmente por varios autores ^{3, 6-12}. Sus aplicaciones principales están asociadas a la determinación de potenciales estándar de transferencia iónica de iones orgánicos e inorgánicos, lo que es muy útil, por ejemplo, para el estudio de la actividad farmacológica de drogas ionizables ¹³. Dentro del amplio rango de técnicas voltamétricas disponibles para estudiar la respuesta I/E asociada a la transferencia iónica en interfases L/L, la CV ha sido, sin duda, la técnica más utilizada. La expresión teórica para la respuesta en dicha técnica se ha obtenido en la característica forma no explícita derivada de la aplicación de métodos integrales, como la Transformada de Laplace. A pesar de que se ha demostrado que las técnicas basadas en la aplicación de secuencias de pulsos de potencial tales como DPV, Voltametría de Escalera Cíclica (SCV) y SWV, son mucho más ventajosas que la CV para el análisis cuantitativo, dichas técnicas apenas se han aplicado al estudio de la transferencia iónica en interfases L/L, lo que asumimos se debe principalmente a la ausencia de teoría.

En 2006, nuestro grupo de investigación obtuvo las soluciones correspondientes a la aplicación de las técnicas DPV y ADPV al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de una interfase L/L polarizable, presentándolas como alternativas ventajosas frente a CV y NPV ⁴. Las respuestas teóricas obtenidas se verificaron experimentalmente mediante su aplicación al estudio de la transferencia del Tetraetilamonio (TEA⁺), un ión modelo en estudios de transferencia iónica simple (Figura 2.1.). Posteriormente, dichas técnicas se aplicaron con éxito al estudio y caracterización de la transferencia de una serie de drogas ionizables de interés, entre las que se incluyen procaína, procainamida y lidocaína¹³. Con ambas técnicas, las corrientes de carga y de fondo se minimizaron con respecto a las observadas con técnicas de pulso simple y con CV, mucho más aún en el caso de la ADPV ^{4, 13}.

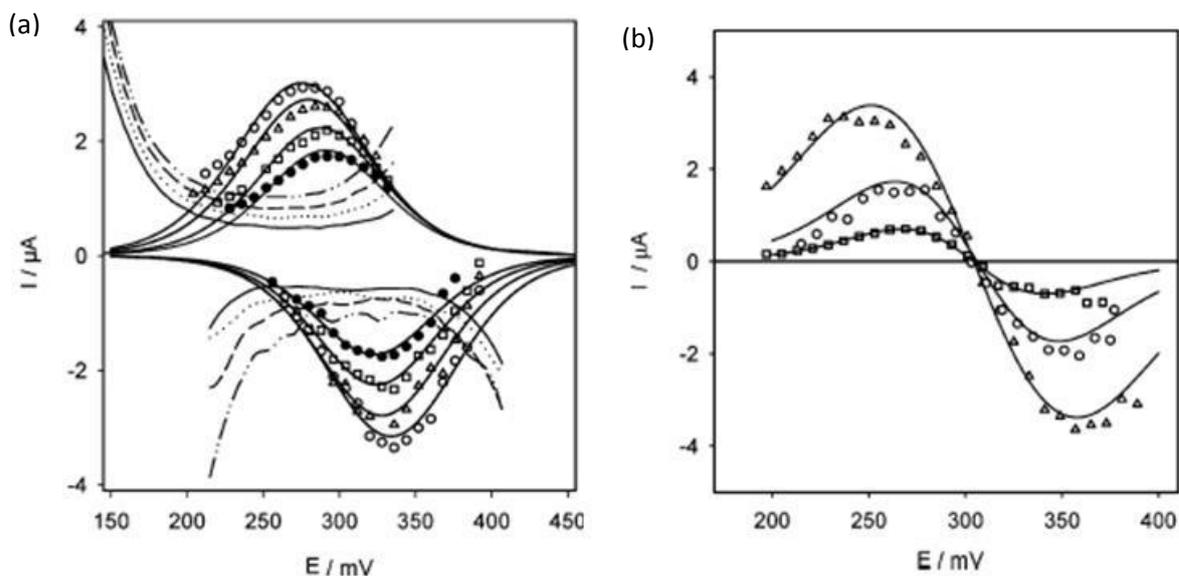


Figura 2.1. Registros DPV (a) y ADPV (b) obtenidos para disoluciones 10^{-4} M de TEA^+ a distintos valores de amplitud de pulso $|\Delta E|$. (a): (●) 30, (□) 40, (△) 50 y (○) 60 mV, (b): (□) 30, (○) 50 y (△) 60 mV.

En este capítulo se plantea y se resuelve el problema correspondiente a la aplicación de una secuencia de pulsos consecutivos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de una interfase polarizable (ver esquema 1.5). Así, obtenemos ecuaciones analíticas, explícitas y generales para la respuesta I/E y los perfiles de concentración válidos para la aplicación de cualquier técnica voltamétrica a este tipo de sistemas. Como casos particulares, se presentan las soluciones correspondientes a las técnicas Cronoamperometría de Multipulso y Voltametría de Onda Cuadrada (SWV). La Cronoamperometría de Multipulso es una técnica práctica e interesante para la obtención de coeficientes de difusión ¹⁴. La Voltametría de onda cuadrada, por su parte, es una de las técnicas voltamétricas más poderosas y precisas en la caracterización y cuantificación de sistemas electroquímicos. Esta técnica reúne las ventajas asociadas a las técnicas de pulsos con la velocidad de análisis de la CV, por lo que la SWV resulta una técnica rápida y que minimiza de forma muy eficaz los efectos no deseados, como las corrientes de fondo y de carga, gracias a la forma subtractiva de su respuesta ¹⁵⁻¹⁷. Como ejemplo práctico, en este capítulo se presenta la aplicación de la técnica SWV al estudio de la transferencia de una serie de cationes de líquido iónico.

Las expresiones generales obtenidas se particularizan al caso en el que únicamente se considera transporte de masa en fase orgánica, que pueden

considerarse como las condiciones de trabajo de un sensor amperométrico de pulsos ^{18,19}.

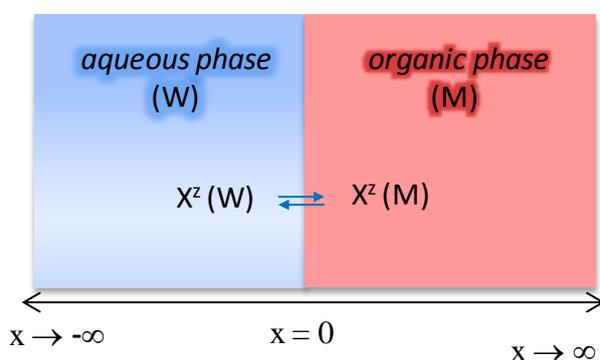
2.2. Planteamiento teórico del problema. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial

Consideremos la transferencia reversible del ión X^z entre una disolución electrolítica acuosa (W) y otra orgánica o membrana (M), que tiene lugar por aplicación de un potencial a través de la interfase de acuerdo al siguiente esquema:



donde z es la carga del ión, positivo o negativo. Supondremos que X^z sólo está presente inicialmente en la fase acuosa, que es la situación más común.

Esta reacción de transferencia iónica incluye el transporte de masa de X^z desde el seno de la fase acuosa a la interfase, la propia transferencia iónica interfacial y el transporte de masa de X^z desde la interfase al seno de la fase orgánica. Bajo condiciones apropiadas (ausencia de agitación, elevada concentración de electrolito soporte), el transporte puede ser modelado matemáticamente como un problema de difusión lineal semi-infinita, con el cero de abscisas situado en la interfase, como se indica en el Esquema 2.2



Esquema 2.2

Cuando se aplica a este sistema una secuencia de j pulsos consecutivos de potencial, el transporte de masa por difusión desde el seno de la fase acuosa hacia

el seno de la fase orgánica o viceversa viene dado por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{\partial c_{X^z}^{p,j}(x,t)}{\partial t} - D_{X^z}^p \frac{\partial^2 c_{X^z}^{p,j}(x,t)}{\partial x^2} = 0 \quad ; \quad p = W, M \quad (2.1)$$

donde $c_{X^z}^{p,j}(x,t)$ y $D_{X^z}^p$ son, respectivamente, la concentración durante el pulso j y el coeficiente de difusión del ión X^z en la fase p ($p = W, M$) y donde el tiempo total transcurrido desde la aplicación del primer pulso está dado por

$$\left. \begin{array}{l} t = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{j-1} + t_j \\ 0 \leq t_j \leq \tau_j \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

siendo t_j el tiempo de aplicación del pulso j .

Las soluciones de este sistema de ecuaciones diferenciales deben satisfacer las siguientes condiciones de contorno:

- En la fase acuosa (W)

$$\left. \begin{array}{l} t_j = 0 \quad ; \quad x \leq 0 \quad : \quad c_{X^z}^{W,j}(x,t) = c_{X^z}^{W,j-1}(x,t) \\ t_j \geq 0 \quad ; \quad x \rightarrow -\infty \quad : \quad c_{X^z}^{W,j}(-\infty,t) = c_{X^z}^* \end{array} \right\} \quad j \geq 1 \quad (2.3)$$

- En la membrana (M)

$$\left. \begin{array}{l} t_j = 0 \quad ; \quad x \geq 0 \quad : \quad c_{X^z}^{M,j}(x,t) = c_{X^z}^{M,j-1}(x,t) \\ t_j \geq 0 \quad ; \quad x \rightarrow \infty \quad : \quad c_{X^z}^{M,j}(\infty,t) = 0 \end{array} \right\} \quad j \geq 1 \quad (2.4)$$

- En la interfase; $t_j > 0 \quad ; \quad x = 0$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^{W,j}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial c_{X^z}^{M,j}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.5)$$

$$c_{X^z}^{M,j}(0,t) = c_{X^z}^{W,j}(0,t) e^{\eta_j} \quad (2.6)$$

donde

$$\eta_j = \frac{zF}{RT} (E_j - \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}) \quad (2.7)$$

En estas ecuaciones $c_{X^z}^*$ representa la concentración inicial del ion X^z en fase acuosa y $\Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}$ el potencial formal de transferencia iónica para dicho ión.

La solución general correspondiente a la aplicación de este j -ésimo pulso de potencial puede obtenerse teniendo en cuenta que nos encontramos ante un problema lineal - y, por tanto, cualquier combinación lineal de soluciones es a su vez solución del problema -, y al hecho de que las concentraciones interfaciales únicamente dependen del potencial aplicado y no del tiempo (ec.(2.14)). Estas dos condiciones implican que puede aplicarse el principio de superposición²⁰, (ver Apéndice), de manera que la solución para la corriente durante la aplicación del j -ésimo pulso puede escribirse como sigue

$$\frac{I_j(t)}{zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}}} = \sum_{m=1}^j \frac{1}{\sqrt{t_{mj}}} (F(\eta_{m-1}) - F(\eta_m)) \quad (2.8)$$

donde $F(\eta_j)$ es la función que contiene la dependencia con el potencial aplicado

$$\left. \begin{aligned} F(\eta_j) &= \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta_j}}; \quad j \geq 1 \\ F(\eta_0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{D_{X^z}^W}} \quad (2.10)$$

y t_{mj} la dependencia con el tiempo, definida como sigue

$$t_{mj} = \sum_{i=j}^j t_i; \quad t_{1j} = t; \quad t_{jj} = t_j \quad (2.11)$$

El procedimiento matemático para obtener la solución general dada por la ecuación (2.8) está detallado en el Apéndice A. Las expresiones para los perfiles correspondientes a la aplicación del j -ésimo potencial son las siguientes

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{M,j}(x,t) &= \sum_{m=1}^j [c_{X^z}^{M,m}(0) - c_{X^z}^{M,m-1}(0)] \operatorname{erfc}(s_m^M) \\ c_{X^z}^{W,j}(x,t) &= c_{X^z}^* + \sum_{m=1}^j [c_{X^z}^{W,m}(0) - c_{X^z}^{W,m-1}(0)] \operatorname{erfc}(s_m^W) \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

con

$$s_m^f = \frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^f t_{mj}}} \quad ; \quad f = W, M \quad (2.13)$$

y

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,j}(0) &= \frac{c_{X^z}^*}{1 + \gamma e^{\eta_j}} \\ c_{X^z}^{M,j}(0) &= \frac{c_{X^z}^* e^{\eta_j}}{1 + \gamma e^{\eta_j}} \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

Siendo $c_{X^z}^{W,0}(0) = c_{X^z}^*$ y $c_{X^z}^{M,0}(0) = 0$.

2.2.1. Caso particular: transporte controlado por difusión en fase orgánica

Cuando la relación entre los coeficientes de difusión en las fases acuosa y orgánica es considerablemente grande (como es el caso de un sensor amperométrico de pulsos, de acuerdo a Bakker y col. [7 y 13 del T1]), para resolver el problema de transporte de masa únicamente debe considerarse la ecuación diferencial de transporte para el ion X^z en fase orgánica (2.1), puesto que la concentración de ión en fase acuosa puede considerarse constante, e.d.

$$c_{X^z}^{W,j}(x,t) = c_{X^z}^* \quad \forall t, \quad x \leq 0 \quad (2.15)$$

Esta condición se ve favorecida en condiciones de agitación rápida de la fase acuosa. Como resultado, la condición interfacial nernstiana (2.6) se reduce a la siguiente

$$c_{X^z}^{M,j}(0) = c_{X^z}^* e^{\eta_j} \quad (2.16)$$

y teniendo en cuenta esta ecuación, las expresiones para el perfil de concentración del ión en fase orgánica y la corriente durante la aplicación del j -ésimo pulso de potencial toman la siguiente forma

$$c_{X^z}^{M,j}(x,t) = c_{X^z}^* \sum_{m=1}^j (e^{\eta_m} - e^{\eta_{m-1}}) \operatorname{erfc}(s_m^M) \quad (2.17)$$

$$\frac{I_j(t)}{zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi}}} = \sum_{m=1}^j \frac{1}{\sqrt{t_{mj}}} (e^{\eta_m} - e^{\eta_{m-1}}) \quad (2.18)$$

En las condiciones típicas de trabajo de un sensor amperométrico de pulsos, en las cuales se aplica al sistema un pulso periódico consistente en ciclos de dos escalones de potencial, E_1 y E_2 , con la misma duración, τ , y dirección opuesta, la ec. (2.18). se transforma en

$$\frac{I_j(t)}{zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi}}} = \left[\sqrt{\frac{1}{j}} e^{\eta_1} + (e^{\eta_1} - e^{\eta_2}) \sum_{m=2}^j \frac{(-1)^{m+1}}{\sqrt{j-m+1}} \right] \quad (2.19)$$

Finalmente, si asumimos que el potencial del segundo escalón de cada ciclo es un potencial de regeneración para la fase orgánica ($E_2 \ll E^0$), la ecuación anterior se simplifica a

$$\frac{I_j(t)}{zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi}}} = \left[e^{\eta_1} \sum_{m=1}^j \frac{(-1)^{m+1}}{\sqrt{j-m+1}} \right] \quad (2.20)$$

que únicamente depende del coeficiente de difusión del ión en fase orgánica.

2.3. Perfiles de concentración

En la Figura 2.2 se muestran los perfiles de concentración correspondientes a la aplicación de un pulso de potencial en condiciones de corriente límite para la entrada del ión en la membrana, e.d. $E_1 \gg E^0$, para tres valores diferentes de la concentración inicial en fase acuosa, en la situación general de transporte de masa en ambas fases y en la situación particular de un sensor amperométrico de pulsos

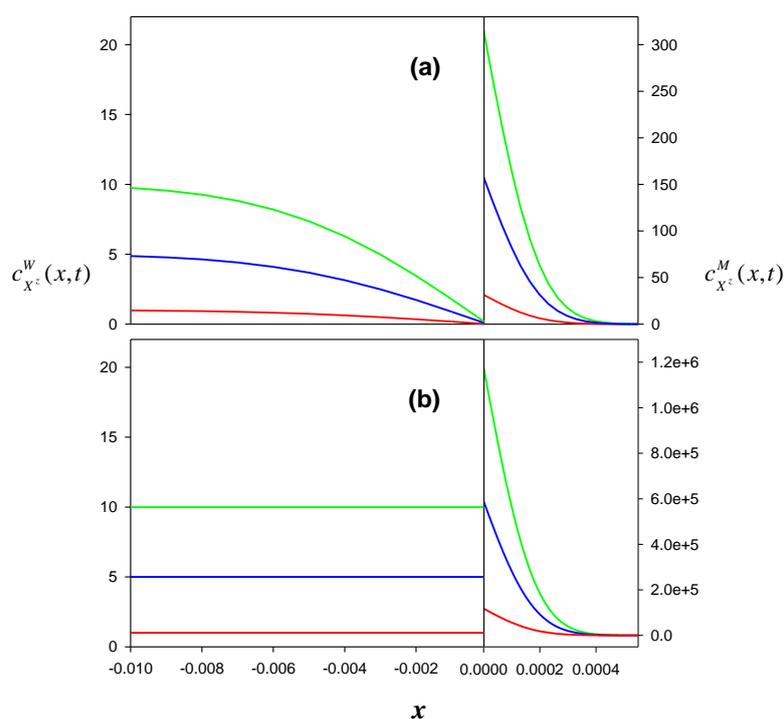


Figura 2.2. Perfiles de concentración correspondientes a la aplicación de un potencial de corriente límite a la transferencia iónica simple en un sistema de una interfase polarizable para distintas concentraciones iniciales: 1, 5 y 10 mM, y cuando el transporte tiene lugar: (a) por difusión en ambas fases (ec. (2.12)) y (b) por difusión únicamente en fase orgánica (ec.(2.17)). $\tau = 1 \text{ s}$, $D_{X^z}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s}$, $D_{X^z}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{ s}$.

Como se puede observar en las gráficas (a) y (b) de esta figura, mientras que el espesor de la capa de difusión en la fase orgánica - definido como la zona de disolución donde la concentración del ión X^z difiere de su concentración de equilibrio en el seno (que sería cero en la fase orgánica) a consecuencia de la reacción electroquímica - apenas se ve afectado por el valor de la concentración inicial de X^z en la fase acuosa, la concentración interfacial en fase orgánica sí resulta muy afectada, aumentando considerablemente a medida que la concentración inicial de X^z aumenta.

Este incremento en la concentración interfacial en la fase orgánica es mucho más acentuado cuando el transporte está controlado únicamente por difusión en fase orgánica (observar que el eje de ordenadas en la Fig. 2.2(b) cubre un rango de valores mucho más amplio que en la Fig. 2.2(a)), puesto que en esta situación la concentración interfacial en fase orgánica satisface la ec. (2.16), mientras que si el

transporte de masa está controlado por difusión en ambas fases $c_{X^z}^M(0)$ debe satisfacer lo siguiente

$$c_{X^z}^M(0) = \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} c_{X^z}^* \quad (2.21)$$

2.4. Cronoamperometría de Multipulso

En Cronoamperometría de multipulso se aplica sobre el sistema una secuencia de potenciales de igual duración, τ , y distinto signo. El uso de esta técnica es de gran interés en electroquímica, especialmente para determinar de modo preciso coeficientes de difusión ¹⁴. Cuando se aplica Cronoamperometría de Multipulso a un sistema de membrana de una interfase polarizable podemos encontrarnos con dos situaciones especialmente interesantes desde el punto de vista de los potenciales aplicados.

(a) El potencial de entrada del ión en la membrana (captación) y el potencial de salida de los iones previamente extraídos (regeneración) corresponden a condiciones de control difusivo, e.d. $E_{2j-1} \gg \Delta_M^W \phi_{X^{z+}}^{0'}$ y $E_{2j} \ll \Delta_M^W \phi_{X^{z+}}^{0'}$ si se considera la transferencia de un catión, o $E_{2j-1} \gg \Delta_M^W \phi_{X^{z-}}^{0'}$ y $E_{2j} \gg \Delta_M^W \phi_{X^{z-}}^{0'}$ si se considera la transferencia de un anión.

(b) El potencial de entrada corresponde a condiciones de control difusivo y el de salida es próximo al potencial formal del ión problema, e.d. $E_{2j-1} \gg \Delta_M^W \phi_{X^{z+}}^{0'}$ y $E_{2j} \rightarrow \Delta_M^W \phi_{X^{z+}}^{0'}$ para una transferencia catiónica, o $E_{2j-1} \ll \Delta_M^W \phi_{X^{z-}}^{0'}$ y $E_{2j} \rightarrow \Delta_M^W \phi_{X^{z-}}^{0'}$ para una transferencia aniónica.

Para mostrar la diferencia entre estas dos situaciones, en la Figura 2.3 se han representado las curvas corriente/tiempo correspondientes a la aplicación de una secuencia de cuatro escalones de potencial sucesivos (siendo $E_1 = E_3$ and $E_2 = E_4$), calculadas a partir de la ecuación general (2.8) para la transferencia de un catión monopositivo en las dos situaciones, (a) y (b), propuestas (Figura 2.3.a y 2.3.b, respectivamente).

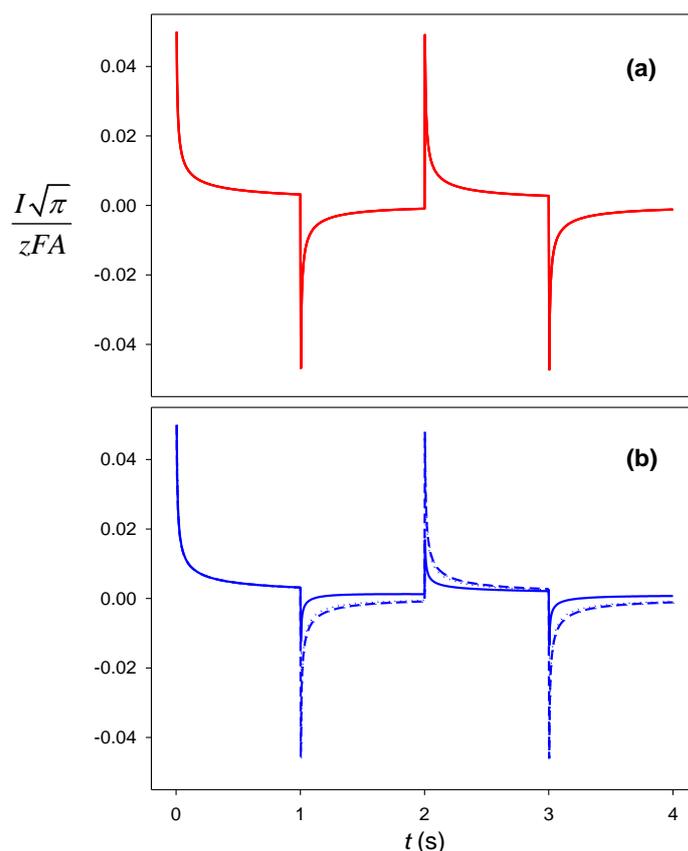


Figura 2.3. Curvas corriente/potencial correspondientes a la aplicación de cuatro escalones de potencial consecutivos, para valores del coeficiente de difusión en la fase orgánica, $D_{X^+}^M$: (—) 10^{-6} , (\cdots) 10^{-8} y (---) $10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$; $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, $\tau = 1 \text{ s}$, $E^0 = 0.00 \text{ mV}$, (a): $E_1 = E_3 \rightarrow \infty$ y $E_2 = E_4 \rightarrow -\infty$, (b): $E_2 = E_4 = 0.05 \text{ V}$.

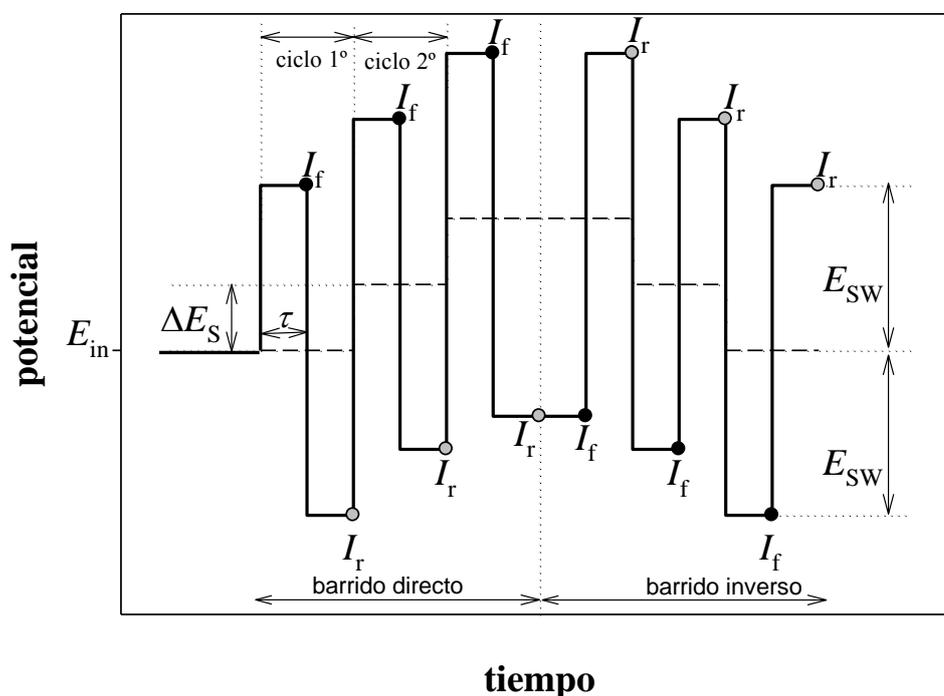
En esta figura puede observarse que cuando los valores de los potenciales de entrada y salida son mucho más grandes y mucho más pequeños, respectivamente, que el potencial formal de transferencia del ión (Figura 2.3.(a)), la corriente debida a la salida del ión sólo depende del coeficiente de difusión en la fase acuosa, $D_{X^+}^W$, contrariamente a lo que cabría esperar. Así, el coeficiente de difusión en la fase orgánica, $D_{X^+}^M$, no puede estimarse a partir de ninguna de las curvas representadas. En conclusión, la completa caracterización dinámica de la transferencia iónica mediante Cronoamperometría de Multipulso requiere que los potenciales seleccionados para la salida del ión sean cercanos al potencial formal del mismo, como se pone de manifiesto en la Figura 2.3(b).

Es importante hacer notar que si se toman las ecuaciones simplificadas correspondientes al sensor amperométrico de pulsos (ec. (2.18)), no podríamos

obtener $D_{X^+}^W$, puesto que la corriente no depende de dicho parámetro en estas condiciones.

2.5. Voltametría de Onda Cuadrada (SWV)

En voltametría de onda cuadrada (SWV) se aplica al sistema una secuencia de ondas cuadradas de potencial de la misma duración, τ , superpuesta sobre una escalera de potencial de anchura igual a 2τ de acuerdo al siguiente esquema 2.3



Esquema 2.3. Perturbación de potencial aplicada en Voltametría de Onda Cuadrada

La perturbación descrita en el esquema anterior tiene la siguiente forma matemática

$$E_p = E_{in} + \left[\text{Int} \left(\frac{p+1}{2} \right) - 1 \right] \Delta E_s + (-1)^{p+1} E_{SW} \quad p = 1, 2, \dots, \frac{np}{2} \quad (2.22)$$

$$E_p = E_{np-p+1} \quad p = \frac{np}{2} + 1, \dots, np \quad (2.23)$$

donde np es el número total de pulsos del barrido cíclico completo, $Int(x)$ es la parte entera de x , ΔE_s es el potencial de escalera, E_{SW} es la amplitud de la onda cuadrada y E_{in} es el potencial inicial de barrido (ver también la referencia ¹⁵).

La corriente neta en cada ciclo de onda cuadrada, I_{SW} , viene dada por la diferencia entre la corriente correspondiente al pulso de índice impar (forward, I_f) y la correspondiente al pulso de índice par (reverse, I_r)

$$I_{sw} = I_f - I_r \quad (2.24)$$

Esta corriente neta se representa frente al potencial índice, E_p^{index} , definido como el punto medio de cada ciclo de onda cuadrada

$$\left. \begin{aligned} E_p^{index} &= E_p + (-1)^p E_{SW}; \quad p = 1, \dots, \frac{np}{2} \\ E_p^{index} &= E_{np-p+1}^{index} \quad p = \frac{np}{2} + 1, \dots, np \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

de modo que podemos asegurar que para una transferencia de carga simple y reversible, el potencial de pico coincide con el potencial de onda media del sistema, $E^{pico} = E_{1/2}$ dado por la siguiente expresión ^{15, 21}

$$E^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \right) \quad (2.26)$$

De acuerdo con la ecuación (2.24) y con la expresión para la respuesta corriente - potencial deducida para la aplicación de una secuencia de potencial cualquiera al sistema de una interfase L/L polarizable (Eq. (2.8)), la respuesta en SWV puede escribirse del siguiente modo

$$I_{SW} = I_{2j-1} - I_{2j} = Id(\tau) \left[\sum_{m=1}^{2j-1} (F(\eta_m) - F(\eta_{m-1})) \left(\frac{1}{\sqrt{2j-m+1}} - \frac{1}{\sqrt{2j-m}} \right) + F(\eta_{2m}) - F(\eta_{2m-1}) \right] \quad (2.27)$$

con $F(\eta_j)$ dado por ec. (2.9), e $I_d(\tau)$ por

$$I_d(\tau) = zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^w}{\pi\tau}} \quad (2.28)$$

Como ejemplo de aplicación práctica de la SWV al análisis y determinación de compuestos de interés, se propone el estudio y caracterización de la transferencia de una serie de cationes de líquido iónico del agua a una membrana polimérica plastificada, utilizando el dispositivo experimental descrito en la introducción (Figura 2.4).

Los líquidos iónicos (ILs) constituyen una familia de compuestos químicos importante en muchas ramas de la ciencia, como síntesis y catálisis ²², biocatálisis ²³, química analítica ^{24, 25} y electroquímica ²⁶. Su principal interés radica en sus propiedades fisicoquímicas únicas, entre las que se incluyen una presión de vapor despreciable, una alta estabilidad térmica y una elevada conductividad. Además, mediante la combinación apropiada de los iones que los componen, propiedades como la polaridad, la hidrofilia o la miscibilidad de estas especies pueden modificarse, por lo que dichos compuestos resultan muy versátiles ²⁷. Los ILs han sido promovidos ampliamente como “disolventes verdes”, constituyendo una buena alternativa a disolventes orgánicos volátiles ²⁸. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que muchos de los ILs más utilizados en la actualidad poseen cierto nivel de toxicidad ²⁹, por lo que su uso a gran escala podría dar lugar a problemas de polución medioambiental a través de salpicaduras o aguas residuales, lo que hace necesario el desarrollo de metodologías analíticas para la detección y cuantificación de estos iones.

En la Figura 2.4 se muestran los voltagramas de onda cuadrada correspondientes a la transferencia de una serie de cationes de líquido iónico, de las familias alquil-imidazolio y alquil-piridinio, del agua a un sistema de membrana polimérica plastificada 2:1 (m:m) NPOE:PVC como el descrito en la introducción, conjuntamente con la transferencia del TEA⁺, que se utilizó como ión de referencia. Las líneas sólidas representan las curvas teóricas, que se obtuvieron a partir de la ecuación (2.27) utilizando $E^{1/2}$ y $A\sqrt{D_{X^z}^w}$ como parámetros ajustables, cuyos

valores iniciales se obtuvieron de las coordenadas de pico. Como puede observarse, la concordancia obtenida entre las curvas teóricas y los datos experimentales es muy buena en todos los casos.

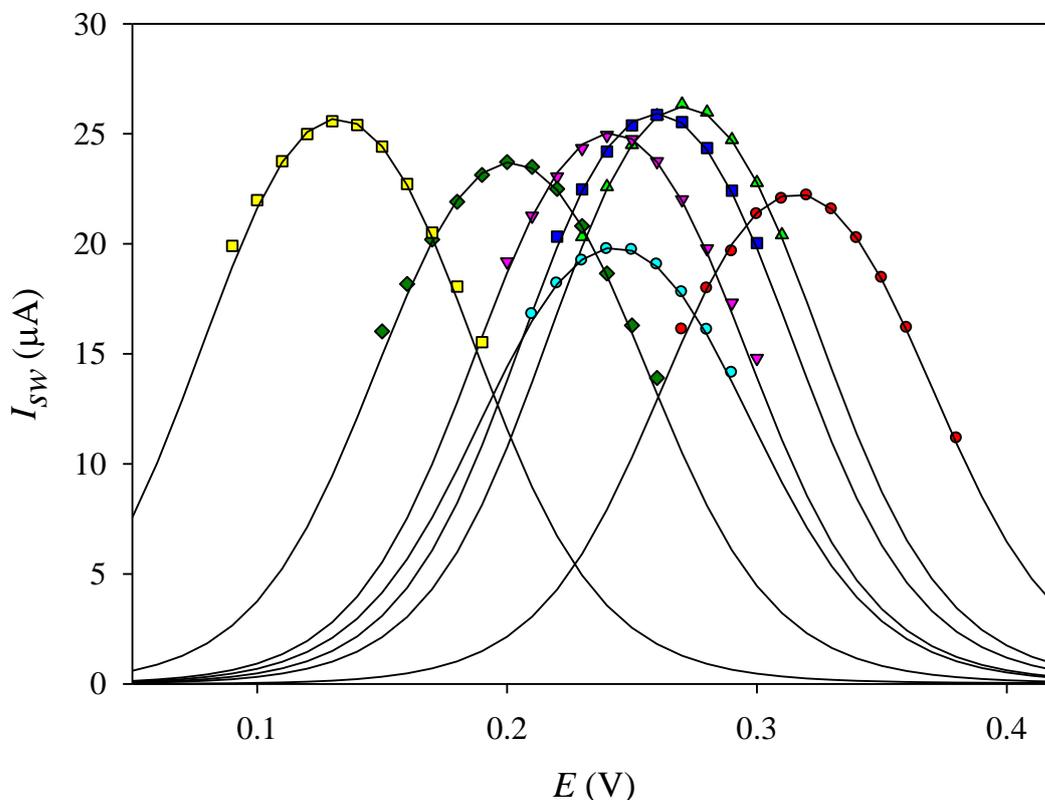


Figura 2.4. Curvas I_{sw}/E experimentales para la transferencia de una serie de cationes de líquido iónico del agua a una membrana polimérica plastificada en un sistema de una única interfase polarizable análogo al descrito en la introducción. X^+ : TEA⁺ (●), BmIm⁺ (▲), BMMIm⁺ (■), BzIm⁺ (▼), BMPy⁺ (●), HxMIm⁺ (◆) y OctMIm⁺ (■). Las líneas continuas corresponden a los voltagramas de onda cuadrada teóricos calculados a partir de la ecuación (2.27) con $E_{sw}=50$ mV, $E_s=10$ mV, $\tau=0.3$ s y los siguientes valores de $A\sqrt{D_{X^+}^w}$ en $cm^3s^{-1/2}$: a) TEA⁺, $4.83\cdot 10^{-4}$, b) BmIm⁺, $5.69\cdot 10^{-4}$, c) BMMIm⁺, $5.62\cdot 10^{-4}$, d) BzIm⁺, $5.43\cdot 10^{-4}$, e) BMPy⁺, $4.30\cdot 10^{-4}$, f) HxMIm⁺, $5.14\cdot 10^{-4}$ y g) OctMIm⁺, $5.57\cdot 10^{-4}$. $T=298.15$ K. La concentración de las disoluciones iniciales de líquido iónico y TEA⁺ fue $5\cdot 10^{-4}$ M en todos los casos.

Con el objeto de ampliar la ventana de potencial disponible por la parte positiva de la misma, se utilizó como electrolito soporte para la construcción de la membrana el tetrafenilborato de violeta cristal (CVTPB). El CVTPB fue sintetizado en nuestro laboratorio a partir de disoluciones de cloruro de violeta cristal (CVCl) y tetrafenilborato de sodio (NaTFB) preparadas a partir de los reactivos comerciales. Así se consigue una ventana de potencial de

aproximadamente 500 mV, que posibilita el estudio de iones más hidrófobos que las sales de amónico cuaternario típicamente estudiadas en ITIES como TEA⁺ o TBA⁺ (Tetrabutilamonio), como son los cationes de líquido iónico aquí ensayados ³⁰.

El potencial estándar de transferencia iónica para cada cation de líquido iónico estudiado, se calculó como la diferencia entre los potenciales de onda media obtenidos para cada ión y el del TEA⁺ por el procedimiento general indicado en la Introducción (ec. (1.9)). Los valores así obtenidos se recogen en la Tabla 2.1.

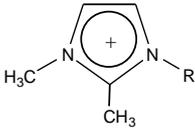
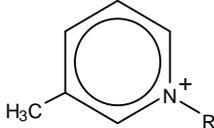
Cation type	R	$\Delta_M^W \phi_{X^+}^0$ (mV)
	C ₄ H ₉	-24.2
	C ₆ H ₅	-53.2
	C ₆ H ₁₃	-93.2
	C ₈ H ₁₇	-162.5
	C ₄ H ₉	-35.2
	C ₄ H ₉	-51.5

Tabla 2.1. Potenciales estándar de transferencia iónica para los distintos cationes de líquido iónico estudiados.

A partir de los valores dados en dicha tabla puede establecerse una serie de conclusiones interesantes acerca del efecto de la longitud de la cadena alquílica en la lipofilia de los ILs que pueden ayudar a establecer patrones para predecir la lipofilia de estas especies. Así, por ejemplo, se observa que un incremento en la longitud de la cadena alquílica en los homólogos de la familia de alquil-imidazolios estudiados (BMIm⁺, HxMIm⁺ y OctMIm⁺) da lugar a un

incremento en el potencial estándar de transferencia de los mismos, y por tanto, a un incremento en su lipofilia. Curiosamente, encontramos que los potenciales estándar de transferencia entre estos tres homólogos difieren exactamente en 69 mV por cada unidad $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. También se observa que la sustitución del anillo de imidazolio por el de piridinio da lugar a un desplazamiento en sus potenciales estándar de transferencia de aproximadamente -27 mV, lo que constituye una medida directa de la diferencia de lipofilia entre los dos anillos.

En la Figura 2.5. los valores de potencial estándar de transferencia obtenidos para los homólogos de alquil-imidazolio estudiados se relacionan con su nivel de toxicidad, obtenido mediante el estudio de la influencia de estos cationes en la inhibición del crecimiento del alga de agua dulce “*Selenastrum capricornatum*”, y representado mediante el parámetro EC_{50} , que indica la concentración de IL que produce un 50% de inhibición en la velocidad de crecimiento de una especie.

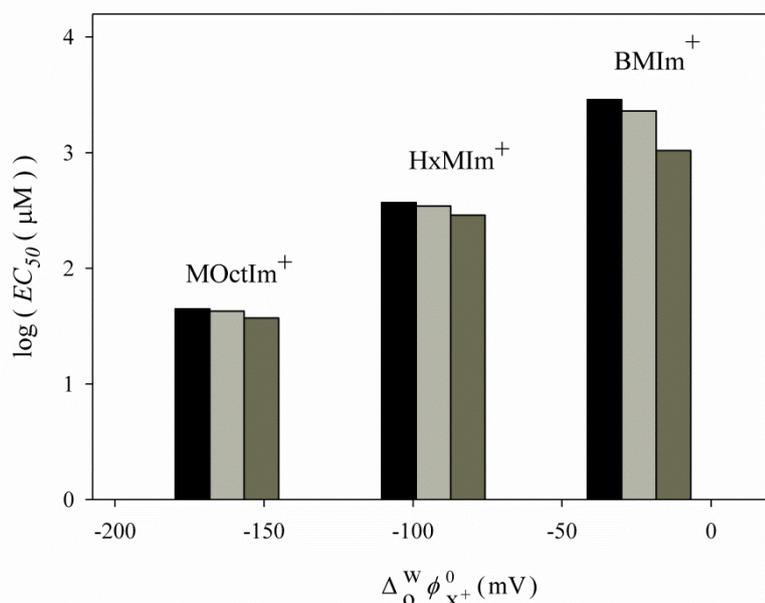


Figura 2.5. Influencia del potencial estándar de transferencia iónica de los tres cationes imidazolio BMIm^+ , HxMIm^+ , OctMIm^+ en el nivel de toxicidad a varios tiempos de incubación: 48 h (barras negras), 72 h (barras grises), 96 h (barras gris oscuro).

En esta figura se observa claramente que existe una estrecha relación entre el potencial estándar de transferencia de los cationes de líquido iónico considerados y su nivel de toxicidad, de manera que cuanto mayor es la lipofilia

del catión de IL (menor su valor de $\Delta_M^W \phi_{X^+}^0$) mayor el nivel de toxicidad asociada a dicha especie (menor su valor de EC_{50}).

Para mostrar la influencia de la concentración de analito en los voltagramas de onda cuadrada en sistemas de una interfase polarizable, en la siguiente figura se representan los registros obtenidos para la transferencia del catión $HxMIm^+$ para varios valores de la concentración de la disolución inicial (dados sobre las curvas). La figura insertada muestra la recta de calibrado obtenida a partir de las corrientes de pico de los voltagramas a las distintas concentraciones ensayadas.

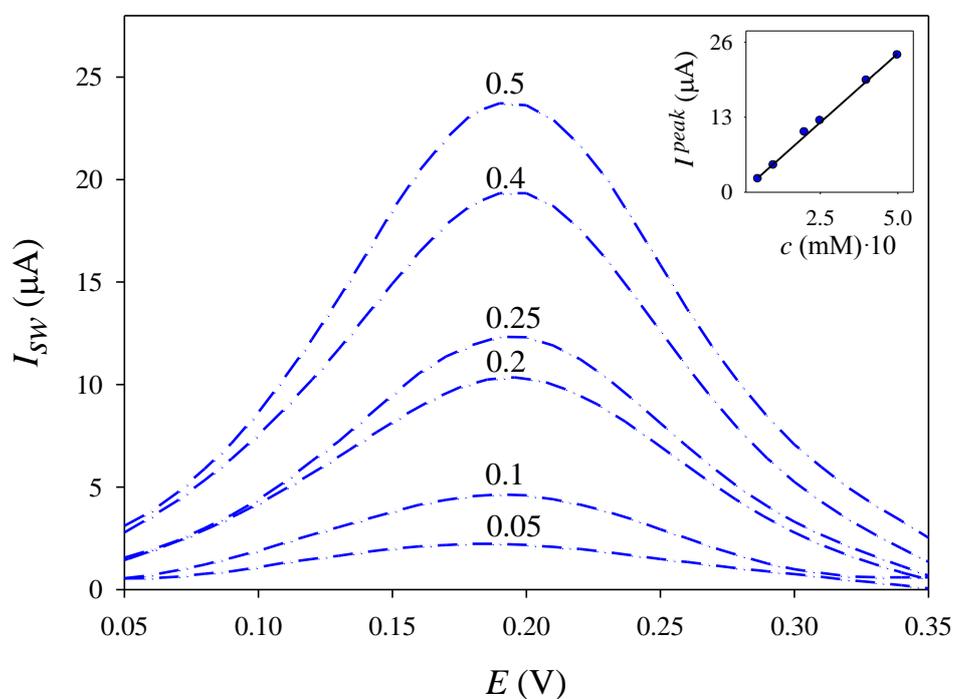


Figura 2.6. Voltagramas experimentales de onda cuadrada obtenidos para varias disoluciones de $HxMIm^+$ de distinta concentración. $E_{sw} = 50$ mV, $E_s = 10$ mV, $\tau = 0.3$ s

Como se observa claramente y de acuerdo a lo predicho en teoría, la corriente de pico y la concentración de analito muestran una dependencia lineal en todo el rango de concentraciones estudiadas, con un coeficiente de regresión de 0.999. Este hecho pone claramente de manifiesto la potencialidad de la SWV como técnica a implementar en el desarrollo de sensores de iones amperométricos.

Apéndice A.

Solución correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de una interfase polarizable L/L

Si $j \geq 2$, la linealidad del sistema de ecuaciones (2.1), nos permite escribir en general

$$c_{X^z}^{f,j}(x,t) = c_{X^z}^{f,j-1}(x,t) + \tilde{c}_{X^z}^{f,j}(x,t_j) \quad ; \quad f = W, M \quad (\text{A.1})$$

donde $c_{X^z}^{f,j-1}(x,t)$ son las soluciones (ya conocidas) para el $(j-1)$ -ésimo escalón de potencial, que tienen la forma

$$c_{X^z}^{f,j-1}(x,t) = c_{X^z}^{f,1}(x,t) + \sum_{m=2}^{j-1} \tilde{c}_{X^z}^{f,m}(x,t_m) \quad ; \quad f = W, M \quad (\text{A.2})$$

Teniendo en cuenta las ecs. (2.1) -(2.6) y ec. (A.1), podemos expresar las condiciones de contorno del problema para cualquier pulso de potencial (j) en términos únicamente de las nuevas incógnitas, $\tilde{c}_{X^z}^{W,j}(x,t_j)$ y, $\tilde{c}_{X^z}^{M,j}(x,t_j)$ del siguiente modo

$$t_j = 0 \quad ; \quad \tilde{c}_{X^z}^{M,j}(x,0) = \tilde{c}_{X^z}^{W,j}(x,0) = 0 \quad ; \quad \forall x \quad (\text{A.3})$$

$$t_j > 0 \quad \begin{cases} x \rightarrow \infty & ; \quad \tilde{c}_{X^z}^{M,j}(\infty, t_j) = 0 \\ x \rightarrow -\infty & ; \quad \tilde{c}_{X^z}^{W,j}(-\infty, t_j) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$t_j > 0 \quad ; \quad x = 0:$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{W,j}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{M,j}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{c}_{x^z}^{M,j}(0) = \tilde{c}_{x^z}^{W,j}(0)e^{\eta_j} + \left(c_{x^z}^{W,j-1}(0)e^{\eta_j} - c_{x^z}^{M,j-1}(0) \right) \quad (\text{A.6})$$

con η_j dado por ec. (2.7). En la última condición, ecuación (A.6), se ha omitido la dependencia con t porque, como se demuestra en las referencias [Ppo superposición] y [IJES], para este problema las concentraciones interfaciales correspondientes a cualquier pulso son independientes del tiempo y vienen dadas por la ecuación (2.14).

Esta generalización de las condiciones de contorno del problema para cualquier pulso (ecs. (A.3)-(A.6)), unida a la linealidad de las soluciones dadas en la ecuación (A.2), lleva a que los perfiles de concentración correspondientes al j -ésimo escalón de potencial tomen la forma sencilla dada por la ec.(2.12).

Teniendo en cuenta las ecs. (2.12) - (2.14), y la forma general para la corriente en un proceso controlado por difusión

$$I = zFAD_{x^z}^W \left(\frac{\partial c_{x^z}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.7})$$

se obtiene la solución general dada en la ecuación (2.8), válida para la aplicación de cualquier técnica voltamétrica, de la corriente asociada a la transferencia iónica simple y reversible en sistemas de una única interfase polarizable L/L.

Bibliografía

- [1] F. Reymond, D. Fermín, H.J. Lee, H.H. Girault, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2647.
- [2] F. Scholz, *Annu. Rep. Chem., Sect. C* 102 (2006) 43.
- [3] S. M. Ulmeanu, H. Jensen, Z. Samec, P.A. Carrupt, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 10.
- [4] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.
- [5] R.D. Armstrong, M.L. Marcos, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 1021.
- [6] O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui, *J. Electroanal. Chem.* 389 (1995) 61.
- [7] C. Beriet, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 219.
- [8] N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 97.
- [9] S. Jadhav, E. Bakker, *Anal. Chem.* 73 (2001).
- [10] T. Kakiuchi, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 171.
- [11] J. Langmaier, K. Stejskalová, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 496 (2001) 143.
- [12] Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, E. Samcová, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 1.
- [13] J. A. Ortuño, A. Gil, C. Serna, A. Molina, *J. Electroanal. Chem* 605 (2007) 157.
- [14] A. Molina, R.G. Compton, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2320.
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [16] V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Square-Wave Voltammetry, Theory and Application*, Springer, Heidelberg, 2007.
- [17] A. Molina, M.M. Moreno, C. Serna, M. López-Tenés, J. González, N. Abenza, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12446.
- [18] E. Bakker, A.J. Meir, *SIAM Review* 45 (2003) 327.
- [19] S. Jadhav, E. Bakker, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3657.
- [20] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, *J. Electroanal. Chem* 394 (1995) 1.
- [21] J. Osteryoung, J.J. O'Dea, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol 14, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 209.

- [22] T. Welton, *Chem. Rev* 99 (1999) 2071.
- [23] F. Rantwijk, R.A. Sheldon, *Chem. Rev* 107 (2007) 2757.
- [24] S. Pandey, *Anal. Chim. Acta* 556 (2006) 38.
- [25] D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126.
- [26] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, New York, 2005.
- [27] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev* 108 (2008) 2238.
- [28] J. Ranke, S. Stolte, R. Strmann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev* 107 (2007) 2183.
- [29] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean* 35 (2007) 42.
- [30] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, *Electroanalysis* 21 (2009) 2297.

Capítulo 3

Estudio Voltamétrico de la Transferencia Controlada de Iones a través de ITIES en Sistemas de Dos Interfases Polarizables

3.1. Introducción

Los sistemas de membrana líquida con dos interfases polarizables surgen como una alternativa interesante cuando no es posible encontrar dos sales con un ión común y contraiones lo suficientemente lipófilo e hidrófilo para hacer la interfase interna no polarizable (Figura 1.5 del Capítulo 1). Entre los pioneros en el estudio experimental de este tipo de sistemas podemos citar a Horváth y Horvai¹ y a Kihara y col.², que utilizando la CV como técnica electroquímica y variando la composición de las distintas fases implicadas en el sistema de membrana (W, M y W'), pusieron de manifiesto que el transporte en este tipo de sistemas, en presencia de suficiente concentración de electrolito soporte en todas las fases implicadas, está fundamentalmente determinado por las dos reacciones complementarias de transferencia iónica que tienen lugar en las interfases externa e interna, estando los procesos en ambas interfases conectados por el hecho de que la corriente que las atraviesa debe ser, obviamente, la misma¹.

Con respecto al estudio y caracterización teórica de la respuesta voltamétrica en sistemas de dos interfases polarizables, hasta la fecha sólo se han obtenido las soluciones correspondientes a CV y LSV, al igual que ocurría con el

sistema de una interfase polarizable. Dichas soluciones se han obtenido utilizando métodos integrales de convolución o simulación numérica. A este respecto cabe destacar las contribuciones de Samec y col.³, Kihara y col.², Kakiuchi y col.⁴ y Girault y col.⁵ Los resultados obtenidos se han aplicado principalmente a la determinación de potenciales estándar de transferencia de iones³.

Al no requerir la presencia de una sal cuyo catión o anión sea soluble en agua, el dispositivo de dos interfases polarizables permite el uso de electrolitos soporte en la fase orgánica mucho más hidrófobos que en el caso del dispositivo de una interfase polarizable, lo que tiene como consecuencia un ensanchamiento en la ventana de potencial de la interfase de trabajo⁶. Así, se ha demostrado que la ventana de potencial disponible para el estudio de analitos que proporciona el sistema de dos interfases polarizables es aproximadamente el doble de la que proporciona el sistema de una interfase polarizable².

En este capítulo se plantea y resuelve el problema correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos consecutivos de potencial al estudio de la transferencia iónica simple y reversible de un ión X^z en un sistema de dos interfases L/L polarizables análogo al descrito en la Figura 1.5 de la introducción (ver también esquema 3.1). Siguiendo un procedimiento basado en las mismas premisas que el seguido para la resolución del problema de transporte asociado al sistema de una interfase polarizable, se obtienen ecuaciones analíticas, explícitas y generales para la respuesta I/E, perfiles de concentración y caídas de potencial a través de las dos interfases implicadas en el sistema, válidas para la aplicación de cualquier técnica de multipulso de potencial. Como casos particulares, se presentan las soluciones correspondientes a las técnicas NPV, DPV, SWV y CV. Dichas respuestas se estudian, caracterizan y comparan con las proporcionadas para el sistema de una interfase polarizable, observándose una serie de ventajas adicionales para el sistema de dos interfases polarizables no observadas hasta la fecha.

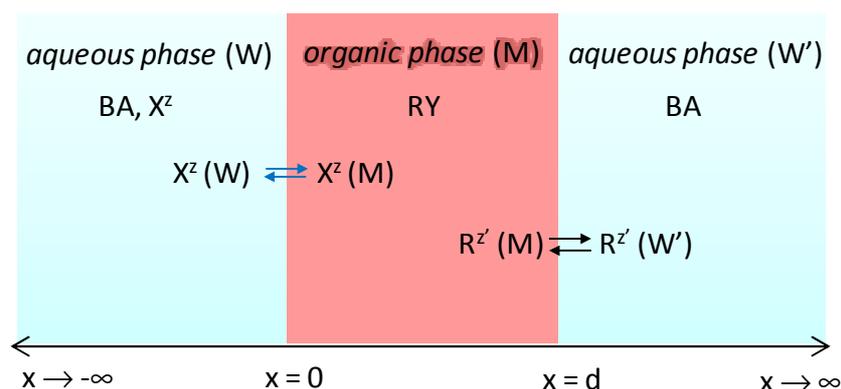
Como ejemplos prácticos de la aplicación de las distintas técnicas voltamétricas al sistema de dos interfases polarizables, presentamos el estudio de la transferencia de una serie de fármacos de interés mediante la técnica DPV, y el estudio de una serie de cationes de amonio cuaternario y aniones cloro-complejos

metálicos mediante SWV y CV. Finalmente, y como ejemplo de la gran potencialidad del uso combinado de técnicas voltamétricas, se presenta el estudio de la transferencia conjunta de los dos iones que constituyen una sal.

3.2. Planteamiento teórico del problema

3.2.1. Aplicación de un potencial constante

Consideremos el sistema de membrana dado en el esquema 3.1, en el cual el ión objeto de estudio es el ión X^z . El fenómeno de polarización que tiene lugar en este sistema como consecuencia de la aplicación de un potencial de célula (o potencial de membrana) puede describirse, despreciando las distintas caídas óhmicas, en términos de los procesos electroquímicos individuales que ocurren en las dos interfases líquidas, externa e interna, localizadas a distancias $x=0$ y $x=d$, siendo d el espesor de la membrana.



Esquema 3.1. Vista esquemática del sistema de dos interfases polarizables: externa (W/M) e interna (M/W').

Acoplada a la transferencia del ión X^z en la interfase externa, para mantener la electroneutralidad, se produce la transferencia de un ión a través de la interfase interna. Dicho ión puede provenir del electrolito soporte de la membrana, RY , y transferirse a la fase acuosa interna W' , o del electrolito soporte de la fase acuosa interna, BA , y transferirse a la membrana. Se transferirá el ión que más facilidad tenga, facilidad que viene determinada por su potencial estándar de transferencia. En primera instancia supondremos que acoplada a la transferencia del ion X^z de la fase acuosa externa (o disolución muestra) a la membrana, se produce la transferencia del ion $R^{z'}$ de la membrana a la fase acuosa interna, siendo $z = z'$.

También asumiremos que el espesor de la membrana es lo suficientemente grande con relación al espesor de las capas de difusión de X^z y $R^{z'}$ en la misma para poder considerar difusión semi-infinita en todas las fases, y que X^z está inicialmente presente sólo en la fase acuosa externa y $R^{z'}$ sólo en la membrana, siendo dichos iones considerablemente hidrófilo e hidrófobo, respectivamente.

Para solucionar el problema debemos obtener la expresión para los perfiles de concentración de todas las especies implicadas, $c_{X^z}^W(x,t)$, $c_{X^z}^M(x,t)$, $c_{R^{z'}}^M(x,t)$ y $c_{R^{z'}}^W(x,t)$, y para una de las diferencias de potencial, E^{out} (diferencia de potencial en la interfase externa) o E^{inn} (diferencia de potencial en la interfase interna). Estas dos últimas variables pueden reducirse a una dado que el potencial de célula, $E = E^{out} - E^{inn}$, es conocido. Para resolver el problema disponemos de cuatro ecuaciones diferenciales y la condición adicional de igualdad de flujos para X^z y $R^{z'}$ en ambas interfases: $I(\text{interfase externa}) = I(\text{interfase interna}) = I^2$.

El sistema de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno del problema son:

- Fases W, M e interfase externa

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^z}^W(x,t)}{\partial t} - D_{X^z}^W \frac{\partial^2 c_{X^z}^W(x,t)}{\partial x^2} &= 0 \\ \frac{\partial c_{X^z}^M(x,t)}{\partial t} - D_{X^z}^M \frac{\partial^2 c_{X^z}^M(x,t)}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x < 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^z}^W(x,0) = c_{X^z}^W(-\infty,t) = c_{X^z}^* \quad (3.2)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad 0 < x < d \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow d \end{aligned} \right\} c_{X^z}^W(x,0) = c_{X^z}^W(d,t) = 0 \quad (3.3)$$

$$t > 0, \quad x = 0:$$

$$c_{X^z}^M(0,t) = e^{\eta^{out}} c_{X^z}^W(0,t) \quad (3.4)$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial c_{X^z}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.5)$$

con

$$\eta^{out} = \frac{zF}{RT} (E^{out} - \Delta_M^W \phi_{X^z}^0) \quad (3.6)$$

donde $c_{X^z}^*$ es la concentración inicial del ion X^z en la fase acuosa W y E^{out} es desconocido.

- Fase W' e interfase interna

Rigurosamente, el transporte de $R^{z'}$ dentro de la membrana ocurriría mediante difusión y migración iónica. Sin embargo, como la corriente está controlada por la difusión de X^z y la concentración inicial de $R^{z'}$ es muy elevada en comparación con la de X^z , podemos suponer que la concentración de $R^{z'}$ se mantiene constante en toda la fase orgánica para cualquier potencial aplicado, e.d.

$$c_{R^{z'}}^M(x,t) = c_{R^{z'}}^* ; \quad \forall (0 < x < d, t) \quad (3.7)$$

donde $c_{R^{z'}}^*$ representa la concentración inicial de $R^{z'}$ en la membrana. Consecuentemente, el problema de transporte a través de la interfase interna queda determinado por las siguientes ecuaciones

$$\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{\partial t} - D_{R^{z'}}^{W'} \frac{\partial^2 c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{\partial x^2} = 0 \quad (3.8)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x > d \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} c_{R^{z'}}^{W'}(x,0) = c_{R^{z'}}^{W'}(\infty,t) = 0 \quad (3.9)$$

$$t > 0, \quad x = d:$$

$$c_{R^{z'}}^* = e^{\eta^{inn}} c_{R^{z'}}^{W'}(d,t) \quad (3.10)$$

con

$$\eta^{imn} = \frac{z'F}{RT} (E_1^{imn} - \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'}) \quad (3.11)$$

y $E^{imn} (= E^{out} - E)$ también es una incógnita desconocida por el momento.

$\Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}$ y $\Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'}$ en las ecuaciones (3.6) y (3.11) son los potenciales formales de transferencia para X^z y $R^{z'}$, respectivamente.

La solución para este problema (perfiles de concentración) es relativamente sencilla, dado que nos encontramos frente a dos problemas separados (ecs. (3.1)-(3.6) y (3.8)-(3.11), respectivamente), correspondientes cada uno a una transferencia iónica simple y reversible controlada por difusión, pero conectados entre sí por la igualdad de flujos de X^z y $R^{z'}$ en las interfases externa e interna. Además, el problema en la interfase externa (ecs. (3.1)-(3.6)) es idéntico al que resolvimos para el sistema de una interfase polarizable en el capítulo anterior. Siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice A se obtiene la siguiente expresión explícita para la relación entre el potencial aplicado al sistema y la corriente medida (curva I/E)

$$I = I_d g(\eta) = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi t}} c_{X^z}^* g(\eta) \quad (3.12)$$

con

$$I_d = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi t}} c_{X^z}^* \quad (3.13)$$

$$g(\eta) = \frac{\sqrt{(e^\eta)^2 + 8e^\eta} - e^\eta}{4} \quad (3.14)$$

y

$$\eta = \frac{zF}{RT} (E - E^{1/2}) \quad (3.15)$$

$E^{1/2}$ en la ec. (3.15) representa el potencial de onda media del sistema de dos interfases polarizables

$$E^{1/2} = E_M^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \lambda \quad (3.16)$$

con

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} D_{X^z}^M} c_{R^{z'}}^*}{D_{X^z}^W c_{X^z}^*} \\ E_M^{0'} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} - \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

siendo $E_M^{0'}$ el potencial formal del sistema o potencial formal de membrana⁷.

Los perfiles de concentración de las especies implicadas en el proceso, en función del potencial aplicado, son los siguientes (ver Apéndice A)

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^z}^W(x,t)}{c_{X^z}^*} &= [1 - g(\eta)] \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W t}} \right) \\ \frac{c_{X^z}^M(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} g(\eta) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M t}} \right) \\ \frac{c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} g(\eta) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} t}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

siendo $g(\eta)$ la función que contiene la dependencia con el potencial (ec. (3.14)).

En caso de que acoplada a la transferencia del ion X^z a través de la interfase externa, se produzca la transferencia del ion $B^{z'}$ proveniente del electrolito soporte de la fase acuosa interna W' (BA en el esquema 3.1) a la membrana, las ecuaciones (3.12) - (3.17) son perfectamente válidas sustituyendo λ dada en ec. (3.16) por esta otra

$$\lambda = \frac{2\sqrt{D_{B^{z'}}^M D_{X^z}^M} c_{B^{z'}}^*}{D_{X^z}^W c_{X^z}^*} \quad (3.19)$$

y siendo $z = -z'$ para mantener la electroneutralidad. La ec. (3.19) refleja que la difusión del ión que se transfiere a través de la interfase interna en este caso sólo es efectiva dentro de la membrana, puesto que la polarización por concentración dentro de W' se consideraría despreciable por el mismo razonamiento seguido en la situación en la que se transfiere el ión $R^{z'}$.

El potencial formal de membrana en este caso sería el siguiente

$$E_M^{0'} = \Delta_M^W \phi_{X^{z'}}^{0'} - \Delta_M^W \phi_{B^{z'}}^{0'} \quad (3.20)$$

3.2.2. Aplicación de dos escalones consecutivos de potencial

Consideremos que para $t = \tau_1$ el potencial se incrementa hasta un valor E_2 , sin restablecer el equilibrio, durante un intervalo $0 \leq t_2 \leq \tau_2$.

El sistema de ecuaciones diferenciales para el transporte por difusión y las condiciones de contorno durante la aplicación de este segundo pulso vienen dadas por las siguientes expresiones

- Fases W, M e interfase externa

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^{z'}}^{W,2}(x,t)}{\partial t} - D_{X^{z'}}^W \frac{\partial^2 c_{X^{z'}}^{W,2}(x,t)}{\partial x^2} &= 0 \\ \frac{\partial c_{X^{z'}}^{M,2}(x,t)}{\partial t} - D_{X^{z'}}^M \frac{\partial^2 c_{X^{z'}}^{M,2}(x,t)}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

$$\left\{ \begin{aligned} t_2 = 0, \quad x < 0 &: c_{X^{z'}}^{W,2}(x,0) = c_{X^{z'}}^{W,1}(x,\tau_1) \\ t_2 \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty &: c_{X^{z'}}^{W,2}(-\infty, t_2) = c_{X^{z'}}^* \end{aligned} \right. \quad (3.22)$$

$$\left\{ \begin{aligned} t_2 = 0, \quad 0 < x < d &: c_{X^{z'}}^{M,2}(x,0) = c_{X^{z'}}^{M,1}(x,\tau_1) \\ t_2 \geq 0, \quad x \rightarrow d &: c_{X^{z'}}^{M,2}(d, t_2) = 0 \end{aligned} \right. \quad (3.23)$$

$t > 0, \quad x = 0:$

$$c_{X^{z'}}^{M,2}(0) = e^{\eta_2^{out}} c_{X^{z'}}^{W,2}(0) \quad (3.24)$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^{W,2}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial c_{X^z}^{M,2}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.25)$$

$$\eta_2^{out} = \frac{zF}{RT} (E_2^{out} - \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}) \quad (3.26)$$

- Fase W' e interfase interna

$$\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W',2}(x,t)}{\partial t} = D_{R^{z'}}^{W'} \frac{\partial^2 c_{R^{z'}}^{W',2}(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.27)$$

$$\begin{cases} t_2 = 0, & x > d & : & c_{R^{z'}}^{W',2}(x,0) = c_{R^{z'}}^{W',1}(x,\tau_1) \\ t_2 \geq 0, & x \rightarrow \infty & : & c_{R^{z'}}^{W',2}(\infty, t_2) = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

$t > 0, \quad x = d:$

$$c_{R^{z'}}^* = e^{\eta_2^{im}} c_{R^{z'}}^{W',2}(d) \quad (3.29)$$

con

$$\eta_2^{im} = \frac{z'F}{RT} (E_2^{im} - \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'}) \quad (3.30)$$

La linealidad del sistema de ecuaciones diferenciales dado por ecs. (3.21) y (3.27) permite escribir las soluciones del siguiente modo⁷

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,2}(x,t) &= c_{X^z}^{W,1}(x,t) + \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2) \\ c_{X^z}^{M,2}(x,t) &= c_{X^z}^{M,1}(x,t) + \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2) \\ c_{R^{z'}}^{W',2}(x,t) &= c_{R^{z'}}^{W',1}(x,t) + \tilde{c}_{R^{z'}}^{W',2}(x,t_2) \end{aligned} \right\} \quad (3.31)$$

donde $c_{X^z}^{W,1}(x,t)$, $c_{X^z}^{M,1}(x,t)$ y $c_{R^{z'}}^{W',1}(x,t)$, son las soluciones del pulso anterior (dadas por las ec. (3.18)) a un tiempo $t (= \tau_1 + t_2)$.

Introduciendo estas nuevas soluciones en el sistema de ecuaciones y condiciones de contorno ((3.21)- (3.25) y (3.27) - (3.29)) llegamos a un problema formalmente idéntico al resuelto para el primer pulso pero con las nuevas

incógnitas $\tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2)$, $\tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2)$ y $\tilde{c}_{R^z}^{W,2}(x,t_2)$, cuya resolución se ha llevado a cabo en el Apéndice B. Obtenidas las soluciones parciales $\tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2)$, $\tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2)$ y $\tilde{c}_{R^z}^{W,2}(x,t_2)$ (ecs. (B.9)), la obtención de los perfiles para el segundo pulso es inmediata (ecs. (B.10)). A partir de los mismos, y siguiendo un procedimiento análogo al llevado a cabo para el primer pulso (ver Apéndice B), obtenemos la siguiente expresión explícita para la corriente durante el segundo pulso en función del potencial aplicado al sistema

$$I_2 = zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}}c_{X^z}^* \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_1+t_2}} g(\eta_1) + \frac{1}{\sqrt{t_2}} (g(\eta_2) - g(\eta_1)) \right) \quad (3.32)$$

con $g(\eta_1)$ dada por (3.14),

$$g(\eta_2) = \frac{\sqrt{(e^{\eta_2})^2 + 8e^{\eta_2} - e^{\eta_2}}}{4} \quad (3.33)$$

y

$$\eta_2 = \frac{zF}{RT}(E_2 - E^{1/2}) \quad (3.34)$$

Los perfiles de concentración en función del potencial aplicado para este segundo pulso son los siguientes

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^z}^{W,2}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= (1 - g(\eta_1)) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W(\tau_1+t_2)}} \right) + (g(\eta_2) - g(\eta_1)) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W t_2}} \right) \\ \frac{c_{X^z}^{M,2}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} g(\eta_1) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M(\tau_1+t_2)}} \right) + (g(\eta_2) - g(\eta_1)) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M t_2}} \right) \\ \frac{c_{R^z}^{W,2}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^z}^W}} g(\eta_1) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^z}^W(\tau_1+t_2)}} \right) + (g(\eta_2) - g(\eta_1)) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R^z}^W t_2}} \right) \end{aligned} \right\} (3.35)$$

3.2.3. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial

Si consideramos ahora que se aplica al sistema una secuencia de potenciales E_1, E_2, \dots, E_j , la solución general correspondiente al j -ésimo potencial aplicado se obtiene fácilmente teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

a) Este es un problema lineal y, por consiguiente, cualquier combinación lineal de soluciones es a su vez solución del problema.

b) Ambas transferencias son de tipo nernstiano y, por tanto, las concentraciones superficiales en cada interfase únicamente dependen del potencial en la misma y no de la historia previa del proceso.

Estas dos condiciones implican que el principio de superposición puede aplicarse⁸, de manera que la corriente I_j correspondiente al j -ésimo potencial puede escribirse del siguiente modo (ver Apéndice B,⁷):

$$I_j = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}} c_{X^z}^* \sum_{m=1}^j \left(\frac{1}{\sqrt{t_{m,j}}} (g(\eta_m) - g(\eta_{m-1})) \right) \quad (3.36)$$

con

$$\left. \begin{aligned} t_{m,j} &= \sum_{i=m}^j t_i \\ t_{1,j} &= t \\ t_{j,j} &= t_j \end{aligned} \right\} \quad (3.37)$$

$$\left. \begin{aligned} g(\eta_j) &= \frac{\sqrt{(e^{\eta_j})^2 + 8e^{\eta_j} - e^{\eta_j}}}{4} ; \quad j \geq 1 \\ g(\eta_0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

$$\eta_j = \frac{zF}{RT} (E_j - E^{1/2}) ; \quad j \geq 1 \quad (3.39)$$

Siguiendo el procedimiento detallado en el Apéndice B, podemos obtener las expresiones para los perfiles de las especies X^z y $R^{z'}$ como funciones del potencial aplicado al sistema, E_j ,

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^z}^{W,j}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= 1 - \sum_{m=1}^j \left((g(\eta_m) - g(\eta_{m-1})) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W t_{m,j}}} \right) \right) \\ \frac{c_{X^+}^{M,j}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \sum_{m=1}^j \left((g(\eta_m) - g(\eta_{m-1})) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M t_{m,j}}} \right) \right) \\ \frac{c_{R^{z'}}^{W,j}(x,t)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^W}} \sum_{m=1}^j \left((g(\eta_m) - g(\eta_{m-1})) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^W t_{m,j}}} \right) \right) \end{aligned} \right\} \quad (3.40)$$

con $g(\eta_m)$ dado en la ecuación (3.38).

Como puede observarse, la ecuación (3.36) es formalmente análoga a la obtenida para la aplicación de una secuencia arbitraria de escalones de potencial al sistema de una única interfase polarizable (ec. (2.8) del capítulo anterior), debido a que el método que seguimos se basa en las mismas premisas.

Es más, ambas pueden expresarse en los mismos términos:

$$I_j = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}} c_{X^z}^* \sum_{m=1}^j \left(\frac{1}{\sqrt{t_{m,j}}} (F(\eta_{m-1}) - F(\eta_m)) \right) \quad (3.41)$$

con $F(\eta_m) = -g(\eta_m)$ y $F(\eta_0) = 0$ para el sistema de dos interfases polarizables y

$$\left. \begin{aligned} F(\eta_m) &= \frac{1}{1 + e^{\eta_m}} \quad ; \quad m \geq 1 \\ F(\eta_0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

para sistemas de una única interfase polarizable (ec. (2.9) del Capítulo 2)

La función η_m tiene la misma forma para ambos tipos de sistema

$$\eta_m = \frac{zF}{RT} (E_m - E^{1/2}) \quad (3.43)$$

siendo $E^{1/2}$ el potencial de onda media, que para sistemas de una interfase polarizable está dado por

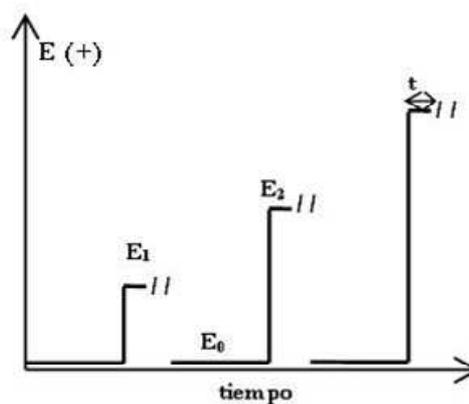
$$E^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \right) \quad (3.44)$$

(ec. (2.26) del capítulo anterior), y para sistemas de dos interfases polarizables está dado por la ecuación (3.16).

Cuando el ión que se transfiere acoplado en la interfase interna proviene del electrolito soporte de la fase acuosa interna, de nuevo las ecuaciones deducidas son perfectamente válidas teniendo en cuenta que λ estaría dada en este caso por ec. (3.19).

3.3. Voltametría de Pulso Normal (NPV)

La NPV es una técnica de potencial constante cuya perturbación potencial-tiempo consiste en un escalón de potencial de amplitud E y duración t . Tras cada escalón de potencial se restablece el equilibrio del sistema, volviendo a un potencial base (E_0) en el que no hay paso de corriente. La amplitud E se va variando entre escalones consecutivos tal como se indica en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Perturbación de potencial aplicada en NPV

La respuesta corriente-potencial correspondiente a la aplicación de la NPV a un sistema de dos interfases polarizables está dada por las ecs. (3.12) - (3.17). Para un sistema de una interfase polarizable la respuesta correspondiente a NPV sería

$$I = zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi t}} c_{X^z}^* \frac{\gamma e^\eta}{1 + \gamma e^\eta} \quad (3.45)$$

que se obtiene directamente de la ec. (2.8) del capítulo anterior haciendo $j=1$, con

$$\gamma = \left(\frac{D_{X^z}^M}{D_{X^z}^W} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

y con η idéntico al dado en la ec. (3.43) con $E^{1/2}$ dado por la ec. (3.44).

En la Figura 3.1 se muestran los voltogramas de pulso normal correspondientes a la transferencia de un catión de un medio acuoso a una fase orgánica en un sistema de una y de dos interfases L/L polarizables (línea azul y roja, respectivamente).

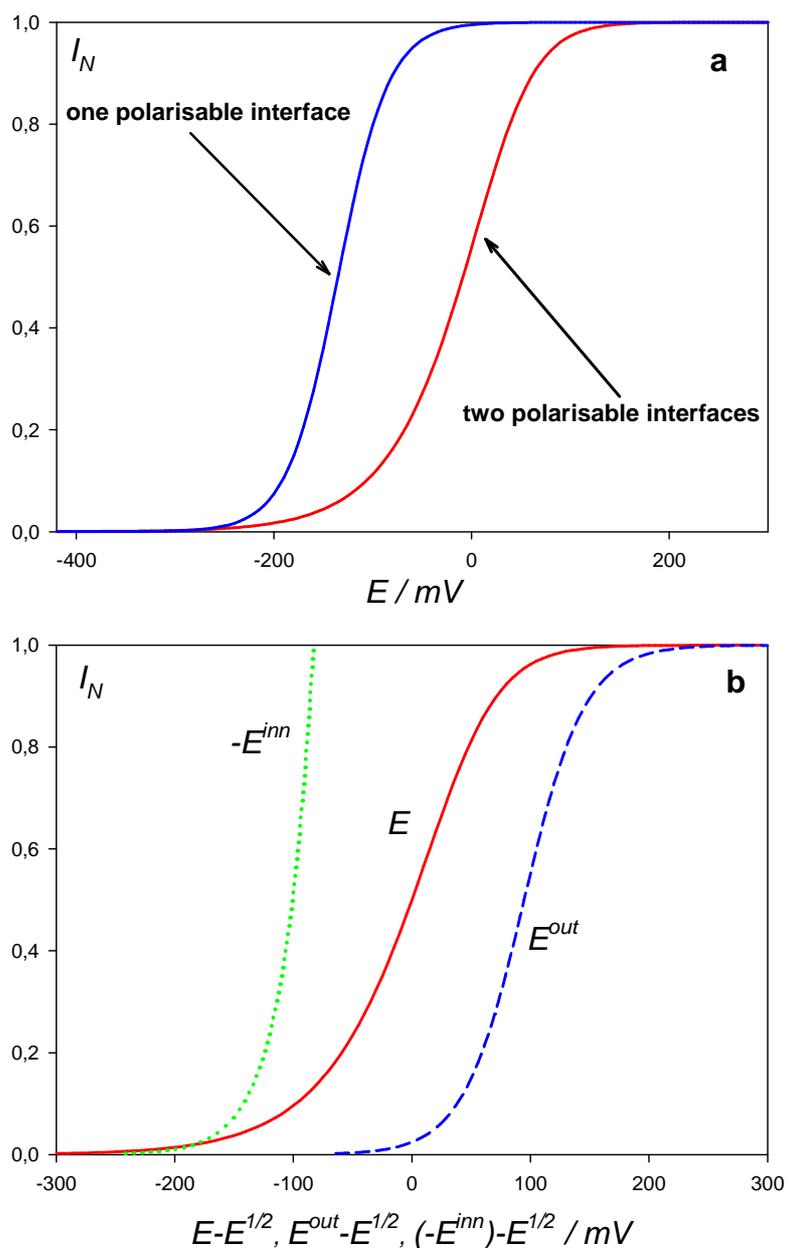


Figura 3.1. (a) Curvas corriente-potencial normalizadas correspondientes a la transferencia de un catión en un sistema con dos interfases polarizables (línea roja, ec. (3.12)) y en un sistema con una única interfase polarizable (línea azul, ver ecuación (3.45)). (b) Curvas $I^N / (E - E^{1/2})$ (línea continua), $I^N / (E^{out} - E^{1/2})$ (línea discontinua) y $I^N / (-E^{inn} - E^{1/2})$ (línea punteada) calculados a partir de las ecuaciones (3.12) y (A.8). $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = -224$ mV, $\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} = -304$ mV, $D_{X^+}^W = D_{R^+}^W = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹, $c_{X^+}^* = 0.1$ mM, $c_{R^+}^* = 50$ mM, $T = 298.15$ K.

A partir de la Figura 3.1.(a) se observa que la respuesta en sistemas de dos interfases polarizables aparece distorsionada con respecto a la del sistema de una

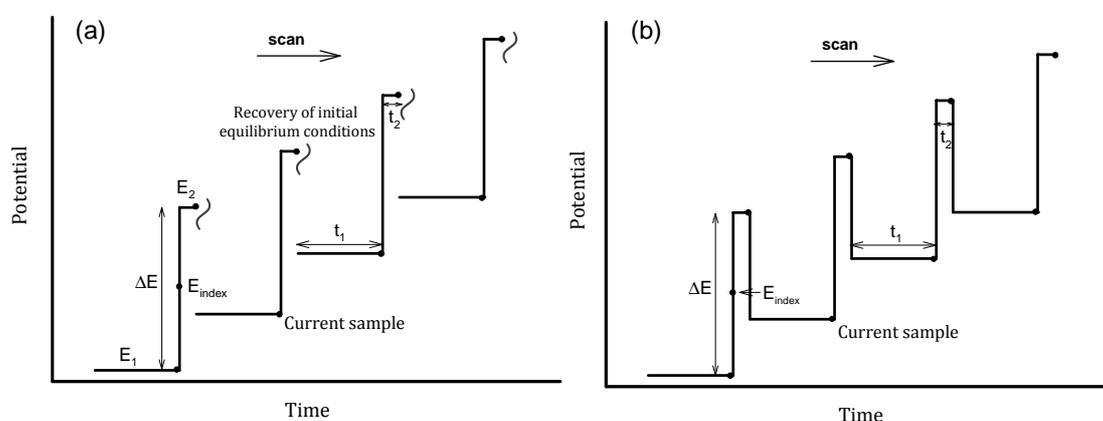
interfase polarizable y desplazada hacia potenciales más positivos, de modo similar a lo que le ocurriría a una transferencia de carga no reversible. Esta distorsión se debe a que el potencial aplicado al sistema de dos interfaces polarizables se distribuye de manera desigual entre las mismas, como se muestra claramente en la Figura 3.1.(b). Es interesante mencionar que el desplazamiento que se observa en la respuesta del sistema de dos interfaces polarizables con respecto al de una depende ampliamente del potencial formal del ión que se transfiere a través de la interfase interna y también de su concentración inicial^{6,9}, como queda claro en la expresión del potencial de onda media para este sistema (ec. (3.16)). Así, variando la naturaleza de este ión y su concentración podemos jugar con la posición de la señal voltamétrica en el sistema de dos interfaces polarizables, lo que constituye una ventaja muy interesante para este tipo de sistemas, ya que permite, por ejemplo, localizar la respuesta del sistema dentro de la ventana de potencial disponible.

3.4. Voltametría de Pulso Diferencial (DPV)

La Voltametría de pulso diferencial (DPV) es una de las técnicas electroquímicas más adecuadas para el análisis cuantitativo y determinación de parámetros característicos asociados a especies electroactivas de interés. Esta técnica proporciona picos muy bien definidos, de cuyas coordenadas pueden obtenerse parámetros tanto termodinámicos como de transporte -como potenciales estándar de transferencia y coeficientes difusión- de manera más precisa que con técnicas como NPV o CV. Esto es debido a que el pico característico que proporciona la DPV está mucho mejor definido que la meseta de corriente límite característica de la NPV, que además es difícil de alcanzar dentro de la ventana de potencial disponible; y porque las curvas I/E en CV suelen estar muy distorsionadas debido al gran efecto que la caída óhmica y las corrientes de carga tienen en esta técnica¹⁰. Contrariamente, el carácter substractivo de la respuesta en DPV (ver esquema 3.2.) posibilita una gran reducción de las corrientes de fondo y de carga, proporcionando señales mucho más limpias que las de CV. Adicionalmente, la dependencia que presentan las señales DPV con la amplitud de pulso, ΔE , permite, por ejemplo, centrar el pico en la ventana de potencial o mejorar la sensibilidad de la respuesta a través de modificaciones en este

parámetro¹¹. Estas características hacen a la DPV más adecuada que la Voltametría Derivativa de Pulso Normal (DNPV) que se ha utilizado tradicionalmente como una aproximación de la DPV¹².

En la actualidad se consideran dos tipos de perturbaciones de potencial asociadas a la DPV: dobles pulsos consecutivos de potencial recuperando las condiciones de equilibrio inicial tras cada par de pulsos (Esquema 3.2.(a)), o una secuencia de pulsos superpuestos en una escalera de potencial (Esquema 3.2.(b))¹³. Estas dos variantes se conocen como Voltametría de Doble Pulso Diferencial (DDPV) y Voltametría de Multipulso Diferencial (DMPV). Aquí nos centramos en la DDPV.



Esquema 3.2. Perturbación de potencial aplicada en DDPV (a) y DMPV (b)

En DDPV, se aplican dos escalones consecutivos de potencial, E_1 y E_2 , durante un tiempo t_1 y t_2 , siendo $t_2 \ll t_1$. La magnitud de E_1 va variando entre cada par de pulsos mientras que la amplitud de pulso, $\Delta E = E_2 - E_1$, se mantiene constante. Las corrientes resultantes, I_1 e I_2 , se miden al final de cada escalón de potencial y su diferencia, $I_{DPV} = I_2 - I_1$, se representa frente a E_1 . El tiempo transcurrido entre cada par de pulsos, t_d , permite a los iones extraídos en la membrana durante t_1 y t_2 volver a la fase acuosa, dejando la membrana limpia de ión problema para la aplicación de un nuevo par de pulsos. La DMPV puede considerarse como una variante de la DDPV donde las condiciones iniciales no se recuperan totalmente durante el experimento.

Recientemente en nuestro grupo se ha propuesto utilizar como eje de potenciales un potencial medio entre los dos potenciales aplicados, $E_{index} = (E_1 + E_2)/2$, en lugar del valor E_1 usado tradicionalmente¹⁴. La ventaja de utilizar este potencial índice es que las curvas I_{DDPV} / E_{index} se centran en el potencial de onda media, como ocurre con la SWV.

A partir de la ecuación (3.41), y teniendo en cuenta que en las condiciones de aplicación de la DDPV se satisface $t_1 + t_2 \approx t_1$ ⁷, podemos obtener las siguientes expresiones para la respuesta en esta técnica:

$$I_{DDPV} = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^w}{\pi t_2}} c_{X^z}^* \left[g(\eta_2) - g(\eta_1) \right] \quad (3.47)$$

en sistemas de dos interfases polarizables⁷ y

$$I_{DDPV} = zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^w}{\pi t_2}} c_{X^z}^* \left(\frac{1}{1 + \gamma e^{\eta_1}} - \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta_2}} \right) \quad (3.48)$$

en sistemas de una única interfase polarizable¹¹; con η dado por la ec. (3.43) y γ en la (3.46).

Para comparar las respuestas proporcionadas por ambos tipos de sistemas, en la Figura 3.2. se muestran los voltagramas DDPV obtenidos, a partir de las ecs. (3.47) y (3.48), para la transferencia de un catión en sistemas de una y dos interfases polarizables (líneas azules y rojas, respectivamente), para dos valores distintos de la amplitud de pulso ΔE .

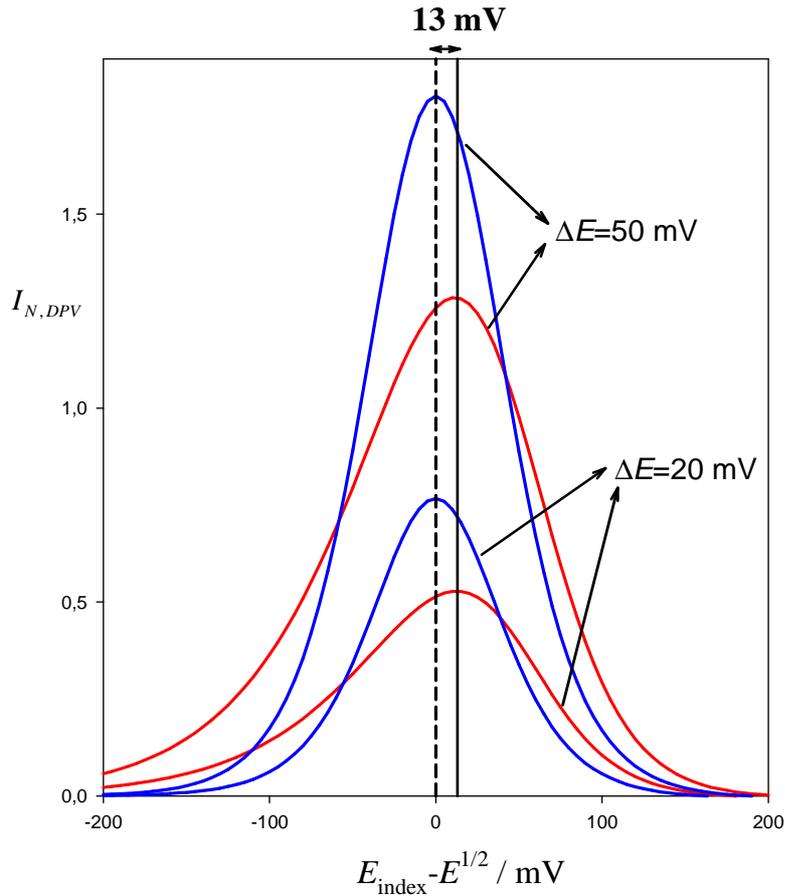


Figura 3.2. Curvas normalizadas $I_{DPV}^N - (E_{index} - E^{1/2})$ correspondientes a la transferencia de un cation X^+ en un sistema de dos interfases polarizables (líneas rojas) y en un sistema de una interfase polarizable (líneas azules), calculadas a partir de las ecuaciones (3.47) y (3.48) respectivamente. Los valores de ΔE aparecen en la figura. $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = -200$ mV, $\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} = -350$ mV, $\Delta E = 40$ mV, $t_1 = 12.5$ s, $t_2 = 0.25$ s, $D_{X^+}^W = D_{R^+}^W = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹, $c_{X^+}^* = 0.1$ mM, $c_{R^+}^* = 50$ mM, $T = 298.15$ K.

Como puede observarse en esta figura, los picos DDPV para el sistema de dos interfases polarizables están desplazados 13 mV con respecto a los del sistema de una interfase polarizable, de acuerdo con las ecuaciones (3.49) y (3.50) dadas en la Tabla 3.1. Además, las curvas I_{DDPV} / E_{index} para el sistema de dos interfases L/L polarizables son más bajas y más anchas que las correspondientes al sistema de una interfase polarizable (aproximadamente un 40 – 45% más bajas y unos 41 mV más anchas, ver Tabla 3.1).

Las expresiones explícitas obtenidas para las coordenadas de pico en los dos sistemas se recogen a continuación.

<i>Dos interfaces polarizables</i>	<i>Una interfase polarizable</i>
$E_{DDPV}^{peak} \text{ (mV)} \approx E^{1/2} + 13.0 \text{ (3.49)}$	$E_{index}^{peak} = E^{1/2} \text{ (3.50)}$
$I_{DDPV}^{peak} \approx zFA \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{\pi t_2}} c_{X^+}^* 8.91 \times 10^{-3} \Delta E \text{ (3.51)}$	$I_{DDPV}^{peak} = zFA \left(\frac{D_{X^+}^W}{\pi t_2} \right)^{1/2} c_{X^+}^* \tanh \left(\frac{zF \Delta E}{4RT} \right) \text{ (3.52)}$
$W_{DPV}^{1/2} \text{ (mV)} \approx 131 + 2.43 \times 10^{-3} \Delta E \text{ (3.53)}$	$W_{DPV}^{1/2} \text{ (mV)} \approx 90 \text{ mV} \text{ (3.54)}$

Tabla 3.1. Coordenadas de pico en DDPV para sistemas de una y dos interfaces L/L polarizables^{7, 11}. En las ec. (3.49) y (3.50), $E^{1/2}$ está dado por las ecs. (3.16) y (3.44), respectivamente.

En la Figura 3.3 se muestra el efecto de la concentración del ión problema X^+ (Figura 3.3.(a)) y del catión del electrolito de la fase orgánica R^+ (Figura 3.3.(b)) sobre las curvas I/E en DDPV correspondientes a un sistema de dos interfaces polarizables¹⁵.

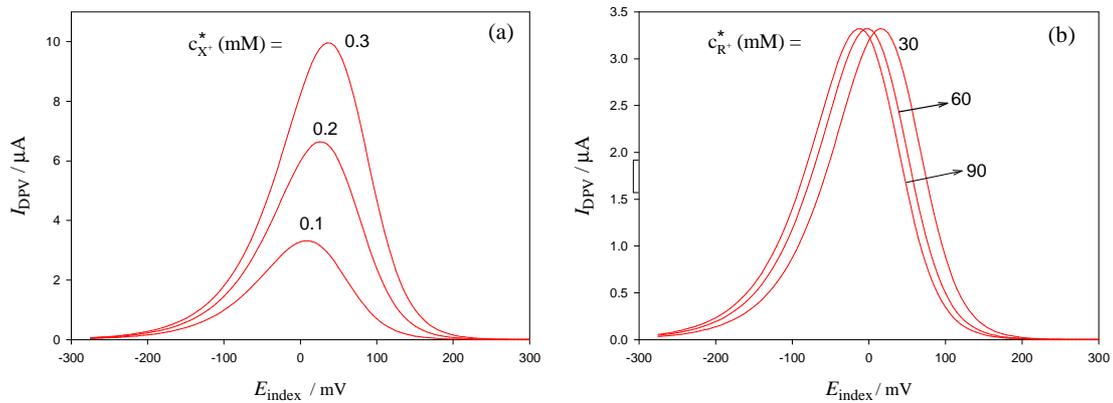


Figura 3.3. Curvas teóricas $I_{DPV} - E_{indice}$ calculadas a partir de la ecuación (3.47) con $E_M^{0'} = 80.0 \text{ mV}$, $A = 0.15 \text{ cm}^2$ y $\Delta E = 50 \text{ mV}$. (a) $c_{R^+}^* = 40 \text{ mM}$. Los valores de $c_{X^+}^*$ aparecen sobre las curvas; (b) $c_{X^+}^* = 0.1 \text{ mM}$. Los valores de $c_{R^+}^*$ se muestran en la figura. Las demás condiciones son las mismas que en la Figura 3.2.

A partir de estas figuras se observa que el incremento de la concentración inicial de X^+ , $c_{X^+}^*$, tiene un doble efecto: aumentar la corriente de pico y desplazar el potencial de pico hacia valores más positivos debido al aumento de $E^{1/2}$ (o de λ ,

ver ecs. (3.16) y (3.17)). El incremento de $c_{R^+}^*$ da lugar únicamente a un desplazamiento del potencial de pico a valores más negativos (ecs. (3.16) y (3.17)).

3.5. Estudio voltamétrico de la transferencia iónica de fármacos ionizables con DDPV

Como aplicación práctica de la DDPV al análisis de la transferencia iónica de especies de interés en sistemas de dos interfases L/L polarizables, en la Figura 3.4. se muestran los registros DDPV correspondientes a la transferencia de un medio acuoso a nuestro dispositivo de membrana polimérica plastificada de los fármacos imipramina, verapamil, tacrina y clomipramina; obtenidos para una amplitud de pulso de $\Delta E = 50$ mV y a una concentración 1×10^{-4} M¹⁵. Imipramina y clomipramina son fármacos tricíclicos conocidos por sus propiedades antidepresivas y antiobsesivas, verapamil es un antiarrítmico que se utiliza para el tratamiento de la hipertensión y la angina de pecho, y tacrina, a su vez, es el primer inhibidor central de la enzima acetilcolinesterasa aprobado para el tratamiento del Alzheimer¹⁶.

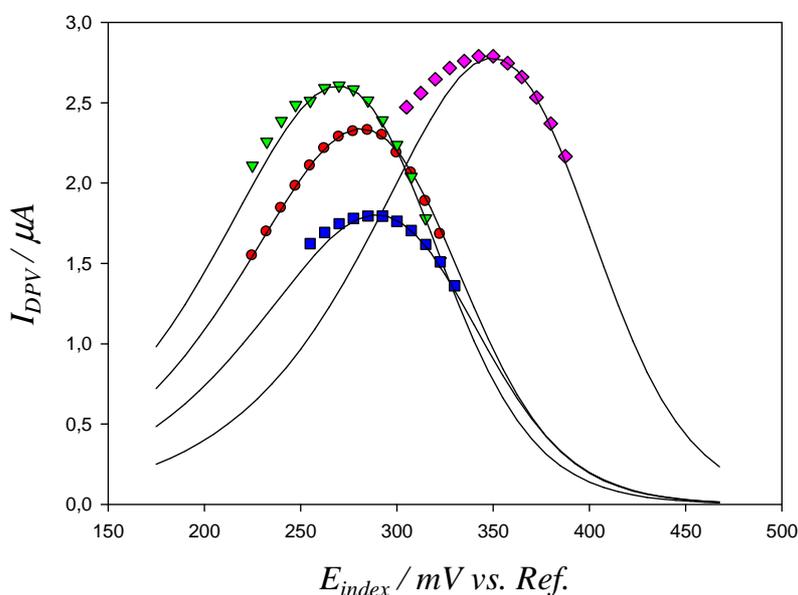


Figura 3.4. Curvas DDPV corregidas del fondo obtenidas para disoluciones 1×10^{-4} M de: (●) imipramina, (▼) clomipramina, (■) verapamil y (◆) tacrina. Las líneas continuas corresponden a las curvas teóricas calculadas a partir de la ecuación (3.47) con $\Delta E = 50$ mV. $t_1 = 12.5$ s, $t_2 = 0.25$ s, y los siguientes valores de $A\sqrt{D_{X^+}^w}$ en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1/2}$: a) Vr, 0.72×10^{-4} , b) Im, 0.93×10^{-4} , c) Cm, 1.04×10^{-4} y d) Tc, 1.11×10^{-4} . $T = 298.15$ K¹⁵.

El valor de pH registrado para las disoluciones de los distintos fármacos ensayados fue de aproximadamente 5.7. Los valores conocidos de pK_a para imipramina, verapamil, tacrina y clomipramina son 9.5, 8.8, 9.8 y 9.3, respectivamente. Por lo tanto, en todas las disoluciones de trabajo se cumplía la condición $pH < pK_a - 2$, lo que implica que más del 99 % de cada fármaco se encontraba en su forma protonada, de modo que la corriente medida corresponde a la transferencia iónica de dicho fármaco protonado¹⁵.

Como puede observarse, el ajuste entre datos teóricos y experimentales fue muy bueno en todos los casos. Utilizando los parámetros de pico obtenidos con dicho ajuste, el potencial estándar de las distintas drogas se obtuvo sin problema siguiendo el procedimiento indicado en el Capítulo 1 (ec. (1.10)). Los valores de potencial estándar obtenidos se recogen en la Tabla 3.2

Drug	$\Delta_M^w \phi_{X^+}^0 / \text{mV}$
Imipramine	-163
Verapamil	-157
Tacrine	-115
Clomipramine	-175

Tabla 3.2. Potenciales estándar de transferencia de las distintas drogas ensayadas¹⁵.

Así, pese a que el sistema de dos interfases polarizables presenta curvas más anchas y bajas que el de una interfase polarizable, este hecho no debe considerarse significativo a la hora de decidir entre el uso de un tipo de sistema u otro, puesto que, disponiendo de los modelos teóricos apropiados y trabajando en las condiciones experimentales adecuadas, el ajuste teórico-experimental es muy bueno para ambos tipos de sistemas de membrana y, consecuentemente, los parámetros característicos del sistema pueden obtenerse sin problema con ambos sistemas^{6, 9, 15}.

Como electrolito soporte de la membrana para el diseño del sistema de dos interfases polarizables se utilizó la sal altamente hidrófoba Tetradodecylamonio-tetrakis-(4-clorofenil) borato (TDDA-TCIPB), que combinada con el uso de LiCl en

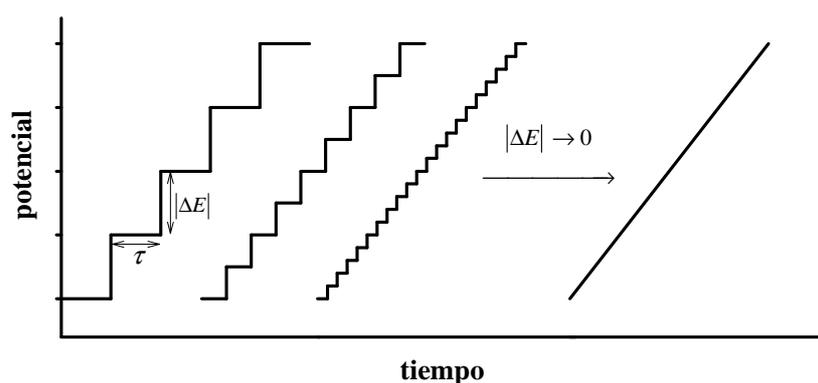
las fases acuosas externa e interna, proporciona una ventana de potencial de aproximadamente 1200 mV, más del doble de la que proporciona en el mejor de los casos el sistema de una única interfase polarizable¹⁷.

3.6. Voltametría de Escalera Cíclica y Voltametría Cíclica (CSCV y CV)

En la técnica Voltametría de Escalera (SCV) se aplica al sistema una serie de potenciales de idéntica duración, τ , sin restablecimiento del equilibrio inicial en ningún momento del experimento (esquema 3.3.). En esta técnica la diferencia entre dos pulsos consecutivos es constante e igual a ΔE , siendo el cociente $v = \Delta E / \tau$ la velocidad de barrido. El tiempo total transcurrido desde la aplicación del pulso m al pulso j viene dado por

$$t_{m,j} = \sum_{i=m}^j t_i = (j - m + 1) \tau \quad (3.55)$$

Cuando la amplitud de pulso, ΔE , se hace tender a cero a velocidad de barrido constante, la perturbación potencial-tiempo aplicada en SCV se transforma en una rampa continua de potencial, identificándose entonces con la perturbación aplicada en Voltametría de Barrido Lineal (LSV, ver esquema 3.3).



Esquema 3.3. Perturbación aplicada en SCV y en LSV (límite cuando $|\Delta E| \rightarrow 0$)

Si se invierte el potencial aplicado a un valor dado (potencial de inversión), las técnicas anteriores pasan a denominarse Voltametría de Escalera Cíclica

(CSCV) y Voltametría Cíclica, respectivamente. Así, la perturbación en CV, que puede escribirse como

$$\left. \begin{aligned} E(t) &= E_{inicial} + vt \quad \text{for } t \leq t_{inv} \\ E(t) &= E_{final} - vt \quad \text{for } t > t_{inv} \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

donde t_{inv} es el tiempo al que se invierte el barrido, puede obtenerse como límite de la perturbación correspondiente a CSCV que viene dada por

$$\left. \begin{aligned} E_j &= E_{inicial} + j\Delta E \quad \text{for } j \leq N/2 \\ E_j &= E_{final} - \left(j - \frac{N}{2}\right)\Delta E \quad \text{for } j > N/2 \end{aligned} \right\} \quad (3.57)$$

cuando $\Delta E (= v\tau)$ tiende a cero a velocidad de barrido constante⁷, siendo N el número total de pulsos aplicados en el barrido cíclico. En general se obtienen buenos resultados para $|\Delta E| \leq 0.01$ mV (⁷ y Fig 3.5(a)).

Teniendo en cuenta (3.56) y (3.57), y la forma general para la corriente en el sistema de dos interfases polarizables en la aplicación de cualquier secuencia de pulsos de potencial (ec. (3.36)), obtenemos la siguiente expresión para la respuesta en CV con este tipo de sistemas^{7, 9, 18}.

$$\frac{I_{CV}}{zFAc_{x^z} \sqrt{\frac{D_{x^z}^w F}{RT} v}} = \sum_{m=1}^j \frac{1}{\sqrt{\pi\delta_{mj}}} (g(\eta_m) - g(\eta_{m-1})) \quad , j = 1, \dots, N \quad (3.58)$$

donde el parámetro δ_{mj} está definido como¹⁹,

$$\delta_{mj} = \frac{zF}{RT} (j - m + 1)\Delta E \quad (3.59)$$

La Figura 3.5 (a) muestra las curvas ψ / E $\left(\psi = I / zFAc_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^w F}{RT} v} \right)$

calculadas para tres valores distintos de ΔE (técnica CSCV), incluyendo el caso límite de CV ($|\Delta E| < 0.01$ mV). También se incluye la curva ψ^{CV} / E obtenida a partir de las ecuaciones propuestas por Samec y col. ²⁰ (ec. (12) de dicha referencia, círculos blancos) para contrastar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores. Con objeto de mostrar cómo se distribuye el potencial entre las interfases externa e interna, en la Figura 3.5.(b) se representan las curvas ψ^{CV} / E , ψ^{CV} / E^{out} y ψ^{CV} / E^{inn} , obtenidas a partir de ec. (3.58), tomando como abscisas el potencial aplicado al sistema, E, el potencial en la interfase externa, E^{out} y el potencial en la interfase interna E^{inn} (ecs. (B.39)).

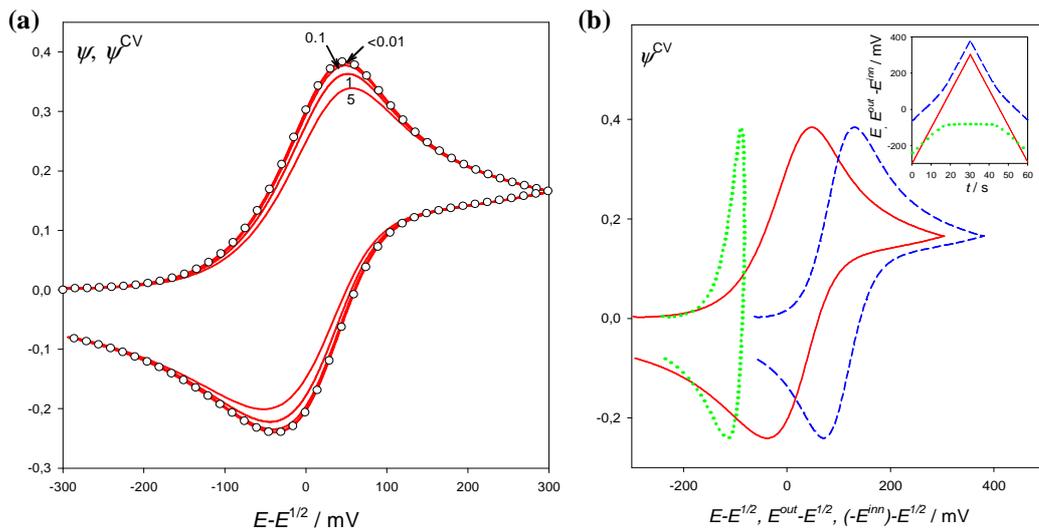


Figura 3.5. (a) Curvas ψ / E obtenidas a partir de la ecuación (3.58) (líneas continuas). Los valores para ΔE (mV) aparecen en las curvas. (O) Curva ψ^{CV} / E calculada a partir de la ecuación (12) de la referencia²⁰. **(b)** Curvas $\psi^{CV} / (E - E^{1/2})$ (línea continua), $\psi^{CV} / (E^{out} - E^{1/2})$ (línea discontinua) y $\psi^{CV} / (-E^{inn} - E^{1/2})$ (línea de puntos) calculadas a partir de ec. (3.58) y (B.39) con $\Delta E = 10^{-4}$ mV y $v = 0.01$ V s⁻¹. Figura insertada: evolución de los potenciales con el tiempo, E (línea continua), E^{out} (línea discontinua) y $(-E^{inn})$ (línea punteada). $E_{inicial} - E^{1/2} = -300$ mV, $E_{final} - E^{1/2} = 300$ mV

De la figura 3.5(a) se concluye que la disminución de ΔE provoca un aumento de la corriente en CSCV junto a un acercamiento entre los picos de entrada y salida del analito X^z en la membrana hasta que su diferencia alcanza el límite de CV ($\Delta E_p \approx 90$ mV, en concordancia con la referencia²¹). También se

observa que, al igual que se ha descrito para la DDPV, la respuesta obtenida en CV en un sistema con dos interfases polarizables es más baja y ancha que la obtenida en sistemas con una sola interfase polarizable^{20, 22}. Así por ejemplo, la diferencia entre los potenciales de pico en CV para sistemas de una interfase polarizable es $\Delta E_p \approx 60 \text{ mV}$ ²³ frente a los 90 mV del sistema de dos interfases polarizables. La causa de estas diferencias está relacionada con las diferentes velocidades de polarización de las interfases externa e interna, tal y como se muestra en la figura 3.5(b)²³.

En dicha Figura se observa que la diferencia entre los potenciales de pico para la curva ψ^{CV} / E ($\Delta E_p = 88 \text{ mV}$) es igual a la suma de las diferencias entre los potenciales de pico de los voltogramas representados frente a E^{out} y E^{inn} (61 y 27 mV, respectivamente). Así, las distintas respuestas voltamétricas obtenidas en las interfases externa e interna son el resultado de las diferentes caídas de potencial en cada una. Esta característica se confirma claramente a la vista de la figura insertada, en la que hemos representado la evolución en el tiempo de E^{out} (línea discontinua), E^{inn} (línea punteada) y E (línea continua). Hay que notar que, con excepción de las regiones de potenciales muy positivos y muy negativos, la variación con el tiempo de E^{out} es similar a la de E (aunque desplazada hacia potenciales más positivos), de tal manera que se obtiene un voltagrama similar a los obtenidos con una interfase polarizable (con $\Delta E_p \cong 60 \text{ mV}$). En contraste, E^{inn} permanece casi constante en la parte central del barrido (presentando un comportamiento similar al de una interfase no polarizable). Este valor constante causa una caída brusca en la corriente (ver curva ψ^{CV} / E^{inn}) y, por lo tanto, una respuesta más estrecha ($\Delta E_p = 27 \text{ mV}$).

3.7. Voltametría de Onda Cuadrada

Considerando la perturbación aplicada en onda cuadrada (ecs. (2.22) y (2.23) del Capítulo 2) y la ecuación general para la corriente en el sistema de dos interfases polarizables (3.36), la expresión para la corriente en SWV en este tipo de sistemas toma la siguiente forma⁶

$$I_{SW} = I_{2p-1} - I_{2p} =$$

$$= I_d(\tau) \left[\sum_{m=1}^{2j-1} (g(\eta_{m-1}) - g(\eta_m)) \left(\frac{1}{\sqrt{2j-m+1}} - \frac{1}{\sqrt{2j-m}} \right) + g(\eta_{2j-1}) - g(\eta_{2j}) \right] \quad (3.60)$$

con $g(\eta_j)$ dado en ec. (3.38) e $I_d(\tau)$ en ec. (3.13) (con $t = \tau$).

Para ilustrar la complejidad de la perturbación de potencial asociada a SWV en el sistema de dos interfases polarizables, la Figura 3.6. muestra el esquema completo de la perturbación en SWV con este tipo de sistemas, incluyendo la evolución temporal de los potenciales en la interfase externa e interna, suponiendo que en el barrido directo se transfiere el cation X^+ de la fase acuosa a la membrana, y viceversa en el barrido inverso.

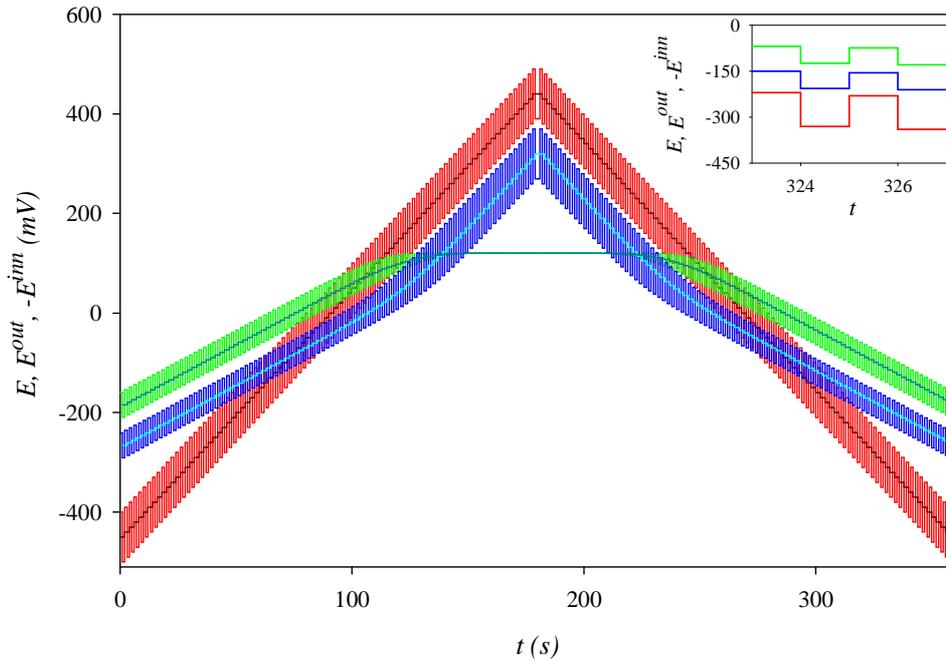


Figura 3.6. Esquema de la perturbación utilizada en SWV calculada a partir de las ecuaciones (2.22) y (2.23) del Capítulo 2 (línea roja), y su distribución entre las interfases externa (E_p^{out} , línea azul oscuro) e interna (E_p^{inn} , línea verde) calculadas de las ec. (B.39). Las líneas azul claro, verde oscuro y negra, hacen referencia a los potenciales índice de las interfases externa, interna y al potencial índice de membrana, respectivamente. Figura insertada: Distribución del potencial de membrana, E_p (línea roja), entre las interfases externa (E_p^{out} , línea azul oscuro) e interna (E_p^{inn} , línea verde). $E_{in} = -450$ mV, $E_{fin} = 450$ mV, $\Delta E_s = 10$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, $\tau = 1$ s, $A = 0.081$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0^*} = -50$ mV, $\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0^*} = -150$ mV, $c_{X^+}^* = 0.5$ mM, $c_{R^+}^* = 50$ mM, $D_{X^+}^W = D_{R^+}^W = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$.

Como puede observarse en estas curvas, en la zona central el potencial en la interfase externa sigue una evolución paralela al potencial aplicado, presentando dicha interfase un comportamiento similar al de un sistema de una única interfase polarizable. Contrastando con este comportamiento, la caída de potencial en la interfase interna se hace constante en esta zona, asemejándose a una interfase no polarizable. En la figura insertada podemos ver como el potencial aplicado al sistema se distribuye de forma desigual entre ambas interfases externa e interna.

Para comparar las respuestas en SWV que proporcionan el sistema de una y dos interfases polarizables, en la figura 3.7 se muestran las curvas $|I_{sw}|/E$ correspondientes al barrido de entrada (o barrido directo, líneas continuas) y al barrido de salida (o barrido inverso, círculos) con ambos tipos de sistemas de membrana, calculados a partir de las ecuaciones (2.27) y (3.60), para una amplitud de onda cuadrada $E_{sw} = 50 \text{ mV}$.

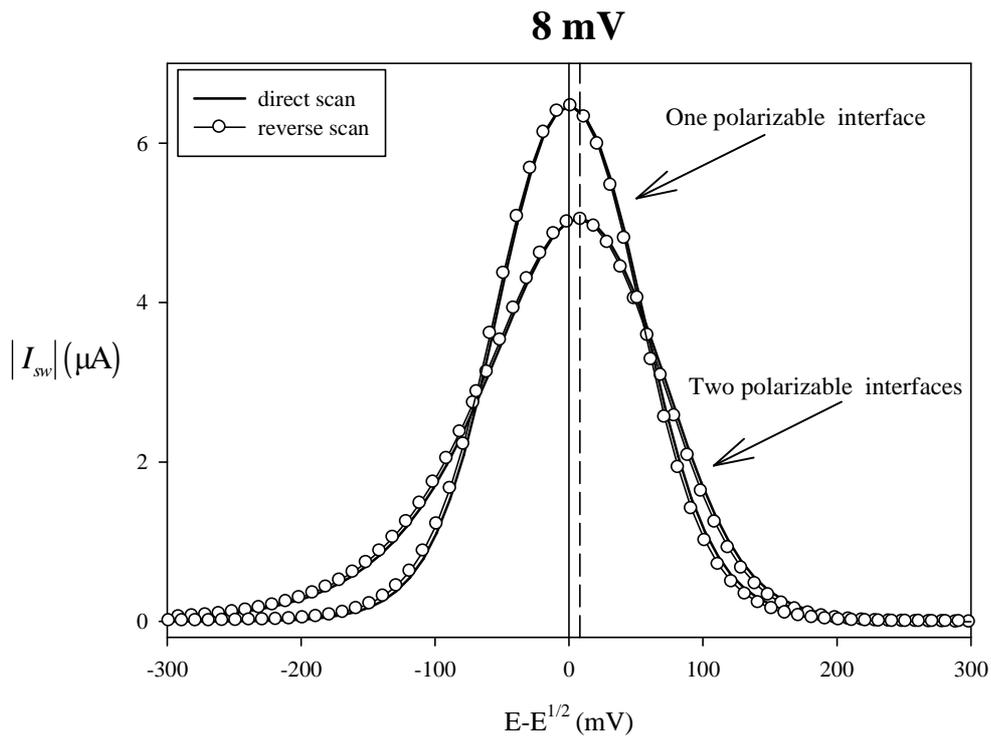


Figura 3.7. Curvas teóricas correspondientes al barrido de entrada y salida en un ciclo de onda cuadrada (líneas continuas y círculos, respectivamente) para la transferencia de un catión en un sistema de una y dos interfases polarizables. $E_{in} = -450 \text{ mV}$, $E_{fin} = 450 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$, $E_{sw} = 50 \text{ mV}$, $\tau = 1 \text{ s}$, $A = 0.081$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = -50 \text{ mV}$, $\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} = -150 \text{ mV}$, $c_{X^+}^* = 0.5 \text{ mM}$, $c_{R^+}^* = 50 \text{ mM}$, $D_{X^+}^W = D_{R^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$.

Como puede apreciarse, de acuerdo a lo observado para las técnicas DDPV y CV, los voltogramas de onda cuadrada correspondientes al sistema de dos interfases polarizables son más bajos y anchos que los correspondientes al sistema de una interfase polarizable. Además, los picos obtenidos con el sistema de dos interfases polarizables están desplazados 8 mV con respecto a los obtenidos con el sistema de una interfase polarizable⁶. Esto implica que el potencial de onda media en el sistema de dos interfases polarizables puede determinarse fácilmente del potencial de pico teniendo en cuenta

$$E_{peak} (mV) \approx E^{1/2} \pm 8 \quad (3.61)$$

para $E_{sw} = 50$ mV, donde el signo positivo se aplica para la transferencia de cationes y el negativo para la de aniones. Recordemos que para una interfase polarizable $E_{peak} = E^{1/2}$, independientemente de la amplitud de onda cuadrada. Es interesante hacer notar que para ambos tipos de sistemas las curvas correspondientes al barrido directo e inverso son perfectamente superponibles. Este hecho es indicativo de la reversibilidad de las transferencias iónicas implicadas en las interfases externa e interna, lo que convierte a la SWV en una excelente técnica para analizar la reversibilidad de procesos de transferencias de carga en ITIES.

Siguiendo con la comparación entre la respuesta en SWV para sistemas de una y dos interfases polarizables, es interesante estudiar la influencia de la concentración de analito en la respuesta de esta técnica. Así, en la Figura 3.8 mostramos los registros experimentales de onda cuadrada para la transferencia del catión TPA⁺ del agua a una membrana polimérica plastificada del mismo tipo que la que se utilizó para los registros DDPV en el sistema de dos interfases polarizables, a distintas concentraciones iniciales (Fig. 3.4).

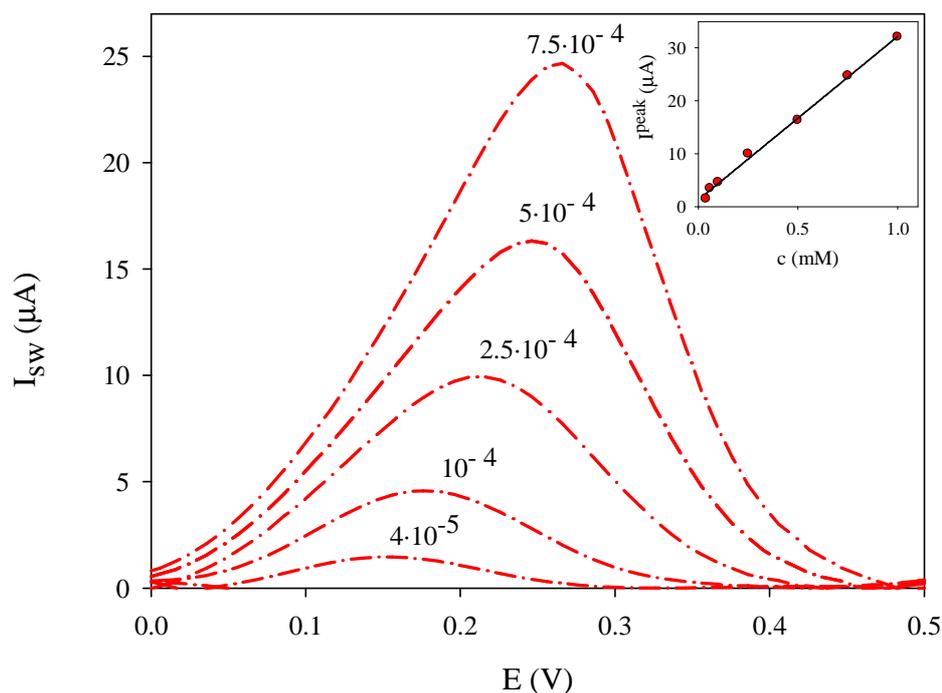


Figura 3.8. Registros experimentales de onda cuadrada obtenidos para disoluciones acuosas de TPA^+ de distintas concentraciones (dadas en las curvas). $\Delta E_s = 10$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, $\tau = 0.3$ s. Figura Insertada: Recta de calibrado de la corriente de pico vs concentración.

Comparando esta Figura con la correspondiente al sistema de una interfase polarizable (Fig. 2.6 del Capítulo 2) encontramos que la mayor diferencia entre los dos sistemas es que el incremento de la concentración de ión problema provoca un desplazamiento en el potencial de pico hacia valores más positivos para el sistema de dos interfases polarizables. Por lo demás, a medida que aumenta la concentración de ion problema aumenta la corriente de pico en este caso, al igual que se observaba para el sistema de una interfase polarizable. A la vista de los resultados se puede concluir que la onda cuadrada constituye una muy buena técnica electroquímica para la determinación de la concentración de iones en muestras desconocidas, y que su implementación en sensores iónicos de membrana sería muy interesante⁶.

3.8. Estudio voltamétrico de la transferencia iónica de cationes de amonio cuaternario y aniones de clorocomplejos metálicos con SWV y CV

Como ejemplo de aplicación práctica de la SWV con sistemas de membrana de dos interfases polarizables, en la Figura 3.9(a) mostramos los voltagramas teóricos (líneas continuas) y experimentales (círculos) correspondientes a la transferencia de una serie de cationes de amonio cuaternario y aniones de clorocomplejos metálicos distribuidos en un rango de potenciales de aproximadamente 1200 mV, lo que constituye una de las ventanas de potencial más amplias descritas en la literatura, conjuntamente con la obtenida recientemente por Cousens and Kucernak²⁴. Como ión de referencia para el cálculo de los potenciales estándar de transferencia de los aniones se utilizó el anión picrato. Los valores obtenidos para los potenciales estándar de transferencia de los distintos iones ensayados se recogen en la Tabla 3.3. Desde nuestro conocimiento, es la primera vez que el estudio de la transferencia iónica de estos aniones de cloro-complejos metálicos se ha llevado a cabo⁶.

A partir de la comparación de los voltagramas representados en la Figura 3.9(a) y los valores de potencial estándar de transferencia recogidos en la Tabla 3.3, se observa que los picos correspondientes a cationes y aniones con potencial estándar de transferencia similar están enormemente separados en el sistema de dos interfases polarizables (por ejemplo, los picos del TMA^+ y SbCl_6^- aparecen separados aproximadamente 800 mV como se ve en la figura 3.9(a) mientras que sus potenciales estándar de transferencia se diferencian solo en unos 40 mV como se recoge en la Tabla 3.3). Esta enorme separación abre considerablemente el campo de aplicación de los sistemas de dos interfases polarizables, dado que lo dota de un gran poder de resolución para el estudio de especies con distinto signo y potencial estándar similar, lo que resulta extremadamente interesante para el estudio de la transferencia de sales como mostraremos a continuación.

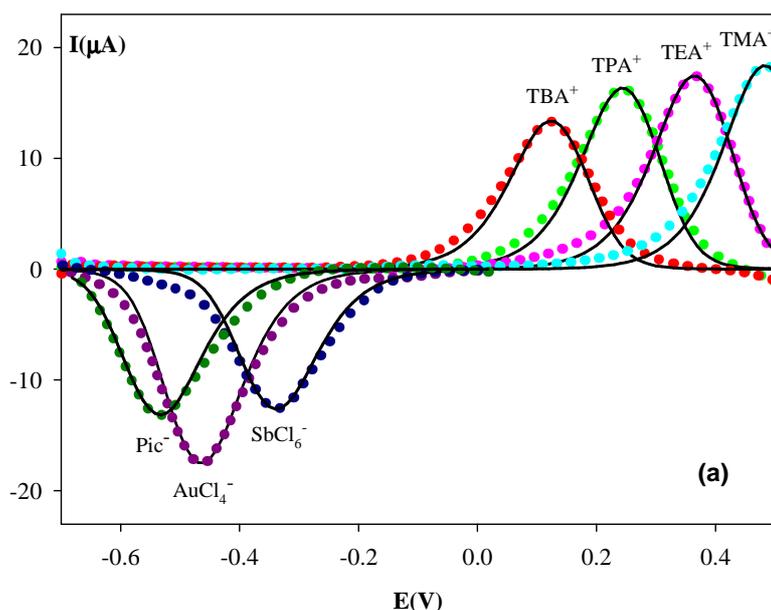


Tabla 3.3

X^z	$\Delta_M^W \phi_{X^z}^0 / \text{mV}$
TMA ⁺	139 1
TPA ⁺	-100 1
TBA ⁺	-221 1
SbCl ₆ ⁻	178 2
AuCl ₄ ⁻	51 2

Figura 3.9(a). Registros experimentales de onda cuadrada obtenidos para disoluciones acuosas $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de una serie de cationes de amonio cuaternario y aniones de cloro-complejos metálicos. Las líneas sólidas representan las curvas teóricas obtenidas por medio de (3.60). $E_{sw}=50 \text{ mV}$, $E_s=10 \text{ mV}$, $\tau = 0.3 \text{ s}$ y $A\sqrt{D_{X^z}^w}$ en $\text{cm}^3\text{s}^{-1/2}$: a) TMA⁺, 5×10^{-4} ; b) TEA⁺, 4.9×10^{-4} ; c) TPA⁺, 4.5×10^{-4} ; d) TBA⁺, 3.8×10^{-4} ; f) SbCl₆⁻, 3.3×10^{-4} ; g) AuCl₄⁻, 4.9×10^{-4} ; h) Pic⁻, 3.7×10^{-4} . $T=298.15 \text{ K}$.

Tabla 3.3. Potenciales estándar de transferencia obtenidos para los distintos iones ensayados.

Con propósitos comparativos, en la Figura 3.9(b) se muestran los CV correspondientes a la transferencia de las especies ensayadas en la Fig 3.9 (a). Como puede observarse comparando ambas figuras, el ajuste de los datos experimentales y las curvas teóricas es mucho mejor en el caso de la onda cuadrada, lo que se atribuye a que está técnica elimina mucho mejor los efectos no deseados de corrientes de carga, de fondo y de caída óhmica proporcionando señales más limpias¹⁰.

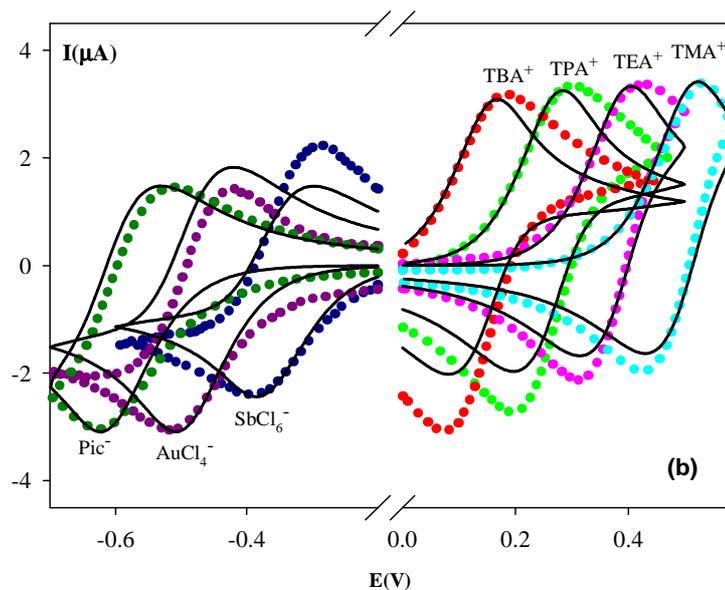


Figura 3.9(b). $\Delta E = 0.01$ mV, $v = 5$ mV/s y los siguientes valores de $A\sqrt{D_{X^+}^w}$ en $\text{cm}^3\text{s}^{-1/2}$: a) TMA⁺, 4.2×10^{-4} , b) TEA⁺, 4.1×10^{-4} , c) TPA⁺, 4.0×10^{-4} , d) TBA⁺, 3.8×10^{-4} , e) SbCl₆⁻, 3×10^{-4} , f) AuCl₄⁻, 3.8×10^{-4} , g) Pic⁻, 3.8×10^{-4} . $T = 298.15$ K.

3.9. Combinando técnicas voltamétricas: Estudio electroquímico de procesos de transferencia de sales

La combinación de las distintas técnicas voltamétricas es muy útil para estudiar y caracterizar sistemas electroquímicos ²⁵⁻²⁷. Un ejemplo interesante e innovador es la combinación de NPV, LSV y SWV para el estudio de procesos de transferencia de sales⁹. Así, se demuestra que LSV y SWV se complementan de manera eficaz a la hora de distinguir si dos transferencias iónicas sucesivas corresponden a iones de distinto signo (como los correspondientes a una sal $R^{z+}Y^{z-}$) o de igual signo, incluso si estos dos tipos de transferencia iónica proporcionan dos picos con el mismo signo de corriente. El uso de la NPV ayuda a interpretar el comportamiento observado experimentalmente.

En la Figura 3.10 se muestran los voltagramas NPV, LSV y SWV (Figs. 3.10 (a)-(c), respectivamente) correspondientes a la transferencia de la sal de líquido iónico 1-butil-metil-imidazolio hexafluorofosfato (BMPyrTFSI) del agua a una membrana polimérica plastificada en un sistema de dos interfaces polarizables.

Figura 3.10

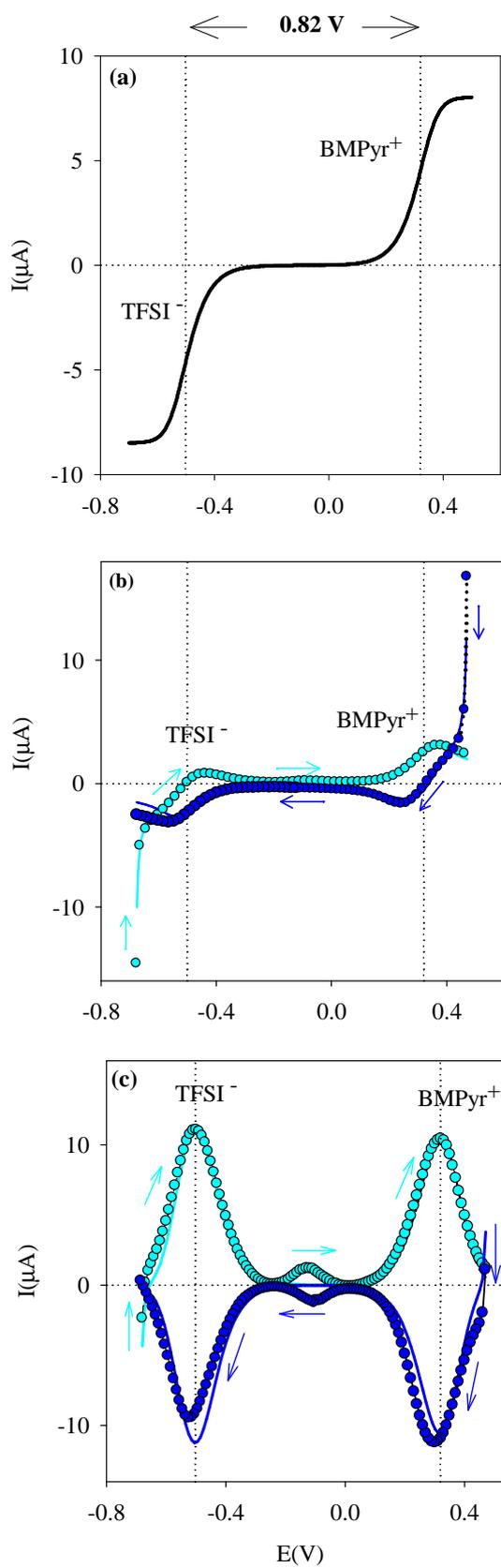


Figura 3.11

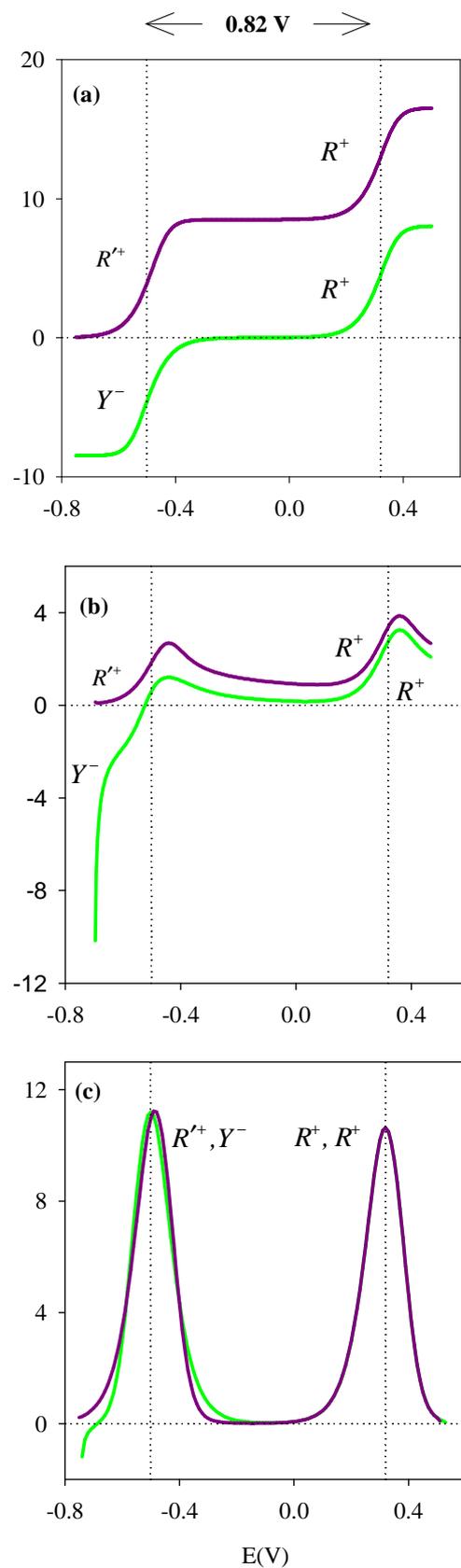


Figura 3.10. Voltagrama NPV teórico (a), y voltagramas LSV (b) y SWV (c) experimental y teórico (círculos y líneas continuas, respectivamente), obtenidos para una disolución acuosa $2.5 \times 10^{-4} M$ de la sal de líquido iónico BMPyrTFSI, aplicando al sistema dos barridos independientes: uno con $E_{in} = -0.7 V$ y $E_{fin} = 0.5 V$ (azul claro) y otro con $E_{in} = 0.5 V$ y $E_{fin} = -0.7 V$ (azul oscuro). Las curvas teóricas se obtuvieron a partir de las ecs. (3.12), (3.58) y (3.60) para NPV, LSV y SWV respectivamente. Ver ref. ⁹ para más información.

Figura 3.11. Voltagramas teóricos NPV (a), LSV (b) y SWV (c) obtenidos a partir de las mismas ecuaciones que en la Fig. 3.10, suponiendo la transferencia sucesiva de dos iones con distinto signo (R^+Y^- , línea verde) y de dos cationes ($R^+R'^+$, línea morada). ⁹

La Figura 3.11 constituye una figura similar, pero en ella se representan las respuestas teóricas en NPV, LSV y SWV que cabría esperar para la transferencia de dos iones de signos opuestos (línea verde) y del mismo signo (líneas moradas). Dado el gran uso en química que tienen en actualmente los líquidos iónicos y la toxicidad potencial que estas especies presentan^{17, 28}, los estudios de sus disoluciones acuosas son de gran interés.

A partir de las curvas que proporciona la NPV (ver figura 3.10(a) y 3.11(a)), es muy fácil distinguir si dos transferencias iónicas sucesivas corresponden a iones de signo opuesto, como correspondería al caso de la transferencia del anión y el catión que constituyen una sal semi-hidrófoba, o a dos iones del mismo signo. En el primer caso, en la NPV aparecen dos ondas de distinto signo de corriente, y en el segundo caso, aparecen dos ondas de igual signo. Sin embargo, el uso de técnicas más poderosas y rápidas como la LSV y la SWV siempre es más interesante.

Cuando analizamos los voltagramas LSV y SWV que proporciona la disolución de la sal BMPyrTFSI en el sistema de dos interfases polarizables (Figuras 3.10(b) y 3.10(c)), se observan dos picos que corresponden con la transferencia del anión y del catión constituyentes de la sal. Sin embargo, pese a deberse a la transferencia de iones de distinto signo, estos dos picos presentan igual signo de corriente, siendo positivos si el barrido se realiza hacia potenciales positivos (curvas azul claro), y negativos si el barrido se realiza hacia potenciales negativos (curvas azul oscuro). Así, en principio, puede resultar complicado distinguir si estos voltagramas corresponden a la transferencia de dos iones de igual signo o de signo opuesto.

A este respecto, el uso de la LSV ayuda a desentrañar el problema. Como se muestra Figura 3.11(b), en el caso de que las transferencias sucesivas se deban a iones de distinto signo, al principio del barrido LSV aparece una caída notable de corriente, y además la corriente tiende a cero entre ambas transferencias; mientras que si los iones que se transfieren sucesivamente son del mismo signo, la corriente inicial en la LSV es nula y tiende a un valor constante entre ambas transferencias, que corresponde a la corriente límite de la primera transferencia iónica.

LA NPV y la LSV proporcionan la interpretación física para los picos observados con SWV (Figura 3.10(c)), dado que el carácter subtractivo que presenta esta técnica hace complicado observar la caída de corriente inicial descrita en LSV, y hace también que tanto para la transferencia sucesiva de iones de igual signo como de signo opuesto la corriente tienda a cero entre ambas transferencias. Esto indica que a pesar del gran poder de resolución y la gran selectividad asociada a la SWV, la LSV es más adecuada para una correcta interpretación física del proceso, de manera que ambas técnicas voltamétricas pueden complementarse a la perfección.

Es muy interesante señalar, que el análisis voltamétrico de la transferencia de sales es mucho más sencillo en el sistema de dos interfases polarizables, dado que, como se mencionó en el apartado anterior, este sistema proporciona señales voltamétricas para iones de distinto signo mucho más separadas que las que proporcionaría el sistema de una interfase polarizable^{6,9}.

Apéndice A. Solución correspondiente a la aplicación de un potencial constante al estudio de la transferencia iónica simple en sistemas de dos interfases L/L polarizables

Teniendo en cuenta que nos encontramos frente a dos problemas separados de transferencia iónica simple y reversible (ecs. (3.1)-(3.6) y (3.8)-(3.11), respectivamente), los perfiles de concentración para las especies X^z y $R^{z'}$ tienen la siguiente forma^{7, 18}

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^W(x, t) &= c_{X^z}^* + (c_{X^z}^W(0) - c_{X^z}^*) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W t}} \right) \\ c_{X^z}^M(x, t) &= c_{X^z}^M(0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M t}} \right) \\ c_{R^{z'}}^{W'}(x, t) &= c_{R^{z'}}^{W'}(d) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} t}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.1})$$

donde

$$c_{X^z}^W(0) = \frac{c_{X^z}^*}{1 + \sqrt{D_{X^z}^M / D_{X^z}^W} e^{\eta_{\text{out}}}} \quad (\text{A.2})$$

y $c_{X^z}^M(0)$ y $c_{R^{z'}}^{W'}(d)$ están dados por las ecuaciones (3.4) y (3.10), respectivamente.

La corriente que atraviesa las interfases externa e interna es proporcional a los gradientes de concentración interfacial de X^z y $R^{z'}$, respectivamente, de acuerdo a las siguientes expresiones

$$\left. \begin{aligned} I^{out} &= -zFAD_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ I^{inn} &= -z'FAD_{R^{z'}}^{W'} \left(\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=d} \end{aligned} \right\} \quad (A.3)$$

Si sustituimos en (A.3) los perfiles de concentración dados por ec. (A.1) obtenemos la expresión de la corriente que atraviesa cada interfase en función de las concentraciones interfaciales de los iones implicados

$$\left. \begin{aligned} I^{out} &= zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi t}} [c_{X^z}^* - c_{X^z}^W(0)] = zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi t}} c_{X^z}^M(0) \\ I^{inn} &= z'FA\sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^{W'}}{\pi t}} c_{R^{z'}}^{W'}(d) \end{aligned} \right\} \quad (A.4)$$

y a partir de ellas, teniendo en cuenta $I^{out} = I^{inn} = I$, las concentraciones interfaciales en función de la corriente que atraviesa el sistema

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^z}^W(0)}{c_{X^z}^*} &= 1 - \frac{I}{I_d} \\ \frac{c_{X^z}^M(0)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \frac{I}{I_d} \\ \frac{c_{R^{z'}}^{W'}(0)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} \frac{I}{I_d} \end{aligned} \right\} \quad (A.5)$$

donde I_d , representa la corriente límite de difusión para la transferencia del ion X^z y está dada por ec. (3.13). Combinando las ecs. (A.5) (3.4) y (3.10), obtenemos las expresiones para las caídas de potencial a través de las interfases externa e interna en función de la corriente medida

$$\left. \begin{aligned}
 E^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{D_{X^+}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{I}{I_d - I} \right) \\
 E^{inn} &= \Delta_o^w \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^W}{D_{X^z}^W} \frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*}} \right) + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{I}{I_d} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (A.6)$$

A partir de las ecs. (A.6), la obtención de la relación entre el potencial aplicado al sistema y la corriente medida (curva E / I) es inmediata

$$E = E^{out} - E^{inn} = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2I^2}{I_d(I_d - I)} \right) \quad (A.7)$$

con $E^{1/2}$ dado por ec. (3.16).

Finalmente, despejando la corriente de la ecuación (A.7) se obtiene la expresión explícita para la relación entre el potencial aplicado y la corriente medida (curva I/E) dada en la ec. (3.12).

Una vez obtenida esta relación, los potenciales de ambas interfases, E^{out} y E^{inn} , pueden expresarse en función del potencial de celda, E , simplemente por sustitución de (3.12) en(A.6)

$$\left. \begin{aligned}
 E_1^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{g(\eta_1)}{1 - g(\eta_1)} \right) \\
 E_1^{inn} &= \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^W}{D_{X^z}^W} \frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*}} \right) - \frac{RT}{z'F} \ln [g(\eta_1)]
 \end{aligned} \right\} \quad (A.8)$$

y lo mismo para las concentraciones interfaciales (ec. (A.5))

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{c_{X^+}^W(0)}{c_{X^+}^*} &= [1 - g(\eta)] \\
 \frac{c_{X^z}^M(0)}{c_{X^z}^*} &= c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} g(\eta) \\
 \frac{c_{R^{z'}}^{W'}(d)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} g(\eta)
 \end{aligned} \right\} \quad (A.9)$$

Sustituyendo estas concentraciones interfaciales en la expresión de los perfiles (A.1) tenemos las expresiones de los perfiles de concentración en función del potencial aplicado al sistema (ec. (3.18)).

Apéndice B. Solución correspondiente a la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial a la transferencia iónica simple en sistemas de dos interfases L/L polarizables

B.1. Aplicación de dos escalones de potencial

La sustitución de las soluciones dadas por ec. (3.31) en ecs. ((3.21)- (3.25) y (3.27) - (3.29)) nos llevan al siguiente sistema de ecuaciones y condiciones de contorno para el transporte de masa por difusión cuando se aplican dos pulsos consecutivos de potencial al sistema de dos interfases polarizables

- Fases W, M e interfase externa

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2)}{\partial t_2} - D_{X^z}^W \frac{\partial^2 \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2)}{\partial x^2} &= 0 \\ \frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2)}{\partial t_2} - D_{X^z}^M \frac{\partial^2 \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2)}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (B.1)$$

$$t_2 = 0 \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,0) &= 0 \\ \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,0) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (B.2)$$

$$t_2 > 0 \quad \left\{ \begin{aligned} x \rightarrow -\infty &; \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(-\infty, t_2) = 0 \\ x \rightarrow \infty &; \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(\infty, t_2) = 0 \end{aligned} \right. \quad (B.3)$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x,t_2)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x,t_2)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (B.4)$$

$$\tilde{c}_{X^z}^{M,2}(0,t_2) = \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(0,t_2) e^{\eta_2} + \left(c_{X^z}^{W,1}(0) e^{\eta_2} - c_{X^z}^{M,1}(0) \right) \quad (B.5)$$

- Fase W' e interfase interna

$$\frac{\partial \tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2)}{\partial t_2} - D_{Rz'}^W \frac{\partial^2 \tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2)}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{B.6})$$

$$\left. \begin{array}{l} t_2 = 0, \quad x > d \\ t_2 \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,0) = \tilde{c}_{Rz'}^{W'}(\infty, t_2) = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$c_{Rz'}^* = e^{n_{t_2}^{in}} (c_{Rz'}^{W',1}(d) + \tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(d)) \quad (\text{B.8})$$

con $\tilde{c}_{Xz'}^{W,2}(x,t_2)$, $\tilde{c}_{Xz'}^{M,2}(x,t_2)$ y $\tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2)$ siendo las soluciones parciales correspondientes a la aplicación de este segundo pulso.

Como $c_{Xz'}^{W,1}(0)$, $c_{Xz'}^{M,1}(0)$ y $c_{Rz'}^{W',1}(d)$ que aparecen en las condiciones nernstianas (B.5) y (B.8) son independientes del tiempo (ver ec. (A.9)), nos encontramos ante un problema formalmente idéntico al seguido en el primer pulso, pero con condiciones iniciales nulas para las nuevas incógnitas $\tilde{c}_{Xz'}^{W,2}(x,t_2)$, $\tilde{c}_{Xz'}^{M,2}(x,t_2)$ y $\tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2)$. Así, mediante un procedimiento análogo al que se seguiría para el primer pulso^{7, 18}, las funciones $\tilde{c}_{Xz'}^{W,2}(x,t_2)$, $\tilde{c}_{Xz'}^{M,2}(x,t_2)$ y $\tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2)$ quedan perfectamente determinadas

$$\left. \begin{array}{l} \tilde{c}_{Xz'}^{W,2}(x,t_2) = (c_{Xz'}^{W,2}(0) - c_{Xz'}^{W,1}(0)) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{Xz'}^W t_2}} \right) \\ \tilde{c}_{Xz'}^{M,2}(x,t_2) = (c_{Xz'}^{M,2}(0) - c_{Xz'}^{M,1}(0)) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Xz'}^M t_2}} \right) \\ \tilde{c}_{Rz'}^{W',2}(x,t_2) = (c_{Rz'}^{W',2}(d) - c_{Rz'}^{W',1}(d)) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{Rz'}^{W'} t_2}} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{B.9})$$

Sustituyendo la ec. (B.9) en la ec. (3.31) y recuperando $c_{Xz'}^{W,1}(x,t)$, $c_{Xz'}^{M,1}(x,t)$ y $c_{Rz'}^{W',1}(x,t)$ del pulso anterior (ec. (A.1)), los perfiles de concentración

correspondientes a la aplicación del segundo escalón de potencial $c_{X^z}^{W,2}(x,t)$, $c_{X^z}^{M,2}(x,t)$ y $c_{R^{z'}}^{W,2}(x,t)$ pueden expresarse como sigue

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,2}(x,t) &= c_{X^z}^* + [c_{X^z}^{W,1}(0) - c_{X^z}^*] \operatorname{erfc}\left(\left|s_1^W\right|\right) + [c_{X^z}^{W,2}(0) - c_{X^z}^{W,1}(0)] \operatorname{erfc}\left(\left|s_2^W\right|\right) \\ c_{X^z}^{M,2}(x,t) &= c_{X^z}^{M,1}(0) \operatorname{erfc}(s_1^M) + [c_{X^z}^{M,2}(0) - c_{X^z}^{M,1}(0)] \operatorname{erfc}(s_2^M) \\ c_{R^{z'}}^{W,2}(x,t) &= c_{R^{z'}}^{W,1}(d) \operatorname{erfc}(s_1^{W'}) + [c_{R^{z'}}^{W,2}(d) - c_{R^{z'}}^{W,1}(d)] \operatorname{erfc}(s_2^{W'}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.10})$$

con

$$\left. \begin{aligned} s_1^p &= \frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^p (\tau_1 + t_2)}} \\ s_2^p &= \frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^p t_2}} \end{aligned} \right\} \quad p = W, M \quad (\text{B.11})$$

y

$$\left. \begin{aligned} s_1^{W'} &= \frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} (\tau_1 + t_2)}} \\ s_2^{W'} &= \frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} t_2}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.12})$$

Sustituyendo los perfiles obtenidos para X^z y $R^{z'}$ (ec. (B.10)) en la ecuación general de la corriente (ecs. (A.3)), tenemos las siguientes expresiones para la corriente asociada a la transferencia iónica de X^z y $R^{z'}$ a través de las interfases externa e interna, respectivamente

$$\begin{aligned} I_2^{out}(t) &= I_1^{out}(t) + \tilde{I}_2^{out}(t_2) \\ &= zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau_1 + t_2}} (c_{X^z}^* - c_{X^z}^{W,1}(0)) + \frac{1}{\sqrt{t_2}} (c_{X^z}^{W,1}(0) - c_{X^z}^{W,2}(0)) \right\} \\ &= zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau_1 + t_2}} c_{X^z}^{M,1}(0) + \frac{1}{\sqrt{t_2}} (c_{X^z}^{M,2}(0) - c_{X^z}^{M,1}(0)) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

y

$$I_2^{inn}(t) = I_1^{inn}(t) + \tilde{I}_2^{inn}(t_2) \quad (\text{B.14})$$

$$= z'FA\sqrt{\frac{D_{Rz'}^W}{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_1 + t_2}} c_{Rz'}^{W',1}(d) + \frac{1}{\sqrt{t_2}} (c_{Rz'}^{W',2}(d) - c_{Rz'}^{W',1}(d)) \right)$$

De modo análogo a como procedimos para el primer pulso, teniendo en cuenta que la corriente que atraviesa el sistema debe ser la misma ($I_2^{out} = I_2^{inn} = I_2$), podemos expresar las concentraciones interfaciales de los iones X^z y Rz' durante el segundo pulso en función de la corriente que atraviesa el sistema

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W',2}(0) &= c_{X^z}^{W',1}(0) - \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} c_{X^z}^* (I_2^N - I_1^N) \\ c_{X^z}^{M,2}(0) &= c_{X^z}^{M,1}(0) + \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} c_{X^z}^* (I_2^N - I_1^N) \\ c_{Rz'}^{W',2}(d) &= c_{Rz'}^{W',1}(d) + \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{Rz'}^W}} (I_2^N - I_1^N) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.15})$$

donde

$$I_2^N = \frac{I_2}{I_d(t)} \quad (\text{B.16})$$

Recuperando $c_{X^z}^{W',1}(0)$, $c_{X^z}^{M,1}(0)$ y $c_{Rz'}^{W',1}(d)$ del pulso anterior ((A.5)), la ecuación (B.15) se transforma en

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^z}^{W,2}(0)}{c_{X^z}^*} &= 1 - \left(I_1^N + \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} (I_2^N - I_1^N) \right) \\
\frac{c_{X^z}^{M,2}(0)}{c_{X^z}^*} &= \frac{1}{\gamma} \left(I_1^N + \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} (I_2^N - I_1^N) \right) \\
\frac{c_{R^z}^{W,2}(d)}{c_{R^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^{W'}}{D_{R^z}^{W'}}} \left(I_1^N + \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} (I_2^N - I_1^N) \right)
\end{aligned} \right\} \quad (B.17)$$

y sustituyendo $c_{X^z}^{W,2}(0)$, $c_{X^z}^{M,2}(0)$ y $c_{R^z}^{W,2}(d)$ en las condiciones nernstianas para las interfases externa e interna (ecs. (3.24) y (3.29)) obtenemos la relación corriente-potencial en dichas interfases

$$\left. \begin{aligned}
E_2^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{I_1^N + (I_2^N - I_1^N) \beta}{(1 - I_1^N) + (I_1^N - I_2^N) \beta} \right) \\
E_2^{inn} &= \Delta_o^W \phi_{R^z}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^z}^{W'}}{D_{X^z}^W}} \frac{c_{R^z}^*}{c_{X^z}^*} \right) + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{1}{I_1^N + (I_2^N - I_1^N) \beta} \right)
\end{aligned} \right\} \quad (B.18)$$

con β dado por

$$\beta = \sqrt{\frac{t_2}{\tau_1 + t_2}} \quad (B.19)$$

Llegados a este punto, el procedimiento para obtener la expresión corriente medida-potencial aplicado es idéntico al que seguimos en el primer pulso, es decir, restando las ecuaciones para los potenciales en ambas interfases (ec. (B.18)) llegamos a la curva E_2 / I_2

$$E_2 = E_2^{out} - E_2^{inn} = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2(I_1^N + (I_2^N - I_1^N) \beta)^2}{1 - (I_1^N + (I_1^N - I_2^N) \beta)} \right) \quad (B.20)$$

con $E^{1/2}$ dado en las ecuaciones (3.16) - (3.17) y β en la ecuación (B.19).

La ecuación (B.20) es formalmente idéntica a la ecuación (A.7) si cambiamos $I_1^N + (I_2^N - I_1^N)\beta$ por I_1^N , con lo que si definimos

$$g(\eta_2) = I_1^N + (I_2^N - I_1^N)\beta \quad (\text{B.21})$$

con

$$I_i^N = \frac{I_i}{I_d(t)} \quad (\text{B.22})$$

y despejamos $g(\eta_2)$ de la ec. (B.20), por analogía con el primer pulso tendríamos que

$$g(\eta_2) = \frac{\sqrt{(e^{\eta_2})^2 + 8e^{\eta_2} - e^{\eta_2}}}{4} \quad (\text{B.23})$$

con

$$\eta_2 = \frac{zF}{RT}(E_2 - E^{1/2}) \quad (\text{B.24})$$

Despejando I_2^N de (B.21) y teniendo en cuenta (B.22) y (3.12) se obtiene de inmediato la expresión explícita entre el potencial aplicado durante este segundo pulso y la corriente medida dada en (3.32), donde se observa la separación entre las variables tiempo y potencial característica de procesos reversibles.

De nuevo, los potenciales de ambas interfases, E_2^{out} y E_2^{imm} , pueden determinarse individualmente como función del potencial aplicado, E_2 , por simple sustitución de de (B.21) en (B.18)

$$\left. \begin{aligned} E_2^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{g(\eta_2)}{1 - g(\eta_2)} \right) \\ E_2^{imm} &= \Delta_M^W \phi_{R^z}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^z}^W}{D_{X^z}^W}} \frac{c_{R^z}^*}{c_{X^z}^*} \right) - \frac{RT}{z'F} \ln (g(\eta_2)) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.25})$$

y de igual modo las concentraciones interfaciales en función del potencial aplicado quedarían

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,2}(0) &= c_{X^z}^* (1 - g(\eta_2)) \\ c_{X^z}^{M,2}(0) &= c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} g(\eta_2) \\ c_{R^z}^{W',2}(d) &= c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^z}^{W'}}} g(\eta_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.26})$$

Finalmente, la sustitución de (B.26) y (A.9) en (B.10) lleva a las expresiones para los perfiles en función del potencial aplicado dados en ec. (3.35)

B.2. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial

Debido a la linealidad del problema, podemos suponer que las concentraciones de todas las especies en ambas interfases, correspondientes a la aplicación de un potencial E_j , pueden describirse del siguiente modo:

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,j}(x, t_{1,j}) &= c_{X^z}^{W,j-1}(x, t_{1,j-1}) + \tilde{c}_{X^z}^{W,j}(x, t_j) \\ c_{X^z}^{M,j}(x, t_{1,j}) &= c_{X^z}^{M,j-1}(x, t_{1,j-1}) + \tilde{c}_{X^z}^{M,j}(x, t_j) \\ c_{R^z}^{W',j}(x, t_{1,j}) &= c_{R^z}^{W',j-1}(x, t_{1,j-1}) + \tilde{c}_{R^z}^{W',j}(x, t_j) \\ c_{R^z}^{M,j}(x, t_{1,j}) &= c_{R^z}^* \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.27})$$

siendo,

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,j-1} &= c_{X^z}^{W,1}(x, t_{1,j}) + \tilde{c}_{X^z}^{W,2}(x, t_{2,j}) + \dots + \tilde{c}_{X^z}^{W,j-1}(x, t_{j-1}) \\ c_{X^z}^{M,j-1} &= c_{X^z}^{M,1}(x, t_{1,j}) + \tilde{c}_{X^z}^{M,2}(x, t_{2,j}) + \dots + \tilde{c}_{X^z}^{M,j-1}(x, t_{j-1}) \\ c_{R^z}^{W',j-1} &= c_{R^z}^{W',1}(x, t_{1,j}) + \tilde{c}_{R^z}^{W',2}(x, t_{2,j}) + \dots + \tilde{c}_{R^z}^{W',j-1}(x, t_{j-1}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.28})$$

$c^{p,1}$ ($p=W, M, W'$) son las soluciones correspondientes a la aplicación del primer potencial de la secuencia, y $\tilde{c}^{p,m}$, con $m=2, 3, \dots, j$ son las soluciones parciales para cada m -ésimo pulso de potencial.

Además, las concentraciones superficiales $c_{X^z}^{W,j}(0)$, $c_{X^z}^{M,j}(0)$ y $c_{R^{z'}}^{W',j}(d)$ correspondientes a cualquier escalón de potencial E_j dependen únicamente de este potencial y pueden obtenerse fácilmente resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{D_{X^z}^W} c_{X^z}^{W,j}(0) + \sqrt{D_{X^z}^M} c_{X^z}^{M,j}(0) &= \sqrt{D_{X^z}^W} c_{X^z}^{*} \\ c_{X^z}^{M,j}(0) &= e^{\eta_j^{out}} c_{X^z}^{W,j}(0) \\ c_{R^{z'}}^{W',j}(d) &= \frac{c_{R^{z'}}^{*}}{e^{\eta_j^{inn}}} \end{aligned} \right\} j = 1, 2, \dots \quad (\text{B.29})$$

con

$$\left. \begin{aligned} \eta_j^{out} &= \frac{zF}{RT} (E_j^{out} - \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'}) \\ \eta_j^{inn} &= \frac{z'F}{RT} (E_j^{inn} - \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.30})$$

Siendo $z = z'$ si el ión que se transfiere en la interfase interna acoplado a X^z es un ion proveniente del electrolito soporte de la membrana, e.d. si el flujo de X^z y $R^{z'}$ va en la misma dirección; y $z = -z'$ si el ión que se transfiere en la interfase interna proviene del electrolito soporte de la fase acuosa interna, con lo que los flujos a través de ambas interfases tendrían sentidos opuestos. En este punto hay que notar que, por simplicidad, estamos suponiendo que los iones componentes de los electrolitos soporte de las distintas fases implicadas están monocargados.

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al j -ésimo escalón de potencial, que toma una expresión análoga a la dada en las ecuaciones (B.1)-(B.8), podemos deducir las siguientes expresiones para las soluciones parciales $\tilde{c}_{X^z}^{W,j}$, $\tilde{c}_{X^z}^{M,j}$ y $\tilde{c}_{R^{z'}}^{W',j}$:

$$\left. \begin{aligned}
\tilde{c}_{X^z}^{W,j}(x,t_j) &= \left(c_{X^z}^{W,j}(0) - c_{X^z}^{W,j-1}(0) \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_{X^z}^W t_j}} \right) \\
\tilde{c}_{X^z}^{M,j}(x,t_j) &= \left(c_{X^z}^{M,j}(0) - c_{X^z}^{M,j-1}(0) \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^z}^M t_j}} \right) \\
\tilde{c}_{R^{z'}}^{W',j}(x,t_p) &= \left(c_{R^{z'}}^{W',j}(d) - c_{R^{z'}}^{W',j-1}(d) \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^{z'}}^{W'} t_j}} \right)
\end{aligned} \right\} j \geq 2 \quad (\text{B.31})$$

Por tanto, la corriente correspondiente a este j -ésimo potencial, E_j , puede escribirse como:

$$\left. \begin{aligned}
I_j &= I_{j-1} - FA \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi t_j}} \left(c_{X^z}^{W,j}(0) - c_{X^z}^{W,j-1}(0) \right) \\
&= I_{j-1} + FA \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{\pi t_j}} \left(c_{X^z}^{M,j}(0) - c_{X^z}^{M,j-1}(0) \right) \\
&= I_{j-1} + FA \sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^{W'}}{\pi t_j}} \left(c_{R^{z'}}^{W',j}(d) - c_{R^{z'}}^{W',j-1}(d) \right)
\end{aligned} \right\} j \geq 2 \quad (\text{B.32})$$

Y recuperando de modo iterativo I_{j-1} de la solución del pulso previo, tenemos para las concentraciones interfaciales:

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^z}^{W,j}(0)}{c_{X^z}^*} &= 1 - \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right) \\
\frac{c_{X^z}^{M,j}(0)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right) \\
\frac{c_{R^{z'}}^{W',j}(d)}{c_{X^z}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right)
\end{aligned} \right\} (\text{B.33})$$

con

$$I_m^N = \frac{I_m}{I_d(t_{1,m})} \quad (\text{B.34})$$

$$\beta_m = \sqrt{\frac{t_{m,j}}{t_{1,j}}} \quad (\text{B.35})$$

donde I_m es la corriente correspondiente a la aplicación del m -ésimo potencial e

$$I_d(t_{1,m}) = FA\sqrt{D_{X^z}^W / (\pi t_{1,m})} c_{X^z}^*$$

Introduciendo las concentraciones interfaciales para cualquier escalón de potencial (B.33) en las condiciones nernstianas (ec. (B.29)), llegamos a las expresiones para los potenciales de ambas interfases en función de la corriente

$$\left. \begin{aligned} E_j^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N)}{1 - \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right)} \right) \\ E_j^{inn} &= \Delta_o^w \phi_{R^z}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^z}^W}{D_{X^z}^W}} \frac{c_{R^z}^*}{c_{X^z}^*} \right) + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{1}{\left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.36})$$

con β_m dado en (B.35).

Por substracción de E_j^{inn} a E_j^{out} tenemos la expresión para el j -ésimo potencial de célula, E_j , que como vemos, depende de las corrientes de los "j" pulsos aplicados

$$E_j = E_j^{out} - E_j^{inn} = E^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{2 \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right)^2}{1 - \left(I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \right)} \right) \quad (\text{B.37})$$

con I_j^N dada en (B.34).

Comparando esta ecuación con las correspondientes a la aplicación de un potencial constante (ec.(A.7)) y dos potenciales consecutivos (ec. (B.20)), podemos concluir que la función $g(\eta_j)$ para el j -ésimo potencial puede expresarse de forma general como

$$g(\eta_j) = I_1^N + \sum_{m=2}^j \beta_m (I_m^N - I_{m-1}^N) \quad (\text{B.38})$$

con I_m^N y β_m dados por (B.34) y (B.35), respectivamente.

Despejando las corrientes para los diferentes potenciales E_1, E_2, \dots se deduce que la corriente correspondiente al j -ésimo potencial puede escribirse como se indica en la ec. (3.36).

Los potenciales de ambas interfases, E_j^{out} y E_j^{inn} , en función del potencial aplicado, E_j , serían

$$\left. \begin{aligned} E_j^{out} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{g(\eta_j)}{1-g(\eta_j)} \right) \\ E_j^{inn} &= \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^{W'}}{D_{X^z}^W} \frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*}} \right) - \frac{RT}{z'F} \ln(g(\eta_j)) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.39})$$

y las concentraciones interfaciales quedarían

$$\left. \begin{aligned} c_{X^z}^{W,j}(0) &= c_{X^z}^* (1-g(\eta_j)) \\ c_{X^z}^{M,j}(0) &= c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} g(\eta_j) \\ c_{R^{z'}}^{W,j}(d) &= c_{X^z}^* \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} g(\eta_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.40})$$

Así pues, hemos obtenido tanto los perfiles de concentración como los potenciales en ambas interfases y la corriente que atraviesa el sistema en función del potencial aplicado, E_j , durante la aplicación de cualquier secuencia de pulsos de potencial. Consecuentemente, las expresiones deducidas en este capítulo nos capacitan para obtener la forma de la respuesta I/E para la aplicación de cualquier técnica voltamétrica a sistemas de dos interfases L/L polarizables.

Bibliografía

- [1] V. Horváth, G. Horvai, *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 145.
- [2] O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui, *J. Electroanal. Chem.* 389 (1995) 61.
- [3] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
- [4] T. Kakiuchi, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 171.
- [5] S. M. Ulmeanu, H. Jensen, Z. Samec, P. A. Carrupt, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 10.
- [6] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.
- [7] A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [8] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, *J. Electroanal. Chem* 394 (1995) 1.
- [9] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296.
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [11] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.
- [12] V. Marecek, Z. Samec, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 65.
- [13] A. Molina, E. Laborda, F. Martinez-Ortiz, D. F. Bradley, D. J. Schiffrin, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem* 659 (2011) 12.
- [14] A. Molina, I. Morales, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 386.
- [15] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4220.
- [16] L. Brunton, J. Lazo, K. Parker (Eds.), *Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics*, McGraw-Hill, New York, 2005.
- [17] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, *Electroanalysis* 21 (2009) 2297.
- [18] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1081.
- [19] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, *Electrochim. Acta* 106 (2013) 244.
- [20] Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, E. Samcová, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 1.

- [21] C. D. P. Klein, M. Klingmüller, C. Schellinski, S. Landman, D. H. Hauschild, K. Mohr, A. J. Hopfinger, *J. Med. Chem* 42 (1999) 3874.
- [22] M. M. Moreno, A. Molina, *Collect. Czech. Chem. Commun* 70 (2005) 133.
- [23] N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 97.
- [24] N. E. A. Cousens, A. R. Kucernak, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1539.
- [25] J. González, A. Molina, C. M. Soto, C. Serna, *J. Electroanal. Chem.* 664 (2012) 53.
- [26] G. Herzog, A. Roger, D. Sheehan, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chem.* 82 (2010) 258.
- [27] A. Molina, C. Serna, Q. Li, E. Laborda, C. Batchelor-McAuley, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 11470.
- [28] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean* 35 (2007) 42.

Capítulo 4

Estudio Cronopotenciométrico de la Transferencia Controlada de Iones a través de ITIES en Sistemas de Una y Dos Interfases Polarizables

4.1. Introducción

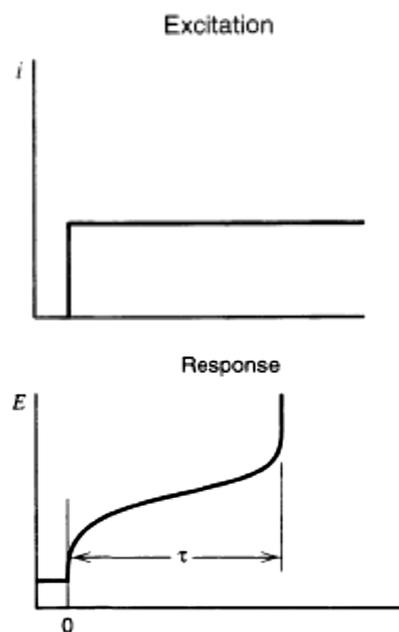
La Cronopotenciometría abarca un conjunto de técnicas electroquímicas en las que se aplica al sistema de interés una corriente controlada y el potencial resultante -o una función dependiente del mismo- se registra en función del tiempo (curvas E/t). La corriente aplicada puede ser constante, como la empleada en la cronopotenciometría clásica o tradicional (Esquema 4.1), o variable con el tiempo, como por ejemplo una función exponencial o una potencial ¹⁻⁴. En interfases electrodo/disolución la corriente se aplica entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y el potencial resultante se registra frente al electrodo de referencia ⁵. El parámetro característico de la curva $E-t$ es el tiempo de transición, τ , que se alcanza cuando se agota la especie electroactiva de interés en la superficie del electrodo, y que se corresponde con una rápida evolución del potencial a valores más extremos hasta encontrar una nueva especie susceptible de oxidarse o reducirse, según corresponda (Esquema 4.1). El tiempo de transición es el equivalente a la corriente límite en Voltametría, y está relacionado con la concentración de la especie electroactiva y su coeficiente de difusión.

En ITIES, la corriente se aplica entre los dos contraelectrodos situados uno en cada fase acuosa (Figura 1.1 del Capítulo 1), y el potencial resultante se registra entre los dos electrodos de referencia, como describiremos más adelante. Normalmente en los experimentos cronopotenciométricos se trabaja en ausencia de agitación y con exceso de electrolito soporte, de manera que la difusión es el mecanismo que gobierna el transporte de masa a través de la interfase.

La desventaja más importante que presentan las técnicas de corriente controlada es que los efectos de carga de la doble capa son más importantes que en el caso de Voltametría. Consecuentemente, las curvas E/t presentan una mayor distorsión que las I/E , sobre todo en las zonas en las que el potencial presenta una variación abrupta con el tiempo (e.d., el principio y el final del experimento). A

este respecto, en nuestro grupo de investigación se han diseñado varias técnicas cronopotenciométricas, como la Cronopotenciometría Derivativa Recíproca (RDCP) y la Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDCP), cuya señal presenta una forma de pico característica situada en la parte central de la curva E/t , que es la menos afectada por los efectos no deseados. La combinación de una respuesta de pico y una menor influencia de la corriente de carga de la doble capa hace a las técnicas RDCP y CRDCP mucho más adecuadas que la cronopotenciometría tradicional para la caracterización y estudio de sistemas electroquímicos.

El uso de corrientes programadas (exponenciales y potenciales) en cronopotenciometría fue introducido por nuestro grupo de investigación, sentando las bases para el análisis teórico y la aplicación experimental de las respuestas E/t , $dt/dE - E$ y $dI/dE - E^{2-4, 6-9}$. La aplicación de corrientes programadas de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ y $I(t) = I_0 t^u$ presenta una serie de ventajas interesantes frente a la



Esquema 4.1. Perturbación y respuesta en Cronopotenciometría tradicional en interfases electrodo/disolución.

aplicación de una corriente constante. Así, una corriente programada permite modificar fácilmente la ventana temporal del experimento a través de cambios en los valores de I_0 , w ó u , haciendo posible obtener respuestas E/t adecuadas en un amplio rango de concentraciones ^{2, 4}. También, a través de modificaciones en los parámetros I_0 , w ó u pueden establecerse las condiciones óptimas para la obtención de una respuesta estacionaria, más sencilla de analizar que la respuesta transitoria ⁴. La unión de las técnicas RDCP y CRDCP con las corrientes programadas permite obtener picos muy sensibles y fáciles de caracterizar, que dan lugar a una determinación rápida, fácil y precisa de los parámetros característicos del sistema objeto de estudio.

Contrastando con el gran número de estudios voltamétricos de transferencia iónica en ITIES reportados hasta la fecha, la cronopotenciometría propiamente dicha apenas se ha aplicado para este fin ¹⁰⁻¹². En la mayoría de estudios relativos a transferencia iónica en ITIES en los que se ha aplicado una corriente a través de la interfase L/L, la finalidad de dicha corriente ha sido sacar de la membrana los iones previamente capturados mediante la aplicación de un potencial adecuado, es decir, la corriente se ha utilizado como mera herramienta de regeneración del sistema y no para obtener información del mismo ¹³⁻¹⁷.

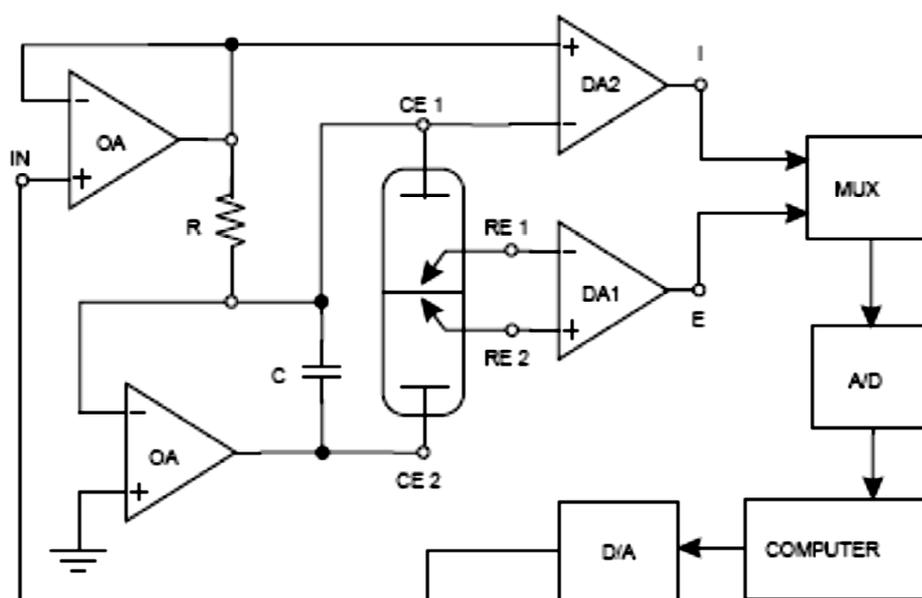
En este Capítulo sentamos las bases para la aplicación de una corriente programada exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ y de una corriente constante al estudio de la transferencia iónica en sistemas de membrana líquida de una y dos interfaces L/L polarizables. Así, deducimos expresiones analíticas y generales para las curvas $E-t$ (Cronopotenciometría), $dt/dE - E$ y $dl/dE - E$ (RDCP) cuando se aplica al sistema una corriente de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$, y las particularizamos a la situación de una corriente constante. Asimismo, deducimos las expresiones correspondientes a la RCP (Cronopotenciometría de Corriente Inversa) y CRDCP para el caso particular de la aplicación de un escalón de corriente. En Cronopotenciometría de corriente inversa (RCP) se aplican al sistema dos corrientes consecutivas de signo opuesto y el potencial resultante se registra en función del tiempo. El mayor interés de esta técnica radica en la posibilidad de obtener información asociada al proceso directo e inverso de la transferencia de

carga (en nuestro caso particular a la entrada del ión problema en la membrana y a su salida) ^{18, 19}. La CRDCP se considera una de las técnicas cronopotenciométricas más poderosas para el análisis y caracterización de sistemas electroquímicos, constituyendo el análogo de la CV en condiciones de corriente controlada ^{6, 7, 9, 20, 21}.

Todas las expresiones teóricas han sido verificadas experimentalmente mediante el estudio de la transferencia de una serie de cationes modelo, y se ha analizado la transferencia de una serie de fármacos anfífilos catiónicos de interés.

4.1.1. Dispositivo experimental

Para los experimentos cronopotenciométricos presentados en este capítulo se utilizó una celda galvanostática computarizada de cuatro electrodos diseñada en nuestro grupo de investigación, cuyo circuito electrónico se muestra en el esquema 4.2. La configuración experimental que utilizamos es idéntica a la mostrada en la Figura 1.5 del Capítulo 1 pero, en este caso, la corriente se aplica entre los dos contraelectrodos de platino situados uno en cada fase acuosa, y la diferencia de potencial generada a través del sistema se mide entre los dos electrodos de referencia Ag/AgCl, situados también uno en cada fase acuosa (ver también Fig. 1.4 del Capítulo 1).



Esquema 4.2. Circuito electrónico de la celda galvanostática computarizada de 4 electrodos. OA: Operational Amplifier; DA1: Unity gain Differential Amplifier; DA2:

Programmable gain Differential Amplifier; MUX: Analog Multiplexer; A/D: Analog to Digital Converter; D/A: Digital to Analog Converter; R: Resistor to set current range (variable); CE1, CE2: Counter Electrodes; RE1, RE2: Reference Electrodes; IN: Modulation input.

Para el tratamiento de datos, los cronopotenciogramas experimentales se corrigieron de caída óhmica, por substracción del término IR , y de blanco, por substracción del valor de potencial medido en condiciones de corriente nula (que se tomó como blanco). Para la substracción del término IR , el valor de la resistencia de la membrana se obtuvo experimentalmente aplicando la ley de Ohm a los datos I/E obtenidos a partir de cronopotenciogramas E/t registrados en ausencia de especie electroactiva (e.d. en presencia únicamente de electrolito soporte) al aplicar al sistema un escalón de corriente. Así se determinó que el valor para la resistencia de la membrana es aproximadamente 60 – 70 $K\Omega$ para el sistema de una interfase polarizable y 25 - 35 $K\Omega$ para el sistema de dos.

Desde nuestro conocimiento, es la primera vez que este tipo de configuración experimental se ha aplicado al estudio de la transferencia iónica a través de ITIES.

4.2. Aplicación de una corriente programada de la forma $I = I_0 e^{wt}$ y de un escalón de corriente. Cronopotenciometría (CP) y Cronopotenciometría Derivativa Recíproca (RDCP).

4.2.1. Planteamiento teórico del problema

4.2.1. a) Sistema de una única interfase polarizable

Cuando se aplica una corriente del tipo $I(t) = I_0 e^{wt}$ a un sistema de membrana de una única interfase L/L polarizable, como el descrito en el Esquema 2.2 del Capítulo 2 de la presente Tesis, el transporte de masa asociado a la transferencia del ion X^z hacia y desde la interfase viene dado por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^z}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^z}^W \frac{\partial^2 c_{X^z}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{X^z}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{X^z}^M \frac{\partial^2 c_{X^z}^M(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} \quad c_{X^z}^W(x,t) = c_{X^z}^* \quad (4.2)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad c_{X^z}^M(x,t) = 0 \quad (4.3)$$

$$t > 0, \quad x = 0:$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^W}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial c_{X^z}^M}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.4)$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^W}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I_0 e^{wt}}{zFA} \quad (4.5)$$

donde I_0 es la amplitud de la corriente y w el exponente característico asociado a la perturbación exponencial (ver Notación para el significado de los demás símbolos).

Mediante la transposición de la teoría desarrollada por nuestro grupo de investigación para el estudio cronopotenciométrico de la transferencia electrónica en interfases electrodo/disolución al estudio de la transferencia iónica a través de ITIES, podemos utilizar las ecuaciones teóricas obtenidas con el modelo de difusión semi-infinita para cuantificar la respuesta potencial-tiempo en este sistema ^{12, 22-24}. Así, cuando un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ se aplica a un sistema de una interfase L/L polarizable, las expresiones para las concentraciones interfaciales del ión problema, X^z , en ambas fases pueden escribirse como sigue

$$\frac{c_{X^z}^W(0,t)}{c_{X^z}^*} = I - N_s F(\Omega) \quad (4.6)$$

$$\frac{c_{X^z}^M(0,t)}{c_{X^z}^*} = \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} N_s F(\Omega) \quad (4.7)$$

donde $F(\Omega)$ es la función que contiene la dependencia con el tiempo

$$F(\Omega) = \frac{I}{2\sqrt{w}} e^{\Omega} \operatorname{erf}(\sqrt{\Omega}) \quad (4.8)$$

$$\Omega = w t \quad (4.9)$$

y N_s es el parámetro que contiene la dependencia con la concentración inicial de ión problema y su coeficiente de difusión

$$N_s = \frac{2I_0}{zFAc_{X^z}^* \sqrt{D_{X^z}^W}} \quad (4.10)$$

El tiempo de transición, $\tau_{e.c.}$, correspondiente a la aplicación de la corriente exponencial $I(t) = I_0 e^{wt}$ se obtiene haciendo $c_{X^z}^W(0,\tau) = 0$ en la ec. (4.6), dando lugar a la siguiente expresión no explícita

$$F(\Omega_\tau) = \frac{I}{N_s} \quad (4.11)$$

con

$$\Omega_\tau = w \tau_{e.c.} \quad (4.12)$$

y con $F(\Omega_\tau)$ dada por ec. (4.8) para un tiempo de experimento igual al tiempo de transición ($t = \tau_{e.c.}$).

Asumiendo que la transferencia del ión X^z se comporta reversiblemente, la diferencia de potencial que experimenta el sistema como consecuencia del flujo de corriente aplicado está relacionada con las concentraciones interfaciales de este ión mediante el equivalente a la ecuación de Nernst para la transferencia iónica ²⁵:

$$E(t) = \Delta_M^w \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{X^z}^M(0,t)}{c_{X^z}^W(0,t)} \right) \quad (4.13)$$

Así, teniendo en cuenta las ecs. (4.6) y (4.7), obtenemos la siguiente expresión para la respuesta potencial-tiempo con el sistema de una interfase polarizable

$$E(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{F_N(\Omega)}{1 - F_N(\Omega)} \right) \quad (4.14)$$

donde

$$F_N(\Omega) = F(\Omega) / F(\Omega_\tau) \quad (4.15)$$

y $E^{1/2}$ es el potencial de onda media voltamétrico para este tipo de sistema (ec. (2.26) del Capítulo 2)

$$\left. \begin{aligned} E^{1/2} &= \Delta_M^w \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{1}{\gamma} \right) \\ \gamma &= \sqrt{\frac{D_{X^z}^M}{D_{X^z}^W}} \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

En el caso particular de la aplicación de una corriente constante, la solución para la respuesta $E-t$ se obtiene fácilmente haciendo $w \rightarrow 0$ en las ecs. (4.14) y (4.8),

$$E(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{t^{1/2}}{\tau_{c.c}^{1/2} - t^{1/2}} \right) \quad (4.17)$$

siendo $\tau_{c.c}$ el tiempo de transición correspondiente a la aplicación de un escalón de corriente, dado por la conocida ecuación de Sand ²⁶

$$\tau_{c.c} = \frac{\pi}{N_s^2} \quad (4.18)$$

con N_s dado en la ec. (4.10).

Las concentraciones interfaciales del ión problema en las fases acuosa y orgánica en este caso se obtienen haciendo $w \rightarrow 0$ en las ecs. (4.6) y (4.7), y son

$$\frac{c_{X^z}^W(0,t)}{c_{X^z}^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau_{c.c}} \right)^{1/2} \quad (4.19)$$

$$\frac{c_{X^z}^M(0,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^W t}{D_{X^z}^M \tau_{c.c}} \right)^{1/2} \quad (4.20)$$

4.2.1. b) Sistema de dos interfaces polarizables

Para obtener la respuesta potencial-tiempo para la transferencia iónica simple promovida por un flujo de corriente exponencial en el sistema de dos interfaces polarizables, debemos resolver dos problemas separados de transporte de masa, correspondientes uno al ión problema que se transfiere en la interfase externa, y el otro al ión que es simultáneamente transferido a través de la interfase interna para mantener la electroneutralidad (ver Esquema 3.1 del Capítulo 3). Si tal y como hicimos en el Capítulo 3, consideramos que el ión que se transfiere a través de la interfase interna es el ión componente del electrolito soporte de la membrana, $R^{z'}$ (con $z' = z$), que X^z está inicialmente presente sólo en fase acuosa y $R^{z'}$ sólo en la membrana, y que todas las fases implicadas, W, M y W', contienen suficiente concentración de electrolito soporte para que las caídas óhmicas en las mismas puedan despreciarse, las soluciones correspondientes a la transferencia del ion X^z en la interfase externa son idénticas a las obtenidas para el sistema de una interfase polarizable (ecs. (4.6) y (4.7))²³.

Por otro lado, para la interfase interna el problema del transporte de masa en las condiciones establecidas sería el siguiente

$$\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{\partial t} = D_{R^{z'}}^{W'} \frac{\partial^2 c_{R^{z'}}^{W'}(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.21)$$

$$c_{R^{z'}}^M(x,t) = c_{R^{z'}}^* \quad (4.22)$$

con las condiciones de contorno,

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \geq d \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad c_{R^{z'}}^{W'}(x,t) = 0 \quad (4.23)$$

$$t > 0, \quad x = d :$$

$$D_{R^{z'}}^{W'} \left(\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W'}}{\partial x} \right)_{x=d} = -\frac{I_0 e^{wt}}{z'FA} \quad (4.24)$$

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado para la resolución del problema en la interfase externa, obtenemos la siguiente solución para las concentraciones interfaciales del ión $R^{z'}$ a ambos lados de la interfase interna ²³

$$\frac{c_{R^{z'}}^{W'}(d,t)}{c_{X^z}^*} = \sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}}} N_s F(\Omega) \quad (4.25)$$

$$c_{R^{z'}}^M(d,t) = c_{R^{z'}}^* \quad (4.26)$$

con $F(\Omega)$ y N_s dados por las ecs. (4.8) y (4.10) respectivamente, y los demás términos definidos en la Notación.

Las concentraciones interfaciales de X^z y $R^{z'}$ se relacionan con las caídas de potencial a través de las interfases externa e interna como sigue

$$\left. \begin{array}{l} E^{out}(t) = \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{X^z}^M(0,t)}{c_{X^z}^W(0,t)} \right) \\ E^{inn}(t) = \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{c_{R^{z'}}^M(d,t)}{c_{R^{z'}}^W(d,t)} \right) \end{array} \right\} \quad (4.27)$$

donde hemos considerado que ambas transferencias son reversibles.

Combinando las expresiones para las concentraciones interfaciales ((4.6), (4.7), (4.25) y (4.26)) con la del tiempo de transición (4.11) y sustituyendo en la ec. (4.27), las expresiones potencial-tiempo asociadas a la transferencia iónica de X^z y $R^{z'}$ a través de las interfases externa e interna, respectivamente, pueden escribirse en función del tiempo, como sigue

$$\left. \begin{aligned}
 E^{out}(t) &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M}} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{F(\Omega)}{F(\Omega_\tau) - F(\Omega)} \right) \\
 E^{inn}(t) &= \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*} \sqrt{\frac{D_{R^{z'}}^W}{D_{X^z}^W}} \right) - \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{F(\Omega)}{F(\Omega_\tau)} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

y mediante la substracción de las caídas de potencial en ambas interfases, deducimos la ecuación E/t para el sistema de dos interfases L/L polarizables

$$E(t) = E^{out}(t) - E^{inn}(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2[F_N(\Omega)]^2}{[1 - F_N(\Omega)]} \right) \quad (4.29)$$

donde $E^{1/2}$ es el potencial de onda media voltamétrico para este sistema (ec (3.16) del Capítulo 3)

$$\left. \begin{aligned}
 E^{1/2} &= E_M^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \lambda \\
 \lambda &= \frac{2\sqrt{D_{R^{z'}}^W D_{X^z}^M}}{D_{X^z}^W} \frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*} \\
 E_M^{0'} &= \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} - \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'}
 \end{aligned} \right\} \quad (4.30)$$

En el caso de que, acoplada a la transferencia del ión problema a través de la interfase externa, se transfiera un ión componente del electrolito soporte de la fase acuosa interna, $B^{z'}$ (siendo en este caso $z' = -z$) a través de la interfase interna, las expresiones (4.29) y (4.30) son perfectamente válidas cambiando λ por esta otra (ec. (3.19) del Capítulo 3)

$$\lambda = \frac{2\sqrt{D_{B^{z'}}^M D_{X^z}^M}}{D_{X^z}^W} \frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*} \quad (4.31)$$

y teniendo en cuenta que el potencial formal de membrana en esta situación sería

$$E_M^{0'} = \Delta_M^W \phi_{X^z}^{0'} - \Delta_M^W \phi_{B^{z'}}^{0'} \quad (4.32)$$

En el caso particular de la aplicación de un escalón de corriente, haciendo $w \rightarrow 0$ en la ec. (4.29) tendríamos la respuesta $E-t$ para el sistema de dos interfases polarizables

$$E(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2t}{\tau_{c.c}^{1/2} - t^{1/2}} \right) \quad (4.33)$$

con $\tau_{c.c}^{1/2}$ dado por la ec. (4.18).

Las concentraciones interfaciales del ión problema en estas condiciones tendrían una forma análoga a las correspondientes al sistema de una interfase polarizable (ecs. (4.19) y (4.20)), y la concentración interfacial del ión $R^{z'}$ se obtendría haciendo $w \rightarrow 0$ en la ec. (4.25)

$$\frac{c_{R^{z'}}^{w'}(d,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^w t}{D_{R^{z'}}^{w'} \tau_{c.c}} \right)^{1/2} \quad (4.34)$$

4.2.2. Cronopotenciometría Derivativa Recíproca (RDCP)

La técnica RDCP está basada en la representación de las curvas $dt/dE - E$ resultantes de la aplicación al sistema de interés de una corriente constante o variable con el tiempo. La señal de esta técnica presenta forma de pico, a partir del cual es posible obtener información precisa de los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la transferencia de carga ^{3, 7, 9, 23, 27}. La representación de la curva $dI(t)/dE$ vs E (donde $I(t)$ es la corriente que se aplica) constituye una variante de la respuesta RDCP muy interesante, sobre todo para el análisis del comportamiento de las respuestas, como mostraremos a continuación.

Las respuestas dt/dE y $dI(t)/dE$ correspondientes a la aplicación de un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ a sistemas de una y dos interfases polarizables se recogen en la Tabla 4.1. Dichas respuestas se obtienen derivando las correspondientes curvas E/t (ecs. (4.14) y (4.29)), y sus coordenadas de pico pueden obtenerse numéricamente.

Las curvas dt/dE correspondientes a la aplicación de un escalón de corriente a sistemas de una y dos interfases polarizables se obtienen haciendo

Una Interfase Polarizable	Dos Interfases Polarizables
$\frac{dt}{dE} = \frac{zF}{RT} \frac{2F(\Omega)[1 - N_s F(\Omega)]}{\sqrt{w} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi\Omega}} + 2\sqrt{w}F(\Omega) \right)} \quad (4.35)$	$\frac{dt}{dE} = \frac{zF}{RT} \frac{2F(\Omega)[1 - N_s F(\Omega)]}{\sqrt{w} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi\Omega}} + 2\sqrt{w}F(\Omega) \right) [2 - N_s F(\Omega)]} \quad (4.36)$
$\frac{dI(t)}{dE} = \frac{zF}{RT} \frac{2I_0 \sqrt{w} e^{\Omega} F(\Omega) [1 - N_s F(\Omega)]}{\left(\frac{1}{\sqrt{\pi\Omega}} + 2\sqrt{w}F(\Omega) \right)} \quad (4.37)$	$\frac{dI(t)}{dE} = \frac{zF}{RT} \frac{2I_0 \sqrt{w} e^{\Omega} F(\Omega) [1 - N_s F(\Omega)]}{\left(\frac{1}{\sqrt{\pi\Omega}} + 2\sqrt{w}F(\Omega) \right) [2 - N_s F(\Omega)]} \quad (4.38)$

Tabla 4.1. Curvas $dt/dE - E$ y $dI(t)/dE - E$ correspondientes a la transferencia iónica simple en sistemas de una y dos interfases L/L polarizables promovida por un flujo de corriente exponencial.

Una Interfase Polarizable	Dos Interfases Polarizables
$\frac{dt}{dE} = \frac{zF}{RT} 2t \left(1 - (t/\tau_{c.c})^{1/2} \right) \quad (4.39)$	$\frac{dt}{dE} = \frac{zF}{RT} 2t \left(\frac{1 - (t/\tau_{c.c})^{1/2}}{2 - (t/\tau_{c.c})^{1/2}} \right) \quad (4.40)$
$\left. \begin{aligned} E_{peak} &\approx E^{1/2} + 0.693 \frac{RT}{zF} \\ \left(\frac{dt}{dE} \right)_{peak} &\approx 0.296 \frac{zF}{RT} \tau_{c.c} \end{aligned} \right\} \quad (4.41)$	$\left. \begin{aligned} E_{peak} &\approx E^{1/2} + 1.31 \frac{RT}{zF} \\ \left(\frac{dt}{dE} \right)_{peak} &\approx 0.227 \frac{zF}{RT} \tau_{c.c} \end{aligned} \right\} \quad (4.42)$

Tabla 4.2. Expresiones $dt/dE - E$ y coordenadas de pico para la transferencia iónica simple en sistemas de una y dos interfases polarizables promovida por un escalón de corriente ($E^{1/2}$ dado por ec. (4.16) para el primer tipo de sistemas y por ec. (4.30) para el segundo).

$w \rightarrow 0$ en las ecs (4.35) y (4.36) de la Tabla 4.1, respectivamente. En este caso, sí es posible obtener expresiones explícitas para las coordenadas de pico (ecs. (4.41) y (4.42)). Las respuestas dt/dE para ambos tipos de sistemas en esta situación con sus correspondientes coordenadas de pico se recogen en la Tabla 4.2

Como podemos observar en las ecs. (4.41) y (4.42), los parámetros de pico correspondientes a las curvas dt/dE cuando se aplica un escalón de corriente están cuantitativamente relacionados con el potencial voltamétrico de onda media y con el tiempo de transición para ambos tipos de sistemas de membrana. Así, estos picos son interesantes para obtener información termodinámica del proceso de transferencia iónica (Ver Figuras 4.6 y 4.7).

En la Figura 4.1(a) se muestran las curvas teóricas $(E - E^{1/2}) - t$ correspondientes a la aplicación de un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ al estudio de la transferencia de un catión X^+ en un sistema de una y dos interfase polarizables (línea azul y roja, respectivamente, ecs. (4.14) y (4.29)). En la Figura 4.1(b) hemos representado como se distribuye el potencial del sistema de dos interfases polarizables (línea roja, ec. (4.29)) entre la interfase externa (línea azul, ec. (4.28)) y la interna (línea verde, ec. (4.28)). En la figura 4.1(c) representamos la respuesta $dI/dE) - (E - E^{1/2})$ para ambos tipos de sistemas de membrana (ecs. (4.37) y (4.38)).

A partir de la Fig. 4.1(a) se observa inmediatamente que el tiempo de transición es el mismo para el sistema de una y dos interfases polarizables, es decir, este parámetro no se afecta por la naturaleza del ión que se transfiere a través de la interfase interna, dado que únicamente depende de la concentración del ión transferido a través de la interfase externa y de las características de la corriente aplicada (ver ec. (4.11)). En esta figura también se observa que el cronopotenciograma correspondiente al sistema de dos interfases polarizables cubre un rango de potenciales más amplio que el correspondiente al sistema de una interfase polarizable (aproximadamente 400 mV para el sistema de dos interfases polarizables y 270 mV para el de una en las condiciones de la figura).

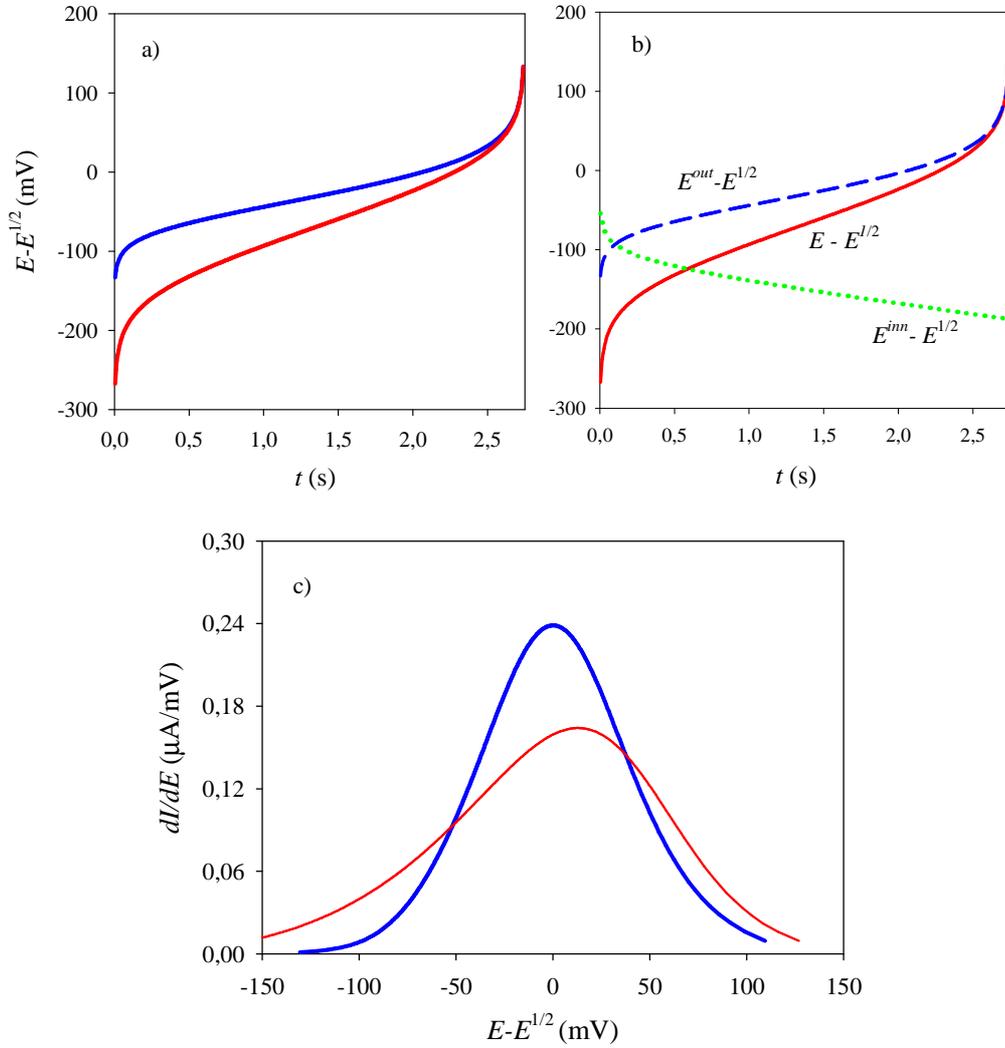


Figura 4.1. (a) Curvas teóricas correspondientes a la aplicación de un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t)=I_0 e^{wt}$ a un sistema de una interfase polarizable (línea azul, ec. (4.14)) y de dos interfases polarizables (línea roja, ec. (4.29)). (b) Curvas teóricas $(E - E^{1/2}) - t$ correspondientes a la aplicación de dicha corriente exponencial al sistema de dos interfases polarizables (línea roja, (4.29)) y a su distribución entre las interfases externa (línea azul, ec. (4.28)) e interna (línea verde, ec. (4.28)). (c) Curvas teóricas $((dI/dE) - (E - E^{1/2}))$ correspondientes a la aplicación de la corriente exponencial al sistema de una y dos interfases polarizables (líneas azul y roja, ecs. (4.37) y (4.38)). $c_{X^+}^* = 1 \text{ mM}$, $c_{R^+}^* = 50 \text{ mM}$, $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 100 \text{ mV}$, $\Delta_M^w \phi_{R^+}^{0'} = -100 \text{ mV}$, $D_{X^+}^w = D_{R^+}^{w'}$ = $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $I_0 = 1.6 \text{ }\mu\text{A}$, $w = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$.

Esto se debe a que el potencial en el sistema de dos interfases polarizables se distribuye de modo desigual entre las interfases externa e interna, tal y como se muestra en la Fig. 4.1 (b). Finalmente vemos que, en las condiciones elegidas para esta figura, la curva E/t para el sistema de dos interfases polarizables está desplazada a potenciales negativos con respecto a la del sistema de una interfase polarizable. Este desplazamiento depende en gran medida del potencial estándar de transferencia del ión que se transfiere en la interfase interna (R^+ en este caso), como pusimos de manifiesto en el capítulo anterior y como puede observarse claramente en la expresión para el potencial de onda media en este tipo de sistemas (ec. (4.30)). Así, cuanto más hidrófilo es R^+ (e.d., $\Delta_M^W \phi_{R^+}^0$ más positivo), más desplazadas hacia potenciales negativos están las curvas E/t del sistema de dos interfases polarizables.

Atendiendo a las curvas E/t mostradas en la Fig. 4.1(b), queda claro que la forma de la respuesta cronopotenciométrica en el sistema de dos interfases polarizables se debe fundamentalmente a la variación temporal del potencial en la interfase externa, puesto que la variación del potencial con el tiempo en la interfase interna es mucho menos acentuada.

Con respecto a la Figura 4.1(c), podemos observar que las curvas RDCP para el sistema de dos interfases polarizables son más anchas y bajas que las del sistema de una interfase polarizable, al igual que ocurre en voltametría (ver Capítulo 3). También observamos un pequeño desplazamiento entre los potenciales de pico para ambos tipos de sistemas.

4.2.3. Respuesta Estacionaria

Una respuesta cronopotenciométrica (E/t) es estacionaria cuando la expresión de la curva $I(t)/E$ – siendo $I(t)$ la corriente aplicada dependiente del tiempo ($I(t)=I_0 t u, I_0 e^{wt}, \dots$) y E el potencial medido- es idéntica a la curva $I/E(t)$ obtenida en voltametría, siendo en este caso I la corriente medida y $E(t)$ el potencial aplicado, variable con una función del tiempo.

Como es bien conocido, la respuesta estacionaria en voltametría se alcanza cuando se utilizan interfases de tamaño micrométrico o nanométrico, siendo

imposible de alcanzar, en general, en interfases planas o de tamaño convencional²⁸. Sin embargo, cuando se aplica al sistema una corriente variable exponencialmente con el tiempo sí es posible alcanzar una respuesta $I(t)/E$ ($I_0 e^{wt}/E$), estacionaria no sólo en microinterfaes sino también en interfases planas, ya que en estas condiciones es posible alcanzar un valor constante, δ , para el espesor de la capa de difusión de Nernst incluso en condiciones de difusión plana ²⁸. Esta situación no tiene analogía en condiciones voltamétricas, bajo las cuales la corriente depende siempre del tiempo, y una respuesta estacionaria solamente podría obtenerse para valores del tiempo tan largos que el transporte de masa estaría fuertemente influenciado por la convección.

En Cronopotenciometría con corriente exponencial las concentraciones interfaciales dependen del tiempo como se indica en las ecs.(4.6) y (4.7) para el sistema de una interfase polarizable, y (4.6), (4.7) y (4.25) para el sistema de dos interfases polarizables. Además, sea cual sea la forma de la corriente $I(t)$ aplicada, dicha corriente debe satisfacer la condición interfacial dada por ec. (4.5) (tanto en el sistema de una interfases polarizable como en el de dos, dado que en este último $I(t)^{out} = I(t)^{inn}$). Dicha condición puede re-escribirse como sigue ²⁸.

$$D_{X^z}^w \frac{c_{X^z}^w(0,t) - c_{X^z}^*}{\delta(t)} = -\frac{I_0 e^{wt}}{zFA} \quad (4.43)$$

siendo $\delta(t)$ el valor absoluto del espesor de la capa de difusión lineal o de Nernst.

Combinando las expresiones (4.6) y (4.43) obtenemos la siguiente expresión para $\delta(t)$

$$\delta(t) = \sqrt{\frac{D_{X^z}^w}{w}} \operatorname{erf}(\sqrt{\Omega}) \quad (4.44)$$

con $\Omega = wt$ tal y como se indica en la ec. (4.9).

Se demuestra que para valores de $\Omega \geq 3.3$, $\operatorname{erf}(\Omega) \approx 1$ con un error menor de 1% ²³ y en estas condiciones $\delta(t)$ alcanza un valor constante $\delta = \sqrt{D_{X^z}^w / w}$. Es

en esta situación, cuando se puede afirmar que se ha alcanzado una respuesta estacionaria cronopotenciométrica.

En las condiciones mencionadas ($\Omega \geq 3.3$) la función $F(\Omega)$ se reduce a

$$F^{ss}(\Omega) = \frac{I}{2\sqrt{w}} e^{\Omega} \quad (4.45)$$

Sustituyendo esta expresión en las correspondientes a estado transitorio ((4.14), (4.29), (4.35)-(4.38)) obtenemos las respuestas estacionarias $E/I(t)$, $dt/dE-E$ y $dI_N(t)/dE-E$ para sistemas de una y dos interfases polarizables, que se recogen en la Tabla 4.3

Una Interfase Polarizable	Dos Interfases Polarizables
$E^{ss}(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{I_N(t)}{1 - I_N(t)} \right) \quad (4.46)$	$E^{ss}(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2I_N^2(t)}{1 - I_N(t)} \right) \quad (4.47)$
$\left(\frac{dt}{dE} \right)_{ss} = \frac{zF}{wRT} (1 - h(t)) \quad (4.48)$	$\left(\frac{dt}{dE} \right)_{ss} = \frac{zF}{wRT} \left[\frac{1 - g(t)}{2 - g(t)} \right] \quad (4.49)$
$\left(\frac{dI_N(t)}{dE} \right)_{ss} = \frac{zF}{RT} \frac{\gamma e^{\eta(t)}}{(1 + \gamma e^{\eta(t)})^2} \quad (4.50)$	$\left(\frac{dI_N(t)}{dE} \right)_{ss} = \frac{zF}{4RT} \left(\frac{(\lambda e^{\eta(t)})^2 + 4\lambda e^{\eta(t)}}{\sqrt{(\lambda e^{\eta(t)})^2 + 8\lambda e^{\eta(t)}}} - \lambda e^{\eta(t)} \right) \quad (4.51)$

Tabla 4.3. Curvas $E/I(t)$, $dt/dE-E$ y $dI_N(t)/dE-E$ correspondientes a la transferencia iónica en sistemas de una y dos interfases L/L polarizables promovida por un flujo de corriente exponencial en condiciones de estado estacionario (con $E^{1/2}$ dado por ec. (4.16) para el primer tipo de sistemas y por ec. (4.30) para el segundo).

donde $I_N(t)$ representa la corriente aplicada normalizada

$$I_N(t) = I_0 e^{wt} / I_0 e^{w\tau} \quad (4.52)$$

que en el caso del sistema de una interfase polarizable puede escribirse como

$$I_N(t) = h(t) \quad (4.53)$$

con

$$h(t) = \frac{\gamma e^{\eta(t)}}{1 + \gamma e^{\eta(t)}} \quad (4.54)$$

y

$$\eta(t) = \frac{F}{RT} (E(t) - \Delta_M^w \phi_{X^+}^{o'}) \quad (4.55)$$

y en el caso del sistema de dos interfase polarizables como

$$I_N(t) = g(t) \quad (4.56)$$

con

$$g(t) = \frac{\sqrt{(\lambda e^{\eta(t)})^2 + 8\lambda e^{\eta(t)} - \lambda e^{\eta(t)}}}{4} \quad (4.57)$$

λ dado en ec. (4.30) o (4.31), según corresponda, y

$$\eta(t) = \frac{F}{RT} (E(t) - E_M^{o'}) \quad (4.58)$$

siendo $E_M^{o'}$ en la ec. (4.58) el potencial formal de membrana dado por la ec. (4.30) ó (4.32).

Tal y como se ha mencionado, en estas condiciones las respuestas $E/I_N(t)$ y $dI_N(t)/dE$ estacionarias ((4.46), (4.47), (4.50),y (4.51)) son equivalentes a las que se obtendrían en NPV y en DNPV, respectivamente, para ambos tipos de sistemas de membrana (ver ecs. (3.45) y (3.46) para la respuesta en NPV del sistema de una interfase polarizable y (3.12)-(3.17) para la del sistema de dos), siendo la corriente normalizada I_N en NPV

$$I_N = I / zFA \sqrt{\frac{D_{X^z}^w}{\pi t}} c_{X^z}^* \quad (4.59)$$

Las respuestas dt/dE - E y $dI_N(t)/dE$ - E dadas por las ecs. (4.48) - (4.51), presentan forma sigmoideal y forma de pico, respectivamente (Ver Figuras 4.2 -

4.5). Ambas pueden caracterizarse analíticamente, las primeras por un potencial de onda media, $E_{\text{chrono}}^{1/2}$, y un valor límite para dt/dE , y_{plateau} , que se alcanza cuando el potencial se hace mucho mayor que el correspondiente potencial de onda media (e.d. $E \gg E_{\text{chrono}}^{1/2}$); y las segundas por un potencial de pico, E_{peak} , una altura de pico, y_{peak} , y una semianchura de pico $W_{1/2}$. Las distintas expresiones de estos parámetros característicos en ambos sistemas de membrana se recogen en la Tabla 4.4.

Una Interfase Polarizable		Dos Interfases Polarizables	
$dt/dE - E$	$dI_N(t)/dE - E$	$dt/dE - E$	$dI_N(t)/dE - E$
$E_{\text{chrono}}^{1/2} \cong E^{1/2}$	$E_{\text{peak}} = E^{1/2}$	$E_{\text{chrono}}^{1/2} \cong E^{1/2} + 25$	$E_{\text{peak}} \cong E^{1/2} + 13$
$y_{\text{plateau}} = \frac{F}{wRT}$	$y_{\text{peak}} = \frac{zF}{4RT}$	$y_{\text{plateau}} = \frac{F}{2wRT}$	$y_{\text{peak}} \cong 0.7 \frac{F}{4RT}$
--	$W_{1/2} \cong 90 \text{ (mV)}$	--	$W_{1/2} \cong 131$

Tabla 4.4. Parámetros característicos para las curvas $dt/dE - E$ y $dI_N(t)/dE - E$ en condiciones de estado estacionario en sistemas de una y dos interfases polarizables. $E^{1/2}$ y $W_{1/2}$ vienen expresados en mV. $E^{1/2}$ está dado por ec. (4.16) para el primer tipo de sistemas y por ec. (4.30) para el segundo.

A la vista de las expresiones recogidas en la Tabla 4.4 podemos concluir que para las curvas $dt/dE - E$ la altura del sigmoide no aporta información significativa, ni para el sistema de una interfase polarizable ni para el de dos, mientras que el potencial de onda media cronopotenciométrico en ambos tipos de sistemas está relacionado cuantitativamente con el potencial de onda media voltamétrico, con lo que este parámetro sí proporciona información termodinámica de la transferencia iónica. Lo mismo ocurre con el potencial de pico de las curvas $dI_N(t)/dE - E$.

Las expresiones para las coordenadas de pico de las curvas $dI_N(t)/dE - E$ son idénticas a las obtenidas en Voltametría Derivativa de Pulso Normal (DNPV) para ambos tipos de sistemas de membrana, dado que las expresiones de partida en ambas técnicas son idénticas (ecs. (3.45) y (3.46) del Capítulo 3 para el sistema de una interfase polarizable y (3.12)-(3.17) para el de dos).

En las Figuras 4.2. y 4.3 hemos representado, en líneas continuas, las curvas teóricas $E-t$ (Fig. 4.2(a) y 4.3(a)) y las $(dt/dE) - (E - E^{1/2})$ (Fig. 4.2(b) y 4.3(b)) correspondientes a la aplicación de un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ a un sistema de una y de dos interfases polarizables (Fig. 4.2 y 4.3, respectivamente) para un valor fijo del exponente característico de la corriente, w , y diferentes valores de la amplitud I_0 . En línea de puntos presentamos las curvas RDCP estacionarias para cada valor de I_0 seleccionado. El valor del parámetro $\Omega_\tau (= w\tau)$ en cada caso se muestra sobre las curvas.

A partir las Fig. 4.2(a) y 4.2(b) podemos observar que a medida que el valor de Ω_τ aumenta (e.d., a medida que I_0 disminuye), las curvas $E-t$ transitorias (líneas continuas) solapan antes con las correspondientes curvas estacionarias (líneas de puntos) para ambos tipos de sistemas de membrana. Comparando ambas Figuras observamos que, en todos los casos, los cronopotenciogramas correspondientes al sistema de dos interfases polarizables cubren un rango de potenciales más amplio que los correspondientes al sistema de una interfase polarizable, tal y como se comentó en la Figura 4.1.

La evolución de las curvas RDCP del estado transitorio al estacionario se observa claramente en las Figuras 4.2(b) y 4.3(b). Para valores pequeños de Ω_τ , las curvas RDCP transitorias (líneas continuas) presentan forma de pico para ambos tipos de sistemas de membrana y apenas solapan con el sigmoide correspondiente al estado estacionario (línea de puntos). A medida que Ω_τ aumenta, los picos RDCP se hacen cada vez más altos y anchos y se desplazan a potenciales más negativos, hasta que finalmente solapan con la meseta correspondiente a la situación de estado estacionario para valores de Ω_τ para los que el estado estacionario se alcanza prácticamente desde el principio del experimento, (curvas con $\Omega_\tau \geq 5.2$ en las Figuras 4.2(b) y 4.3(b)). En estas condiciones las curvas RDCP para el sistema de dos interfases polarizables presentan una semianchura aproximadamente doble de la correspondiente al sistema de una interfase polarizable (por ejemplo, para la curva RDCP con

$\Omega_\tau = 10.5$, $W_{1/2} = 550$ mV para el sistema de una interfase polarizable y $W_{1/2} = 274$ mV para el sistema de dos).

Figura 4.2

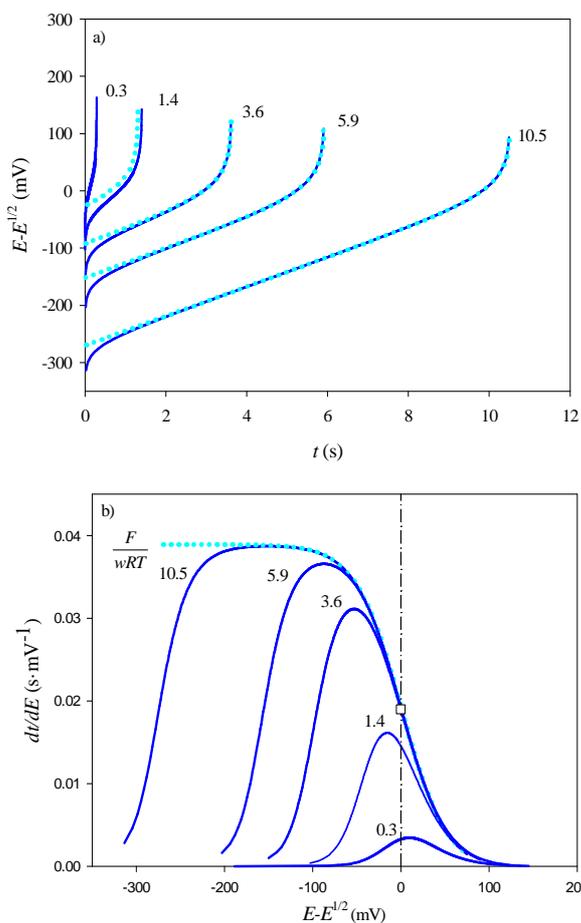


Figura 4.3

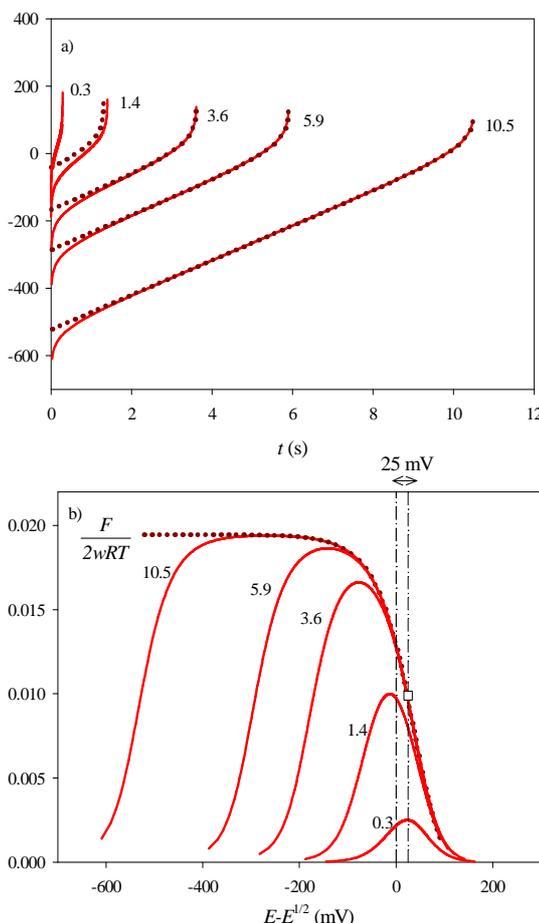


Figura 4.2. Líneas continuas: Curvas teóricas $(E - E^{1/2}) - t$ (Fig. 4.2(a)) y RDCP $((dt/dE) - (E - E^{1/2}))$ (Fig. 4.2(b)) obtenidas a partir de las ecs. (4.14) y (4.35), respectivamente, para la transferencia de un cation promovida por un flujo de corriente $I(t) = I_0 e^{wt}$ en un sistema de una interfase polarizable a distintos valores de I_0 . Líneas de puntos: Curvas $(E - E^{1/2}) - t$ y $(dt/dE) - (E - E^{1/2})$ en condiciones de estado estacionario, obtenidas a partir de (4.46) y (4.48), respectivamente. Los valores del parámetro $\Omega_\tau (= w\tau)$ para cada valor de I_0 se dan sobre las curvas. Un cuadrado blanco señala las coordenadas del potencial de onda media cronopotenciométrico.

Figure 4.3. Ídem para un sistema de dos interfases polarizables (ecs. (4.29) y (4.36) para las curvas $(E - E^{1/2}) - t$ y $(dt/dE) - (E - E^{1/2})$ en estado transitorio, y ecs. (4.47) y (4.49) para las curvas correspondientes a estado estacionario). $c_{X^*}^* = 1.5$ mM, $c_{R^*}^* = 50$ mM,

$$\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 100 \text{ mV}, \quad \Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} = -100 \text{ mV}, \quad D_{X^+}^W = D_{R^+}^{W'} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad w = 1 \text{ s}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}. \quad I_0 = 0.01, 0.1, 1, 10 \text{ y } 50 \text{ } \mu\text{A}.$$

Finalmente, de la comparación de las Figuras 4.2(b) y 4.3(b) observamos que para sistemas de una interfase polarizable el potencial de onda media cronopotenciométrico (señalado con un cuadrado blanco) coincide con el voltamétrico, mientras que para sistemas de dos interfases polarizables el potencial de onda media cronopotenciométrico está desplazado 25 mV con respecto al voltamétrico. Esto está de acuerdo con las coordenadas de meseta para las curvas $dt/dE - E$ en estado estacionario dadas en la Tabla 4.4,

Un comportamiento similar al descrito en las Figuras 4.2(b) y 4.3(b) se observaría para la evolución de las curvas $dt/dE - E$ con w a un valor fijo de I_0 ²³.

En la Figura 4.5 mostramos, en líneas continuas, las curvas teóricas $(dI/dE) - (E - E^{1/2})$ correspondientes a la aplicación de la corriente exponencial $I(t) = I_0 e^{wt}$ al estudio de la transferencia de un cation X^+ en un sistema de una interfase polarizable (Fig. 4.5(a), línea azul) y de dos interfases polarizables (Fig. 4.5(b), línea roja) para un valor dado de w y distintos valores de I_0 . La curva correspondiente a la situación de estado estacionario se muestra en línea de puntos. Los valores de $\Omega_\tau (= w\tau)$ para cada valor de I_0 se dan sobre las curvas.

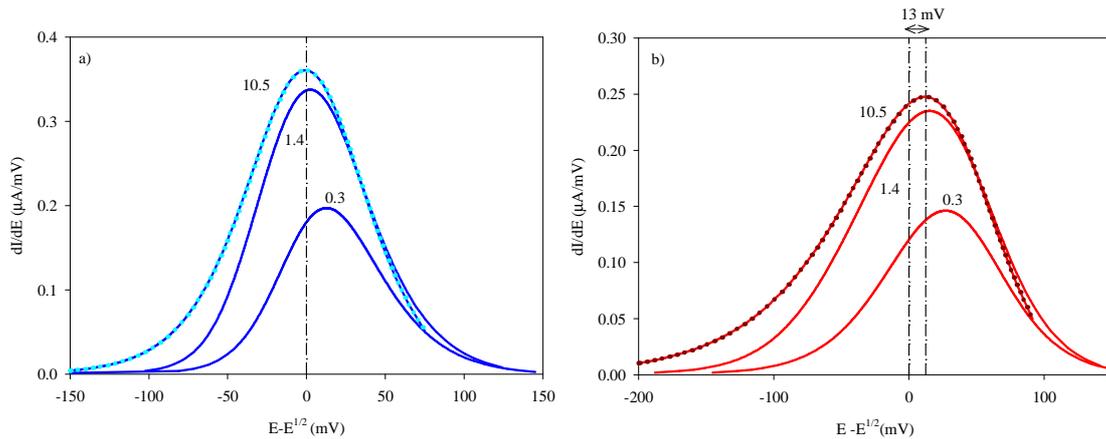


Figura 4.5. Líneas continuas: Curvas teóricas $(dI/dE) - (E - E^{1/2})$ correspondientes a la aplicación de un flujo de corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ para la transferencia de un cation en un sistema de una y dos interfases L/L polarizables (Figs. 4.5(a) y 4.5(b), ecs. (4.37) y (4.38), respectivamente). Líneas de puntos: Curvas $(dI/dE) - (E - E^{1/2})$ en condiciones de estado estacionario, obtenidas a partir de (4.50) y

(4.51), respectivamente. Los valores del parámetro $\Omega_\tau (= w\tau)$ para cada valor de I_0 se dan sobre las curvas. $c_{X^+}^* = 1.5 \text{ mM}$, $c_{R^+}^* = 50 \text{ mM}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 100 \text{ mV}$, $\Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} = -100 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = D_{R^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $w = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $I_0 = 0.001, 10, 50 \text{ }\mu\text{A}$.

Comparando las Figuras 4.5(a) y 4.5(b) observamos que las curvas correspondientes a ambos tipos de sistemas de membrana se hacen más altas y anchas que a medida que Ω_τ aumenta (y se desplazan a potenciales ligeramente menores), hasta que para $\Omega_\tau = 10.5$ están solapadas totalmente con la respuesta estacionaria. En esta situación, el potencial de pico de las curvas del sistema de dos interfases polarizables está desplazado 13 mV con respecto al potencial de onda media voltamétrico, mientras que en el caso del sistema de una interfase polarizable el potencial de pico coincide con el de onda media (ver también Tabla 4.4). Es interesante señalar que este comportamiento recuerda al que se observa cuando la técnica voltamétrica DDPV se aplica a este tipo de sistemas de membrana (Figura 3.4 del Capítulo 3^{29,30}).

En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran las curvas $dt/dE-E$ experimentales y teóricas correspondientes a la transferencia de un medio acuoso a una membrana polimérica plastificada de una serie de cationes de tetraalquilamonio y drogas catiónicas anfífilas, obtenidas con nuestro sensor amperométrico (Fig. 1.4 del Capítulo 1) en un sistema de una y dos interfases L/L polarizables, cuando se aplica al sistema en cuestión una corriente exponencial de la forma $I(t) = I_0 e^{wt}$ (Fig. 4.6) y una corriente constante (Fig. 4.7). Los iones estudiados fueron Tetrabutilamonio (TBA⁺), Tetrapentilamonio (TPA⁺), Tetrahexylamonio (THexA⁺), Imipramina (Im⁺) y Clomipramina (Cmp⁺)²⁷. Como puede observarse, el acuerdo entre los datos experimentales y las curvas teóricas es muy bueno en todos los casos.

Como podemos observar en las Figuras 4.6 y 4.7, tanto cuando se aplica una corriente exponencial como una corriente constante, las curvas $dt/dE-E$ presentan picos bien definidos en ambos tipos de sistemas de membrana, más anchos y más bajos en el sistema de dos interfases polarizables de acuerdo a lo predicho por la teoría^{23, 27, 31}. Hemos cuantificado la semianchura correspondiente a los picos $dt/dE-E$ para cada una de las especies ensayadas en ambos tipos de sistemas de

membrana y para ambos tipos de corriente aplicada, obteniendo que, en el caso de la corriente exponencial, el valor medio de este parámetro es de 74 mV para el sistema de una interfase polarizable y 106 mV para el de dos, y en el caso de una

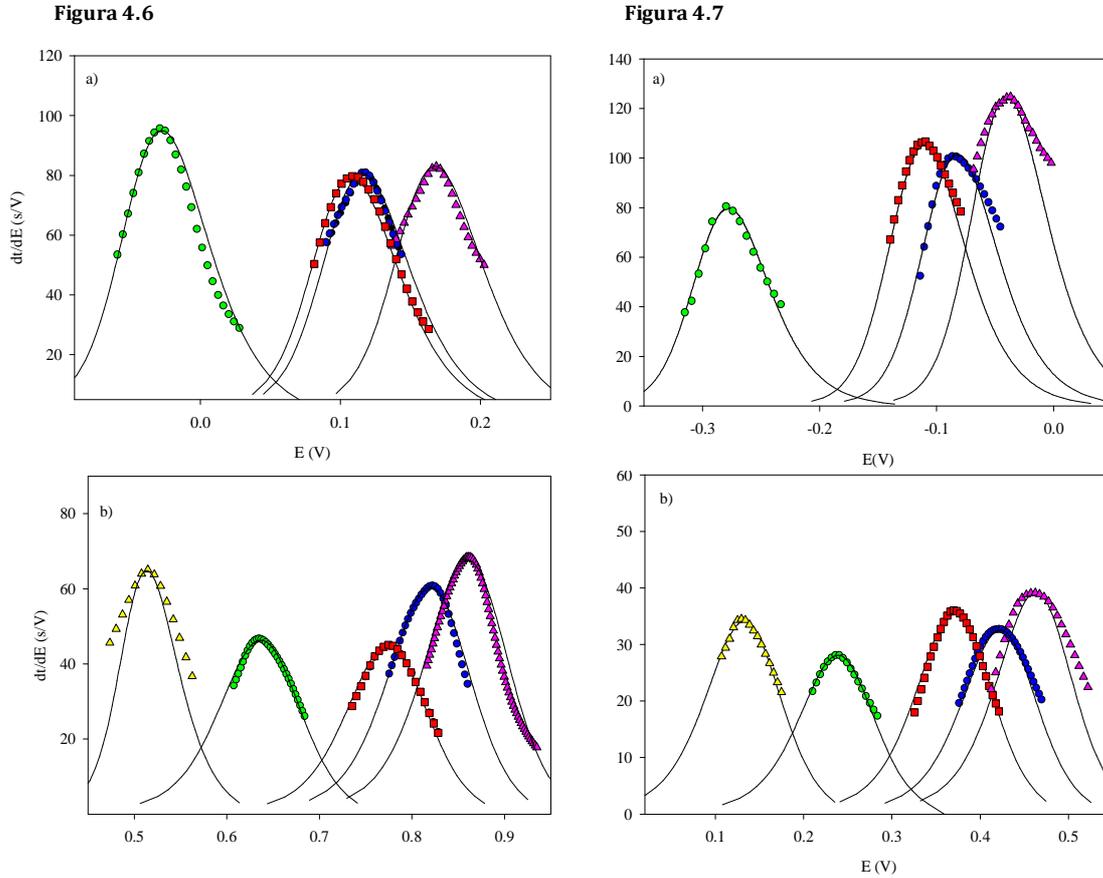


Figura 4.6. Registros experimentales RDCP $dt/dE-E$ para disoluciones 10^{-3} M de los distintos iones ensayados en un sistema de membrana de una y dos interfases polarizables (Fig. 4.6 (a) y 4.6(b), respectivamente) cuando se aplica al sistema un flujo de corriente exponencial. En líneas sólidas se dan las curvas teóricas obtenidas de las ecs. (4.35) y (4.36), respectivamente. $I_0 = 12 \mu A$, $w = 0.05 s^{-1}$, $T=298.15 K$, y los siguientes valores para $A\sqrt{D_{X^{\pm}}^w}$ en $cm^3s^{-1/2}$: **(a)** (■) TBA⁺, 4.6×10^{-4} , (●) TPA⁺, 5.2×10^{-4} , (▲) Im⁺, 4.7×10^{-4} , (●) Cmp⁺, 4.6×10^{-4} . **(b)**: (■) TBA⁺, 3.8×10^{-4} (●) TPA⁺, 3.9×10^{-4} , (▲) THexA⁺, 5.0×10^{-4} , (▲) Im⁺, 5.2×10^{-4} , (●) Cmp⁺, 4.8×10^{-4} .²⁷

Figura 4.7. Ídem cuando se aplica al sistema una corriente constante (ec. (4.39) para las curvas teóricas del sistema de una interfase polarizable y ec. (4.40) para las correspondientes al sistema de dos). $I_0 = 15 \mu A$, $T=298.15 K$, y los siguientes valores para $A\sqrt{D_{X^{\pm}}^w}$ en $cm^3s^{-1/2}$: **(a)**: (■) TBA⁺, 5.3×10^{-4} , (●) TPA⁺, 4.6×10^{-4} , (▲) Im⁺, 5.8×10^{-4} , (●) Cmp⁺, 5.2×10^{-4} . **(b)**: (■) TBA⁺, 3.6×10^{-4} , (●) TPA⁺, 3.1×10^{-4} , (▲) THexA⁺, 3.5×10^{-4} , (▲) Im⁺, 3.7×10^{-4} , (●) Cmp⁺, 3.4×10^{-4} .²⁷

corriente constante, $W_{1/2}$ es 76 y 100 mV, respectivamente. A la vista de estos resultados podemos afirmar que los picos que proporciona la RDCP son más estrechos que los exhibidos por algunas de las técnicas voltamétricas más potentes, como SWV o DPV (los picos en SWV presentan una semianchura de aproximadamente 120 y 160 mV para sistemas de una y dos interfases polarizables, y en DPV la semianchura es de unos 90 y 130 mV, respectivamente ^{29, 30, 32, 33}). Es decir, la técnica RDCP presenta un gran poder de resolución.

Es interesante señalar que el mayor rango de potenciales que proporciona el sistema de dos interfases polarizables hace posible registrar la transferencia de iones muy lipófilos. Así, con este sistema pudimos registrar la transferencia del catión THexA⁺ y obtener su potencial estándar de transferencia, tanto con la corriente exponencial como con la constante (Figuras 4.6(b) y 4.7(b)). Hasta la fecha, los únicos datos relativos a la transferencia de este ión tan lipófilo han sido obtenidos por Samec y col. utilizando para ello membranas de líquidos iónicos ³⁴.

En la Tabla 4.5. se muestran los valores obtenidos para los potenciales estándar de transferencia de las distintas especies ensayadas obtenidos a partir de las curvas $dt/dE - E$ con la corriente exponencial (columnas primera y segunda) y el escalón de corriente (columnas tercera y cuarta) para ambos tipos de sistemas de membrana, conjuntamente con los valores voltamétricos ^{30, 32}.

Ion	$\Delta_M^w \phi_{X^+, e.c}^0$ [a]	$\Delta_M^w \phi_{X^+, e.c}^0$ [b]	$\Delta_M^w \phi_{X^+, c.c}^0$ [a]	$\Delta_M^w \phi_{X^z, c.c}^0$ [b]	$\Delta_M^w \phi_{X^+}^0$ [c]
TPentA ⁺	-355	-358	-388	-354	-365
THexA ⁺	--	-472	--	-440	--
Im ⁺	-161	-130	-150	-135	-163
Cmp ⁺	-213	-172	-193	-170	-175

Tabla 4.5. Potenciales estándar de transferencia (mV) para los distintos iones ensayados. e. c. : Datos correspondientes a la aplicación de una corriente exponencial. c. c.: Datos correspondientes a la aplicación de un escalón de corriente ²⁷. [a] Datos

obtenidos con el sistema de una interfase polarizable. [b] Datos obtenidos con el sistema de dos interfases polarizables. [c] Datos voltamétricos.

El potencial estándar de transferencia de cada ión se calculó, mediante el procedimiento descrito en el Capítulo 1 (ecs. (1.9)-(1.11)), a partir de la diferencia entre el potencial de onda media de dicho ión, obtenido del correspondiente pico $dt/dE - E$, y el potencial de onda media del TBA⁺, que se utilizó como ión de referencia.

Los valores de potencial estándar de transferencia que se presentan en la Tabla 4.5 son coherentes con los obtenidos mediante técnicas voltamétricas, con lo que se demuestra la bondad del procedimiento cronopotenciométrico para la obtención de potenciales estándar de transferencia.

Comparando los valores obtenidos con ambos tipos de sistemas de membrana para cada tipo de corriente (e.d., comparando $\Delta_M^W \phi_{X^+,e.c}^0$ [a] con $\Delta_M^W \phi_{X^+,c.c}^0$ [a] y $\Delta_M^W \phi_{X^+,e.c}^0$ [b] con $\Delta_M^W \phi_{X^+,c.c}^0$ [b]), observamos que los datos que proporciona el sistema de dos interfases polarizables son en general más consistentes, es decir varían menos al pasar de corriente exponencial a corriente constante, de manera que este tipo de sistemas parece más adecuado para determinar potenciales estándar.

Finalmente, para comparar las características analíticas de ambos tipos de sistemas, llevamos a cabo un estudio de la reproducibilidad del potencial de pico de las curvas $dt/dE-E$ para el TBA⁺, cuyo cronopotenciograma se registró por triplicado. Los valores de desviación estándar obtenidos fueron ± 5 y ± 11 mV para el sistema de una interfase polarizable bajo el flujo de corriente constante y exponencial, respectivamente, y ± 4 y ± 3 para el sistema de dos interfases polarizables, de manera que la reproducibilidad exhibida por este último es ligeramente mejor. También calculamos los límites de detección para ambos tipos de sistemas bajo la aplicación de los dos tipos de corriente, como la concentración de TBA⁺ correspondiente a tres veces la desviación estándar del blanco. Los valores obtenidos fueron 2.5×10^{-4} M y 1.3×10^{-4} M para el sistema de una interfase polarizable con corriente constante y exponencial, respectivamente, y

4×10^{-4} y 2×10^{-4} M, para el sistema de dos, con lo que se concluye que la corriente exponencial proporciona límites de detección ligeramente mejores que la corriente constante.

Conjuntamente con las curvas dt/dE - E para la aplicación de una corriente exponencial dadas en las Figura 4.6, también construimos las curvas dI/dE - E experimentales y teóricas para cada analito ensayado. Dichas curvas no presentaron diferencias significativas con las dt/dE - E (con lo que no se incluyen en la presente Tesis). Consecuentemente, ambos tipos de representaciones se consideraron apropiadas para la obtención de información termodinámica del sistema de interés ²⁷.

4.3. Aplicación de dos escalones sucesivos de corriente. Cronopotenciometría de Corriente Inversa (RCP) y Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDCP)

4.3.1. Planteamiento teórico del problema

4.3.1(a). Sistema de una única interfase polarizable

Consideremos la transferencia iónica simple del ión X^z en un sistema de membrana de una única interfase polarizable, tal y como se ha descrito en el apartado 4.2.1 (a). Cuando se aplican a este sistema de membrana dos corrientes constantes sucesivas de signo opuesto, I_1 e I_2 siendo $I_1 = I_0$ e $I_2 = -I_0$, durante intervalos de tiempo $0 \leq t_1 \leq \tau_1$ y $0 \leq t_2 \leq \tau_2$, respectivamente, siendo τ_1 y τ_2 los tiempos de transición correspondientes a la primera y a la segunda corriente, y $t = t_1 + t_2$ el tiempo total transcurrido ^{8, 35}, el transporte de masa asociado a la transferencia iónica del ion X^z durante la aplicación del primer y segundo escalón de corriente puede generalizarse como sigue, asumiendo que el transporte de masa tiene lugar únicamente por difusión:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^z}^{W,j}(x,t)}{\partial t} &= D_{X^z}^W \frac{\partial^2 c_{X^z}^{W,j}(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{X^z}^{M,j}(x,t)}{\partial t} &= D_{X^z}^M \frac{\partial^2 c_{X^z}^{M,j}(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad j = 1,2 \quad (4.60)$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

Condiciones Iniciales y límite

- Primer escalón de corriente ($I_1 = I_0; 0 \leq t \leq \tau_1$)

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} \quad c_{X^z}^{W,1}(x,t) = c_{X^z}^* \quad (4.61)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad c_{X^z}^{M,1}(x,t) = 0 \quad (4.62)$$

- Segundo escalón de corriente ($I_2 = -I_0; \tau_1 \leq t \leq \tau_1 + t_2$)

$$t = \tau_1 \quad (t_2 = 0)$$

$$\left. \begin{aligned} x \leq 0 \quad ; \quad c_{X^z}^{W,2}(x,t) &= c_{X^z}^{W,1}(x,\tau_1) \\ x \geq 0 \quad ; \quad c_{X^z}^{M,2}(x,t) &= c_{X^z}^{M,1}(x,\tau_1) \end{aligned} \right\} \quad (4.63)$$

$$t = \tau_1 + t_2 \quad (t_2 \geq 0)$$

$$\left. \begin{aligned} x \rightarrow -\infty \quad ; \quad c_{X^z}^{W,2}(x,t) &= c_{X^z}^* \\ x \rightarrow \infty \quad ; \quad c_{X^z}^{M,2}(x,t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

Condiciones interfaciales

Primer ($0 \leq t \leq \tau_1$) y segundo ($\tau_1 \leq t \leq \tau_1 + t_2$) escalón de corriente

$$x = 0$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^{W,j}}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^z}^M \left(\frac{\partial c_{X^z}^{M,j}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.65)$$

$$D_{X^z}^W \left(\frac{\partial c_{X^z}^{W,j}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-I_j}{zFA} \quad (4.66)$$

con $j = 1, 2$.

Este problema es formalmente similar al correspondiente a la aplicación de la RCP a interfases electrodo/disolución ^{22, 23, 27}, de manera que mediante la transposición de la teoría desarrollada para la RCP con corrientes constantes a la transferencia iónica en interfases líquido/líquido (ver referencia [36] para más detalles acerca del procedimiento) obtenemos las siguientes soluciones para las concentraciones interfaciales, $c_{X^z}^{W,1}(0,t)$, $c_{X^z}^{M,1}(0,t)$, $c_{X^z}^{W,2}(0,t)$ y $c_{X^z}^{M,2}(0,t)$, tiempos de transición, τ_1 y τ_2 , y respuestas potencial-tiempo (E^1-t y E^2-t) asociadas a la aplicación de las corrientes I_1 e I_2 (Tabla 4.5), donde N_s está dado por la ec. (4.10), $E^{1/2}$ por la (4.16) y los demás símbolos están definidos en la Notación. Para obtener las ecs. (4.73) y (4.74) hemos asumido que la transferencia de X^z es de tipo nernstiano.

Primer escalón de corriente	Segundo escalón de corriente
$\frac{c_{X^z}^{W,1}(0,t)}{c_{X^z}^*} = I - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{1/2} \quad (4.67)$	$\frac{c_{X^z}^{W,2}(0,t)}{c_{X^z}^*} = I - \frac{I}{\tau_1^{1/2}} \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right) \quad (4.68)$
$\frac{c_{X^z}^{M,1}(0,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M} \frac{t}{\tau_1} \right)^{1/2} \quad (4.69)$	$\frac{c_{X^z}^{M,2}(0,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^W}{D_{X^z}^M} \right)^{1/2} \frac{I}{\tau_1^{1/2}} \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right) \quad (4.70)$
$\tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{N_s} \quad (4.71)$	$\tau_2^{1/2} = \left(\frac{I}{3} \right)^{1/2} \frac{\pi^{1/2}}{N_s} \quad (4.72)$

$$E^1(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{t^{1/2}}{\tau_1^{1/2} - t^{1/2}} \right) \quad (4.73)$$

$$E^2(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2})}{\tau_1^{1/2} - ((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2})} \right) \quad (4.74)$$

Tabla 4.5. Expresiones para las concentraciones interfaciales, tiempos de transición y curvas E-t para la entrada y salida en la membrana de un ión X^z cuando se aplican al sistema dos escalones sucesivos de corriente de signo opuesto, en un sistema de una interfase polarizable.

Las soluciones correspondientes a la aplicación del primer escalón de corriente (ecs. (4.67), (4.69), (4.71) y (4.73)) son las mismas que se obtienen en el apartado 4.2.1(a) como caso particular de la aplicación de una corriente exponencial sustituyendo τ_1 por $\tau_{c.c.}$.

4. 3. 1(b). Sistema de dos interfases polarizables

Si consideramos ahora que las dos corrientes constantes sucesivas I_1 e I_2 se aplican a un sistema de dos interfases polarizables, en las condiciones descritas en el apartado 4.2.1(b) (es decir, $R^{z'}$ presente solo en fase orgánica inicialmente y X^z solo en fase acuosa, y suficiente electrolito soporte en todas las fases implicadas) el problema en la interfase externa sería equivalente al dado por las ecs. (4.60) - (4.66), y las soluciones en dicha interfase idénticas a las dadas en la Tabla 4.5.

A su vez, el problema del transporte de $R^{z'}$ en la interfase interna estaría dado por las siguientes ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno:

$$\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W,j}(x,t)}{\partial t} = D_{R^{z'}}^W \frac{\partial^2 c_{R^{z'}}^{W,j}(x,t)}{\partial x^2} \quad ; \quad j = 1,2 \quad (4.75)$$

- Primer escalón de corriente ($I_1 = I_0$; $0 \leq t \leq \tau_1$)

$$\left. \begin{array}{l} t = 0, \quad x \geq d \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad c_{R^{z'}}^{W}(x,t) = 0 \quad (4.76)$$

- Segundo escalón de corriente ($I_2 = -I_0$; $\tau_1 \leq t \leq \tau_1 + t_2$)

$$\left. \begin{aligned} t = \tau_1 \ (t_2 = 0), \quad x \geq d \quad ; \quad c_{R^{z'}}^{W',2}(x,t) = c_{R^{z'}}^{W',1}(x,\tau_1) \\ t = \tau_1 + t_2 \ (t_2 \geq 0), \quad x \rightarrow \infty \quad ; \quad c_{R^{z'}}^{W',2}(x,t) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.77)$$

Condiciones interfaciales

Primer ($0 \leq t \leq \tau_1$) y segundo ($\tau_1 \leq t \leq \tau_1 + t_2$) escalón de corriente

$x = d :$

$$D_{R^+}^{W'} \left(\frac{\partial c_{R^{z'}}^{W',j}}{\partial x} \right)_{x=d} = \frac{-I_j}{z'FA} \quad (4.78)$$

con $j = 1, 2$ y $z = z'$ para mantener la electroneutralidad (ver Capítulo 3 y sección 4.2.1(b))

Este problema se resuelve por un procedimiento similar al seguido para el sistema de una única interfase polarizable ^{23, 27, 36}, llegando a las siguientes soluciones para las concentraciones interfaciales del ion $R^{z'}$ a ambos lados de la interfase interna durante la aplicación de I_1 e I_2

$$\frac{c_{R^{z'}}^{W',1}(d,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^W t}{D_{R^{z'}}^{W'} \tau_1} \right)^{1/2} \quad (4.79)$$

$$\frac{c_{R^{z'}}^{W',2}(d,t)}{c_{X^z}^*} = \left(\frac{D_{X^z}^W}{D_{R^{z'}}^{W'}} \right)^{1/2} \frac{1}{\tau_1^{1/2}} \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right) \quad (4.80)$$

$$c_{R^{z'}}^{M,1}(d,t) = c_{R^{z'}}^{M,2}(d,t) = c_{R^{z'}}^* \quad (4.81)$$

Asumiendo que la transferencia de $R^{z'}$ se comporta reversiblemente (es decir, que las concentraciones superficiales de $R^{z'}$ a ambos lados de la interfase interna satisfacen la ecuación de Nernst), obtenemos las siguientes expresiones

para las caídas de potencial asociadas a la transferencia iónica en dicha interfase durante la aplicación de la primera y la segunda corriente

$$E_{inn}^1(t) = \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{R^{z'}}^{W'}}{D_{X^z}^W} \right)^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{1/2} \quad (4.82)$$

$$E_{inn}^2(t) = \Delta_M^W \phi_{R^{z'}}^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{c_{R^{z'}}^*}{c_{X^z}^*} \right) + \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{D_{R^{z'}}^{W'}}{D_{X^z}^W} \right)^{1/2} - \frac{RT}{z'F} \ln \left(\frac{1}{\tau_1^{1/2}} \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right) \right) \quad (4.83)$$

Y restando las ecuaciones ecs. (4.73) de (4.82), y (4.74) de (4.83) ^{23, 31}, obtenemos las siguientes expresiones para las curvas $E-t$ en el sistema de dos interfases polarizables

$$E^1(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2t}{\tau_1^{1/2} - t^{1/2}} \right) \quad (4.84)$$

$$E^2(t) = E^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2 \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right)^2}{\tau_1^{1/2} - \left((\tau_1 + t_2)^{1/2} - 2t_2^{1/2} \right)} \right) \quad (4.85)$$

donde $E^{1/2}$ es el potencial de onda media voltamétrico para este tipo de sistemas, dado por (4.30) en el caso que nos ocupa en el que el ion que se transfiere en la interfase interna es el ion componente del electrolito soporte de la membrana, $R^{z'}$, o por (4.30)-(4.32) en el caso de que el ion que se transfiere en dicha interfase sea el ion componente del electrolito soporte de la fase acuosa interna, $B^{z'}$ (ver sección 4.2.1(b) para una mayor claridad).

Las ecuaciones (4.79), (4.82) y (4.84) son idénticas a las obtenidas en el apartado 4.2.1(b) para la particularización del caso de la aplicación de una corriente exponencial de la forma $I = I_0 e^{wt}$ al sistema de dos interfases L/L polarizables sustituyendo τ_1 por $\tau_{c.c.}$

4.3.2. Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica (CRDCP)

La CRDCP se considera una de las técnicas cronopotenciométricas más poderosas de la actualidad, siendo análoga a la CV bajo condiciones de corriente

controlada, pero con un tratamiento matemático mucho más simple. A partir de sus coordenadas de pico, la CRDCP permite obtener parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte asociados tanto al proceso directo de transferencia de carga como al inverso y, adicionalmente, la relación entre las alturas de pico y las semi-anchuras de pico para los procesos directo e inverso sirven como indicativo del grado de reversibilidad del mismo ^{7, 9, 20, 21, 36}.

Las respuestas CRDCP para sistemas de membrana de una y dos interfases L/L polarizables, dt/dE^1-E , dt/dE^2-E , se obtienen derivando las correspondientes respuestas $E-t$ (ecs. (4.73), (4.74), (4.84) y (4.85)) ^{6, 7, 9, 20, 21, 23, 27}, de manera que para el sistema de una interfase polarizable tenemos

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt}{dE^1} &= \frac{zF}{RT} 2t \left(1 - (t/\tau_1)^{1/2} \right) & (a) \\ \frac{dt}{dE^2} &= \frac{F}{zRT} 2t_2 \left[1 - \left(\frac{\tau_1 + t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} + 2 \left(\frac{t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} \right] \left[\frac{\left(\frac{\tau_1 + t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} - 2}{\left(\frac{t_2}{\tau_1 + t_2} \right)^{1/2} - 2} \right] & (b) \end{aligned} \right\} (4.86)$$

y para el de dos interfases polarizables

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt}{dE^1} &= \frac{zF}{RT} 2t \left(\frac{1 - (t/\tau_1)^{1/2}}{2 - (t/\tau_1)^{1/2}} \right) & (a) \\ \frac{dt}{dE^2} &= \frac{zF}{RT} 2t_2 \left[\frac{1 - \left(\frac{\tau_1 + t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} + 2 \left(\frac{t_2}{\tau_1} \right)^{1/2}}{2 - \left(\frac{\tau_1 + t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} + 2 \left(\frac{t_2}{\tau_1} \right)^{1/2}} \right] \left[\frac{\left(\frac{\tau_1 + t_2}{\tau_1} \right)^{1/2} - 2}{\left(\frac{t_2}{\tau_1 + t_2} \right)^{1/2} - 2} \right] & (b) \end{aligned} \right\} (4.87)$$

donde (4.86)a y (4.87)a son idénticas a las derivadas a partir del flujo de corriente exponencial $I = I_0 e^{wt}$ en la sección 4.2, cambiando τ_1 por $\tau_{c.c}$ (ecs. (4.39) y (4.40)).

Las coordenadas de pico para estas respuestas se recogen en la Tabla 4.6, conjuntamente con la diferencias entre los potenciales de pico, las relaciones entre las alturas de pico y las relaciones entre las semi-anchuras de pico para las

corrientes de entrada y salida del ión a la membrana, para ambos tipos de sistemas, donde E_{peak}^1 y E_{peak}^2 son los potenciales de pico para el primer y el segundo escalón de corriente, y_{peak}^1 y y_{peak}^2 son las alturas de pico, y $W_{1/2}^1$ y $W_{1/2}^2$, las semi-anchuras de pico.

One polarized interface system	Two polarized interfaces system
$\left. \begin{aligned} E_{peak}^1 &\approx E^{1/2} + 0.693 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^1 &\approx 0.296 \frac{zF}{RT} \tau_1 \\ W_{1/2}^1 &\approx 3.030 \frac{RT}{zF} \end{aligned} \right\} \quad (4.88)$	$\left. \begin{aligned} E_{peak}^1 &\approx E_M^{1/2} + 1.31 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^1 &\approx 0.227 \frac{zF}{RT} \tau_1 \\ W_{1/2}^1 &\approx 3.956 \frac{RT}{zF} \end{aligned} \right\} \quad (4.89)$
$\left. \begin{aligned} E_{peak}^2 &\approx E^{1/2} - 0.838 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^2 &\approx -0.099 \frac{zF}{RT} \tau_1 \\ W_{1/2}^2 &\approx 3.030 \frac{RT}{zF} \end{aligned} \right\} \quad (4.90)$	$\left. \begin{aligned} E_{peak}^2 &\approx E_M^{1/2} - 1.014 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^2 &\approx -0.059 \frac{zF}{RT} \tau_1 \\ W_{1/2}^2 &\approx 5.058 \frac{RT}{zF} \end{aligned} \right\} \quad (4.91)$
$\left. \begin{aligned} E_{peak}^1 - E_{peak}^2 &\approx 1.531 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^1 / y_{peak}^2 &\approx 3 \\ W_{1/2}^1 / W_{1/2}^2 &\approx 1 \end{aligned} \right\} \quad (4.92)$	$\left. \begin{aligned} E_{peak}^1 - E_{peak}^2 &\approx 2.324 \frac{RT}{zF} \\ y_{peak}^1 / y_{peak}^2 &\approx 3.847 \\ W_{1/2}^1 / W_{1/2}^2 &\approx 0.782 \end{aligned} \right\} \quad (4.93)$

Tabla 4.6. Coordenadas de pico, diferencia entre potenciales de pico y relación entre semi-anchuras de pico y alturas de pico para la entrada y salida del ion problema Xz ,

cuando la CRDCP con corriente constante se aplica a sistemas de una y dos interfaces L/L polarizables

En las Figuras 4.8 y 4.9 presentamos las curvas $E - t$ y $dt/dE - E$ experimentales y teóricas correspondientes a la entrada y salida desde un medio acuoso a una membrana polimérica plastificada de tres iones tetraalquilamonio (Tetrabutilamonio TBA⁺, Tetrapropilamonio TPrA⁺ y Tetrahexilamonio THexA⁺) cuando las técnicas RCP (Figs. 4.8(a) y 4.9(a)) y CRDCP (Figs. 4.8(b) y 4.9(b)) se aplican a un sistema de una (Figura 4.8) y dos (Figura 4.9) interfaces polarizables. $A\sqrt{D_{X^+}^W}$ y $E^{1/2}$ se utilizaron como parámetros ajustables para la obtención de las curvas teóricas (líneas sólidas) a partir de las ecs. (4.73), (4.74) y (4.86) para el sistema de una interfase polarizable y (4.84), (4.85) y (4.87) para el de dos. Como puede observarse, el ajuste entre datos experimentales y teóricos fue bueno en todos los casos

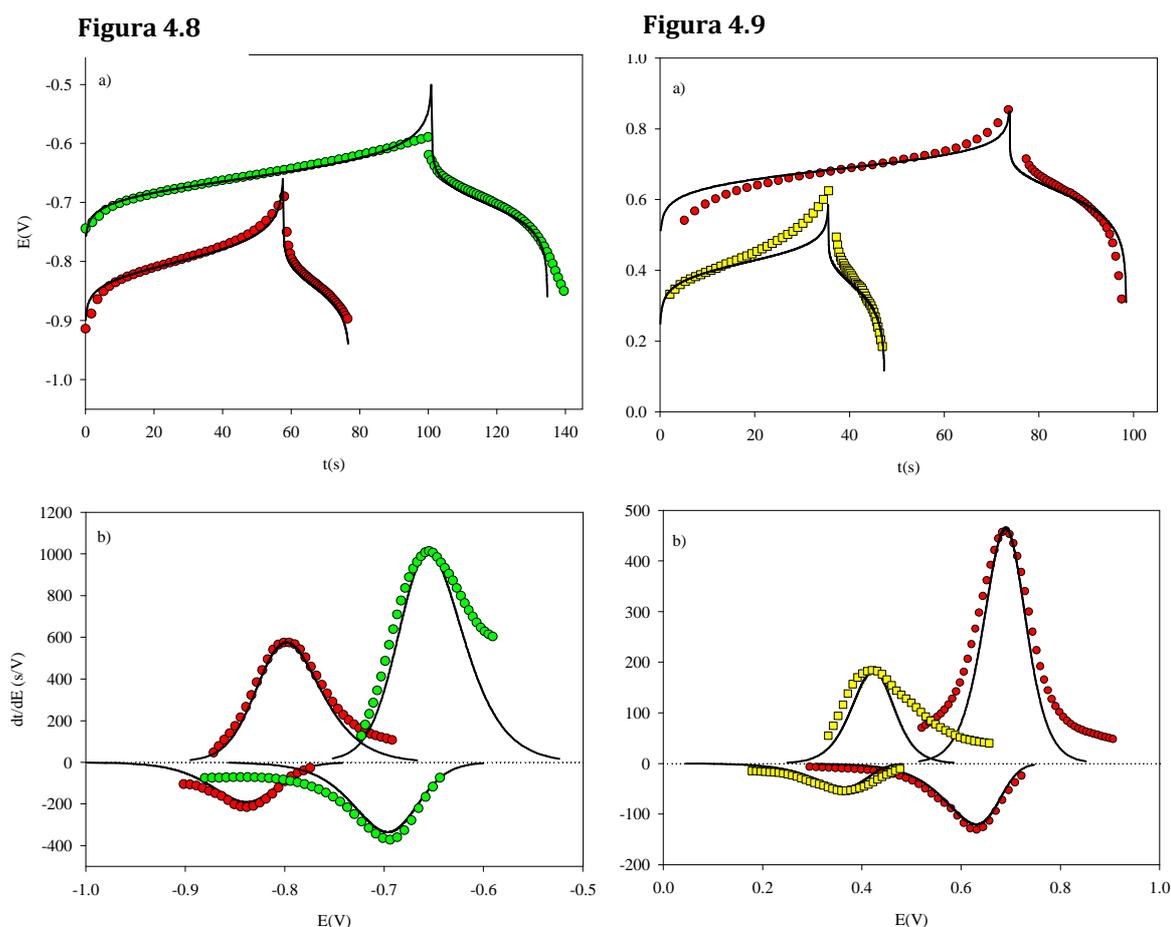


Figura 4.8. Registros RCP y CRDCP (Figs. 4.8(a) y 4.8(b), respectivamente) obtenidos para disoluciones acuosas de TBA⁺ (●) y TPrA⁺ (●) 0.7×10^{-3} M en un sistema de una única interfase polarizable. Las líneas sólidas corresponden a las curvas teóricas

obtenidas a partir de las ecs (4.73) y (4.74) para RCP, y (4.86) para CRDCP. $I_0 = 5 \mu A$, $T = 298.15 K$ y los siguientes valores para $A\sqrt{D_{X^+}^w}$: Figura 4.8(a) TBA⁺, 6.35×10^{-4} y TPrA⁺, $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{s}^{-1/2}$, Figura 4.8(b) TBA⁺, 5.9×10^{-4} y TPrA⁺, $7.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{s}^{-1/2}$. **Figure 4.9.** Ídem para el sistema de dos interfase polarizables para TBA⁺ (●) y THexA⁺ (■) utilizando ecs. (4.84), (4.85) y (4.87) para la construcción de las curvas teóricas. $A\sqrt{D_{X^+}^w}$: Figura 4.9 (a) TBA⁺, 6.7×10^{-4} y THexA⁺, $4.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{s}^{-1/2}$, Figura 4.9(b) TBA⁺, 5.65×10^{-4} y THexA⁺, $3.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{s}^{-1/2}$ ³⁶.

Si comparamos las curvas RCP para un mismo ión en ambos tipos sistemas de membrana (curvas del TBA⁺ en Figs. 4.8(a) y 4.9(a) indicadas por círculos rojos) podemos observar que los tiempos de transición, tanto para la entrada del ion en la membrana como para su salida, son más largos para el sistema de una interfase polarizable. Este hecho puede atribuirse a la diferencia de área efectiva que presentan ambos tipos de sistemas de membrana. Basándonos en la diferencia entre los tiempos de transición medidos con los dos sistemas para la entrada y salida del ión de la membrana, pudimos hacer una doble estimación de la relación de áreas efectivas entre nuestros sistemas experimentales, obteniendo $A_{\text{one pol. int.}} / A_{\text{two pol. int.}} \approx 1.3$ para la entrada del ion y $A_{\text{one pol. int.}} / A_{\text{two pol. int.}} \approx 1.25$ para la salida. Así se observa que el sistema de una interfase polarizable exhibe un área efectiva ligeramente mayor que el de dos ³⁶. Por otro lado, la relación τ_2 / τ_1 obtenida para los tres analitos estudiados fue de aproximadamente 0.33 tanto en el sistema de una interfase polarizable como en el de dos, lo que corrobora las predicciones teóricas (ver ecs. (4.71) y (4.72)).

Es interesante señalar que, tal y como se explicó en la introducción, ni el principio ni el final del cronopotenciograma RCP experimental están bien definidos. Siendo la última parte del cronopotenciograma la más importante para la obtención de información en este tipo de señales sigmoidales, esta distorsión resulta en una pérdida de fiabilidad para los datos obtenidos con RCP. En consecuencia, se hace muy interesante recurrir a respuestas con forma de pico, donde la información se obtiene además de la parte intermedia del cronopotenciograma, como las curvas CRDCP presentadas en las Figuras 4.7(b) y 4.8(b).

Las características para las curvas $dt/dE-E$ predichas teóricamente se confirman para los dos sistemas de membrana a partir de los registros experimentales presentados en las Figs. 4.8(b) y 4.9(b). Así, la diferencia entre los potenciales de pico experimentales de entrada y salida del ión fue aproximadamente 40 mV para el sistema de una interfase polarizable y 60 mV para el de dos, la relación entre las alturas de pico fue de aproximadamente 3 y 3.5, y la relación entre las semi-anchuras fue de aproximadamente 1 y 0.78, respectivamente, concordando a la perfección con lo predicho en Teoría (ver Tabla 4.6). Además tanto la semianchura experimental del pico de entrada de ion en la membrana como la del pico de salida fue menor que la observada con técnicas voltamétricas con gran capacidad de resolución, como SWV y DPV, siendo de unos 77.5 mV tanto para el pico de entrada como para el de salida en el sistema de una interfase polarizable, y de 102 y 130 mV para el sistema de dos. Consecuentemente, podemos afirmar que la técnica CRDCP presenta un gran poder de resolución, al igual que observamos para su análoga la RDCP (sección 4.2.2). La ventaja es que la CRDCP presenta una mayor fiabilidad, puesto que permite una doble determinación de los parámetros asociados a la transferencia de carga.

El potencial estándar de transferencia de los iones TPrA⁺ y THexA⁺ se calculó experimentalmente a partir de los potenciales de pico de entrada y salida de las respuestas CRDCP, utilizando el TBA⁺ como ion de referencia. Así, se obtuvo $\Delta_M^W \phi_{TPrA^+}^0 = 78$ mV y $\Delta_M^W \phi_{THexA^+}^0 = -465$ mV, que concuerdan razonablemente con los valores previamente reportados ^{27, 32}. Estos datos demuestran la fiabilidad del procedimiento de obtención de potenciales estándar de transferencia con CRDCP.

Bibliografía

- [1] A. Molina, J. González, N. Abenza, J. Electroanal. Chem 623 (2008) 61.
- [2] A. Molina, J. González, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 569 (2004) 185.
- [3] A. Molina, J. González, I. Morales, Electroanalysis 17 (2005) 674.
- [4] A. Molina, M. López-Tenés, C. M. Soto, Electroanalysis 20 (2008) 1175.
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods (2001).
- [6] L. M. Abrantes, A. Molina, J. González, F. Saavedra, Electrochim. Acta 45 (1999) 457.
- [7] J. González, A. Molina, M. López-Tenés, C. Serna, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3429.
- [8] A. Molina, J. Albadalejo, J. Electroanal. Chem 256 (1988) 33.
- [9] A. Molina, J. González, M. M. Moreno, Electroanalysis 14 (2002) 281.
- [10] W. Erkang, P. Zhicheng, J. Electroanal. Chem 189 (1985) 1.
- [11] C. Gavach, F. Henry, J. Electroanal. Chem 54 (1974) 361.
- [12] D. Homolka, L. Q. Hung, A. Hofmanová, M. W. Khalil, J. Koryta, V. Marecek, Z. Samec, S. K. Sen, P. Vanýsek, J. Weber, M. Brezina, M. Janda, I. Stibor, Anal. Chem. 52 (1980) 1606.
- [13] J. Ding, W. Qin, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14640.
- [14] S. Makarychev-Mikhailov, A. Shvarev, E. Bakker, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 10548.
- [15] Y. Xu, W. Ngeontae, E. Pretsch, E. Bakker, Anal. Chem. 80 (2008) 7516.
- [16] J. M. Zook, E. Lindner, Anal. Chem. 81 (2009) 5146.
- [17] J. M. Zook, E. Lindner, Anal. Chem. 81 (2009) 5155.
- [18] A. Molina, M. L. Alcaraz, F. Saavedra, J. González, Electrochim. Acta 44 (1998) 1263.
- [19] A. Molina, C. Serna, M. López-Tenés, J. Electroanal. Chem 284 (1990) 21.
- [20] S. Bi, J. Yu, J. Electroanal. Chem 405 (1996) 51.
- [21] J. Wang, B. Tian, Anal. Chem. 72 (2000) 3241.
- [22] J. Koryta, Electrochim. Acta 24 (1979) 293.
- [23] A. Molina, E. Torralba, J. González, C. Serna, J. A. Ortuño, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 5127.
- [24] P. Vanýsek, Electrochim. Acta 40 (1995) 2841.
- [25] Z. Samec, Pure Appl. Chem. 76 (2004) 2147.

- [26] H. J. S. Sand, *Phil. Mag* 1 (1901) 45.
- [27] E. Torralba, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina, *Electroanalysis* 23 (2011) 2188.
- [28] A. Molina, J. González, C. M. Soto, L. K. Bieniasz, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 9010.
- [29] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4220.
- [30] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.
- [31] A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [32] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.
- [33] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, *Electroanalysis* 21 (2009) 2297.
- [34] J. Langmaier, Z. Samec, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2633.
- [35] T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4205.
- [36] E. Torralba, A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 219.

Capítulo 5

Estudio Voltamétrico de la Transferencia Iónica Facilitada en ITIES en Ausencia de Efectos Cinéticos. Reacciones de Complejación Sucesivas

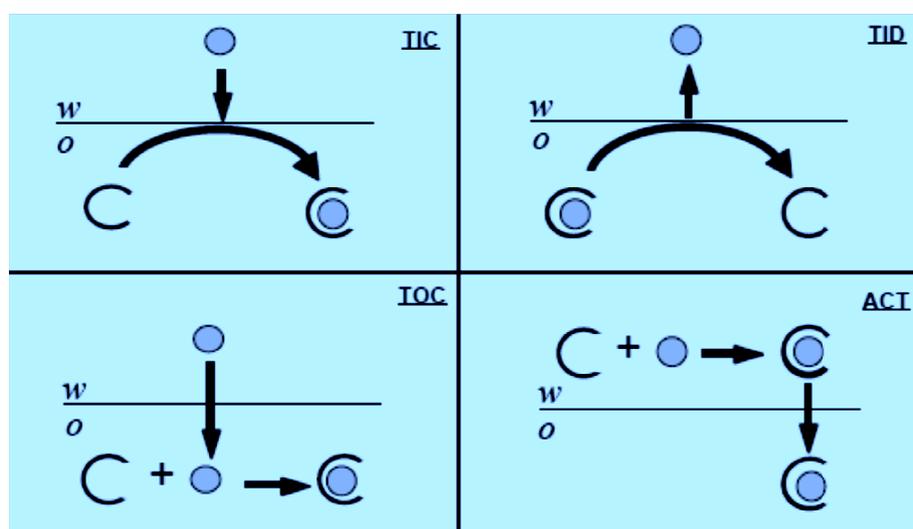
5.1. Introducción

Desde que en 1979 Koryta y otros autores evidenciaron que la energía libre de Gibbs asociada a la transferencia de un ión disminuye en presencia de un ligando capaz de complejar a dicho ión ^{1, 2}, los procesos de transferencia iónica facilitada (FIT) han sido el objeto de gran cantidad de estudios en varias ramas de la ciencia, como extracción de disolventes, catálisis de transferencia de fase, electrodos selectivos de iones y estudio y biomimetización de fenómenos de transporte biológico ³⁻⁵.

No muchos autores han abordado el estudio del mecanismo que gobierna la FIT, que depende de factores como la concentración relativa de ión e ionóforo en sus fases respectivas, el valor de las constantes de estabilidad de los distintos complejos implicados, o el coeficiente de partición iónica del ligando entre las fases acuosa y orgánica ^{4, 6}. Entre los pioneros en este tipo de estudios podemos destacar a Samec, Homolka y Marlick en la década de los 80⁷⁻⁹, a Matsuda, Girault, y Kakiuchi en la de los 90 ¹⁰⁻¹⁴ y a Samec, Girault, Dassie y Gulaboski en la del 2000 ¹⁵⁻¹⁸, entre otros. En la mayoría de estos estudios se ha considerado que las

reacciones de complejación previas o posteriores a la transferencia de carga son rápidas y que la transferencia iónica es reversible, de manera que no se consideran efectos cinéticos.

Actualmente, se aceptan tres tipos de mecanismos para la FIT, que de acuerdo a la terminología acuñada por Shao y col. en 1991 ¹⁹ son: Transferencia seguida de Complejacion en fase Orgánica (TOC), en la que el ión de interés difunde desde la fase acuosa a la orgánica donde tiene lugar la reacción de complejación, constituyendo la situación experimental más común ²⁰⁻²⁵; la Complejación en fase Acuosa seguida de Transferencia (ACT), en la que la reacción de complejación tiene lugar en fase acuosa y es el complejo el que difunde a la fase orgánica; y la transferencia por complejación/descomplejación interfacial (TIC/TID), en la que las cinéticas de transferencia de carga y de complejacion/descomplejación son tan rápidas que se hace complicado discernir dónde tiene lugar la reacción de complejación, que se asume en la zona puramente interfacial, tal y como se indica en el esquema 5.1. En el capítulo 6 se pone de manifiesto que los mecanismos TIC y TID pueden obtenerse como casos particulares de los TOC y ACT, respectivamente, en determinadas condiciones.



Esquema 5.1. Vista esquemática de los mecanismos de transferencia iónica facilitada de acuerdo a la nomenclatura propuesta por Shao y col. ¹⁹.

Pudiendo implicar cinéticas homogéneas y/o heterogéneas, los mecanismos ACT y TOC en transferencia iónica son análogos a los CE y EC en electroquímica electrodo/disolución, por lo que para su resolución pueden emplearse los mismos

formalismos matemáticos ^{4, 10}. Por analogía, las situaciones particulares TIC y TID tienden a considerarse -no muy acertadamente en nuestra opinión- análogas al mecanismo E, con el ionóforo jugando el papel de especie oxidada, el ión el papel del electrón, y el complejo el papel de la especie reducida ^{10, 26}. Dado que se demuestra que la respuesta en estos procesos depende de la magnitud de las constantes de complejación con el ionóforo de las distintas especies implicadas ²⁷⁻³⁰, nosotros evitaremos el uso del término “E” para referirnos a este tipo de mecanismo.

En la mayoría de los desarrollos teóricos concernientes al mecanismo de la FIT se ha utilizado la suposición de equidifusividad para las especies que se encuentran dentro de una misma fase (i.e. $D_{X^z}^p = D_{XL_1^z}^p = D_{XL_2^z}^p = \dots = D_{XL_n^z}^p$, donde X^z representa el ión de interés y XL_i^z los distintos complejos que puede formar con el ligando L, suponiendo neutro a éste último). Esta suposición es razonable y muy común en estudios electroquímicos ^{3, 14, 16, 31, 32}, pero restringe las posibilidades del método al no tener en cuenta la movilidad difusional de las distintas especies implicadas en la transferencia facilitada y, consecuentemente, puede llevar a error en las determinaciones experimentales.

En este capítulo, presentamos un estudio teórico para la transferencia reversible de un catión X^+ susceptible de experimentar una serie de equilibrios sucesivos de complejación - tanto en la fase acuosa como en la orgánica - en un sistema de una interfase L/L polarizable, considerando distintos valores para los coeficientes de difusión de todas las especies implicadas. Así, deducimos ecuaciones simples, explícitas, analíticas y generales para la respuesta I/E , concentraciones interfaciales y perfiles de concentración para las distintas especies implicadas en la FIT, aplicables a cualquier técnica electroquímica.

Como casos particulares deducimos las ecuaciones correspondientes a CV y SWV, caracterizamos la respuesta I/E y estudiamos la influencia de varios parámetros de interés sobre dicha respuesta (como constantes de equilibrio y relación de coeficientes de difusión) en la situación particular en la que únicamente se forma un complejo de estequiometría 1:1 (metal:ligando), tanto en la fase acuosa como en la orgánica. Como resultado de estos estudios se obtienen

expresiones analíticas y explícitas para las coordenadas de pico en ambas técnicas, a partir de las cuales la obtención del potencial de onda media de la transferencia asistida es inmediata. También se proponen curvas de trabajo que bajo determinados supuestos permiten caracterizar el sistema por completo.

Adicionalmente, y previo al estudio de las respuestas en CV y SWV, presentamos un estudio de la evolución de los perfiles de concentración del ion y el complejo con la magnitud de las constantes de complejación y la relación de coeficientes de difusión en el caso particular de formación de un complejo 1:1. De aquí se desprenden una serie de conclusiones que permiten una comprensión más profunda del comportamiento en el tiempo y en el espacio de las especies implicadas en la FIT en esta situación particular de total reversibilidad para el sistema (e.d., transferencia iónica reversible y reacciones de complejación en equilibrio químico).

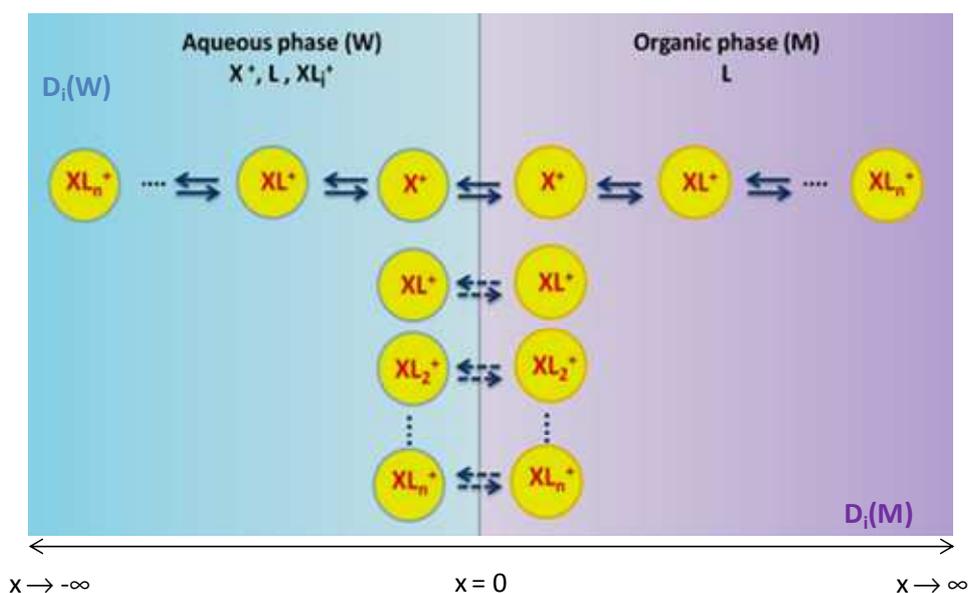
Finalmente, como prueba de la bondad de los resultados teóricos obtenidos, se presenta un estudio completo de la transferencia iónica facilitada por el eter corona dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) de las formas protonadas de una serie de aminas primarias orgánicas de interés, incluyendo las alquilaminas de cadena larga octilamina, heptilamina y decilamina, y las arilaminas procaína y procainamida, utilizando para ello SWV y CV. Este estudio incluye la determinación de los coeficientes de difusión de todas las aminas ensayadas, tanto en el agua como en la fase orgánica, la obtención de los valores de los potenciales estándar de transferencia para cada una, y la determinación de los valores para sus constantes de complejación con el DB18C6. De la observación de los resultados obtenidos se desprende una serie de conclusiones acerca de la relación entre la estructura estas especies y su lipofilia, así como de la relación estructura/magnitud de la constante de complejación.

Asimismo, con el fin de chequear la idoneidad de la SWV y la CV como herramientas analíticas para determinar la concentración iónica en muestras de aminas primarias orgánicas protonadas, se presentan – a modo de ejemplo - las curvas de calibrado obtenidas con estas técnicas para la transferencia facilitada de la octilamina.

5.2. Planteamiento Teórico del Problema

5.2.1 Aplicación de un potencial constante

Consideremos la transferencia del ión X^+ (normalmente un ión metálico) de un medio acuoso (W) a otro orgánico (M), pudiendo dicha transferencia estar afectada por una serie de reacciones de complejación sucesivas tanto en la fase acuosa como en la orgánica, de acuerdo al Esquema 5.2



Esquema 5.2. Vista esquemática de la transferencia iónica facilitada por una serie de n equilibrios de complejación sucesivos en las fases acuosa (W) y orgánica (M).

En el esquema anterior, L representa un ionóforo neutro presente inicialmente en concentración elevada en las fases acuosa y orgánica, y XL_i^+ representa a los n complejos que pueden estar inicialmente presentes en fase acuosa, o que pueden formarse en fase orgánica a medida que X^+ es transferido. Como se deduce del Esquema 5.1, este tipo de transferencia iónica puede estar facilitada o impedida en función de la magnitud de las distintas cinéticas de complejación implicadas.

Cuando se aplica un potencial constante sobre el sistema descrito, el transporte de especie electroactiva hacia o desde la interfase, supuesto puramente

por difusión y en presencia de un exceso de electrolito soporte en ambas fases, puede describirse por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{\partial c_{XL_i^+}^p(x,t)}{\partial t} = D_{XL_i^+}^p \frac{\partial^2 c_{XL_i^+}^p(x,t)}{\partial x^2} + k_1^{p,i} c_{XL_{i-1}^+}^p(x,t) - (k_2^{p,i} + k_1^{p,i+1}) c_{XL_i^+}^p(x,t) + k_2^{p,i+1} c_{XL_{i+1}^+}^p(x,t) \quad (5.1)$$

donde $0 \leq i \leq n$ para los distintos complejos en fase p (siendo $p = W, M$), $XL_0^+ = X^+$ y $k_j^{p,0} = k_j^{p,n+1} = 0$ ($j = 1, 2$).

$c_i^p(x,t)$ y D_i^p en la ec. (5.1) representan la concentración de la especie i en fase p ($i = 0, 1, \dots, n$; $p = W, M$) y su coeficiente de difusión, respectivamente; y $k_1^{p,i}$, $k_2^{p,i}$, hacen referencia a las constantes de velocidad directa e inversa de las distintas reacciones de complejación en fase p , que podemos considerar de pseudo-primer orden debido a la presencia de exceso de ligando.

Las condiciones de contorno para este problema son las siguientes

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* = \frac{c^*}{1 + \sum_{s=1}^n \beta_s^W} \\ c_{XL_i^+}^W(x,0) = c_{XL_i^+}^W(-\infty,t) = c_{XL_i^+}^* = \frac{c^* \beta_s^W}{1 + \sum_{s=1}^n \beta_s^W} \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} c_{X^+}^M(x,0) = c_{X^+}^M(\infty,t) = 0 \\ c_{XL_i^+}^M(x,0) = c_{XL_i^+}^M(\infty,t) = 0 \end{array} \right\} \quad (5.3)$$

$$x=0, \quad t > 0$$

$$\begin{aligned} -\frac{I}{FA} &= D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + \sum_{i=1}^n D_{XL_i^+}^W \left(\frac{\partial c_{XL_i^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \\ &= D_{X^+}^M \left(\frac{\partial c_{X^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + \sum_{i=1}^n D_{XL_i^+}^M \left(\frac{\partial c_{XL_i^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$c_{X^+}^M(0) = c_{X^+}^W(0)e^\eta \quad (5.5)$$

donde

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}) \quad (5.6)$$

$1 \leq i \leq n$ para los n complejos formados, c^* , representa la concentración inicial total de ión en la fase acuosa ($c^* = c_{X^+}^* + \sum_{i=1}^n c_{XL_i^+}^*$), $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}$ es el potencial formal de transferencia para el ión libre X^+ y β_i^p es la constante de complejación global para los distintos complejos XL_i^+ en la fase p ($= W, M$).

$$\beta_i^p = \prod_{s=1}^i K_s^p = \frac{c_{XL_i^+}^p(x,t)}{c_{X^+}^p(x,t)} \quad \forall x,t \quad ; \quad i \geq 1 \quad ; \quad p = W, M \quad (5.7)$$

con K_i^p siendo la constante de equilibrio para cada reacción de complejación individual.

$$\left. \begin{aligned} K_i^p &= \frac{c_{XL_i^+}^p(x,t)}{c_{XL_{i-1}^+}^p(x,t)} \\ c_{XL_0^+}^p(x,t) &= c_{X^+}^p(x,t) \end{aligned} \right\} \quad \forall x,t \quad ; \quad i \geq 1 \quad ; \quad p = W, M \quad (5.8)$$

Los demás símbolos tienen su significado habitual.

Es importante señalar que las ecuaciones (5.7) y (5.8) están definidas bajo la hipótesis de pseudo-primer orden para las n reacciones de complejación; las constantes de complejación globales reales y las constantes de equilibrio reales para cada reacción de complejación, β_i^p and K_i^p , serían las siguientes

$$\beta_i^p = \prod_{s=1}^i K_s^p = \frac{c_{XL_i^+}^p(x,t)}{c_{X^+}^p(x,t)c_L^p(x,t)^i} \quad (5.9)$$

y

$$K_i^p = \frac{c_{XL_i^+}^p(x,t)}{c_{XL_{i-1}^+}^p(x,t)c_L^p(x,t)} \quad (5.10)$$

con $c_{XL_0^+}^p(x,t) = c_{X^+}^p(x,t)$, $i \geq 1$ y $p = W, M$.

Para resolver el problema dado por las ecs. (5.1)-(5.6) definimos la nueva variable ³³

$$c_T^p(x,t) = c_{X^+}^p(x,t) + \sum_{i=1}^n c_{XL_i^+}^p(x,t) \quad (5.11)$$

que hace referencia a la concentración total de especie iónica en fase p . Si introducimos esta nueva variable en el sistema de ecuaciones diferenciales difusivo-cinético dado por la ec. (5.1), y asumimos que las velocidades de formación y disociación de los distintos complejos en fase acuosa y orgánica, $k_1^{p,i}$ y $k_2^{p,i}$, son lo suficientemente rápidas en comparación con las velocidades de difusión, para poder considerar que las reacciones de complejación y descomplejación están en equilibrio incluso cuando la corriente está fluyendo a través del sistema (en definitiva, que las ecs. (5.7) y (5.8) son válidas para cualquier posición y tiempo de experimento), el sistema de ecuaciones difusivo-cinéticas (5.1) se convierte en un sistema puramente difusivo en la nueva variable $c_T^p(x,t)$

$$\frac{\partial c_T^p(x,t)}{\partial t} = D_{eff}^p \frac{\partial^2 c_T^p(x,t)}{\partial x^2} \quad (5.12)$$

con

$$D_{eff}^p = \frac{D_{X^+}^p + \sum_{i=1}^n D_{XL_i^+}^p \beta_i^p}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^p} \quad (5.13)$$

En esta situación particular en la que la concentración de todas las especies satisfacen la condición de equilibrio químico (e.d., ecs. (5.7) y (5.8)), la ecuación (5.13) para el coeficiente de difusión efectivo en fase p , D_{eff}^p , es simplemente igual a la media ponderada de los coeficientes de difusión de las especies implicadas en la transferencia iónica.

La introducción de las ecs. (5.7), (5.8) y (5.11) en las ecs. (5.2) - (5.5) lleva a las siguientes condiciones de contorno en función de $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{array} \right\} \quad c_T^W(x,0) = c_T^W(-\infty,t) = c^* \quad (5.14)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad c_T^M(x,0) = c_T^M(\infty,t) = 0 \quad (5.15)$$

$$-\frac{I}{FA} = D_{eff}^W \left(\frac{\partial c_T^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{eff}^M \left(\frac{\partial c_T^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.16)$$

$$c_T^M(0) = c_T^W(0) \omega e^\eta \quad (5.17)$$

con

$$\omega = \frac{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^M}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^W} \quad (5.18)$$

y con η dado por la ec.(5.6).

En estas condiciones, el problema de transporte dado por las ecs. (5.12) - (5.17) es formalmente idéntico al correspondiente a un proceso de transferencia iónica simple y reversible en las incógnitas $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$ (como el dado en la

referencia [34]), de manera que la obtención de las expresiones para los perfiles de concentración y las concentraciones interfaciales correspondientes a las pseudo-especies $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$, dadas por ecs. (A.1) y (A.2) del Apéndice, es inmediata.

Sustituyendo las expresiones para los perfiles de las pseudo-especies $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$ en la expresión general para la corriente por difusión (ec. (5.16)), obtenemos la siguiente expresión para la corriente asociada a la transferencia iónica facilitada bajo condiciones de reversibilidad para la transferencia iónica y equilibrio químico para las n reacciones de complejación acopladas a la transferencia cuando se aplica al sistema un potencial constante

$$I = FA\sqrt{\frac{D_{eff}^W}{\pi t}} (c^* - c_T^W(0)) = FA\sqrt{\frac{D_{eff}^W}{\pi t}} c^* \frac{\Omega e^\eta}{1 + \Omega e^\eta} \quad (5.19)$$

donde

$$\Omega = \omega \left(\frac{D_{eff}^M}{D_{eff}^W} \right)^{1/2} \quad (5.20)$$

Las expresiones para los perfiles de concentración de las distintas especies implicadas en el proceso de transferencia iónica facilitada $c_{X^+}^W(x,t)$, $c_{X^+}^M(x,t)$, $c_{XL_i^+}^W(x,t)$ y $c_{XL_i^+}^M(x,t)$, están asociadas con las de las pseudo-especies $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$ a través de las constantes de complejación correspondientes (ec. (5.8)). Consecuentemente, combinando las ecs. (A.1), (A.2), (5.8) y (5.11), obtenemos las expresiones para los perfiles de concentración del ión libre y los distintos complejos en las fases W y M dadas por las ecs. (A.4) y (A.5).

La ec. (5.19) puede reescribirse como sigue

$$E = E^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I}{I_{lim} - I} \right) \quad (5.21)$$

donde $E^{1/2}$ es el potencial de onda media del proceso en relación a la transferencia del ión libre X^+

$$E^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i'^M}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i'^W} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{D_{eff}^M}{D_{eff}^W} \right) \quad (5.22)$$

e I_{lim} está dada por

$$I_{lim} = FA \sqrt{\frac{D_{eff}^W}{\pi t}} c^* \quad (5.23)$$

Asumiendo que tanto el ión X^+ como sus distintos complejos satisfacen la ecuación de Nernst para la interfase L/L⁵ podemos obtener la siguiente relación para sus potenciales formales de transferencia

$$\Delta_M^W \phi_{XL_i^+}^{0'} = \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\beta_i'^W}{\beta_i'^M} \right) \quad (5.24)$$

y teniendo en cuenta esta ecuación, el potencial de onda media de transferencia iónica puede escribirse en función de cualquiera de las especies implicadas capaces de transferirse a través de la ITIES

$$E^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{XL_i^+}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\beta_i'^W \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_s'^M \right)}{\beta_i'^M \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_s'^W \right)} \right] - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{D_{eff}^M}{D_{eff}^W} \right) \quad (5.25)$$

5.2.2. Aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos de potencial

Si consideramos ahora que se aplica al sistema una secuencia arbitraria de pulsos de potencial $E^1, E^2, \dots, E^j, \dots$, la solución general para los perfiles de concentración correspondientes al j -ésimo potencial aplicado puede obtenerse fácilmente, puesto que como hemos demostrado en la sección anterior para la aplicación de un pulso de potencial, el problema de la transferencia iónica facilitada en las incógnitas $c_{X^+}^{W,j}(x,t)$, $c_{X^+}^{M,j}(x,t)$, $c_{XL_T^+}^{W,j}(x,t)$ y $c_{XL_T^+}^{M,j}(x,t)$ se transforma en un problema formalmente idéntico al de una transferencia iónica simple cuando se introducen como nuevas variables las concentraciones iónicas totales $c_T^{W,j}(x,t)$ y $c_T^{M,j}(x,t)$. Así, teniendo en cuenta que el problema que nos ocupa es lineal, y consecuentemente, cualquier combinación lineal de soluciones es a su vez solución del mismo, y que además las concentraciones interfaciales únicamente dependen del potencial aplicado y no del tiempo (análogamente a las correspondientes a la transferencia iónica simple, ecs. (2.14) del Capítulo 2), podemos establecer que este problema cumplirá el principio de superposición³⁵, de tal manera que la corriente correspondiente a la aplicación del j -ésimo pulso de potencial puede escribirse como sigue (ver Apéndice)

$$\frac{I_j(t)}{I_{lim}(\tau)} = \sum_{m=1}^j \frac{1}{\sqrt{j-m+1}} (F_{\Omega}(\eta_{m-1}) - F_{\Omega}(\eta_m)) \quad (5.26)$$

donde $F_{\Omega}(\eta_j)$ es la función que contiene la dependencia con el potencial aplicado

$$\left. \begin{aligned} F_{\Omega}(\eta_j) &= \frac{1}{1 + \Omega e^{\eta_j}}; \quad j \geq 1 \\ F_{\Omega}(\eta_0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

con

$$\eta_j = \frac{F}{RT} (E_j - \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}) \quad (5.28)$$

e $I_{lim}(\tau)$ dada por

$$I_{lim}(\tau) = FAc^* \sqrt{\frac{D_{eff}^W}{\pi\tau}} \quad (5.29)$$

con τ siendo la duración de cada pulso de potencial, supuesta idéntica para los j pulsos aplicados.

5.3. Perfiles de concentración en el caso particular de un complejo de estequiometría 1:1 (Metal:Ligando)

En aras de la simplicidad y para una mayor comprensión de los resultados teóricos que se presentan a continuación, en lo sucesivo consideraremos que únicamente se forma un complejo de estequiometría 1:1 metal:ligando en ambas fases, y denotaremos como K'^W y K'^M a las constantes de complejación en las fases acuosa y orgánica $K_1'^W$ and $K_1'^M$.

En estas condiciones las expresiones para las concentraciones interfaciales del ion libre y del complejo en las fases acuosa y orgánica (ecs. (A.5)) se simplifican como sigue

$$\left. \begin{aligned} c_{X^+}^W(0) &= \frac{c^*}{(1+\Omega e^\eta)(1+K'^W)}; & c_{XL^+}^W(0) &= \frac{K'^W c^*}{(1+\Omega e^\eta)(1+K'^W)} \\ c_{X^+}^M(0) &= c_{X^+}^W(0)e^\eta & ; & c_{XL^+}^M(0) &= c_{XL^+}^W(0) \frac{K'^M}{K'^W} e^\eta \end{aligned} \right\} \quad (5.30)$$

con

$$\Omega = \left(\frac{1+K'^M}{1+K'^W} \right) \left(\frac{D_{eff}^M}{D_{eff}^W} \right)^{1/2} \quad (5.31)$$

y

$$D_{eff}^p = \frac{D_{X^+}^p + D_{XL^+}^p K'^p}{1+K'^p} \quad (5.32)$$

5.3.1 Influencia de la magnitud de la relación de coeficientes de difusión

En la Figura 5.1 se muestra la influencia de la relación de coeficientes de difusión entre el ión libre y el complejo, $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$, en los perfiles de concentración correspondientes a la transferencia iónica facilitada en el caso particular que estamos considerando. Hemos variado $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ desde la situación $D_{XL^+}^\alpha / D_{X^+}^\alpha = 5$ (Fig. 5.1(a)) en la que el complejo difunde cinco veces más rápido que el ligando en ambas fases, hasta $D_{XL^+}^\alpha / D_{X^+}^\alpha = 0.01$ (Fig. 5.1(d)) donde el complejo puede considerarse prácticamente inmóvil con respecto al ion libre. Como valores para las constantes de complejación hemos elegido $K'^W = 5$ y $K'^M = 25$, de manera que podemos afirmar que globalmente la transferencia del ión X^+ de la fase acuosa a la orgánica está facilitada. Con respecto a la relación de coeficientes de difusión en las fases acuosa y orgánica hemos tomado $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ y $D_i^W / D_i^M = 10^3$ (con $i = X^+, XL^+$), que se correspondería con la situación experimental de una transferencia iónica en un sistema de membrana polimérica.

El valor del espesor de la capa de difusión lineal o de Nernst para cada especie, δ_i^p (con $i = X^+, XL^+$ y $p = W, M$), se muestra en todos los casos. Dicho valor se ha obtenido por extrapolación del gradiente de concentración de cada especie a la distancia a la que la concentración de dicha especie toma el valor del seno, de acuerdo a la siguiente expresión ³⁶

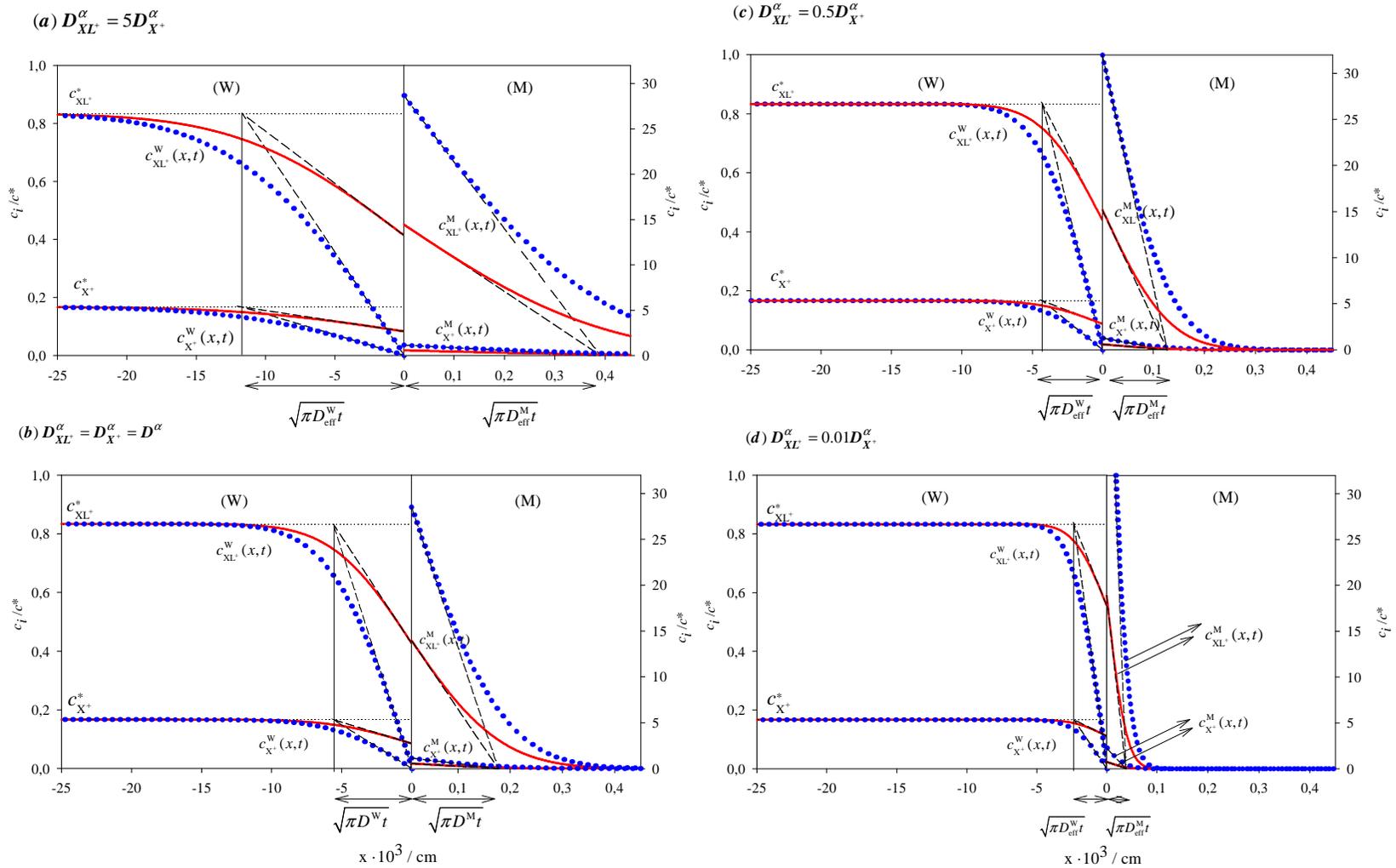


Figura 5.1. Perfiles de concentración obtenidos a partir de (A.4), (5.30)-(5.32) para la transferencia iónica facilitada por la formación de un complejo de estequiometría 1:1 metal:ligando en ambas fases, para distintos valores de $D_{XL}^p / D_{X^+}^p$ (mostrados en las figuras, $p = W, M$) y para dos valores del potencial aplicado: $E \rightarrow \infty$ (línea de puntos azul) y $E \approx E^{1/2}$ (línea roja). Los perfiles de concentración lineal obtenidos a partir de la ec. (5.33) se adjuntan en cada caso (líneas negras discontinuas). El valor de concentración de cada especie en el seno de la disolución se indica con una línea horizontal de puntos. $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $K^{W'} = 5$, $K^{M'} = 25$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_i^W / D_i^M = 10^3 (i = X^+, XL^+)$, $T = 298.15 \text{ K}$.

$$c_i^p(x,t) = c_i^p(0,t) + (\Delta c_i^p / \delta_i^p) x \quad (5.33)$$

donde $c_i^p(x,t)$ representa el perfil de concentración lineal de la especie i en la fase p .

Comparando las Figuras 5.1(a) – 5.1(d) obtenemos una serie de conclusiones interesantes acerca del comportamiento del sistema bajo las condiciones de equilibrio total seleccionadas. En primer lugar, observamos que para un valor dado de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ el espesor de la capa de difusión de Nernst en cada fase es idéntico para el ión libre y el complejo. Esto se debe al hecho de que bajo las condiciones particulares que estamos asumiendo, en las que el equilibrio químico se establece para cualquier posición y tiempo de experimento, la difusión de ambas especies está gobernada por el coeficiente de difusión efectivo, y no por el de cada especie por separado (ver también ecs. (A. , (5.30) - (5.32)). Además, comparando las curvas construidas a los dos potenciales seleccionados (condiciones de corriente límite o $E \rightarrow \infty$, dadas por líneas azules punteadas, y $E \approx E^{1/2}$, dadas por líneas rojas) en cualquiera de las figuras 5.1(a)-(d), podemos concluir que el espesor de la capa de difusión de Nernst δ_i^p es independiente del potencial aplicado. De hecho, hemos verificado que $\delta^p = \sqrt{\pi D_{eff}^p t}$ para todas las curvas presentadas.

En las Tablas 5.1 y 5.2 se recogen los valores para el espesor de la capa de difusión de Nernst y real (δ_i^p y $\delta_{99,i}^p$, respectivamente) correspondientes a las distintas situaciones consideradas en la Figura 5.1. $\delta_{99,i}^p$ se define como la zona de enriquecimiento o agotamiento de la especie i adyacente a la interfase, y se ha calculado en cada caso directamente de los perfiles de concentración como la distancia a la que la concentración de especie alcanza el 99% de su concentración en el seno si nos referimos a especies en fase acuosa, o el 1% de la concentración interfacial si nos referimos a especies en fase orgánica.

$D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$	(W) Phase		(M) Phase	
	$E \rightarrow \infty$	$E \approx E^{1/2}$	$E \rightarrow \infty$	$E \approx E^{1/2}$
	$\delta_{X^+}^W = \delta_{XL^+}^W$		$\delta_{X^+}^M = \delta_{XL^+}^M$	
5	11.668		0.39	
1	5.605		0.177	
0.5	4.281		0.128	
0.01	2.35		0.039	

Tabla 5.1. Valores para el espesor de la capa de difusión lineal o de Nernst $\delta \cdot 10^3$ (cm) para los perfiles de concentración presentados en las Figs. 5.1(a)-(d). ($D_{X^+}^W = 10^{-5}$ cm²/s; $D_i^M = D_i^W / 10^3$; $i = X^+, XL^+$)

$D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$	(W) Phase		(M) Phase	
	$E \rightarrow \infty$	$E \approx E^{1/2}$	$E \rightarrow \infty$	$E \approx E^{1/2}$
	$\delta_{99,X^+}^W = \delta_{99,XL^+}^W$		$\delta_{99,X^+}^M = \delta_{99,XL^+}^M$	
5	24	21.7	0.802	
1	11.55	10.4	0.365	
0.5	8.8	7.9	0.263	
0.01	4.85	4.1	0.08	

Tabla 5.2. Valores calculados para el espesor de la capa de difusión real $\delta_{99} \cdot 10^3$ (cm) para los perfiles de concentración presentados en las Figs. 5.1(a)-(d). ($D_{X^+}^W = 10^{-5}$ cm²/s; $D_i^M = D_i^W / 10^3$; $i = X^+, XL^+$).

De la comparación de ambas Tablas se demuestra que, como cabría esperar, el espesor de la capa de difusión real es mayor al de la capa de difusión lineal en todos los casos, independientemente de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$. También que, a diferencia del espesor de la capa de difusión lineal, $\delta_{99,i}^p$ sí depende del potencial aplicado, tomando distintos valores en la fase acuosa para potenciales de corriente límite y para $E \approx E^{1/2}$. La determinación de δ_i^p y $\delta_{99,i}^p$ es clave para el análisis de procesos tanto de transferencia iónica como electrónica, como por ejemplo para predecir si las condiciones de difusión semi-infinita pueden establecerse o no ^{31,36}.

5.3.2. Influencia de la magnitud de las constantes de equilibrio

En la Figura 5.2 se muestran los perfiles de concentración en condiciones de corriente límite para la reacción de transferencia asistida considerada, a distintos valores de las constantes de complejación K'^W y K'^M . Específicamente, en la Fig. 5.2(a) la magnitud de K'^W se mantiene constante en un valor de 10, y K'^M se varía desde $K'^M = 0$ (situación que se corresponde con un mecanismo CE, y denotaremos como $C_{equilibrio}E_{reversible}$, $C_{eq}E_r$, dadas las condiciones de total reversibilidad que estamos considerando) hasta $K'^M = 50$. Del mismo modo, en la Fig. 5.2(b) K'^M se mantiene constante en un valor de 5, y K'^W varía desde $K'^W = 0$ (que se corresponde con mecanismo EC y denotaremos como $E_{reversible}C_{equilibrio}$, E_rC_{eq} ,) hasta $K'^W = 50$. Las curvas rojas corresponden al ion libre y las azules hacen referencia al complejo.

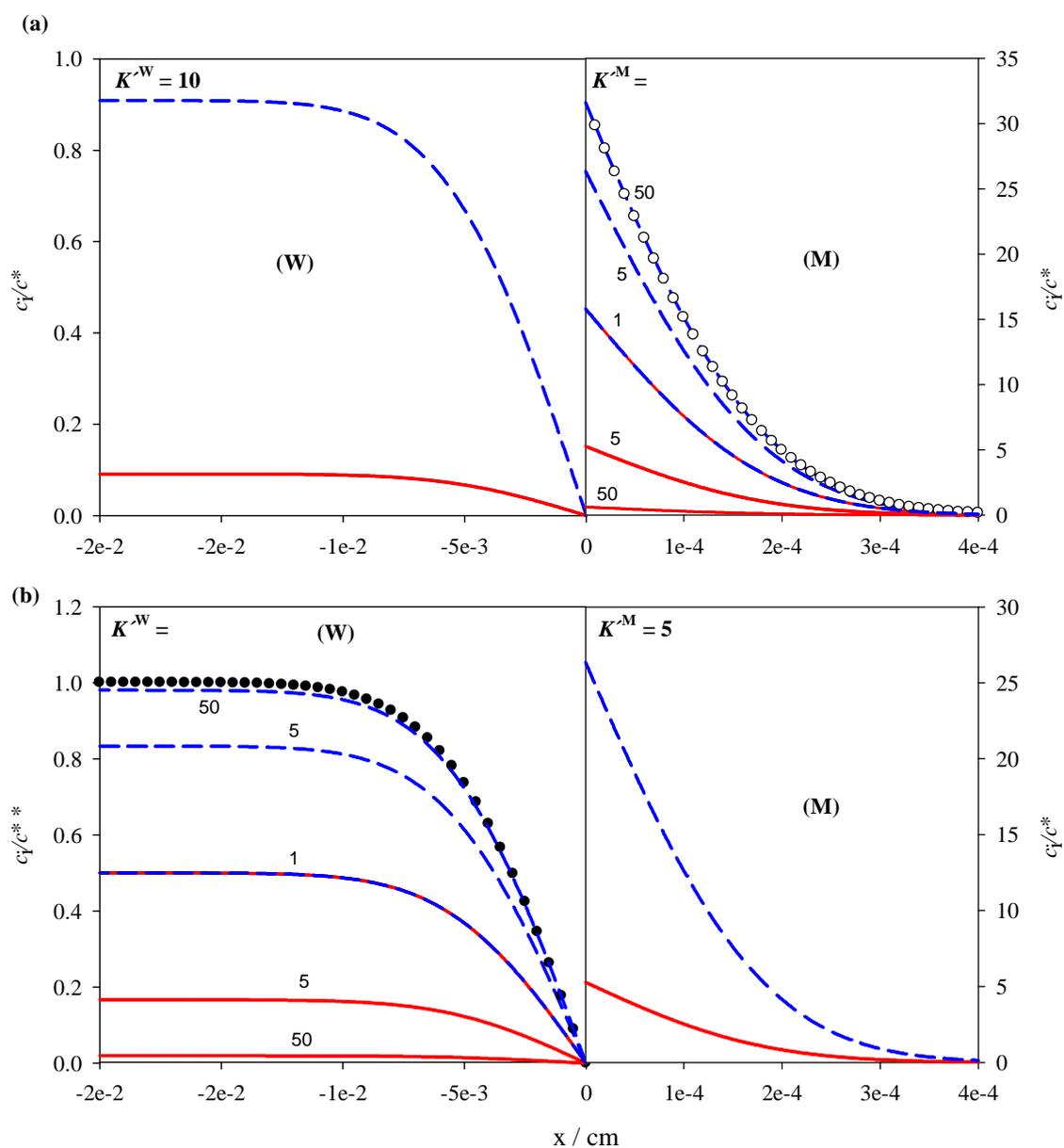


Figura 5.2. Perfiles de concentración teóricos (obtenidos de las ecs. (A.4), (5.30)-(5.32)) para la transferencia facilitada por la formación de un complejo de estequiometría 1:1 en ambas fases para distintos valores de K'^w y K'^M . **5.2(a):** $K'^w = 10$; $K'^M = 0$ (círculos blancos), 1, 5 y 50; **5.2(b):** $K'^w = 0$ (círculos negros), 1, 5 y 50. y $K'^M = 5$. Las líneas rojas hacen referencia al ión y líneas azules al complejo. $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^w = D_{XL^+}^w = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, $D_{X^+}^M = D_{XL^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ y $T = 298.15 \text{ K}$.

A partir de la Fig. 5.2(a) podemos observar que, en las condiciones de corriente límite seleccionadas, los perfiles de concentración en fase acuosa son independientes de la magnitud de K'^M , puesto que aparecen solapados sea cual sea el valor de este parámetro (ver también ecs. (A. , (5.30) - (5.32)). En

contraste, los perfiles de concentración en fase orgánica sí dependen del valor de K'^M . Así, mientras que para $K'^M = 0$ (círculos blancos) solamente se observa una curva correspondiente al ión libre, a medida que K'^M aumenta y el complejo XL^+ comienza a formarse aparecen dos curvas para cada valor de K'^M , una correspondiente al ión y la otra al complejo (ver las curvas con $K'^M = 5$ y 50 en la Fig. 5.2(a)). Para la situación particular en la que las concentraciones de ion libre y complejo en la membrana son iguales ($K'^M = 1$), las curvas correspondientes a ambas especies aparecen solapadas en la figura. Un razonamiento similar puede establecerse para la Figura 5.2(b).

5.4. Voltametría Cíclica

Como mencionamos en el capítulo 3, la perturbación potencial-tiempo correspondiente a la técnica de barrido CV

$$\left. \begin{aligned} E(t) &= E_{initial} + vt \quad \text{for } t \leq t_{inv} \\ E(t) &= E_{final} - vt \quad \text{for } t > t_{inv} \end{aligned} \right\} \quad (5.34)$$

puede obtenerse como caso límite de la correspondiente a la técnica de pulsos CSCV

$$\left. \begin{aligned} E_j &= E_{initial} + j\Delta E \quad \text{for } j \leq N/2 \\ E_j &= E_{final} - \left(j - \frac{N}{2}\right)\Delta E \quad \text{for } j > N/2 \end{aligned} \right\} \quad N = \text{numero de pulsos aplicados} \quad (5.35)$$

cuando la amplitud de pulso $\Delta E (= v\tau)$, a velocidad de barrido constante, tiende a cero ⁶.

A partir de la ecuación general para la aplicación de una secuencia arbitraria de pulsos al estudio de la transferencia facilitada en las condiciones que estamos considerando (ec. (5.26)) y las ecs. (5.34) y (5.35) para la forma de la perturbación

de potencial, deducimos la respuesta I/E en CV en este tipo de transferencia facilitada ^{6, 34, 37}

$$\frac{I_{cv}}{FAc^* \sqrt{\frac{D_{eff}^w F}{RT} \nu}} = \sum_{m=1}^j \frac{1}{\sqrt{\pi \delta_{mj}}} (F_{\Omega}(\eta_{m-1}) - F_{\Omega}(\eta_m)) \quad , p = 1, \dots, N \quad (5.36)$$

con δ_{mj} definido como sigue (ec. (3.59) del Capítulo 3)

$$\delta_{mj} = \frac{F}{RT} (j - m + 1) \Delta E \quad (5.37)$$

5.5. Voltimetría de Onda Cuadrada

Partiendo del esquema de la perturbación de potencial en onda cuadrada (ecs. (2.22) y (2.23) del Capítulo 2)

$$\left. \begin{aligned} E_p^{index} &= E_p + (-1)^p E_{sw}; \quad p = 1, \dots, \frac{np}{2} \\ E_p^{index} &= E_{np-p+1}^{index} \quad ; \quad p = \frac{np}{2} + 1, \dots, np \end{aligned} \right\} \quad (5.38)$$

y la ecuación general para la respuesta I/E dada por la ec. (5.26), obtenemos la siguiente expresión para la corriente en onda cuadrada para la transferencia facilitada en condiciones de equilibrio total (reversibilidad para la transferencia iónica y equilibrio químico para la/s reacción/es de complejación) ^{6, 34, 37}:

$$I_{SW} = I_{lim}(\tau) \left[\sum_{j=1}^{2p-1} (F_{\Omega}(\eta_j) - F_{\Omega}(\eta_{j-1})) \left(\frac{1}{\sqrt{2p-j+1}} - \frac{1}{\sqrt{2p-j}} \right) + F_{\Omega}(\eta_{2p}) - F_{\Omega}(\eta_{2p-1}) \right] \quad (5.39)$$

con $F_{\Omega}(\eta_p)$ e $I_{lim}(\tau)$ dados por las ecs. (5.27) y (5.29), respectivamente.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestra la influencia de las constantes de complejación K'^w y K'^M en los voltagramas cíclicos y de onda cuadrada calculados

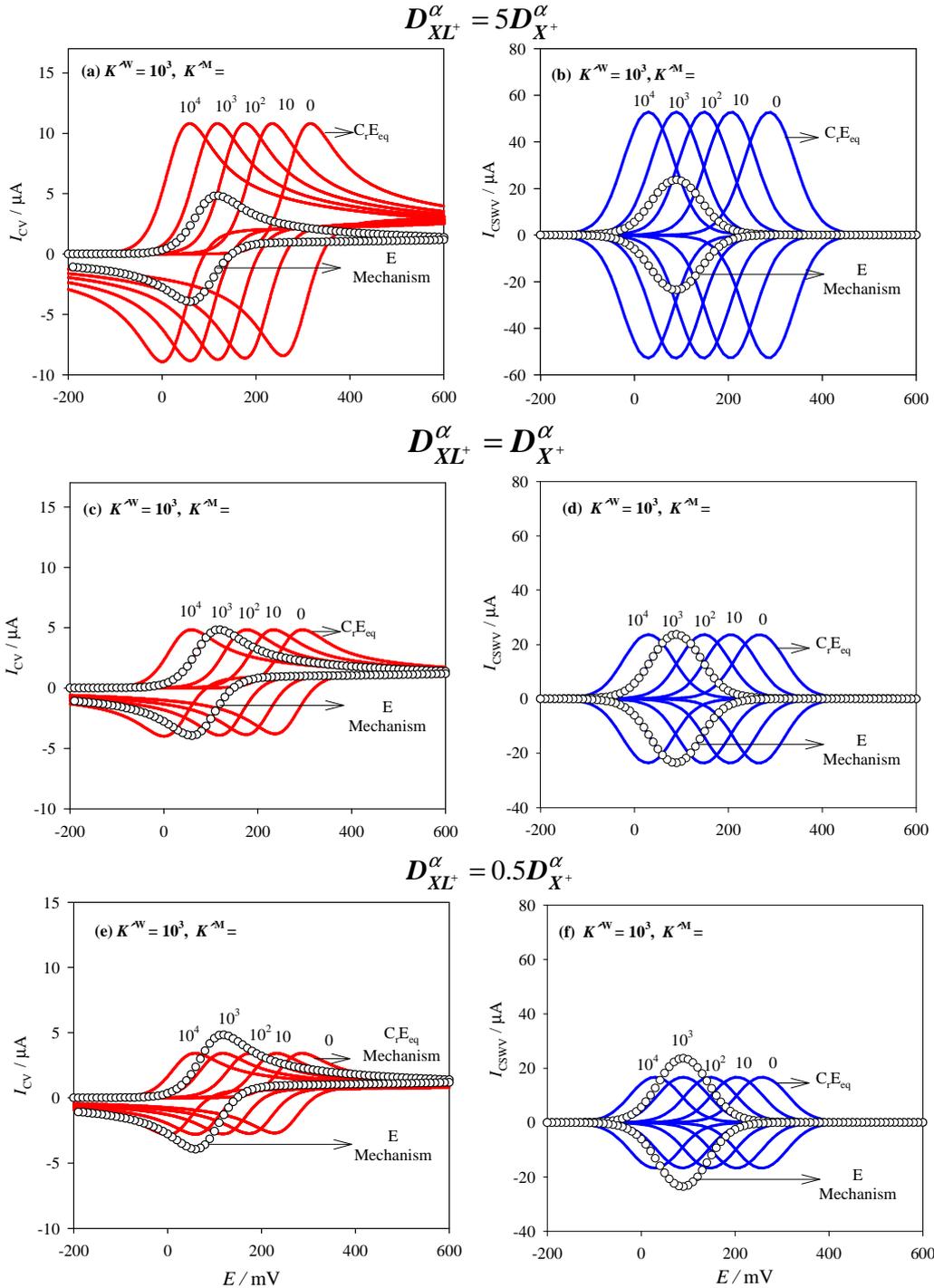


Figura 5.3. Influencia de la magnitud de la constante de complejación en la membrana K^M en los voltagramas CV y SWV (izquierda y derecha, respectivamente, calculados a partir de las ecs. (5.36) y 5.39)), para tres relaciones distintas $D_{XL^+}^{\alpha} / D_{X^+}^{\alpha}$ dadas en las figuras. Círculos blancos indican los voltagramas correspondientes a la transferencia iónica simple o mecanismo E (que se obtiene haciendo $K^W = K^M = 0$ en las ecs. (5.36) y (5.39)). $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s}$, $D_i^W / D_i^M = 10^3$ ($i = X^+, XL^+$) y $T = 298.15 \text{ K}$. Parámetros de la técnica: $\Delta E = 1 \text{ mV}$ y $v = 5 \text{ mV/s}$ para CV; $E_s = 10 \text{ mV}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$ y $\tau = 0.3 \text{ s}$ para SWV.

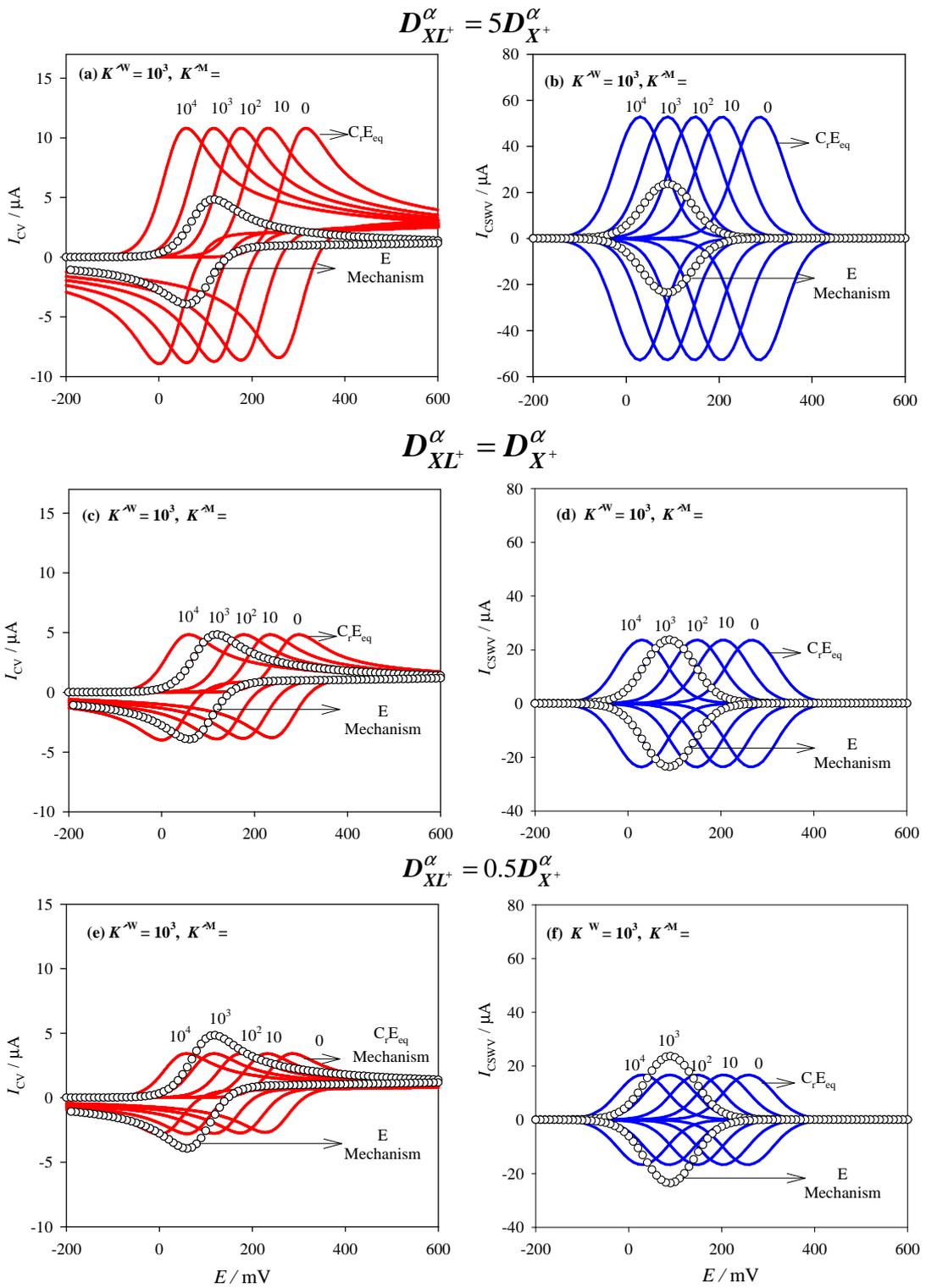


Figura 5.4. Ídem para la influencia de K^W

a partir de las ecs. (5.36) y (5.39), correspondientes a la transferencia iónica facilitada en el caso de formación de un complejo 1:1 en ambas fases, para tres relaciones diferentes $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ (dadas en las figuras) y para $D_i^W / D_i^M = 10^3$ ($i = X^+, XL^+$).

Comparando las Figs. 5.3 y 5.4 observamos que la magnitud de las constantes de equilibrio influye de manera importante en la posición de los voltogramas en ambas técnicas para cualquiera de las relaciones de coeficientes de difusión $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ consideradas. Así, para un valor constante de K'^W (Figura 5.3), los voltogramas se desplazan a potenciales más negativos conforme K'^M aumenta, como consecuencia de que la transferencia iónica de W a M se hace más fácil al aumentar la estabilidad del complejo en la membrana. Opuestamente, si K'^M se mantiene fija y K'^W aumenta, los voltogramas - tanto en CV como en SWV - se desplazan a potenciales más positivos, puesto que la transferencia iónica se dificulta al aumentar la estabilidad del complejo en el agua (Figura 5.4). En el caso particular en el que $K'^W = K'^M$, el complejo tiene la misma estabilidad en la fase acuosa y en la orgánica, y esto se traduce en que la posición de las curvas de transferencia facilitada coincide con la correspondiente a transferencia iónica simple (mecanismo E) en todos los casos, independientemente de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$. Con respecto a la influencia de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ en la posición de los voltogramas CV y SWV, observando las distintas figuras presentadas podemos concluir que dicha influencia en la posición de los picos es despreciable.

Con respecto a la influencia de la magnitud de las constantes de complejación K'^W y K'^M en la altura de los voltogramas CV y SWV, atendiendo a las Figs. 5.3 y 5.4 podemos observar que las alturas de pico son prácticamente insensibles al valor de K'^M independientemente de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$; y tanto más sensibles a K'^W cuanto mayor es la dicha relación. Más concretamente, en las Fig. 5.3(a)-(f) observamos que para K'^W fijo, la altura de los picos SWV tanto para la entrada como para la salida del ión de la membrana (pico positivo y negativo, respectivamente) permanece inalterada para cualquier valor de K'^M para una

determinada relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$, y sólo la altura de los picos de salida en CV aumenta ligeramente al aumentar la magnitud de K^M . Este hecho pone de manifiesto que este tipo de reacciones de transferencia facilitada no podría detectarse basándonos en la influencia de K^M . Por el contrario, tanto los picos de entrada como los de salida en CV y SWV son sensibles al valor de K^W si $D_{XL^+}^p \neq D_{X^+}^p$ (Figs. 5.4(a), (b), (e) y (f)). Concretamente, si $D_{XL^+}^p > D_{X^+}^p$, los picos de entrada y salida del ión aumentan en valor absoluto con K^W hasta $K^W \leq 100$, y a partir de este valor permanecen constantes (Figs. 5.4(a) y (b)); y si $D_{XL^+}^p < D_{X^+}^p$, los picos de entrada y salida disminuyen en valor absoluto hasta $K^W \leq 100$, aunque en menor extensión que en el caso anterior (Fig. 5.4(d) y (f)). Este comportamiento se atribuye a cambios en D_{eff}^W a través de la influencia de K^W y de $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ en el mismo (ver ecs (5.13), (5.36) y (5.39)). De igual modo, basándonos en el valor de D_{eff}^W también se explicaría la insensibilidad de las alturas de pico al valor de K^W en la situación particular en la que $D_{XL^+}^p = D_{X^+}^p$ (Figs. 5.4(c)-(d)).

En la Tabla 5.3 se recogen las expresiones para los potenciales de pico, E_{peak} , y alturas de pico, I_{peak} , correspondientes a los procesos de entrada (uptake) y salida (release) de ión en la membrana para el proceso de transferencia iónica facilitada que estamos considerando.

SWV	CV
$E_{\text{peak,SWV}}^{\text{uptake}} = E_{\text{peak,SWV}}^{\text{release}} = E^{1/2} \quad (5.40)$	$E_{\text{peak,CV}}^{\text{uptake}} = E^{1/2} + 1.109 \frac{RT}{F} \quad (5.41)$
	$E_{\text{peak,CV}}^{\text{release}} = E^{1/2} - 1.109 \frac{RT}{F} \quad (5.42)$
$I_{\text{peak,SWV}}^{\text{uptake}} = \left I_{\text{peak,SWV}}^{\text{release}} \right = \frac{0.9281FA(D_{\text{eff}}^W)^{1/2} c^*}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}} \quad (5.43)$	$I_{\text{peak,CV}}^{\text{uptake}} = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} A (D_{\text{eff}}^W)^{1/2} v^{1/2} c^* \quad (5.44)$
	$I_{\text{peak,CV}}^{\text{release}} = -(0.80 \pm 0.02) I_{\text{peak,CV}}^{\text{uptake} (*)} \quad (5.45)$

Tabla 5.3. Coordenadas de pico en SWV y CV para la transferencia iónica reversible facilitada por una serie de reacciones sucesivas de complejacion en equilibrio en las fases (W) y (M). (*) $K^M \leq 10^4$. $E_{\text{SWV}} = 50 \text{ mV}$.

En esta Tabla se pone claramente de manifiesto que tanto los potenciales de pico de entrada del ion en la membrana, $E_{\text{peak}}^{\text{uptake}}$, como los de salida, $E_{\text{peak}}^{\text{release}}$, están directamente relacionados con el potencial de onda media de transferencia asistida tanto en SWV como en CV, siendo sus expresiones análogas a las correspondientes a la transferencia iónica simple^{31, 37}, pero con $E^{1/2}$ dado por la ec. (5.22). El hecho de que el potencial de onda media coincida con el de potencial de pico en onda cuadrada, unido a la excelente minimización de las corrientes de fondo y de carga que esta técnica proporciona^{37, 38}, hacen de la SWV una herramienta muy adecuada para el estudio cuantitativo y caracterización de procesos de transferencia asistida, como se pondrá de manifiesto en las Figuras 5.8 y 5.10.

La diferencia entre los potenciales de pico de entrada y salida en CV es constante e igual a 57 mV (para la transferencia facilitada de un ion monocargado) independientemente de los valores de K^W y K^M y de la relación de coeficientes de difusión. Esto es indicativo de las condiciones de equilibrio total que estamos considerando. Otro indicativo en SWV sería la total simetría que presentan las

curvas I_{SW}/E correspondientes a su barrido de entrada y salida, como puede observarse en cualquiera de los voltogramas de onda cuadrada presentados en las Figs. 5.3 y 5.4 ³⁹.

En la Figura 5.5 se muestra la dependencia de los voltogramas CV y SWV con la relación de coeficientes de difusión en las fases acuosa y orgánica, D_i^W / D_i^M ($i = X^+, XL^+$), para la transferencia iónica considerada. Hemos elegido $D_i^W / D_i^M = 10, 10^3$ and 10^5 , cubriendo el rango usual de movilidades de coeficientes de difusión en experimentos L/L ⁴⁰⁻⁴². Adicionalmente, en cada figura hemos tomado tres valores distintos para la relación entre los coeficientes de difusión de ión y complejo en ambas fases ($D_{XL^+}^\alpha / D_{X^+}^\alpha = 0.5, 1$ y 5).

En esta Figura se observa que la relación D_i^W / D_i^M afecta la posición de los voltogramas SWV y CV, pero no su altura. Así, para valores dados de K'^W y K'^M podemos afirmar que cuanto más lenta es la difusión de las especies electroactivas en la membrana (cuanto mayor es el valor de D_i^W / D_i^M), más desplazados están los picos de los voltogramas hacia potenciales positivos, como consecuencia de que la transferencia iónica se está impidiendo por la mayor lentitud de penetración de las especies en la membrana. Con respecto a la relación entre el coeficiente de difusión del complejo y el ligando en cada fase, a partir de las curvas representadas en la Figura 5.5 podemos afirmar que dicha relación afecta de modo importante a las alturas de pico en ambas técnicas (para valores fijos de K'^W y K'^M las alturas de pico aumentan en valor absoluto con el aumento de $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$), mientras que apenas afecta a su posición, tal y como se ha descrito en las figuras 5.3 y 5.4.

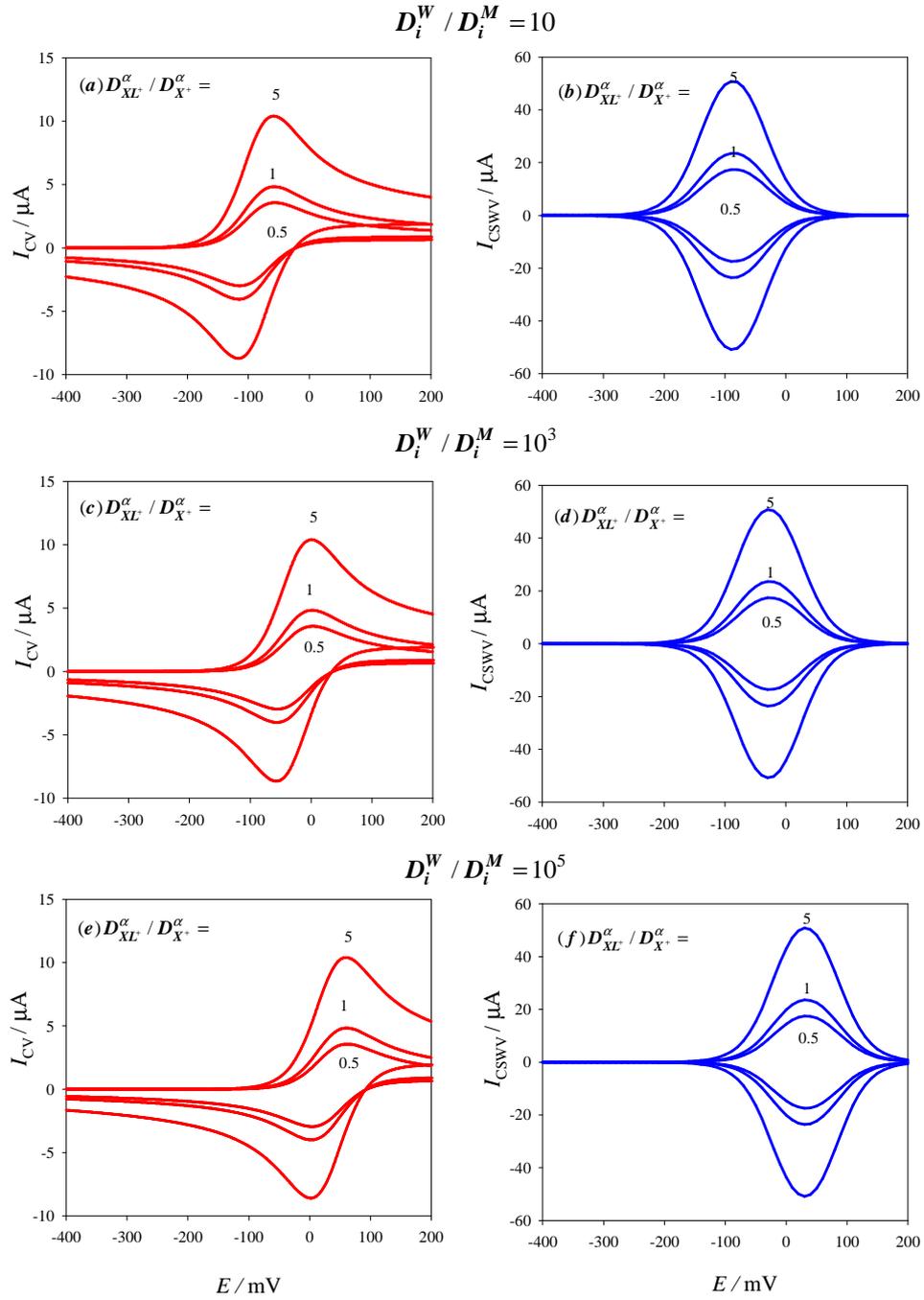


Figura 5.5. Voltagramas teóricos CV y CSWV para la transferencia iónica facilitada (obtenidos de las ecs. (5.36) y (5.39), respectivamente) a distintos valores de $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ y de D_i^W / D_i^M (con $p=W, M$ y $i=X^+, XL^+$), dados en las Figuras. $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M \phi_{X^+}^{0*} = 0 \text{ mV}$, $K^W = 10$, $K^M = 10^3$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ y $T = 298.15 \text{ K}$. Parámetros de la técnica iguales a los de la Figura 5.3.

Las Figuras 5.6 y 5.7 muestran la evolución de las corrientes de pico en CV y CSWV con $\log(K'^W)$ (Figuras 5.6(a) y 5.6(b), respectivamente) y la evolución del potencial de onda media con $\log(K'^M)$ (Figura 5.7), calculadas a partir las ecs. (5.36), (5.39) y (5.22), para distintos valores de $D_{XL^+}^\alpha / D_{X^+}^\alpha$

A partir de estas Figuras podría conseguirse una caracterización total del sistema si la relación de coeficientes de difusión entre el ión y el complejo fuera conocida y diferente de la unidad. Así, una vez determinada la relación $D_{XL^+}^\alpha / D_{X^+}^\alpha$, (lo que podría llevarse a cabo por ejemplo mediante Cronoamperometría de Multipulso ³⁴), el valor para la constante de complejación en el agua podría estimarse de la curva apropiada, I_{peak}^{uptake} o $I_{peak}^{release}$ vs $\log(K'^W)$, siempre y cuando $K'^W < 100$. Una vez obtenida K'^W , el valor de K'^M podría determinarse a partir de la curva adecuada $E^{1/2}$ vs $\log(K'^M)$. A parte de esto, la distinta tendencia que siguen las alturas de pico en CV y SWV cuando $D_{XL^+}^p < D_{X^+}^p$ y cuando $D_{XL^+}^p > D_{X^+}^p$ (Fig. 5.6), también puede ayudar a obtener el valor de la relación $D_{XL^+}^p / D_{X^+}^p$ si logramos realizar varias determinaciones de este parámetro para un mismo sistema, pero a K'^W distintos (dado que K'^W es una constante de pseudo-primer orden con respecto al ligando como se refleja en la ec. (5.10), variar la concentración de ligando moderadamente sería una posible vía de provocar cambios en K'^W).

Figura 5.6

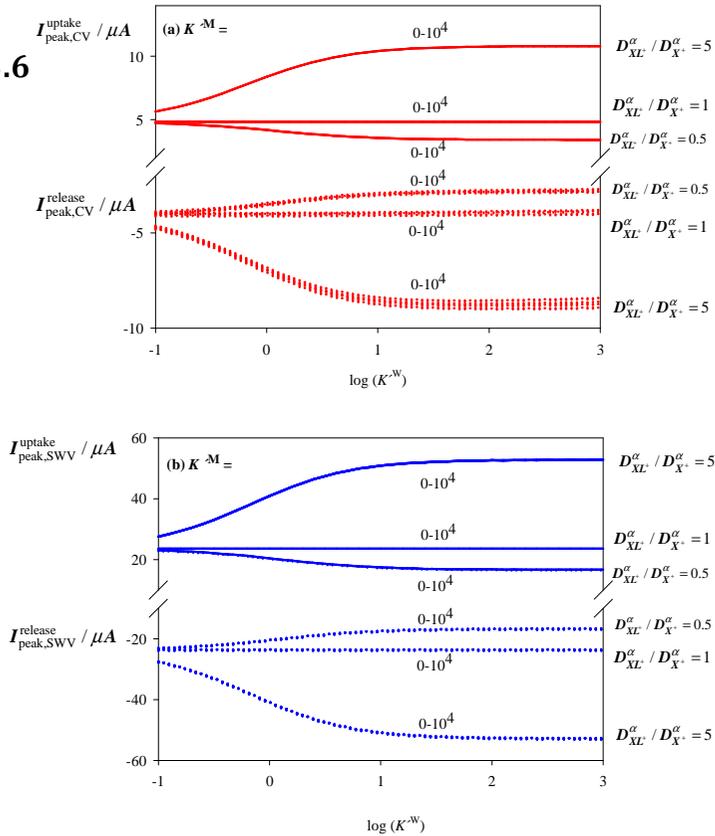


Figura 5.7

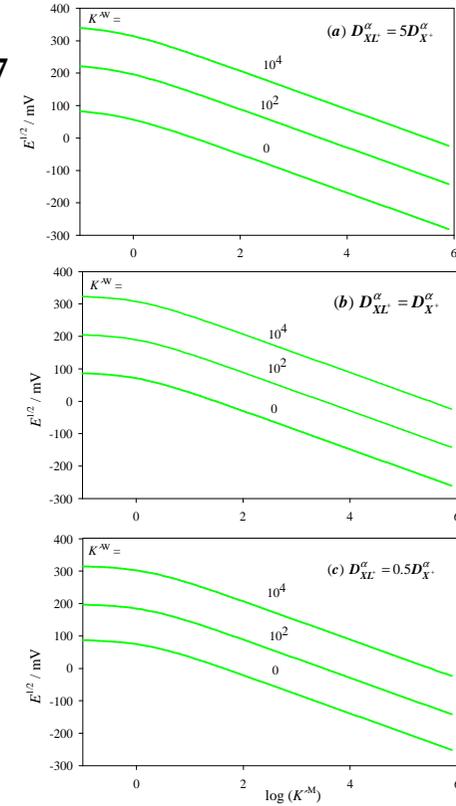


Figura 5.6: Registros teóricos $I_{peak,CV}^{uptake}$ vs $\log(K^M)$ y $I_{peak,CV}^{release}$ vs $\log(K^M)$ (líneas sólidas y punteadas, respectivamente) calculados a partir de la eq. (3.36) (curvas **a**) y $I_{peak,CSWV}^{uptake}$ vs $\log(K^M)$ y $I_{peak,CSWV}^{release}$ vs $\log(K^M)$ calculados a partir de la ec. (3.39) (curvas **b**) para diferentes valores de $D_{XL}^\alpha / D_{X^+}^\alpha$ y K^M (dados sobre las curvas). $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, $D_i^W / D_i^M = 10^3$ ($i = X^+, XL^+$) y $T = 298.15 \text{ K}$. Parámetros de la técnica: como en Figura 5.3.

Figura 5.7: Registros teóricos $E^{1/2}$ vs $\log(K^M)$ calculados a partir de la ec. (3.22) para diferentes valores de $D_{XL}^\alpha / D_{X^+}^\alpha$ y K^M (dados sobre las curvas). $c^* = 1 \text{ mM}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, $D_i^W / D_i^M = 10^3$ ($i = X^+, XL^+$) and $T = 298.15 \text{ K}$.

A parte de estas posibles estrategias para la caracterización del proceso de transferencia facilitada, teniendo en cuenta las expresiones para los potenciales de pico y corrientes de pico recogidas en la Tabla 5.3, podemos definir una serie de expresiones muy útiles para caracterizar el sistema, tomando como referencia la situación en ausencia de ligando (e.d. la transferencia iónica simple) cuyas expresiones de pico se obtienen haciendo K'^W y K'^M igual a cero y $D_{eff}^P = D_{X^+}^P$ en las ecs. (5.40) - (5.45). Así podemos definir ΔE_{peak} como

$$\Delta E_{peak} = E_{peak}(c_L^* \neq 0) - E_{peak}(c_L^* = 0) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K'^W}{1 + K'^M} \right) \left(\frac{D_{eff}^W D_{X^+}^M}{D_{eff}^M D_{X^+}^W} \right)^{1/2} \quad (5.46)$$

que constituye una expresión válida para los picos de entrada y salida en SWV y CV, y es igual a la diferencia entre los potenciales de onda media $E^{1/2}(c_L^* \neq 0) - E^{1/2}(c_L^* = 0)$; e $\Delta I_{peak}^{uptake,release}$ como

$$\Delta I_{peak}^{uptake,release} = I_{peak}^{uptake,release}(c_L^* \neq 0) - I_{peak}^{uptake,release}(c_L^* = 0) \quad (5.47)$$

que es distinto para cada técnica, siendo

$$\Delta I_{peak,CSWV}^{uptake} = \left| \Delta I_{peak,CSWV}^{release} \right| = \frac{0.9281FAc^*}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} \left[(D_{eff}^W)^{1/2} - (D_{X^+}^W)^{1/2} \right] \quad (5.48)$$

para SWV con $E_{SWV} = 50 \text{ mV}$, y

$$\left. \begin{aligned} \Delta I_{peak,CV}^{uptake} &= 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} A\nu^{1/2} c^* \left[(D_{eff}^W)^{1/2} - (D_{X^+}^W)^{1/2} \right] \\ \Delta I_{peak,CV}^{release} &= -0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} A\nu^{1/2} c^* \left[(0.80 \pm 0.02) (D_{eff}^W)^{1/2} - (D_{X^+}^W)^{1/2} \right]^{(*)} \end{aligned} \right\} \quad (5.49)$$

para CV ($(*) K'^M \leq 10^4$).

Las expresiones del tipo dado en ecs. (5.46) - (5.49) son muy útiles en la cuantificación de constantes de equilibrio y coeficientes de difusión, por ejemplo, a través del estudio de la variación de ΔE_{peak} o $\Delta I_{\text{peak}}^{\text{uptake, egress}}$ con la concentración de ligando (c_L^*), como se describe en la referencia ⁴³. Además dichas expresiones son aplicables para todo valor de K'^W y K'^M , salvo la correspondiente a $\Delta I_{\text{peak, CV}}^{\text{release}}$, que se ha deducido para $K'^M \leq 10^4$.

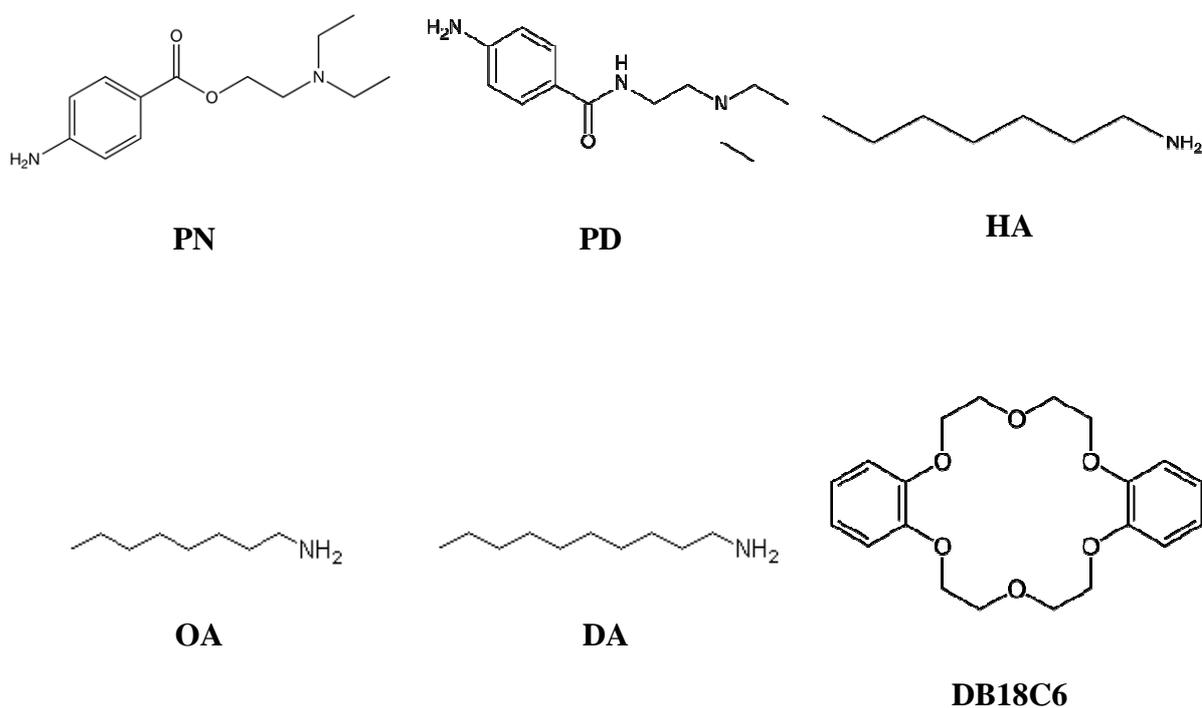
5.6. Estudio voltamétrico de la transferencia facilitada de aminas primarias orgánicas protonadas con CV, SWV y Cronoamperometría

Los estudios teóricos presentados en este capítulo ponen de manifiesto que el uso de CV y SWV, solas o combinadas con otras técnicas como cronoamperometría, pueden ser clave para caracterizar de una forma efectiva y completa procesos de transferencia facilitada en condiciones de reversibilidad para la transferencia iónica y equilibrio químico para las distintas reacciones de complejación sucesivas. Como ejemplo de aplicación práctica, a continuación presentamos un completo estudio electroquímico experimental de la transferencia de las formas protonadas de una serie de aminas orgánicas alquílicas y arílicas, facilitada por el eter corona dibenzo-18-corona-6 (DB18C6). Concretamente, estudiamos la transferencia desde el agua a nuestro sistema de membrana polimérica plastificada (Figura 1.4 del Capítulo 1) de las aminas alifáticas de cadena larga heptilamina (HA), octilamina (OA) y decilamina (DA), y de las aminas aromáticas procaína (PN) y procainamida (PD). Como técnicas utilizamos CV, SWV y Cronoamperometría en condiciones de corriente límite.

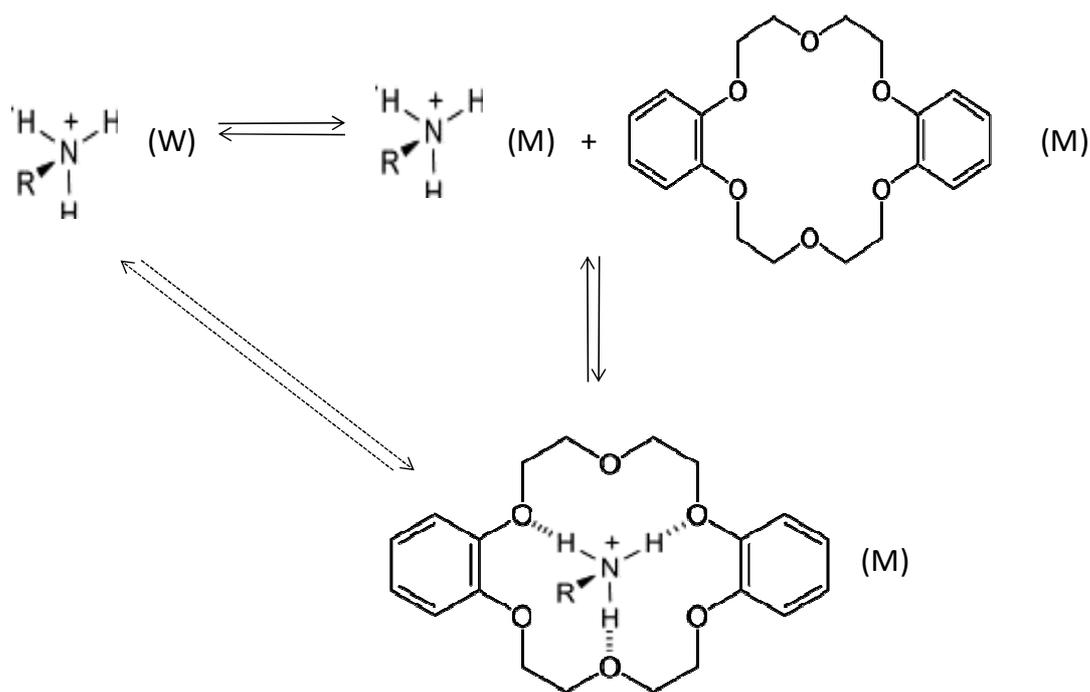
Los estudios de la transferencia de aminas orgánicas son muy importantes en Química y en Bioquímica ⁴⁴. Este grupo de compuestos incluye aminoácidos ⁴⁵, neurotransmisores como las catecolaminas dopamina y serotonina ⁴⁶⁻⁴⁸, y aminas biogénicas como histamina y tiramina ^{49, 50}, todas ellas protonadas bajo condiciones fisiológicas ⁴⁴. Aunque en la literatura existen referencias a estudios electroquímicos de la transferencia de aminas orgánicas protonadas (sobre todo

dopamina y aminoácidos ^{45-48, 51-55}), desde nuestro conocimiento, el estudio de la transferencia de los homólogos de una serie de aminas orgánicas primarias protonadas no se ha llevado a cabo hasta la fecha. Este tipo de estudios resulta muy interesante para elucidar la influencia de la longitud de la cadena orgánica en parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la transferencia iónica.

La estructura de las distintas aminas estudiadas se muestra a continuación



y su esquema de reacción con el eter corona DB18C6 es el siguiente

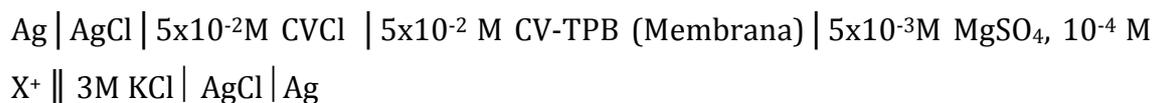


Esquema 5.3. Vista esquemática de la interacción entre el DB18C6 con aminas orgánicas protonadas

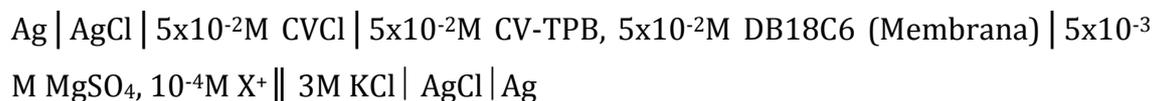
En este esquema, las líneas sólidas hacen referencia al proceso de transferencia facilitada en el cual la complejación tiene lugar en el seno de la fase orgánica, y las líneas discontinuas indican un proceso de transferencia facilitada donde la complejación tiene lugar en la zona puramente interfacial (recordemos que, tal y como comentamos en la introducción, en el equilibrio no es posible distinguir electroquímicamente dónde tiene lugar la reacción de complejación).

La figura 5.8 muestra los registros experimentales y las curvas teóricas correspondientes a LSV y SWV (paneles izquierdo y derecho, respectivamente) correspondientes a la transferencia simple y facilitada (círculos rojos y azules, respectivamente) de las formas protonadas de las distintas aminas orgánicas ensayadas. Para llevar a cabo dichos registros experimentales utilizamos un dispositivo idéntico al descrito en el Capítulo 1 (Figura 1.5), y construimos dos tipos de membranas poliméricas: una idéntica a la que describimos en el Capítulo 2 para los registros de transferencia iónica simple, y otra conteniendo DB18C6 para los registros de transferencia iónica facilitada. Los esquemas de célula para los dos tipos de sistemas serían los siguientes

(a) Esquema de célula para la transferencia iónica simple



(b) Esquema de célula para la transferencia iónica facilitada



con $\text{X}^+ = \text{HA}^+, \text{OA}^+, \text{DA}^+, \text{PN}^+ \text{ y } \text{PD}^+$. El pH de todas las disoluciones acuosas de las aminas ensayadas se ajustó a 6 añadiendo ácido hidrociorhídrico para asegurar que estas especies se encontraban en su forma protonada en el momento de su determinación. Como puede observarse de cualquiera de las Figuras 5.8(a)-(j), el acuerdo entre curvas teóricas y datos experimentales en la zona del pico fue bueno en todos los casos. Así por ejemplo, para la OA^+ los coeficientes de correlación resultantes del ajuste de los datos experimentales y teóricos fueron 0.982 y 0.942 para los picos positivos en SWV, y 0.873 y 0.949 para los registros LSV.

A partir de las Figuras 5.8(a)-(f) se observa que las señales de transferencia facilitada para las alquilaminas HA, OA y DA están considerablemente desplazadas a menores potenciales que las correspondientes a su transferencia iónica simple, tanto en LSV como en SWV. Este hecho denota una gran estabilidad para los complejos entre estas aminas alifáticas de cadena larga y el DB18C6. En contraste, las señales de transferencia facilitada de las aminas aromáticas PN y PD apenas están desplazadas con respecto a las correspondientes a su transferencia iónica simple (Figs. 5.8 (g)-(j)), lo que indica una baja estabilidad para los complejos X^+ -DB18C6 (con $\text{X}^+ = \text{PN}^+, \text{PD}^+$).

Es interesante señalar que en algunas de las figuras correspondientes a la transferencia de aminas de cadena larga puede observarse la presencia de un pequeño post-pico (por ejemplo Figs. 5.8(c) o 5.8(e)). Estos pequeños post-picos podrían deberse a una desorción de amina previamente adsorbida sobre la interfase L/L^{56, 57}. Sin embargo, dada la pequeña magnitud de dichos picos es difícil juzgar acerca de su naturaleza basándonos únicamente en datos voltamétricos.

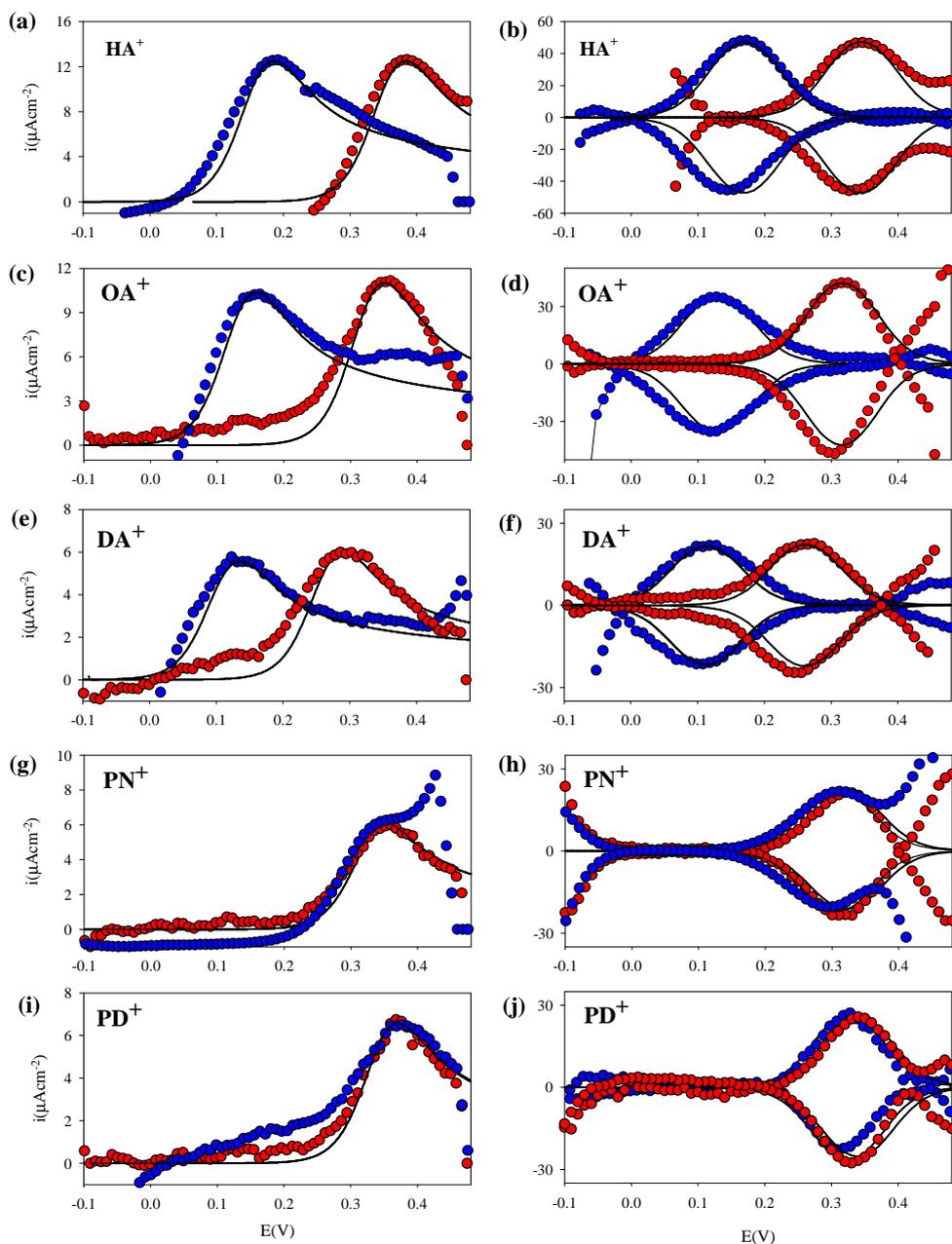


Figura 5.8. Registros experimentales (círculos) y curvas teóricas (líneas) correspondientes a la aplicación de LSV y SWV (paneles izquierdo y derecho, respectivamente) al estudio de la transferencia iónica simple (círculos rojos) y facilitada (círculos azules) de las formas protonadas de las distintas aminas estudiadas. Las curvas teóricas se han obtenido a partir de las ecs. (5.36) y (5.39), haciendo $K^W = 0$ para los voltagramas correspondientes a la FIT, y $K^W = K^M = 0$ para los correspondientes a la IT simple. Parámetros de la técnica: **LSV**, $v = 5$ mV/s y $\Delta E = 0.01$ mV; **SWV**, $E_{sw} = 50$ mV, $E_s = 10$ mV y $\tau = 0.5$. Los valores óptimos para $D_{X^+}^W$ (en cm^2s^{-1}) se recogen en la Tabla 5.5.

En la Tabla 5.4 se muestran los potenciales estándar de transferencia para todas las aminas ensayadas, calculados utilizando LSV y SWV a partir de la diferencia entre los potenciales de onda media obtenidos con la técnica correspondiente para cada amina protonada y el del TEA⁺, que se utilizó como ion de referencia (ver ecs. (1.9) y (1.11) del Capítulo 1). Desde nuestro conocimiento es la primera vez que se cuantifica el potencial estándar de transferencia para las aminas alifáticas HA, OA y DA.

X⁺	$\Delta_M^W \phi_{X^+}^0 \pm \sigma$	
	SWV	LSV
HA⁺	57.03 ± 0.1	69.2 ± 0.1
OA⁺	28.7 ± 0.6	34.4 ± 1.2
DA⁺	-24.7 ± 1.2	-28.6 ± 4.1
PN⁺	36.7 ± 0.9	34.8 ± 1.1
PD⁺	54.0 ± 1.0	54.4 ± 1.6

Tabla 5.4. Potenciales estándar de transferencia para las distintas aminas ensayadas con SWV y LSV.

Observando los datos presentados en esta Tabla podemos extraer una serie de conclusiones interesantes. Por ejemplo, comparando los potenciales estándar de transferencia obtenidos con ambas técnicas observamos que no hay diferencia apreciable entre los datos que proporciona la SWV y la LSV para una misma especie. Además, los valores obtenidos para PN⁺ y PD⁺ están en muy buen acuerdo con los previamente reportados ⁵⁸. Estas dos observaciones nos permiten afirmar que tanto la LSV como la SWV son igualmente adecuadas para la determinación de potenciales estándar de transferencia. Por otro lado, comparando los valores obtenidos para los homólogos HA⁺, OA⁺ y DA⁺, observamos que el incremento de la cadena alquílica de la amina en cuestión en una unidad -CH₂- supone un

incremento medio en $\Delta_M^W \phi_{X^+}^0$ de aproximadamente 30 mV, tanto para SWV como para LSV. Así puede establecerse un patrón claro para la influencia de la longitud de la cadena alquílica en el potencial estándar de transferencia de la amina protonada, y consecuentemente, en su lipofilia.

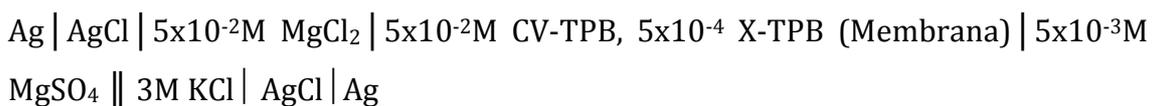
Con respecto a la obtención de los coeficientes de difusión de las distintas aminas, para la cuantificación de los correspondientes a la fase acuosa, $D_{X^+}^W$, utilizamos los valores óptimos de $A\sqrt{D_{X^+}^W}$ obtenidos mediante los ajustes de onda cuadrada. Seleccionamos la SWV frente a la LSV puesto que, dado el carácter subtractivo de la respuesta en esta técnica, la relación corriente faradaica-corriente de fondo que la SWV proporciona es mucho mejor que la proporcionada por la LSV (especialmente si la diferencia entre los potenciales directo e inverso de cada ciclo de onda cuadrada no es muy grande ⁵⁹). De acuerdo con esta afirmación, la SWV permitió una cuantificación mucho más precisa de las alturas de pico que LSV para todas las aminas ensayadas.

El valor del área efectiva de la membrana, A_{eff} , se calculó para los dos tipos de membranas utilizadas (la de transferencia iónica simple y la de facilitada) a partir del ajuste del voltagrama SWV del TEA⁺ tomando $D_{TEA^+}^W$ como $(9.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ cm²/s ⁶⁰. Así obtuvimos $A_{eff} = 0.209 \pm 0.007$ cm² para la membrana empleada en los estudios de transferencia iónica simple y $A_{eff} = 0.151 \pm 0.004$ cm² para la membrana conteniendo el eter corona. La diferencia observada entre las áreas efectivas de las dos membranas puede atribuirse principalmente a un distinto abombamiento al montarlas en el cuerpo de electrodo (ver esquema del dispositivo experimental en la Fig. 1.5 del Capítulo 1 para una mejor comprensión).

Para la determinación del coeficiente de difusión en la membrana, $D_{X^+}^M$, elegimos como técnica la Cronoamperometría en condiciones de corriente límite para la salida del ión, puesto que las alturas de pico correspondientes a LSV y SWV son independientes de $D_{X^+}^M$, como se pone claramente de manifiesto en las ecs. (5.43) y (5.44). Para llevar a cabo estas determinaciones construimos una membrana diferente para cada amina, introduciendo la forma protonada de dicha

amina en la membrana como parte de la sal X^+TPB^- (con $X^+ = HA^+, OA^+, DA^+, PN^+$ y PD^+ , y con TPB^- siendo el anión tetrafenilborato, componente del electrolito soporte de la membrana), que se preparó previamente. Desde nuestro conocimiento es la primera vez que esta estrategia experimental se utiliza para el cálculo de coeficientes de difusión en membranas poliméricas.

El esquema de célula para estas determinaciones es el siguiente:



con $X = HA, OA, DA, PN$ and PD .

En la Figura 5.9 se muestran los cronoamperogramas experimentales y teóricos obtenidos para las distintas membranas X-TPB construidas. Las curvas teóricas se obtuvieron utilizando la expresión de Cottrell

$$I(t) = FAc^* \sqrt{\frac{D_{X^+}^M}{\pi t}} \quad (5.50)$$

y como puede observarse, el ajuste entre datos experimentales y teóricos fue notablemente bueno en todos los casos, a pesar de la pequeña magnitud de las corrientes de difusión en estas condiciones.

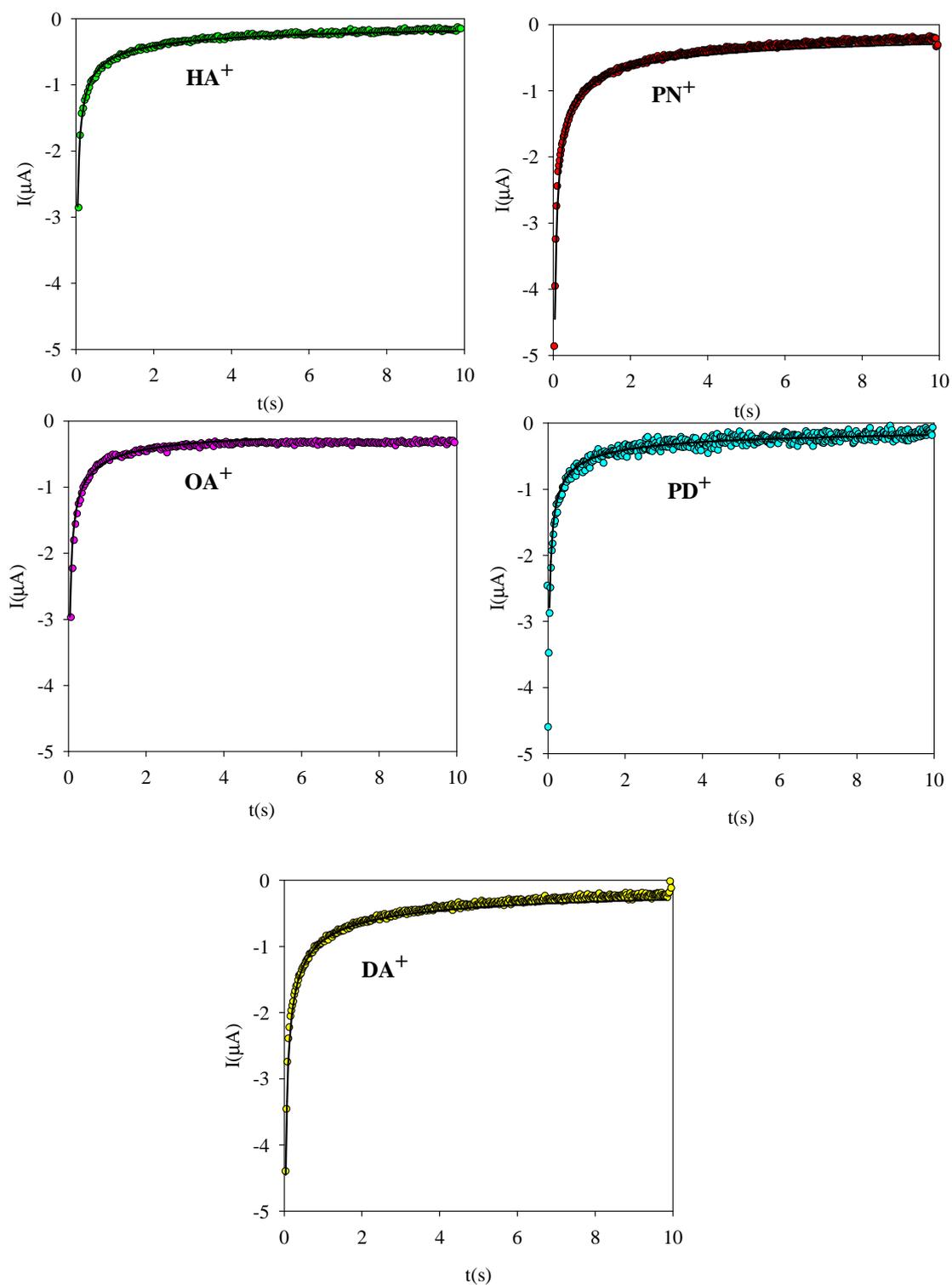


Figura 5.9. Cronoamperogramas experimentales (círculos coloreados) y teóricos (líneas continuas, obtenidas a partir de la ec. (5.50)) para las distintas membranas X-TPB construidas. Valores óptimos para $(A\sqrt{D_{X^+}^w}) \times 10^5$ en $cm^3s^{-1/2}$: (HA^+): 2.65 ± 0.53 ; (OA^+): 2.23 ± 0.01 ; (DA^+): 3.23 ± 0.16 ; (PN^+): 2.15 ± 0.35 ; (PD^+): 1.85 ± 0.25 .

Los valores experimentales para $D_{X^+}^W$ y $D_{X^+}^M$ obtenidos del ajuste de los registros de SWV y de los cronoamperogramas a las ecs. (5.39) y (5.50), respectivamente, se recogen en la Tabla 5.5.

X^+	$(D_{X^+}^W \pm \sigma) \cdot 10^5$	$(D_{X^+}^M \pm \sigma) \cdot 10^8$
HA ⁺	4.2 ± 0.1	2.0 ± 0.8
OA ⁺	3.5 ± 0.1	3.1 ± 0.1
DA ⁺	1.0 ± 0.1	3.6 ± 0.4
PN ⁺	0.9 ± 0.1	1.2 ± 0.4
PD ⁺	1.2 ± 0.1	1.7 ± 0.5

Tabla 5.5. Coeficientes de difusión en fase acuosa, $D_{X^+}^W$, y orgánica, $D_{X^+}^M$, obtenidos a partir de SWV y cronoamperometría, respectivamente, para las distintas aminas ensayadas.

La bondad del procedimiento de obtención de coeficientes de difusión se comprobó comparando los datos presentados en la Tabla 5.5 con datos bibliográficos obtenidos por otros autores. Wilkelmann y col. determinaron fotométricamente el coeficiente de difusión en agua de la OA como $3.7 (\pm 1.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁶¹, que concuerda a la perfección con el que nosotros presentamos. Por otro lado, Samec y col. determinaron el coeficiente de difusión en agua para la procaína mediante CV como $(6-7) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁶², que también está en buena concordancia con el valor presentado en nuestro estudio de $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Con respecto a los datos obtenidos para los coeficientes de difusión de las distintas especies en la membrana, no encontramos datos bibliográficos para comparar, pero el hecho de que en todos los casos la relación obtenida $D_{X^+}^W / D_{X^+}^M$ sea 1000 tal y como se ha reportado para membranas poliméricas plastificadas⁶³ es un buen indicativo de la fiabilidad del método.

En la Tabla 5.6 se recogen los valores para las constantes de complejación con el DB18C6 de las distintas aminas orgánicas protonadas, obtenidos utilizando la expresión

$$K = \sqrt{\frac{D_{X^+}^M}{D_{eff}^M}} e^{(F/RT)\Delta E^{1/2}} - 1 \quad (5.51)$$

derivada de la ec. (5.22) en nuestras condiciones de experimento con una única reacción de complejación en fase orgánica. $\Delta E^{1/2}$ en esta ecuación representa la diferencia entre los potenciales de onda media para la transferencia iónica simple y facilitada para un ión dado, que viene dada por

$$\Delta E^{1/2} = E_{simple}^{1/2} - E_{facilitated}^{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \left[\sqrt{\frac{D_{eff}^M}{D_{X^+}^M}} (1 + K) \right] \quad (5.52)$$

para nuestras determinaciones asumimos $D_{X^+}^M \approx D_{XL^+}^M$.

X ⁺	(log(K ^M) ± σ)	
	CSWV	LSV
HA ⁺	2.89 ± 0.01	3.37 ± 0.01
OA ⁺	3.07 ± 0.07	3.26 ± 0.03
DA ⁺	2.59 ± 0.07	2.68 ± 0.11
PN ⁺	0.24 ± 0.02	0.32 ± 0.04
PD ⁺	-0.11 ± 0.07	-0.04 ± 0.1

Tabla 5.6. Valores para la constante de complejación entre DB18C6 y las distintas aminas ensayadas obtenidas a partir de SWV y LSV.

Como podemos observar a partir de los valores presentados en la Tabla 5.6, los valores para la constante de complejación obtenidos por SWV y LSV presentan un buen acuerdo, de manera que podemos afirmar que ambas técnicas son adecuadas para determinar este parámetro. La magnitud de la constante de

complejación con el eter corona para las distintas aminas alifáticas (HA, OA y DA) es mucho mayor que para las aminas aromáticas (PD y PN), lo que puede atribuirse a un menor impedimento estérico para la formación de los complejos tipo X^+ -DB18C6 con $X^+ = HA^+, OA^+$ y DA^+ . Revisando en la bibliografía encontramos que las constantes de complejación para los complejos del DB18C6 con aminas alifáticas protonadas más pequeñas de esta serie (amonio, metilamonio y etilamonio) disminuyen ligeramente conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica, siendo esta disminución prácticamente inapreciable al pasar a homólogos más largos, específicamente al pasar al butilamonio ⁶⁴. En línea con esto, parece lógico que no observemos diferencias significativas entre los valores de K^M para las aminas alifáticas de cadena larga estudiadas aquí.

Finalmente, para probar la idoneidad de la SWV y la LSV como herramientas analíticas para la determinación de aminas alifáticas protonadas de cadena larga, las Figuras 5.10 y 5.11 muestran la influencia de la concentración de OA^+ en los voltagramas SWV and LSV experimentales correspondientes a su transferencia iónica facilitada por DB18C6.

Como puede observarse en las Figuras 5.10(a) y 5.11(a), la corriente de pico en ambas técnicas aumenta linealmente con la concentración de alquilamina de acuerdo con lo predicho por las ecs. (5.43) y (5.44). Con relación a la posición del pico, ésta permanece constante para los voltagramas SWV en todo el rango de concentraciones ensayado, de acuerdo con las predicciones teóricas, mientras que en los voltagramas LSV se observa un desplazamiento hacia potenciales conforme aumenta la concentración, lo que puede deberse a efectos de fondo o efectos de de caída óhmica no compensados apropiadamente en esta técnica.

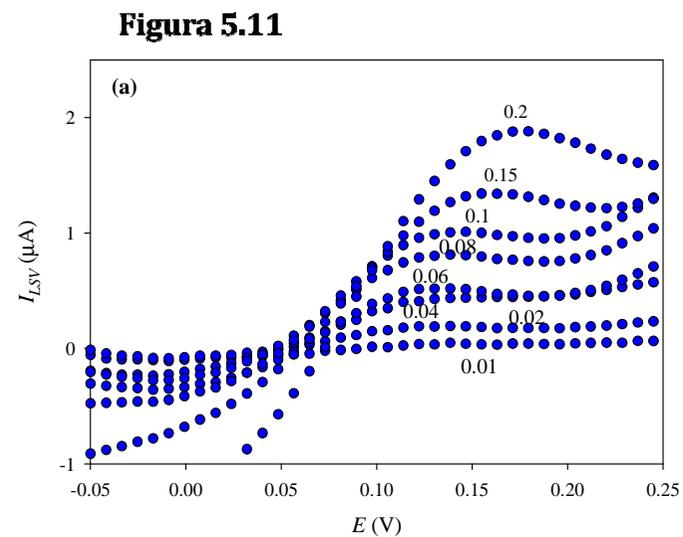
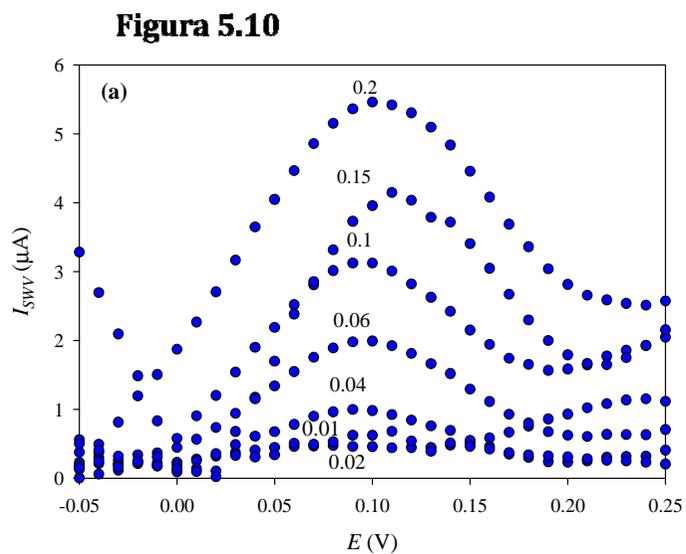


Figura 5. 10: (a) Voltagramas SWV experimentales obtenidos para disoluciones de OA^+ de diferentes concentraciones (mostradas, en mM, sobre las curvas). $\Delta E_s = 10$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, $\tau = 0.5$ s. (b) Registro de la corriente de pico vs. concentración.

Figure 5. 11: (a) Voltagramas LSV experimentales obtenidos para disoluciones de OA^+ de diferentes concentraciones (mostradas, en mM, sobre las curvas). $v = 5$ mV/s and $\Delta E = 0.01$ mV. (b) Registro de la corriente de pico vs. concentración.

Las Figuras 5.10(b) y 5.11(b) muestran la corriente de pico frente a la concentración en SWV y LSV, respectivamente, junto con las correspondientes rectas de regresión. Como se observa en estas figuras, el coeficiente de regresión tiene un valor próximo a 0.99 para ambas técnicas. El límite de detección, calculado como la concentración de octilamina correspondiente al triple de la desviación estándar del blanco, fue de 2.4×10^{-6} y 3.0×10^{-6} M para LSV y SWV, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que ambas técnicas, SWV y LSV, pueden utilizarse para determinar la concentración de este tipo de aminas orgánicas protonadas.

Apéndice. Solución correspondiente a la aplicación de un potencial constante y una secuencia arbitraria de pulsos de potencial a la transferencia iónica facilitada en ausencia de efectos cinéticos

Como se ha establecido en la sección 5.1, las ecuaciones (5.12) - (5.17) constituyen un problema formalmente idéntico al correspondiente a una transferencia iónica simple y reversible en las incógnitas $c_T^W(x,t)$ y $c_T^M(x,t)$ (referencia [34]). Consecuentemente, las soluciones para el transporte de masa de estas pseudo-especies son las siguientes ³⁴

$$\left. \begin{aligned} c_T^W(x,t) &= c^* + [c_T^W(0) - c^*] \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^W t}} \right) \\ c_T^M(x,t) &= c_T^M(0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^M t}} \right) \end{aligned} \right\}$$

donde c^* es la concentración iónica total (ión libre más ión complejado) y

$$\left. \begin{aligned} c_T^W(0) &= \frac{c^*}{(1 + \Omega e^\eta)} \\ c_T^M(0) &= \frac{c^* \omega e^\eta}{(1 + \Omega e^\eta)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.2})$$

son las concentraciones interfaciales totales en cada fase (con Ω dado por la ec. (5.20)), que satisfacen ¹²⁻¹⁴

$$\sqrt{D_{eff}^W} c_T^W(0) + \sqrt{D_{eff}^M} c_T^M(0) = \sqrt{D_{eff}^W} c^* \quad (\text{A.3})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (A.1) y (A.2), conjuntamente con la definición de la variable $c_T^p(x,t)$ y la de las constantes de equilibrio (ecs.(5.11), (5.7) y (5.8), respectivamente), podemos deducir las siguientes expresiones para los perfiles de concentración de las distintas especies implicadas en la transferencia facilitada

$$\left. \begin{aligned}
 c_{X^+}^W(x,t) &= c_{X^+}^* + [c_{X^+}^W(0) - c_{X^+}^*] \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^W t}}\right) \\
 c_{XL_i^+}^W(x,t) &= c_{XL_i^+}^* + [c_{XL_i^+}^W(0) - c_{XL_i^+}^*] \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^W t}}\right) \quad i=1, \dots, n \\
 c_{X^+}^M(x,t) &= c_{X^+}^M(0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^M t}}\right) \\
 c_{XL_i^+}^M(x,t) &= c_{XL_i^+}^M(0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}^M t}}\right) \quad i=1, \dots, n
 \end{aligned} \right\} \quad (A.4)$$

con concentraciones superficiales $c_{X^+}^W(0)$, $c_{X^+}^M(0)$, $c_{XL_i^+}^W(0)$ y $c_{XL_i^+}^M(0)$ dadas por

$$\left. \begin{aligned}
 c_{X^+}^W(0) &= \frac{c^*}{(1+\Omega e^\eta) \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_i^{sW}\right)}; \quad c_{XL_i^+}^W(0) = \frac{\beta_i^{sW} c^*}{(1+\Omega e^\eta) \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_i^{sW}\right)} \\
 c_{X^+}^M(0) &= c_{X^+}^W(0) e^\eta \quad ; \quad c_{XL_i^+}^M(0) = c_{XL_i^+}^W(0) \frac{\beta_i^{sM}}{\beta_i^{sW}} e^\eta
 \end{aligned} \right\} \quad (A.5)$$

y con concentraciones iniciales $c_{X^+}^*$ y $c_{XL_i^+}^*$ dados por la ec. (5.2).

Cuando se aplican a este sistema j pulsos de potencial consecutivos, siguiendo el procedimiento descrito en la referencia ³⁵ obtenemos las siguientes

soluciones para los perfiles de concentración y concentraciones superficiales de las todas las especies implicadas durante el j -ésimo pulso de potencial ²⁹,

$$\left. \begin{aligned}
 c_{X^+,j}^W(x,t) &= c_{X^+}^* + \sum_{m=1}^j [c_{X^+,m}^W(0) - c_{X^+,m-1}^W(0)] \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}^W t_{mj}}} \right) \\
 c_{XL_i^+,j}^W(x,t) &= c_{XL_i^+}^* + \sum_{m=1}^j [c_{XL_i^+,m}^W(0) - c_{XL_i^+,m-1}^W(0)] \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}^W t_{mj}}} \right) \quad i=1,\dots,n \\
 c_{X^+,j}^M(x,t) &= \sum_{m=1}^j [c_{X^+,m}^M(0) - c_{X^+,m-1}^M(0)] \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}^M t_{mj}}} \right) \\
 c_{XL_i^+,j}^M(x,t) &= \sum_{m=1}^j [c_{XL_i^+,m}^M(0) - c_{XL_i^+,m-1}^M(0)] \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}^M t_{mj}}} \right) \quad i=1,\dots,n
 \end{aligned} \right\} j \geq 1 \quad (\text{A.6})$$

y

$$\left. \begin{aligned}
 c_{X^+,j}^W(0) &= \frac{c^*}{(1+\Omega e^{\eta_j}) \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_s^W\right)}; \quad c_{XL_i^+,j}^W(0) = \frac{\beta_i^W c^*}{(1+\Omega e^{\eta_j}) \left(1 + \sum_{s=1}^n \beta_s^W\right)} \\
 c_{X^+,j}^M(0) &= c_{X^+,j}^W(0) e^{\eta_j} \quad ; \quad c_{XL_i^+,j}^M(0) = c_{XL_i^+,j}^W(0) \frac{\beta_i^M}{\beta_i^W} e^{\eta_j}
 \end{aligned} \right\} j \geq 1 \quad (\text{A.7})$$

con

$$\left. \begin{aligned}
 c_{X^+,0}^W(0) &= c_{X^+}^* \quad ; \quad c_{XL_i^+,0}^W(0) = c_{XL_i^+}^* \\
 c_{X^+,0}^M(0) &= 0 \quad ; \quad c_{XL_i^+,0}^M(0) = 0
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

y con η_j dado en ec. (5.28) y t_{mj} definido como sigue

$$t_{mj} = \sum_{i=m}^j t_i \quad ; \quad t_{1j} = t \quad ; \quad t_{jj} = t_j \quad (\text{A.9})$$

Bibliografía

- [1] K. Arai, F. Kusu, K. Takamura, in: A. G. Volkov, D. M. Dearnier (Eds.), *Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods*, CRC Press, Boca Raton, 1996, p. 375.
- [2] J. Koryta, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 293.
- [3] H. H. Girault, Chapter 1. *Electrochemistry at the Liquid-Liquid Interfaces*, in: A. J. Bard, C. G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A series of advances*, vol. 23, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [4] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 108 (2012) 126.
- [5] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
- [6] A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [7] D. Homolka, K. Holub, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem* 138 (1982) 29.
- [8] E. Makrlík, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 573.
- [9] Z. Samec, D. Homolka, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem* 135 (1982) 265.
- [10] P. D. Beattie, R. G. Wellington, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 396 (1995) 317.
- [11] T. Kakiuchi, M. Senda, *J. Electroanal. Chem* 300 (1991) 431.
- [12] Y. Kudo, H. Imamizo, K. Kanamori, S. Katsuta, Y. Takeda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem* 509 (2001) 128.
- [13] Y. Kudo, Y. Takeda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem* 396 (1995) 336.
- [14] H. Matsuda, Y. Yamada, K. Kanamori, Y. Kudo, Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1497.
- [15] S. A. Dassie, *J. Electroanal. Chem* 643 (2010) 20.
- [16] R. Gulaboski, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. Garau, V. Lippolis, A. F. Silva, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 153.
- [17] J. Langmaier, Z. Samec, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6382.
- [18] F. Reymond, P. Carrupt, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 449 (1998) 49.
- [19] Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 318 (1991) 101.
- [20] S. Amemiya, Y. Kim, R. Ishimatsu, B. Kabagambe, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 571.
- [21] G. Herzog, V. Kam, A. Berduque, D. W. M. Arrigan, *J. Agric. Food Chem.* 43 (2008) 4304.

- [22] G. Herzog, A. Roger, D. Sheehan, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chem.* 82 (2010) 258.
- [23] Q. Qian, G. S. Wilson, K. Bowman-James, *Electroanalysis* 16 (2004) 1343.
- [24] T. J. Stockmann, A. J. Olaya, M. A. Méndez, H. H. Girault, Z. Ding, *Electroanalysis* 23 (2011) 2677.
- [25] M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, B. Su, L. Niu, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7857.
- [26] R. Ishimatsu, A. Izadyar, B. Kabagambe, Y. Kim, J. Kim, S. Amemiya, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16300.
- [27] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15340.
- [28] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6452.
- [29] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, *Electrochim. Acta* 106 (2013) 244.
- [30] E. Torralba, A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6771.
- [31] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [32] Gulaboski, M. N. D. S. Cordeiro, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, M. Jorge, C. M. Pereira, I. Bogeski, A. H. Morales, B. Naumoski, A. F. Silva, *Anal. Biochem.* 361 (2007) 236.
- [33] J. Puy, F. Mas, J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban, E. Cassasas, *Anal. Chim. Acta* 268 (1992) 261.
- [34] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1081.
- [35] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, *J. Electroanal. Chem* 394 (1995) 1.
- [36] A. Molina, J. González, E. Laborda, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2381.
- [37] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296.
- [38] A. Molina, M. M. Moreno, C. Serna, M. López-Tenés, J. González, N. Abenza, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12446.
- [39] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.

- [40] J. Buffle, Z. Zhang, K. Startchev, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7609.
- [41] R. Kumar, A. Pandey, M. K. Sharma, L. V. Panicker, S. Soyade, G. Suresh, S. V. Ramagiri, J. R. Bellare, A. Goswami, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 5856.
- [42] J. M. Zook, S. Bodor, E. Linder, K. Tóth, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 21 (2009) 1923.
- [43] A. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, J. Puy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5396.
- [44] A. Späth, B. König, *Beilstein J. Org. Chem.* 6 (2010) 1.
- [45] C. Yong, Y. Yi, Z. Meiqin, L. Fei, S. Peng, G. Zhao, S. Yuanhua, *Science in China Ser. B Chemistry* 47 (2004) 24.
- [46] A. Berduque, R. Zazpe, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chim. Acta* 611 (2008) 156.
- [47] D. Homolka, V. Marecek, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem* 163 (1984) 159.
- [48] J. A. Ribeiro, I. M. Miranda, F. Silva, C. M. Pereira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15190.
- [49] A. Molina, E. Torralba, J. González, C. Serna, J. A. Ortuño, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 5127.
- [50] E. Torralba, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina, *Electroanalysis* 23 (2011) 2188.
- [51] D. W. M. Arrigan, M. Ghitab, V. Benia, *Chem. Commun.* (2004) 732.
- [52] V. Beni, M. Ghita, D. W. M. Arrigan, *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2005) 2097.
- [53] O. Devorák, M. Marecek, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem* 300 (1991) 407.
- [54] G. Herzog, B. McMahon, M. Lefoix, N. D. Mullins, C. J. Collins, H. A. Moynihan, D. W. M. Arrigan, *J. Electroanal. Chem* 622 (2008) 109.
- [55] D. Zhan, S. Mao, Q. Zhao, Z. Chen, H. H. Ping-Jing, M. Zhang, Z. Zhu, Y. Shao, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4128.
- [56] T. Goto, K. Maeda, Y. Yoshida, *Langmuir* 21 (2005) 11788.
- [57] M. A. Méndez, Z. Nazemi, I. Uyanik, Y. Lu, H. H. Girault, *Langmuir* 27 (2011) 13918.
- [58] J. A. Ortuño, A. Gil, C. Serna, A. Molina, *J. Electroanal. Chem* 605 (2007) 157.
- [59] V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Square-Wave Voltammetry, Theory and Application*, Springer, Heidelberg, 2007.
- [60] Y. Yuan, L. Wang, S. Amemiya, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5570.

- [61] M. Winkelmann, L. Schneider, W. Gerlinger, B. Sachweh, R. Miller, H. P. Schuchmann, *J. Colloid Interf. Sci.* 372 (2012) 164.
- [62] Z. Samec, A. Trojánek, J. Langmaier, E. Samcová, J. Málek, *Electroanalysis* 12 (2000) 901.
- [63] R. D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1.
- [64] J. L. Roberts, R. E. McClintock, Y. El-Omrani, J. W. Larson, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 79.

Capítulo 6

Estudio Voltamétrico de la Transferencia Iónica Facilitada en ITIES en Presencia de Efectos Cinéticos. Comparación con los tratamientos Aproximados

6.1. Introducción

Los procesos de Transferencia Iónica Facilitada (FIT) en interfases líquido/líquido han sido el objeto de diversos estudios electroquímicos ¹⁻³. La situación más común y más tratada experimentalmente es aquella en la que un ligando, presente únicamente en la fase orgánica, facilita la transferencia de un ión considerablemente hidrófilo. Esta situación se da, por ejemplo, en la transferencia facilitada de iones tan importantes como los poliiones heparina y protamina ⁴, adenosín fosfatos ⁵, drogas ionizables ^{6,7}, y aditivos alimentarios ⁸, entre otros.

Como se comentó en el capítulo anterior, el valor de la energía libre de Gibbs para la transferencia facilitada de un ión por un ligando o ionóforo puede ser considerablemente menor que el correspondiente a su transferencia iónica simple. La condición para que un ligando se comporte como ionóforo es que dicho ligando compleje al ión de interés reversiblemente. Teniendo esto en cuenta, a partir de ionóforos selectivos a determinadas especies se han desarrollado gran cantidad de electrodos selectivos de iones, en su mayoría potenciométricos ⁹, y algunos amperométricos ^{10, 11}. Las posibilidades analíticas de estos sensores están muy influenciadas por la constante de complejación entre el ión y el ionóforo, por la

cinética del proceso, y por la selectividad de la reacción de complejación. Inicialmente los estudios de transferencia facilitada comenzaron utilizando ionóforos naturales como la valinomicina ¹², aunque en la actualidad hay disponible una gran cantidad de ionóforos sintéticos en el mercado.

Los procesos de transferencia facilitada por complejación en fase orgánica en interfases L/L (o procesos TOC siguiendo la nomenclatura acuñada por Shao y col. ¹³) pueden considerarse análogos a un mecanismo EC en interfases electrodo/disolución (ver esquema 5.1 del capítulo anterior, ¹⁴). Consecuentemente, para analizar estos procesos en profundidad deben considerarse dos tipos de efectos cinéticos: los debidos a la posible no reversibilidad de la transferencia iónica (efectos cinéticos heterogéneos o interfaciales) y los debidos a la reacción de complejación (efectos cinéticos homogéneos o del seno). De ahora en adelante denotaremos como $E_{kin}C_{kin}$ al caso más general, en el cual ambos efectos cinéticos influyen la respuesta electroquímica de la FIT. El análisis de esta situación general es muy útil para desentrañar si los efectos cinéticos presentes en la señal electroquímica corresponden a la reacción química, a la transferencia de carga, o a ambos procesos. Como casos particulares de especial interés podemos destacar los siguientes:

- $E_{kin}C_{eq}$: donde la transferencia iónica está controlada cinéticamente mientras que el equilibrio de complejación se restablece tan rápido que la capa de reacción es prácticamente nula y los efectos cinéticos asociados a la reacción química son despreciables. Esta variante del EC se ha propuesto recientemente como mecanismo principal para la transferencia de iones facilitada por ionóforos altamente selectivos ¹⁵.

- $E_{rev}C_{kin}$: en esta situación la transferencia iónica se comporta como reversible mientras la reacción de complejación está influenciada por los efectos de la perturbación electroquímica en los alrededores de la interfase. Esta situación se ha empleado, por ejemplo, para describir la transferencia del Cu^{+2} facilitada por distintos tipos de fenantrolinas ¹⁶.

- $E_{rev}C_{eq}$: en este caso la transferencia iónica se comporta como reversible y el equilibrio químico se restablece muy rápidamente. Esta situación constituye la FIT más favorecida y la más frecuentemente estudiada, denotada por muchos autores como Transferencia por Complejación Interfacial (TIC ^{14, 17}). Bajo las condiciones de esta aproximación se obtienen expresiones muy sencillas que permiten determinar fácilmente el valor de la constante de complejación en fase orgánica ¹⁷. Sin embargo, al no considerar ningún efecto cinético, su rango de aplicación y su validez deben ser examinados cuidadosamente.

Este Capítulo se divide en dos secciones principales. En la primera de ellas estudiamos la influencia en la respuesta de la FIT de diversos parámetros termodinámicos y cinéticos asociados a la reacción de complejación (es decir, el caso $E_{rev}C_{kin}$). Para ello presentamos una solución rigurosa para la respuesta I/E cuando se aplica al sistema la técnica Voltametría de Pulso Normal (NPV), aplicable para cualquier valor de las constantes cinéticas asociadas a la reacción de complejación. A partir de esta solución rigurosa se obtienen las correspondientes a situaciones límite de interés, como es el caso de complejos muy débiles o muy fuertes, o cinéticas de complejación muy rápidas o muy lentas. Asimismo, estudiamos la validez de tres tratamientos aproximados: la aproximación del estado estacionario cinético (kss), la aproximación del estado estacionario cinético-difusivo ($dkss$) y la aproximación de equilibrio total (te , que correspondería con el caso $E_{rev}C_{eq}$). Estos tratamientos permiten obtener expresiones más simples y manejables para la respuesta electroquímica, haciendo más fácil la obtención de información. A este respecto, la diferencia entre las curvas NPV correspondientes a la transferencia iónica facilitada y la simple se presenta como una estrategia adecuada para obtener información del sistema e interpretar los resultados. Como caso particular de interés se presentan soluciones analíticas para el sistema de dos interfases polarizables en las situaciones $E_{rev}C_{kin}$ y $E_{rev}C_{eq}$ bajo condiciones $dkss$ y te , y se lleva a cabo el estudio y comparación de las señales que proporcionan ambos sistemas.

La segunda sección del capítulo se dedica al estudio en profundidad de la situación general $E_{kin}C_{kin}$. Concretamente, presentamos ecuaciones analíticas y generales para la respuesta en NPV y DNPV (Voltametría Derivativa de Pulso

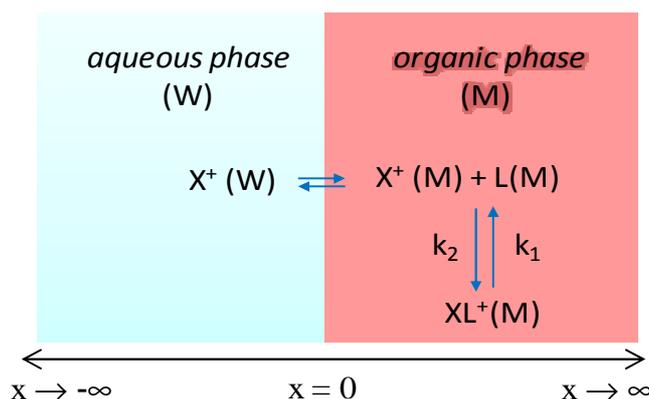
Normal) para la reacción de transferencia facilitada, válidas para cualquier grado de reversibilidad de la transferencia iónica y para cualquier valor de las constantes cinéticas directa e inversa de la reacción de complejación (k_1 y k_2 , Esquema 6.4), siempre y cuando $(k_1 + k_2)t \geq 5$. Estas ecuaciones se comparan con las correspondientes a los casos particulares mencionados $E_{kin}C_{eq}$, $E_{rev}C_{kin}$ y $E_{rev}C_{eq}$, y se discute el rango de validez de las mismas. Las curvas correspondientes a DNPV son idénticas a las proporcionadas por DDPV si la amplitud de pulso en esta última cumple $\Delta E \ll RT / zF$ ¹⁸.

La forma y el comportamiento de las señales DNPV en respuesta a cambios en los distintos parámetros cinéticos de la transferencia iónica y la reacción de complejación se estudia en profundidad, y se dan curvas de trabajo basadas en la variación de los parámetros de pico característicos de esta técnica que posibilitan la determinación de constantes cinéticas. Finalmente, se pone de manifiesto la gran complejidad asociada al discernimiento de algunas situaciones intermedias en las que la transferencia iónica se comporta de modo cuasi-reversible, lo que se atribuye a la analogía de la expresión matemática obtenida para las curvas corriente-potencial en los diferentes casos particulares mencionados anteriormente.

6.2. Efectos cinéticos asociados a la reacción química

6.2.1. Planteamiento teórico del problema.

Consideremos la transferencia reversible de un ión X^+ , de una fase acuosa (W) a otra orgánica (M), facilitada por un ligando lipófilo neutro, L , presente únicamente en la fase orgánica en un sistema de una única interfase polarizable, de acuerdo al siguiente esquema



Esquema 6.1. Vista esquemática de la transferencia iónica reversible facilitada (FIT) por complejación en fase orgánica en un sistema de una única interfase polarizable

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción de complejación en fase orgánica, supuesta de pseudo-primer orden con respecto al metal X^+ en dicha fase.

Cuando se aplica un potencial constante E a este sistema, y el proceso de entrada de ión en la membrana fija una relación de concentraciones para las especies implicadas a ambos lados de la región interfacial, el transporte de masa hacia y desde la interfase puede describirse por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales cinético-difusivas y condiciones de contorno

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{X^+}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^M \frac{\partial^2 c_{X^+}^M(x,t)}{\partial x^2} - k_1 c_{X^+}^M(x,t) + k_2 c_{XL^+}^M(x,t) \\ \frac{\partial c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{XL^+}^M \frac{\partial^2 c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial x^2} + k_1 c_{X^+}^M(x,t) - k_2 c_{XL^+}^M(x,t) \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (6.2)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c_{X^+}^M(x,0) &= c_{X^+}^M(\infty,t) = 0 \\ c_{XL^+}^M(x,0) &= c_{XL^+}^M(\infty,t) = 0 \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$x = 0, t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^+}^M \left(\frac{\partial c_{X^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.4)$$

$$D_{XL^+}^M \left(\frac{\partial c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (6.5)$$

$$c_{X^+}^M(0,t) = c_{X^+}^W(0,t) e^\eta \quad (6.6)$$

con

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}) \quad (6.7)$$

donde $c_i^p(x,t)$ y D_i^p son, respectivamente, la concentración de la especie i en fase p ($i = X^+, XL^+$; $p = W, M$) y su coeficiente de difusión, y $c_{X^+}^*$ y $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}$ son la concentración inicial del ión X^+ y su potencial formal de transferencia. Los demás símbolos tienen su significado habitual

La corriente por difusión asociada a la transferencia iónica facilitada está dada por

$$I = -FAD_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.8)$$

6.2.2. Solución Rigurosa

Para resolver el problema planteado en las ecs. (6.1) - (6.6) se introducen las siguientes variables

$$\zeta(x,t) = c_{X^+}^M(x,t) + c_{XL^+}^M(x,t) \quad (6.9)$$

$$\phi(x,t) = (Kc_{X^+}^M(x,t) - c_{XL^+}^M(x,t)) e^{\chi} \quad (6.10)$$

donde $\zeta(x,t)$ representa la suma de las concentraciones de las especies involucradas en el equilibrio de complejación y $\phi(x,t)$ hace referencia a la perturbación del equilibrio químico en cada punto y para cada instante.

En las ecuaciones anteriores K representa la constante de complejación asociada a la formación del complejo XL^+ bajo la suposición de pseudo-primer orden con respecto al metal X^+

$$K = K'c_L^*(M) = \frac{k_1'c_L^*(M)}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{XL^+}^*(M)}{c_{X^+}^*(M)} \quad (6.11)$$

con $c_i^*(M)$ siendo la concentración de equilibrio en fase M ($i = X^+, XL^+, L$), y χ la constante de velocidad adimensional para la reacción de complejación

$$\chi = \kappa t \quad (6.12)$$

con

$$\kappa = k_1 + k_2 \quad (6.13)$$

Por transposición de la teoría desarrollada en nuestro grupo de investigación para la transferencia de carga en interfases electrodo/disolución, asumiendo $D_{X^+}^M = D_{XL^+}^M = D^M$ y siguiendo un procedimiento matemático similar al descrito en la referencia ¹⁹, el problema anterior se resuelve obteniendo la siguiente expresión rigurosa para la corriente correspondiente a la FIT ²⁰ (Apéndice A.1)

$$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta}{1 + \gamma e^\eta} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} S^{FIT} \quad (6.14)$$

con

$$\gamma = \sqrt{\frac{D^M}{D_{X^+}^W}} \quad (6.15)$$

$$I_d = FA \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{\pi t}} c_{X^+}^* \quad (6.16)$$

$$S^{FIT} = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \chi^j \quad (6.17)$$

y con los coeficientes a_j para la serie S^{FIT} dados por

$$a_0 = \frac{p_0}{1 + \gamma e^\eta} \quad (6.18)$$

$$a_j = \frac{1}{(1+K)(1+\gamma e^\eta)} \left[\frac{\gamma K e^\eta a_0}{j!} (p_0 - p_{2j}) - \sum_{n=1}^{j-1} \frac{a_n}{(j-n)!} (p_{2j} [1 + \gamma e^\eta (1+K)] + p_{2n} K) \right] ; j \geq 1 \quad (6.19)$$

siendo

$$p_j = \frac{2\Gamma\left(1 + \frac{j}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+j}{2}\right)} ; j \geq 0 \quad (6.20)$$

$\Gamma \equiv$ función gamma de Euler

La ecuación (6.14) es válida para cualquier valor de $\chi (= (k_1 + k_2)t)$. Sin embargo, para $\chi \geq 15$ la convergencia de la serie S^{FIT} (ec. (6.17)) es demasiado lenta y se hace conveniente utilizar la aproximación del estado estacionario cinético (kss) que describimos a continuación, y que se comporta exactamente igual que la solución rigurosa para $\chi \geq 5$ (ver Figs. 6.2 y 6.3).

6.2.3. Aproximación del estado estacionario cinético (kss)

Dada la notable dificultad que implica el estudio teórico riguroso de este tipo de sistemas se suele hacer uso de aproximaciones que simplifican la resolución analítica del problema y la forma de las expresiones obtenidas.

En primer lugar consideramos la aproximación del estado estacionario cinético (kss). Esta aproximación consiste en suponer que la perturbación del

equilibrio químico debida a la reacción electroquímica es independiente del tiempo (e.d., $\partial\phi(x,t)/\partial t = 0$)^{21, 22}, Apéndice A.2), y es aplicable cuando se satisface $(k_1 + k_2)t \geq 5$ (e.d., para cinéticas de complejación moderadamente rápidas) con un error menor de 1.5 mV en la determinación del potencial de onda media (ver Figuras 6.2 y 6.3).²⁰

En esta aproximación la función que hace referencia a la distorsión del equilibrio químico se redefine como sigue

$$\phi(x,t) = Kc_{X^+}^M(x,t) - c_{XL^+}^M(x,t) \quad (6.21)$$

En condiciones de aplicación de la aproximación *kss*, siguiendo el procedimiento detallado en el Apéndice A.2 obtenemos la siguiente expresión para la corriente asociada a la FIT^{20, 23}

$$\frac{I_{kss}}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} F(\chi^{kss}) \quad (6.22)$$

con

$$\chi^{kss} = \frac{2\sqrt{\chi}}{K} (1 + \gamma e^\eta (1+K)) \quad (6.23)$$

$$F(x) = \sqrt{\pi} \frac{x}{2} e^{(x/2)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\right) \quad (6.24)$$

y con η , K y χ dados por las ecs. (6.7), (6.11) y (6.12), respectivamente.

6.2.4. Aproximación del estado estacionario cinético-difusivo (dkss)

Para cinéticas de complejación aún más rápidas (específicamente para $\chi^{kss} \geq 21.5$) la aproximación *dkss* es aplicable^{21, 22}. En esta aproximación la función perturbación del equilibrio químico mantiene la forma dada por ec. (6.21), y se considera además un comportamiento puramente difusivo para la especie $c_{X^+}^W$ y la pseudo-especie $\zeta(x,t)$ (Ver apéndice A.3)

En estas condiciones $F(\chi^{kss}) = \sqrt{\pi}\chi^{kss} / (2 + \sqrt{\pi}\chi^{kss})$ y la ec. (6.22) para la respuesta I/E se simplifica como sigue ^{20, 23} (Apéndice A.3)

$$\frac{I_{dkss}}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1+K / \sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} \quad (6.25)$$

Esta respuesta es más sencilla de manejar que la anterior, y puede linealizarse de modo idéntico al correspondiente a la transferencia iónica simple ²⁴, quedando como sigue

$$E = E^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_{dkss}}{I_d - I_{dkss}} \right) \quad (6.26)$$

donde $E^{1/2}$ es el potencial de onda media para la transferencia iónica facilitada en estas condiciones, dado por ^{20, 23}

$$E^{1/2} = \Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\gamma} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1+K / \sqrt{\pi\chi}}{1+K} \right) \quad (6.27)$$

Esta expresión es muy útil para determinar K y χ de la reacción de complejación sin tener que recurrir a ajustes numéricos, pero su rango de validez debe establecerse cuidadosamente.

Las expresiones para los perfiles de concentración de las especies implicadas en la FIT bajo estas condiciones están recogidas en las ecs. (A.25) y (A.26) del Apéndice A.

6.2.5. Condiciones de equilibrio total (*te*)

Si las velocidades de formación y disociación del complejo son lo suficientemente grandes en comparación con la velocidad de difusión, para considerar que la reacción de complejación está en equilibrio incluso cuando la corriente está fluyendo a través del sistema, estamos en condiciones de aplicar la aproximación *te* ¹⁷. La expresión para la curva I/E bajo estas condiciones se obtiene haciendo $\chi(=(k_1+k_2)t) \rightarrow \infty$ en las ecs. (6.22) o (6.25) ^{20, 23} (Apéndice A.4)

$$\frac{I_{te}}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} \quad (6.28)$$

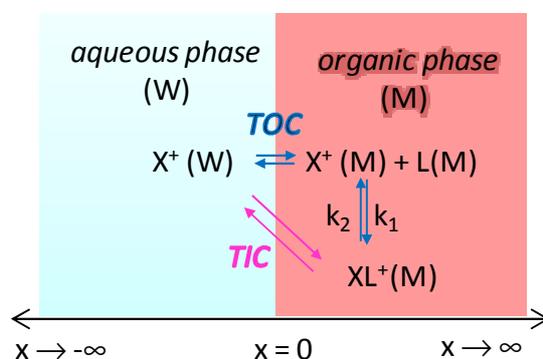
El valor mínimo de χ para que la ec. (6.28) sea aplicable depende de la magnitud de la constante de equilibrio de complejación K (como se pone de manifiesto en la Tabla 6.1 y en las Figuras 6.2 y 6.3).

El potencial de onda media en este caso está dado por ²³

$$E^{1/2} = \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{\gamma}\right) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{1+K}\right) \quad (6.29)$$

y constituye el equivalente iónico de la ecuación de Deford-Hume en condiciones de difusión plana ²⁵.

La aplicación de la aproximación *te* conduce al mecanismo de transferencia facilitada conocido por muchos autores como Transferencia Facilitada por Complejación Interfacial (TIC) o mecanismo E (esta última denominación no es muy acertada en nuestra opinión, dado que la solución que se obtiene (ec. (6.28)) dependen de la magnitud de la constante de complejación y no únicamente del potencial aplicado, como sería el caso de un mecanismo E (ec. (2.8) del Capítulo 2). En esta situación la cinética de complejación es tan rápida que no es posible distinguir dónde tiene lugar la reacción de complejación, y el esquema de transferencia facilitada tiende a simplificarse como se indica con flechas rosas a continuación ^{15,17}.

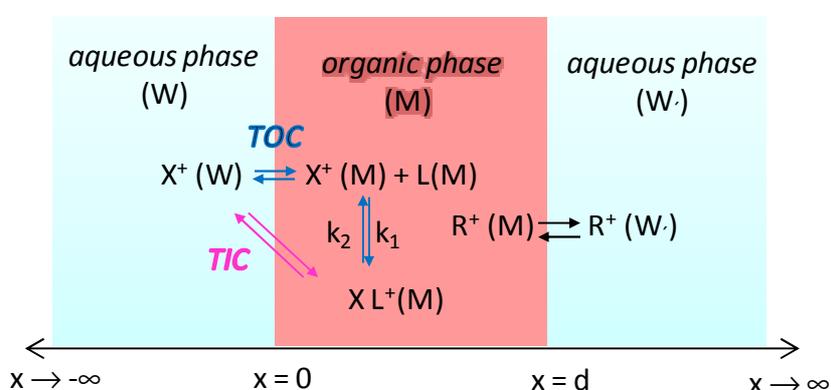


Esquema 6.2. Vista esquemática del proceso de transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica en un sistema de una única interfase polarizable en la situación general (TOC o E_{revC}) y en condiciones de equilibrio para la reacción de complejación (TIC o $E_{revC_{eq}}$).

Los perfiles de concentración en esta situación particular están recogidos en del Apéndice A (ecs. (A.35) y (A.36)).

6.2.6. Sistemas de dos interfases L/L polarizables. Aproximaciones de estado estacionario cinético-difusivo (dkss) y de total equilibrio (te)

Consideremos ahora la transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica en un sistema de dos interfases L/L polarizables, de acuerdo al proceso indicado por flechas azules en el siguiente esquema



Esquema 6.3. Vista esquemática del proceso de transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica en un sistema de dos interfases polarizables en la situación general (TOC o $E_{rev}C$) y en condiciones de equilibrio para la reacción de complejación (TIC o $E_{rev}C_{eq}$)

Para la obtención de soluciones analíticas para este problema complejo, consideraremos condiciones de estado estacionario cinético-difusivo (dkss).

Cuando se aplica un potencial constante a este tipo de sistema, tal y como hemos explicado en los capítulos 3 y 4 de la presente Tesis, necesitamos resolver dos problemas separados de transporte de masa: el correspondiente a la transferencia facilitada del ión X^+ a través de la interfase externa (W/M), y el del ión que se transfiere simultáneamente para mantener la electroneutralidad a través de la interfase interna (M/W')²⁶. Así, si asumimos que acoplada a la transferencia del ión metálico a través de la interfase externa, el catión componente de la membrana, R^+ , se transfiere a través de la interfase interna,

siguiendo el procedimiento indicado en el Apéndice B derivamos la siguiente expresión para la corriente correspondiente a la FIT en este tipo de sistemas ²³.

$$\frac{I_{dkss}}{I_d} = \frac{1}{4} \left\{ \left[\left(\frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} \right)^2 e^{2\eta} + 8 \frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} e^{\eta} \right]^{1/2} - \frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} e^{\eta} \right\} \quad (6.30)$$

con χ dado en la ec. (6.12) y λ y η por

$$\lambda = \frac{2\sqrt{D_{R^+}^W D^M} c_{R^+}^*}{D_{X^+}^W c_{X^+}^*} \quad (6.31)$$

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - E_M^{0'}) \quad (6.32)$$

con

$$E_M^{0'} = \Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} - \Delta_M^w \phi_{R^+}^{0'} \quad (6.33)$$

En el caso en el que acoplada a la transferencia facilitada del catión X^+ a través de la interfase externa se produzca la transferencia del anión componente del electrolito soporte de la fase acuosa interna hacia la membrana, B^- (e.d., cuando las transferencias que ocurren simultáneamente en ambas interfases tienen flujos opuestos), la expresión (6.30) es perfectamente válida sustituyendo λ por esta otra (ver ec. (3.19) del Capítulo 3 o ec. (4.31) del Capítulo 4)

$$\lambda = \frac{2\sqrt{D_B^M D_{X^+}^M} c_{B^-}^*}{D_{X^+}^W c_{X^+}^*} \quad (6.34)$$

y teniendo en cuenta que el potencial formal de membrana en esta situación está dado por

$$E_M^{0'} = \Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} - \Delta_M^w \phi_{B^-}^{0'} \quad (6.35)$$

La ecuación (6.30) puede describirse como sigue

$$E = E^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{2(I_{dkss} / I_d)^2}{1 - I_{dkss} / I_d} \right) \quad (6.36)$$

siendo $E^{1/2}$ el potencial de onda media para la transferencia iónica facilitada en el sistema de dos interfases polarizables, dado por

$$E^{1/2} = E_M^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\lambda} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K / \sqrt{\pi\chi}}{1 + K} \right) \quad (6.37)$$

Si asumimos ahora condiciones de equilibrio total (proceso señalado con flechas rosas en el Esquema 6.3), es decir, que las velocidades directa e inversa de la reacción de complejación son lo suficientemente rápidas para poder considerar que la reacción de complejación en fase orgánica se encuentra en equilibrio en cualquier posición y tiempo de experimento ($\chi = (k_1 + k_2)t \rightarrow \infty$, ec. (A.27)), la expresión para la curva I/E se simplifica de la siguiente forma ²³(Apéndice B)

$$\frac{I_{te}}{I_d} = \frac{1}{4} \left\{ \left[(\lambda(1+K))^2 e^{2\eta} + 8\lambda(1+K)e^\eta \right]^{1/2} - \lambda(1+K)e^\eta \right\} \quad (6.38)$$

que puede linealizarse como en el caso anterior

$$E = E^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{2(I_{te} / I_d)^2}{1 - I_{te} / I_d} \right) \quad (6.39)$$

con

$$E^{1/2} = E_M^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\lambda} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{1 + K} \right) \quad (6.40)$$

La ec. (6.40) constituye el equivalente a la ecuación de Deford-Hume para difusión plana en sistemas de dos interfases L/L polarizables.

Los perfiles de concentración para todas las especies implicadas en la transferencia facilitada bajo condiciones $dkss$ y te para el sistema de dos interfase polarizables están recogidas en el Apéndice B (ecs. (B.7) y (B.8), y (B.10) y (B.11)).

6.2.7. Caracterización teórica de la respuesta en NPV en sistemas de una interfase polarizable. Comparación con los tratamientos aproximados

En la Figura 6.1 se muestran los efectos de la cinética de la reacción de complejación y de la magnitud de la constante de equilibrio en las respuestas NPV rigurosas (obtenidas a partir de la ec. (6.14) para $\chi \leq 15$ y ec. (6.22) para $\chi > 15$) para un valor fijo de K (Fig. 6.1(a)) y distintos valores de $\chi (= (k_1 + k_2)t)$ y viceversa (Fig. 6.1(b)).

A partir de estas curvas puede observarse que un incremento de χ o K provoca un desplazamiento de los voltagramas NPV rigurosos hacia potenciales menores, como consecuencia de que la transferencia iónica se facilita al aumentar la demanda de ión en las proximidades de la interfase orgánica.

Además, se aprecia que la corriente en NPV varía entre dos situaciones límite con χ y K :

- Con respecto a la influencia de χ (Fig. 6.1(a)) la corriente varía entre la situación de equilibrio inerte ($\chi \rightarrow 0$), cuya ecuación se obtiene directamente haciendo $\chi \rightarrow 0$ en la ec. (6.14) y coincide con la correspondiente a un proceso de transferencia iónica simple ²⁴

$$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta}{1 + \gamma e^\eta} \quad (6.41)$$

y entre la situación correspondiente a condiciones de equilibrio total ($\chi \rightarrow \infty$) dada por la ec. (6.28). Desde un punto de vista físico es importante señalar que valores pequeños de χ son el resultado de reacciones de complejación lentas, tiempos de experimento cortos y concentraciones de ligando muy bajas (ver ecs. (6.11) - (6.13)), mientras que valores altos de χ son atribuibles a reacciones de complejación rápidas, tiempos de experimento largos y concentraciones de ligando muy elevadas en la fase orgánica.

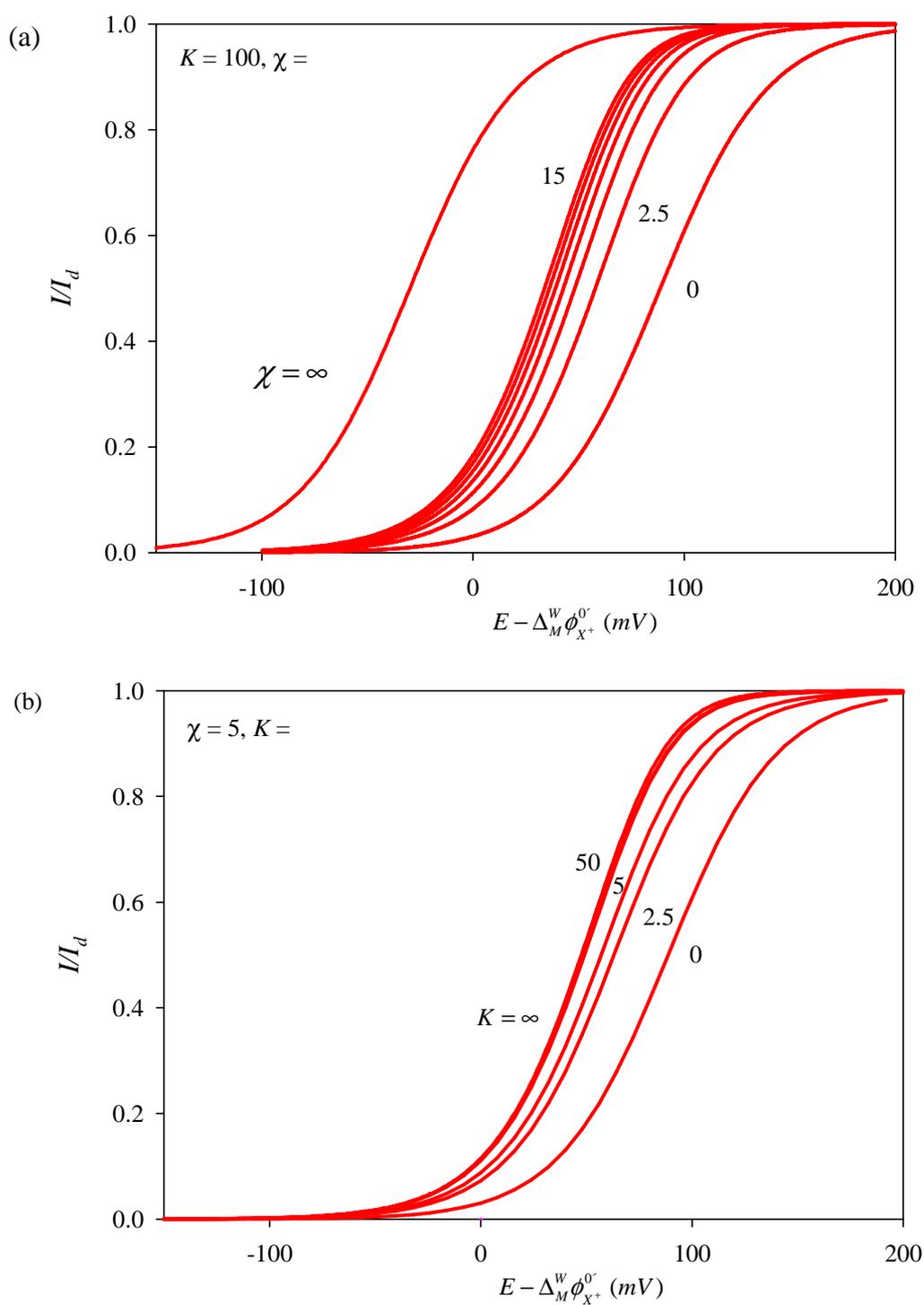


Figura 6.1. Curvas I/E normalizadas, obtenidas a partir de las ecs. (6.14) para $\chi \leq 15$ y (6.22) para $\chi > 15$, para un valor fijo de la constante de equilibrio K y diferentes valores del parámetro cinético adimensional χ (Figura 6.1a) y viceversa (Figura 6.1b). Los valores de χ y K están dados sobre las curvas. $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0r} = 0$ mV, $D_{X^+}^{w_1} = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹.

- Con respecto a la influencia de K (Fig. 6.1(b)), las dos situaciones límite entre las que se mueve la curva I/E son, un equilibrio totalmente desplazado hacia el ión ($K \rightarrow 0$) que corresponde con la situación de transferencia iónica simple (ec. (6.41)), y un equilibrio totalmente desplazado hacia el complejo, o lo que es lo mismo, una reacción de complejación irreversible ($K \rightarrow \infty$). La expresión para la curva I/E en este último caso se obtiene haciendo $K \rightarrow \infty$ en la ec. (6.14) para $\chi \leq 15$ y en la ec. (6.22) para $\chi > 15$ y está dada por

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_{K \rightarrow \infty}}{I_d} &= \frac{\gamma e^\eta}{1 + \gamma e^\eta} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} S_{K \rightarrow \infty}^{FIT} && \text{for } \chi \leq 15 \\ \frac{I_{K \rightarrow \infty}}{I_d} &= F(\chi_{K \rightarrow \infty}^{kss}) && \chi > 15 \end{aligned} \right\} \quad (6.42)$$

con

$$S_{K \rightarrow \infty}^{FIT} = \sum_{j=1}^{\infty} a_{j,(K \rightarrow \infty)} \chi^j \quad (6.43)$$

$$a_{j,(K \rightarrow \infty)} = \frac{1}{1 + \gamma e^\eta} \left[\frac{\gamma e^\eta a_0}{j!} (p_0 - p_{2j}) - \sum_{n=1}^{j-1} \frac{a_n}{(j-n)!} (p_{2j} \gamma e^\eta + p_{2n}) \right] ; j \geq 1 \quad (6.44)$$

$$\chi_{K \rightarrow \infty}^{kss} = 2\sqrt{\chi} \gamma e^\eta \quad (6.45)$$

y con a_0 , p_j , χ y $F(x)$ dados por ecs. (6.18), (6.20), (6.12) y (6.24), respectivamente.

En la Figura 6.2 se comparan las curvas NPV rigurosas (indicadas en rojo) con las correspondientes a las aproximaciones kss (líneas azul oscuro), $dkss$ (líneas verdes) y te (líneas azul claro) para dos valores de la constante de complejación ($K=1$ y 10^3 , indicados en las figuras) y distintos valores de χ (dados sobre las curvas).

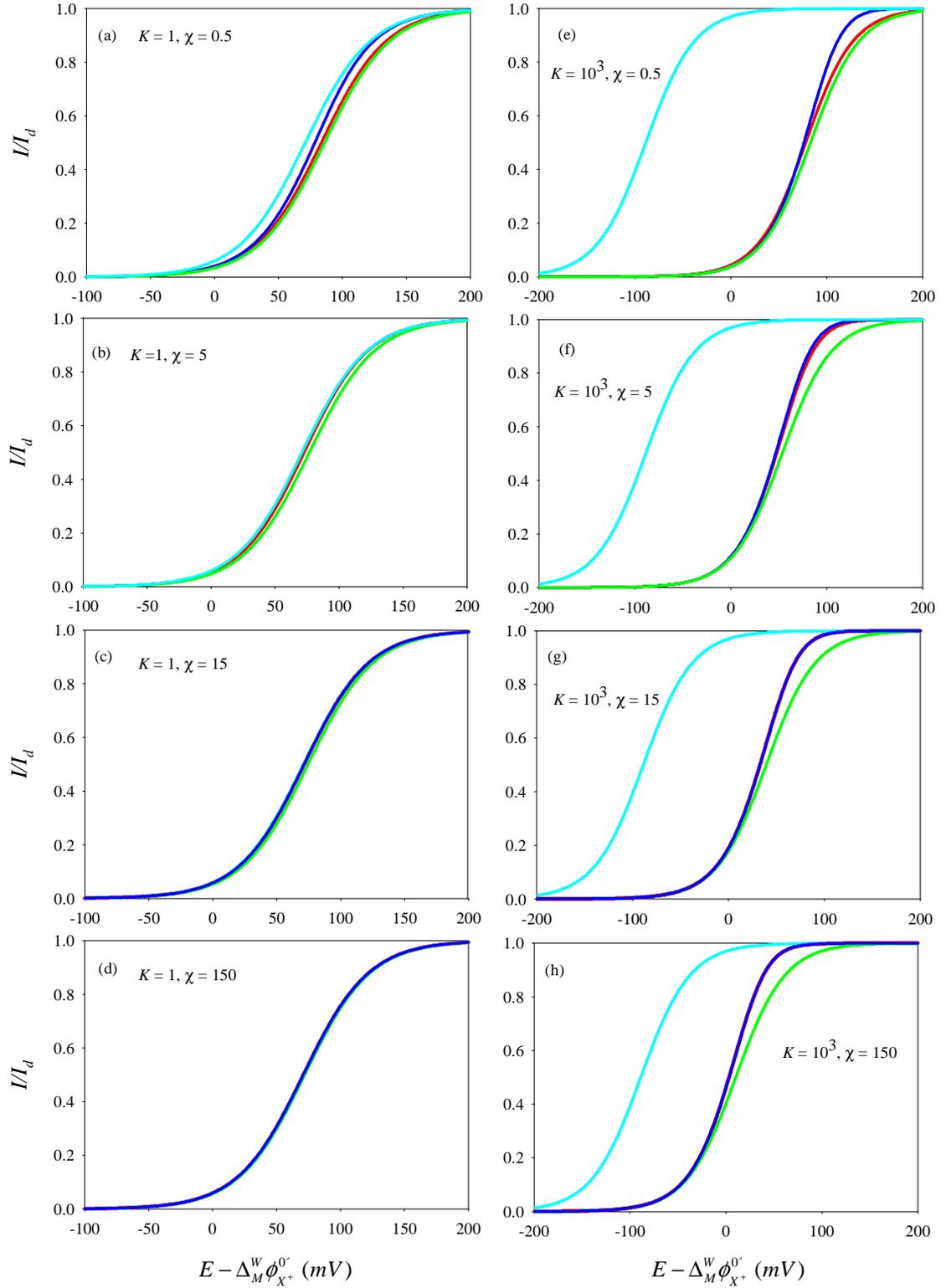


Figura 6. 2. Curvas I/E normalizadas correspondientes a la solución rigurosa (líneas rojas), obtenidas a partir de la ec. (6.14) para $\chi \leq 15$ y de la ec. (6.22) para $\chi > 15$, y a las aproximaciones kss (líneas azul oscuro, ec. (6.22)), dkss (líneas verdes, ec. (6.25)) y te (líneas azul claro, ec. (6.28)), para diferentes valores de χ y K (dados sobre las curvas). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

De cualquiera de las figuras presentadas es inmediato observar que, excepto para valores de χ muy pequeños ($\chi = 0.5$ en las Figs. 6.2(a) y 6.2(e)), las curvas *kss* solapan prácticamente con las rigurosas, independientemente del valor de K . Consecuentemente, dada la mayor simplicidad y el menor tiempo de cálculo que requiere la aproximación *kss*, es muy recomendable utilizar dicha aproximación (ec. (6.22)) en lugar de la solución rigurosa (ec. (6.14)) para $\chi \geq 5$.

Con respecto a la bondad de las aproximaciones *dkss* y *te*, atendiendo a la Fig. 6.2 está claro que su fiabilidad depende de los valores de K y χ . En el caso de la aproximación *dkss*, las curvas correspondientes ajustan bien con los voltogramas NPV rigurosos para cualquier valor de χ si la magnitud de la constante de complejación es pequeña ($K = 1$ en las Figs. 6.2(a)-(d)). Para valores de K grandes ($K = 10^3$ en las Figuras 6.2(e)-(h)), aunque el ajuste no es tan bueno, el error que se cometería en la medida tomando como referencia los potenciales cercanos al potencial de onda media del sistema sería como máximo de 7 mV (ver también Fig. 6.3), con lo que dicha aproximación podría utilizarse con fines cualitativos.

Por otro lado, la posición de las curvas correspondientes a la situación de equilibrio total (*te*) experimenta una variación muy importante con K en las condiciones seleccionadas, con respecto a la variación experimentada por las curvas rigurosas (comparar los voltogramas NPV rigurosos y los correspondientes a la aproximación *te* para $K = 1$ y $K = 10^3$). Así, se observa que la aproximación *te* pierde validez rápidamente a medida que K aumenta, llegando a mostrar errores en la medida de potenciales en torno al potencial de onda media de unos 100 mV para $K = 10^3$ (ver también Fig. 6.3).

En conclusión, con relación a la aplicabilidad de las aproximaciones *dkss* y *te*, que son las que proporcionan expresiones más intuitivas y fáciles de manejar, podemos establecer que para valores relativamente pequeños de χ ($0.5 \leq \chi \leq 150$), la aproximación *dkss* puede utilizarse en lugar de la *kss* o la rigurosa para una buena descripción general del, mientras que la aproximación *te* sería únicamente aplicable en estas condiciones para complejos débiles (concretamente para $K \leq 15$). Para obtener una descripción más precisa del sistema es necesario recurrir a la aproximación *kss* o la solución rigurosa.

En la Figura 6.3(a) se muestra la evolución del potencial de onda media para la transferencia facilitada obtenido a partir de la solución rigurosa (líneas rojas) y de las aproximaciones kss (líneas azul oscuro), $dkss$ (líneas verdes) y te (líneas azul claro), con el valor de la constante cinética adimensional χ para un rango de valores comprendido entre 0 y 1000, y a distintos valores para la constante de complejación K (dados en las curvas). Para mostrar la validez de las diferentes soluciones aproximadas, en las Figuras 6.3(b) y 6.3(c) se representan las curvas de error asociado a la determinación de $E^{1/2}$ con las distintas aproximaciones, tomando como valor de referencia $E^{1/2}$ obtenido con la solución rigurosa (ec. (6.14)).

A partir de las curvas rigurosas representadas en la Fig. 6.3(a) podemos observar que $E^{1/2}$ para la transferencia facilitada se desplaza a valores menores conforme χ y K aumentan, es decir, a medida que la interconversión metal-complejo se hace más rápida en el tiempo de experimento, y a medida que la reacción de complejación se hace más irreversible, respectivamente. Con respecto a los valores límite que $E^{1/2}$ toma, podemos distinguir los correspondientes a cinéticas muy lentas o equilibrio inerte ($\chi \rightarrow 0$ y/o $K \rightarrow 0$) que coinciden con el de transferencia iónica simple ²⁴

$$E^{1/2} = \Delta_M^w \phi_{X^+}^{0r} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\gamma} \right) \quad (6.46)$$

y los correspondientes al caso de cinéticas muy rápidas ($\chi \rightarrow \infty$) y reacción de complejación irreversible ($K \rightarrow \infty$), que dependen de K y χ , respectivamente. Así, como puede observarse en la Fig. 6.3(a), para un valor dado de K , $E^{1/2}$ disminuye conforme χ aumenta hasta alcanzar el valor límite correspondiente a cinéticas muy rápidas dado por la ec. (6.29), que depende de K . Del mismo modo, para un valor dado de χ , $E^{1/2}$ disminuye a medida que K aumenta hasta alcanzar su valor límite cuando la reacción de complejación se hace irreversible.

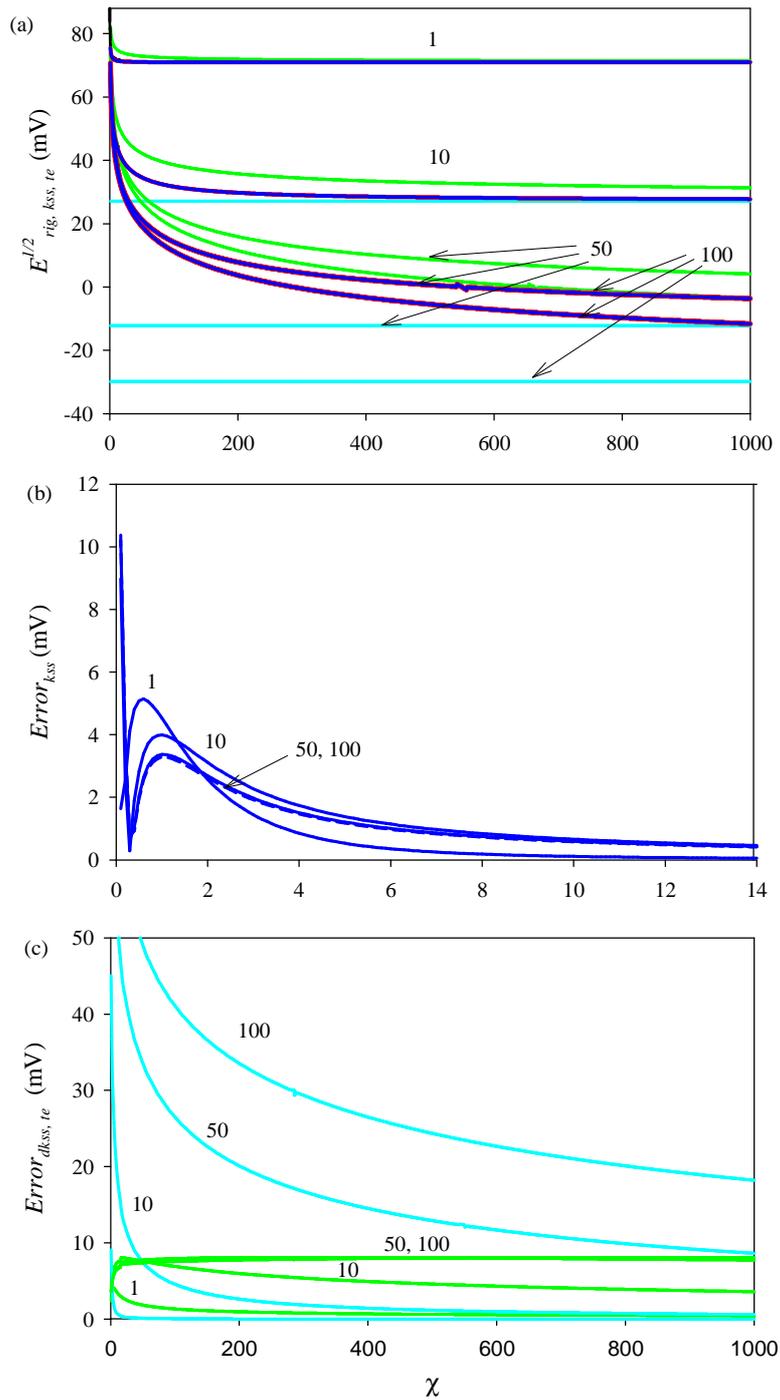


Figura 6.3. (a): Curvas $E^{1/2}$ vs χ para la solución rigurosa (líneas rojas, obtenidas numéricamente a partir de la ec. (6.14) para $\chi \leq 15$ y de (6.22) para $\chi > 15$), y para las aproximaciones kss (líneas azul oscuro, obtenidas numéricamente a partir de la ec. (6.22)), dkss (líneas verdes, obtenidas a partir de la ec. (6.27)) y te (líneas azul claro, ec. (6.29)) para diferentes valores de K (dados sobre las curvas). **(b) y (c):** Curvas de error absoluto correspondientes a las aproximaciones kss (líneas azul oscuro), dkss (líneas verdes) y te (líneas azul claro). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 0$ mV, $D_{X^+}^{W_1} = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹.

De las curvas de error presentadas en la Figura 6.3(b) se observa que la aproximación kss puede utilizarse sin problemas para $\chi \geq 5$, no cometiendo errores mayores de 1.5 mV (comparar también las curvas I/E rigurosas y kss presentadas en la Fig. 6.2). Sin embargo, las aproximaciones $dkss$ y te deben aplicarse con precaución. Así, a partir de las curvas presentadas en la Figura 6.3(a) se observa que, en general, el potencial de onda media obtenido con la aproximación $dkss$ (Eq. (6.27)) sigue la misma tendencia con χ que el riguroso, pero el ajuste entre ambas curvas empeora conforme K aumenta. A pesar de esto, el error que se comete con esta aproximación no excede 8 mV para ninguno de los valores de K seleccionados, como se pone de manifiesto en las curvas de error presentadas en la Fig. 6.3(c). Con respecto a la aproximación te , atendiendo a las curvas azul claro que se presentan en la Fig. 6.3(a) y a las curvas de error dadas en la Fig. 6.3(c), se puede concluir que dicha aproximación resulta inadecuada para cuantificar $E^{1/2}$ dentro del rango de χ seleccionados ($\chi = 0 - 10^3$). Así, el error que se comete con esta aproximación es considerablemente mayor que con la aproximación $dkss$, y aumenta muy rápido a medida que el complejo en fase orgánica se hace más estable (e.d., a medida que K aumenta, curvas azules en la Fig. 6.3(c)).

Aunque no se aprecie en la Figura 6.3(c), el error correspondiente a la aproximación de equilibrio total decae rápidamente con χ . A este respecto, en la Tabla 6.1 se recogen los valores límite de χ por debajo de los cuales la aproximación te puede utilizarse conjuntamente con la $dkss$ para caracterizar el sistema de modo cualitativo, $\chi_{lim}(te)$, y que hemos tomado como el valor de χ por debajo del cual la diferencia entre los potenciales de onda media riguroso y aproximado con la ec. (6.29) es menor de 8 mV.

Para un valor dado de χ y K la aproximación $dkss$ será siempre preferible para valores de χ menores que $\chi_{lim}(te)$. Para valores de χ mayores que $\chi_{lim}(te)$ ambas aproximaciones son adecuadas. Sin embargo, siempre hay que tener en cuenta que para un análisis cuantitativo debe utilizarse la solución rigurosa o la aproximación kss .

K	$\chi_{\text{lim}}(te)$
0.5	--
1	1.26
5	12.6
10	50
50	1259
100	5012
200	$2.0 \cdot 10^4$
500	$1.3 \cdot 10^5$
1000	$5.1 \cdot 10^5$
2000	$2.0 \cdot 10^6$
5000	$1.2 \cdot 10^7$
10^4	$5.0 \cdot 10^7$
$5 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^8$

Tabla 6.1. Valores de χ por debajo de los cuales la aproximación *te* es aplicable.

6.2.8. Comparación entre sistemas de una y dos interfases L/L polarizables. Aproximación *dkss*.

6.2.8(a) Perfiles de Concentración

En la Figura 6.4 se muestran los perfiles de concentración para la aplicación de un pulso de potencial en condiciones de corriente límite, para la transferencia iónica facilitada por complejación en fase orgánica en un sistema de una interfase L/L polarizable (Figura 6.4(a), líneas azules, obtenidos a partir de la ec. (A.25)) y de dos interfases polarizables (Figura 6.4(b), líneas rojas, obtenidos a partir de la ec. (B.7)), para valores fijos de K y χ (indicados en el pie de figura). En el caso de sistemas de una interfase polarizable se representa el perfil de concentración del metal y el del complejo, y para el sistema de dos interfases polarizables se representa además el perfil de concentración del catión R^+ que se transfiere a través de la interfase interna. Los perfiles de concentración para la transferencia iónica simple se incluyen en línea punteada en todos los casos.

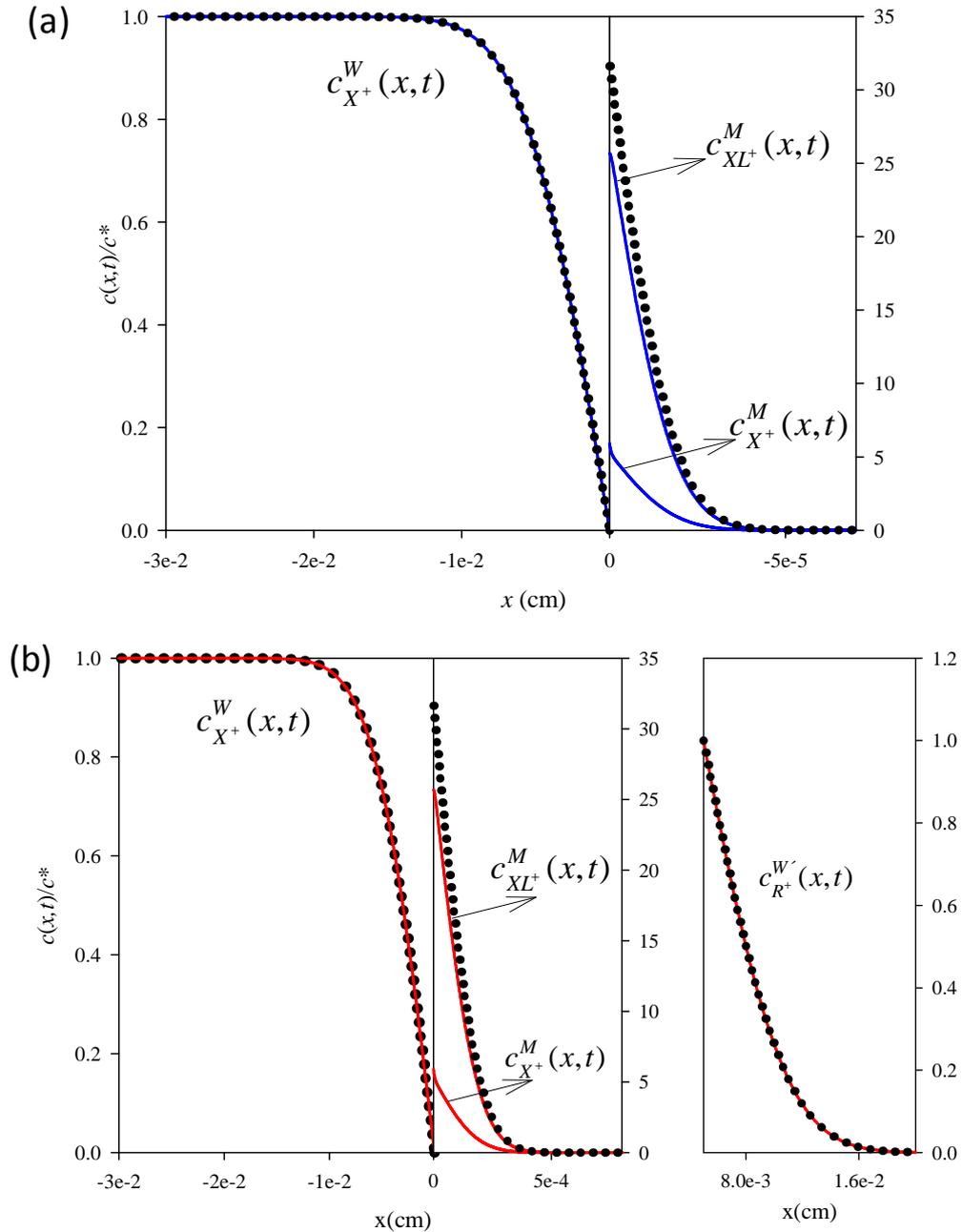


Fig. 6.4. Perfiles de concentración en NPV para las especies implicadas en la FIT en condiciones $dkss$ para sistemas de una interfase L/L polarizable (Figura 6.4(a), líneas azules ec. (A.25)) y de dos interfases polarizables (Figura 6.4(b), líneas rojas, obtenidos a partir de la ec.(B.7). Línea de puntos: perfiles correspondientes a la transferencia iónica simple obtenidos haciendo $K \rightarrow 0$ en las ecs. (A.25) y (B.7), respectivamente. $K=5$ y $\chi = 500$. $E \rightarrow \infty$.

Como podemos observar en estas figuras, cuando se aplica un potencial de corriente límite, el perfil de la especie X^+ en fase acuosa a un tiempo determinado coincide con el correspondiente al de transferencia iónica simple, tanto para

sistemas de una como de dos interfases polarizables. Consecuentemente, podemos concluir que el flujo de corriente es independiente de la cinética de la complejación en estas condiciones. Esta circunstancia no se observa para la especie X^+ en fase orgánica, ya que parte de X^+ se está perdiendo en la interconversión con la especie XL^+ . Tanto más se perderá de X^+ cuanto más estable sea el complejo que se forme con L y menor tendencia tenga dicho complejo a disociarse.

Con respecto a la fase acuosa interna en el sistema de dos interfases polarizables (W'), cuando se aplican potenciales de corriente límite el perfil para la especie R^+ en dicha fase solapa con el correspondiente a una transferencia iónica simple.

En la Figura 6.5, presentamos los mismos perfiles que en la figura anterior, pero cuando el potencial aplicado coincide con el potencial de onda media para la transferencia facilitada ($E = E^{1/2}$, obtenido a partir de las ecs. (6.27) y (6.37) para sistemas de una y dos interfases polarizables, respectivamente).

En este caso, el perfil en fase acuosa correspondiente a la transferencia iónica simple está bien diferenciado del correspondiente a la transferencia iónica facilitada para ambos tipos de sistemas de membrana. Además, el gradiente superficial para la especie X^+ en fase acuosa en presencia del ligando es mayor que el correspondiente a transferencia iónica simple en ambos sistemas, de manera que el flujo de corriente sí depende de la cinética de complejación en estas condiciones. Por tanto podemos establecer que estas condiciones son más interesantes para estudiar la cinética de la reacción química homogénea acoplada a la transferencia de carga heterogénea en ambos tipos de sistemas de membrana.

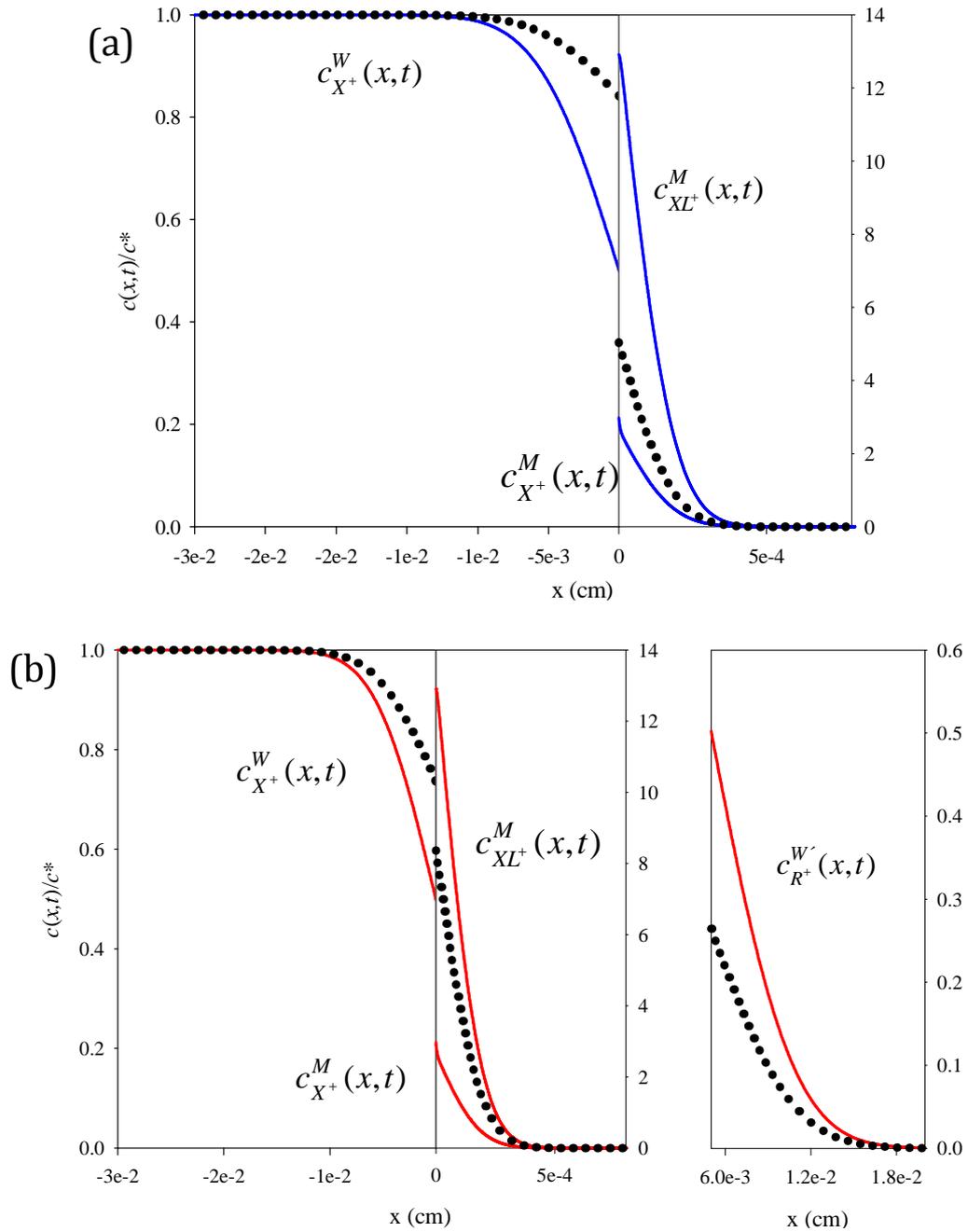


Fig. 6.5. Perfiles de concentración en NPV para las especies implicadas en la FIT en condiciones $dkss$ para sistemas de una interfase L/L polarizable (Figura 6.5(a), líneas azules ec. (A.25)) y de dos (Figura 6.5(b), líneas rojas, obtenidos a partir de la ec.(B.7). Línea de puntos: perfiles correspondientes a la transferencia iónica simple obtenidos haciendo $K \rightarrow 0$ en las ecs. (A.25) y (B.7), respectivamente. $K=5$ y $\chi=500$. $E = E^{1/2}$.

6.2.8(b) Función Perturbación del Equilibrio Químico

En la Figura 6. 6 se representa la función perturbación del equilibrio químico, $\phi(x,t)$, asociada a la transferencia facilitada en condiciones $dkss$ en sistemas de membrana de una y dos interfases L/L polarizables (obtenida a partir de ecs. (6.21) y (A.25), y (6.21) y (B.7), respectivamente) en las dos situaciones estudiadas en las Figuras 6.4 y 6.5: a un potencial aplicado igual al potencial de corriente límite (líneas rojas) y a un potencial aplicado igual al potencial de onda media (líneas verdes), para diferentes valores del tiempo del experimento.

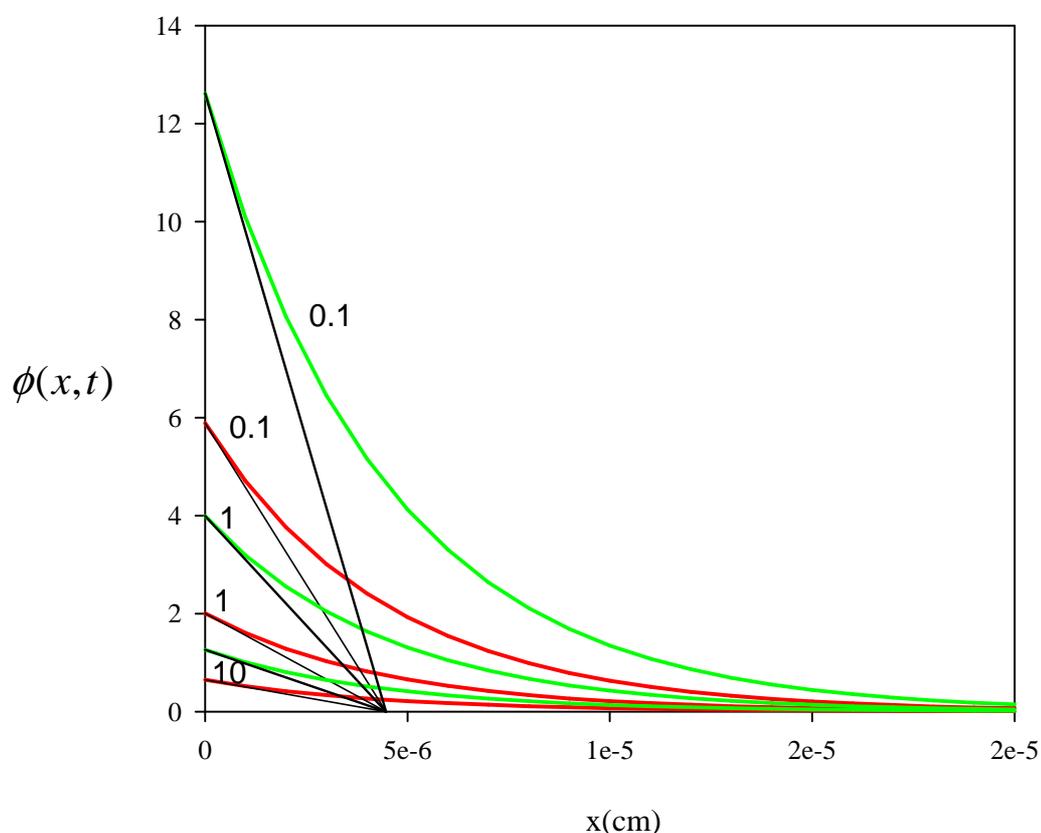


Figura 6.6. Función perturbación del equilibrio químico $\phi(x,t)$ en sistemas de una y dos interfases L/L polarizables en condiciones $dkss$ (obtenida a partir de ecs. (6.21) y (A.25), y (6.21) y (B.7), respectivamente), para los valores de t mostrados sobre las curvas y para $E \rightarrow \infty$ (líneas rojas) y $E \approx E^{1/2}$ (líneas verdes). $K=5$ y $\chi = 500$.

En estas condiciones, la forma para la perturbación es idéntica en ambos tipos de sistemas de membrana, y viene dada por las siguientes expresiones,

$$E \rightarrow \infty; \quad \phi(x,t) = \frac{c_{X^+}^* K}{\gamma \sqrt{\pi \chi}} \exp \left[-\sqrt{\frac{\kappa}{D^M}} x \right] \quad (6.47)$$

$$E \rightarrow E^{1/2} \quad ; \quad \phi(x,t) = \frac{c_{X^+}^* K}{2\gamma \sqrt{\pi \chi}} \exp \left[-\sqrt{\frac{\kappa}{D^M}} x \right] \quad (6.48)$$

Como puede observarse tanto en la gráfica como en las ecs. (6.47) y (6.48), en condiciones de corriente límite la función $\phi(x,t)$ toma valores que duplican a los que toma cuando $E = E^{1/2}$. Por otra parte, para un tiempo dado, $\phi(x,t)$ disminuye en ambos tipos de sistemas de membrana con la distancia a la interfase, como consecuencia de la ineficacia del transporte por difusión para suministrar el ion X^+ que se compleja, y también al alargar el tiempo de experimento. El valor para el espesor de la capa de reacción, δ_r , calculado como la abscisa de la recta tangente a la función perturbación del equilibrio químico en la interfase ²⁷, se ha indicado en todos los casos ($= \sqrt{D^M / \kappa}$). Como se observa, δ_r es el mismo para ambos tipos de sistemas de membrana independientemente del potencial aplicado o del tiempo de aplicación del mismo.

6.2.8(c) Potencial de Onda Media

En la siguiente Figura se muestra la evolución del potencial de onda media con la constante cinética adimensional, χ , en sistemas de una (Fig. 6.7(a), ec. (6.27)) y dos (Fig. 6.7(b), ec. (6.37)) interfases L/L polarizables, para distintos valores de la contante de equilibrio (dados sobre las curvas). La curva correspondiente a la transferencia iónica simple para ambos tipos de sistema se presenta en línea de puntos (obtenida haciendo $K \rightarrow 0$ en ecs. (6.27) y (6.37), respectivamente).

Como podemos observar en las figuras presentadas y en las expresiones (6.27) y (6.37), la dependencia del potencial de onda media con la cinética del proceso de complejación es idéntica para ambos tipos de sistemas de membrana. Así, para un valor de K dado, el potencial de onda media se desplaza a valores más bajos a medida que χ aumenta, como consecuencia del favorecimiento de la

transferencia iónica de X^+ por una interconversión metal-complejo más rápida. Conforme K aumenta y el complejo en la fase orgánica gana estabilidad, este desplazamiento a potenciales más negativos es más acentuado.

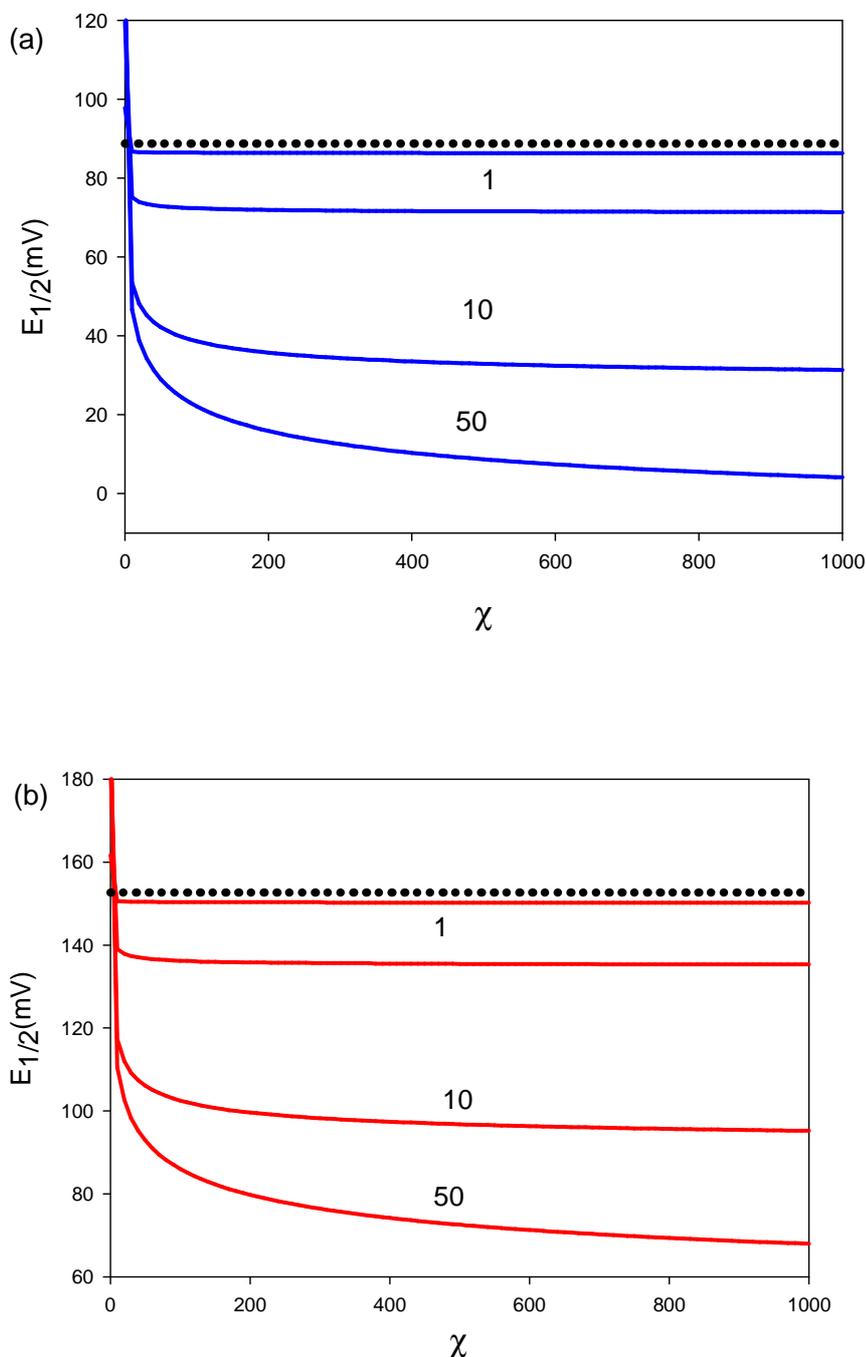


Figura 6.7. Evolución del potencial de onda media con χ en sistemas de membrana de una y dos interfases L/L polarizables (Fig. 6.7(a) y 6.7(b), ecs (6.27) y (6.37), respectivamente), para distintos valores de la constante de equilibrio (dados sobre las curvas). Línea de puntos: Curva para la transferencia iónica simple (obtenida haciendo $K \rightarrow 0$ en ecs. (6.27) y (6.37), respectivamente).

6.2.8(d) Respuesta en NPV. Aproximaciones $dkss$ y te .

En la Figura 6.8 se muestran las curvas I/E en NPV correspondientes al proceso de transferencia facilitada por complejación en fase orgánica en sistemas de una interfase polarizable (Fig. 6.8(a), líneas azules) y dos interfases polarizables (Fig. 6.8(b), líneas rojas), construidas bajo las aproximaciones $dkss$ (líneas continuas, ecs. (6.25) y (6.30), respectivamente) y te (líneas discontinuas, ecs.(6.28) y (6.38)), para dos valores distintos de la constante de complejación K (dados sobre las curvas) y un valor fijo de χ (dado en el pie de figura). Adicionalmente, la curva I/E correspondiente al proceso de transferencia iónica simple (líneas de puntos, obtenidas haciendo $K \rightarrow 0$ en las ecuaciones (6.25) y (6.30) o en las (6.28) y (6.38)), se muestran para los dos tipos de sistemas de membrana.

La mayor diferencia que se observa entre las curvas correspondientes al sistema de una y dos interfases polarizables es, que bajo las condiciones seleccionadas, las curvas correspondientes al sistema de dos interfases polarizables están desplazadas a potenciales más positivos con respecto a las del sistema de una interfase polarizable. Este desplazamiento se debe principalmente a la naturaleza del ión que se transfiere en la interfase interna (como hemos mostrado en capítulos anteriores) y puede modificarse además a través de la concentración del electrolito soporte al que pertenece dicho ión (ver ecs. (6.37) y (6.40))^{28, 29}. Este hecho constituye una ventaja adicional para el sistema de dos interfases L/L polarizables - además de las ya mencionadas de ampliar la ventana de potencial disponible y de producir una gran separación entre las señales de cationes y aniones de potencial estándar de transferencia similar²⁸⁻³⁰- puesto que permite provocar cambios en la señal de interés, modificando la naturaleza y concentración de los electrolitos soporte del dispositivo experimental, y así intentar situarla dentro de la ventana de potencial disponible.

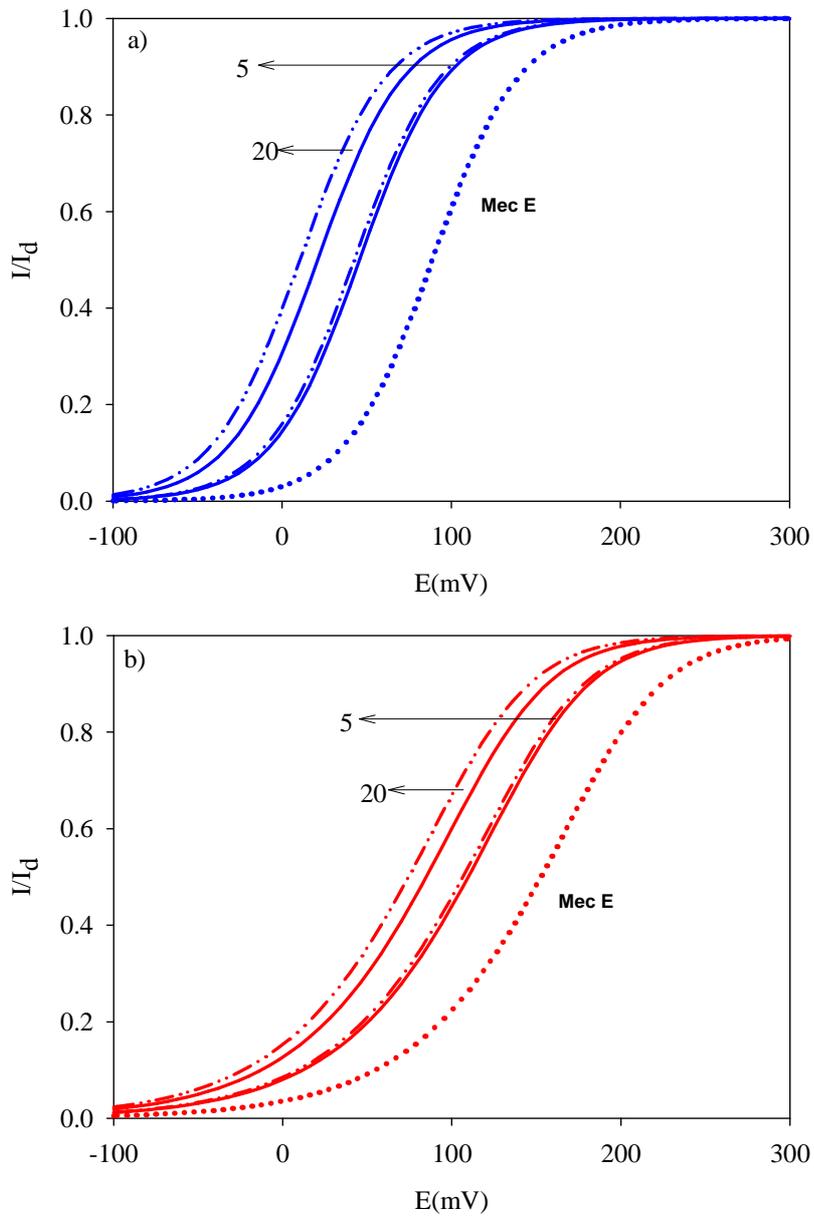


Figura 6.8. Curvas I/E correspondientes a la transferencia iónica facilitada por complejación en fase orgánica en sistemas de una (Figura 6(a)) y dos (Figura 6(b)) interfases polarizables, obtenidas con la solución *dkss* (líneas sólidas, ecs. (6.25) y (6.30)) y con la solución *te* (líneas discontinuas, ecs. (6.28) y (6.38)). Líneas punteadas: curvas I/E correspondientes a la transferencia iónica simple (obtenidas haciendo $K=0$ en (6.25) y (6.30) o en ecs. (6.28) y (6.38)). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0r} = 0$ mV, $\Delta_M^w \phi_{R^+}^{0r} = -100$ mV, $c_{X^+}^* = 1$ mM, $c_{R^+}^* = 50$ mM, $D_{X^+}^{W_1} = D_{R^+}^{W_2} = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹, $\chi = 500$, $t = 1$ s, $A = 0.081$ cm², $T = 298.15$ K.

Por lo demás, no hay diferencias significativas en la morfología de las respuestas que proporcionan ambos tipos de sistemas, ni en la evolución de la curvas dk_{ss} y te con χ y K .

6.2.9. Estrategias para la obtención de parámetros termodinámicos y cinéticos asociados a la reacción química

Un buen criterio para caracterizar la reacción de complejación en fase orgánica asociada a la FIT consiste en estudiar el comportamiento de la diferencia entre las curvas I/E obtenidas en presencia y en ausencia de ligando, siempre y cuando esto sea posible. Las curvas así construidas presentan forma de pico, cuya altura es sensible a los efectos termodinámicos y cinéticos asociados a la reacción de complejación. En la Figura 6.9 se presentan curvas normalizadas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E obtenidas a partir de las ecs. (6.14), (6.22) y (6.41) para distintos valores de χ y K (dados sobre las curvas).

Como se observa en esta figura, la altura de pico de las curvas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E está fuertemente influenciada por la magnitud de la constante de complejación en fase orgánica. De hecho, es el valor de K el que establece el rango de variación con χ de estas curvas. Más concretamente, la altura de las curvas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E aumenta con χ hasta un valor límite que depende de K . Así, se observa que para complejos débiles ($K=1$ en la Figura 6.9(a)), las curvas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E solapan a partir de $\chi \geq 5$, mientras que para complejos fuertes ($K=1000$ en la Figura 6.9(b)) la altura de pico es sensible a χ hasta $\chi \approx 10^6$.

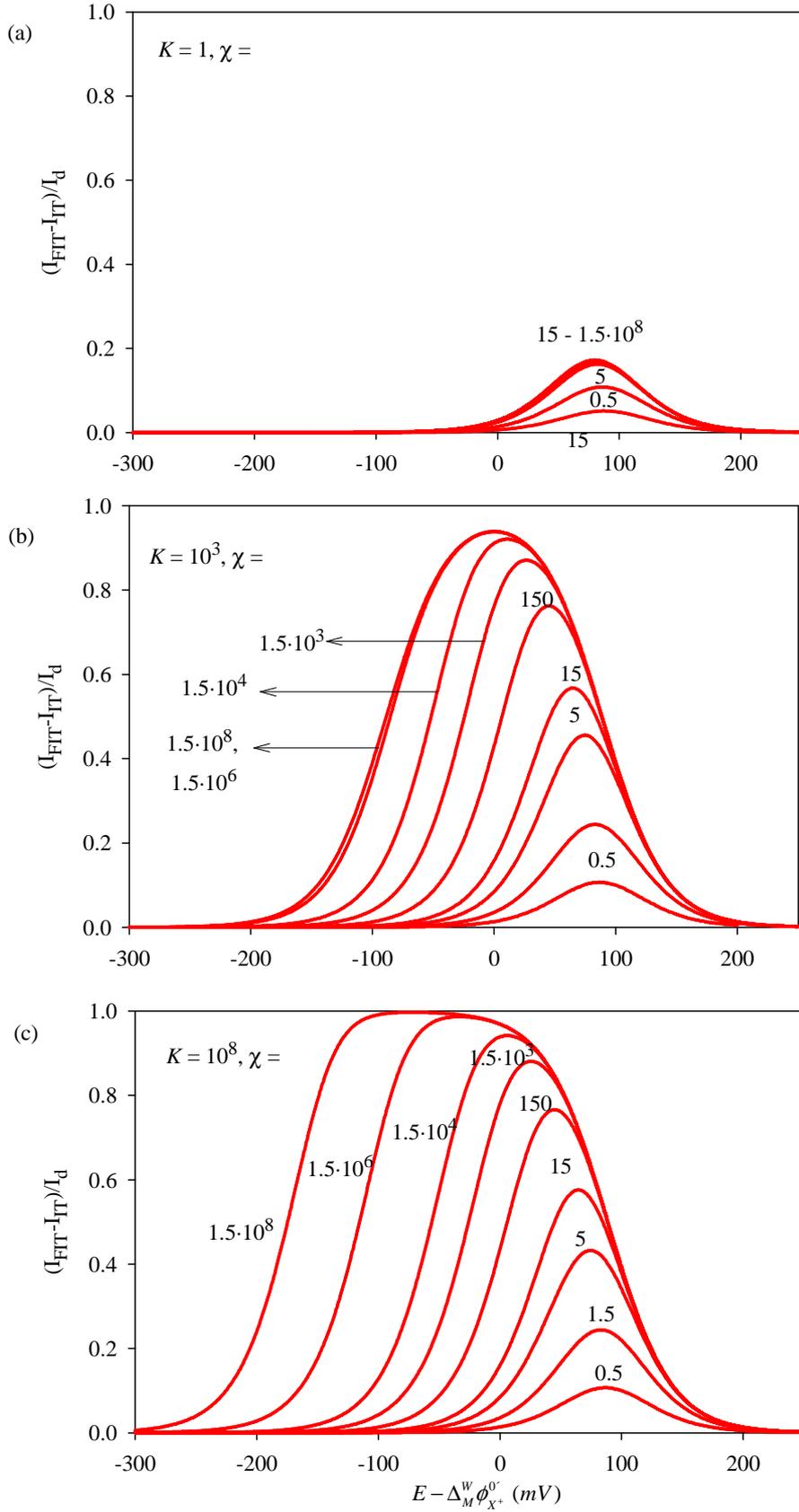


Figure 6.9. Curvas rigurosas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E normalizadas, obtenidas a partir de la ec. (6.14) para $\chi \leq 15$, ec. (6.22) para $\chi > 15$ y ec. (6.41), para diferentes valores de χ y K (mostrados sobre las curvas). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^0 = 0 \text{ mV}$, $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Puede resultar interesante que, para constantes de equilibrio muy grandes ($K = 10^8$ en la Figura 6.9(c)), las curvas $(I_{FIT} - I_{IT})$ vs E presentan forma de meseta para $\chi > 1.5 \cdot 10^3$, siendo además la altura de pico $(I_{FIT} - I_{IT})/I_d = 1$. Este hecho se atribuye a que, para complejos muy estables y cinéticas de complejación muy rápidas, la onda I/E correspondiente al proceso de transferencia facilitada estará desplazada a potenciales mucho menores que la onda correspondiente a transferencia iónica simple, lo que conlleva que la diferencia entre las dos ondas normalizadas sea la unidad a potenciales intermedios (en los cuales la onda de la FIT ya ha alcanzado su máximo valor mientras que la correspondiente a la transferencia iónica simple aún no ha comenzado a crecer).

El comportamiento descrito en la figura anterior sugiere la construcción de curvas de trabajo para determinar parámetros cinéticos del sistema a partir de voltogramas NPV experimentales realizados en presencia y ausencia de ionóforo en la fase orgánica, como los que se presentan en la Figura 6.10.

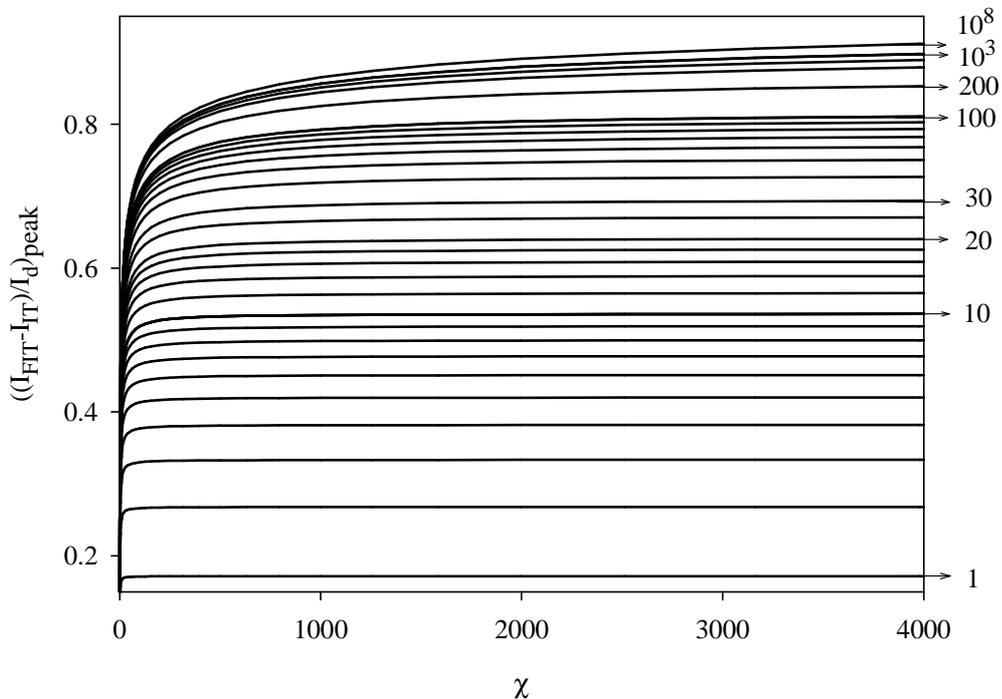


Figura 6.10. Curvas $((I_{FIT} - I_{IT})/I_d)_{peak}$ vs χ obtenidas a partir de la solución rigurosa (ec. (6.14) para $\chi \leq 15$ y ec. (6.22) para $\chi > 15$) y ec. (6.41) para diferentes valores de K (dados sobre las curvas). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 0$ mV, $D_{X^+}^w = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{X^+}^M = 10^{-8}$ cm² s⁻¹.

Para un valor dado de K , los valores de las cinéticas de complejación pueden obtenerse fácilmente a partir de estas curvas y viceversa, aunque hay que notar que para cinéticas muy rápidas (valores muy elevados de χ) y complejos poco estables (valores pequeños de K) el valor de $(I_{FTT} - I_{IT})/I_d$ es muy poco sensible a χ , lo que es indicativo del alcance de las condiciones de equilibrio total (pudiendo recurrir a esta aproximación más sencilla para caracterizar el sistema).

En la Figura 6.11 se muestran las rectas $\exp(zF\Delta E^{1/2}/RT)$ vs $1/\sqrt{t}$ para un valor dado de la constante de complejación K y distintos valores de la constante cinética $\kappa (= k_1 + k_2, \text{ ec. (6.13), dados en la figura})$ en un sistema de una interfase L/L polarizable.

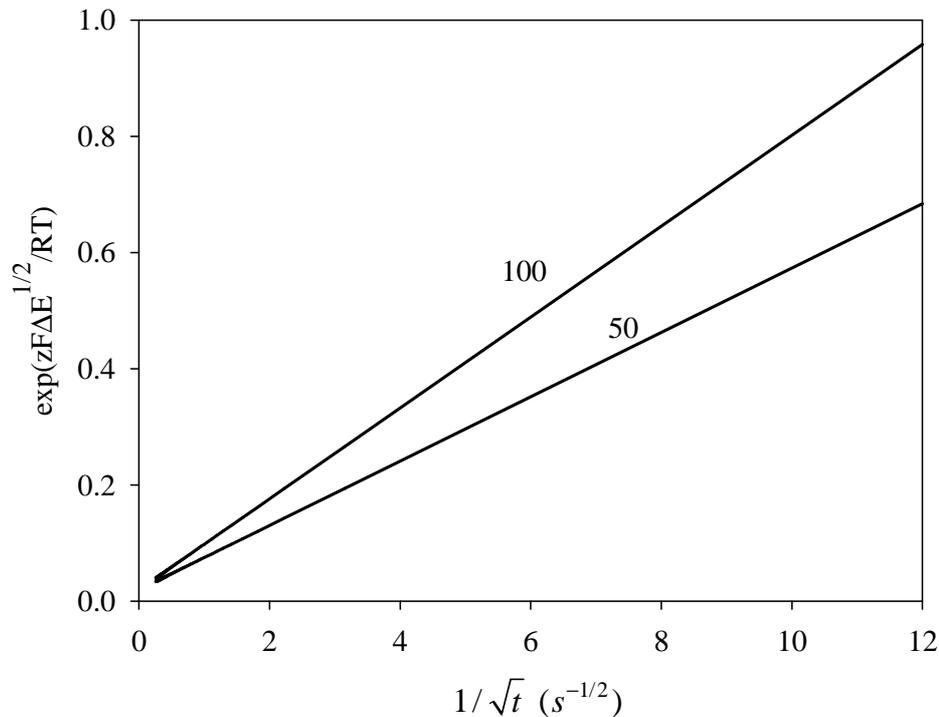


Figura 6.11. Líneas $\exp(zF\Delta E^{1/2}/RT)$ vs $1/\sqrt{t}$ obtenidas con la aproximación kss para el sistema de una interfase polarizable, con $K = 50$ y diferentes valores de κ (mostrados sobre las rectas). $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0r} = 0 \text{ mV}$, $c_{X^+}^* = 1 \text{ mM}$, $D_{X^+}^{W_i} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $A = 0.081 \text{ cm}^2$, $T = 298.15 \text{ K}$.

$\Delta E^{1/2}$ en esta figura representa la diferencia entre el potencial de onda media para la transferencia facilitada (e.d., en presencia de ligando, $c_L^* \neq 0$) y el

correspondiente a transferencia iónica simple ($c_L^* = 0$)^{23, 31}, y en condiciones *dkss* está dado por la siguiente expresión explícita

$$\Delta E^{1/2} = E^{1/2}(c_L^* \neq 0) - E^{1/2}(c_L^* = 0) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K / \sqrt{\pi\chi}}{1 + K} \right) \quad (6.49)$$

de manera que

$$\exp(zF \Delta E^{1/2} / FT) = \frac{1}{1 + K} + \frac{K}{(1 + K)\sqrt{\pi\kappa}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (6.50)$$

Atendiendo a estas expresiones, las rectas dadas en esta figura son muy útiles para obtener información cinética y termodinámica asociada a la reacción de complejación en la fase orgánica siempre y cuando estemos en condiciones *dkss*, es decir, cuando las cinéticas asociadas a la reacción de complejación sean rápidas. Como vemos, la representación $\exp(zF \Delta E^{1/2} / FT)$ vs $1/\sqrt{t}$ es lineal, y de su pendiente y ordenada en el origen podemos obtener κ y K .

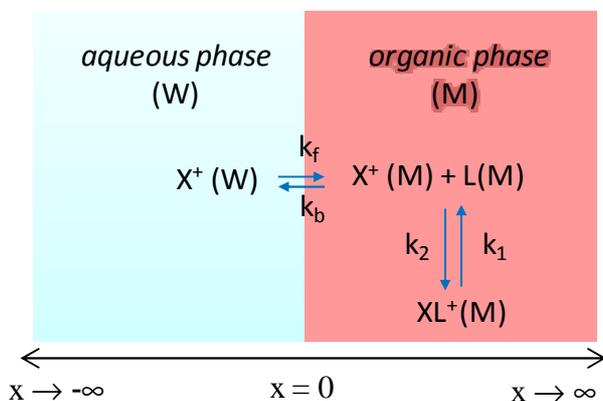
Es importante señalar que la ec. (6.50) es perfectamente válida para caracterizar la reacción de complejación en la transferencia facilitada en sistemas de dos interfases polarizables, puesto que como hemos indicado en el apartado 6.2.8(c), la dependencia del potencial de onda media con cinética de complejación en condiciones *dkss* es la misma para ambos tipos de sistemas de membrana (ecs. (6.27) y (6.37))

6.3. Efectos Cinéticos Asociados a la Reacción Química y a la Transferencia de Carga

6.3.1 Planteamiento Teórico

Consideremos ahora la reacción de transferencia iónica facilitada dada en el esquema 6.4. Esta reacción es idéntica a la que se muestra en el esquema 6.1, pero teniendo en cuenta, además de los efectos cinéticos asociados a la reacción de complejación o efectos cinéticos del seno, los efectos cinéticos asociados a la

transferencia iónica o efectos cinéticos interfaciales. El mecanismo descrito en este esquema supone la situación más general para el estudio de la transferencia facilitada por complejación en fase orgánica, y lo denotaremos como $E_{\text{kin}}C_{\text{kin}}$.



Esquema 6.4. Vista esquemática de la transferencia iónica no reversible facilitada (FIT) por complejación en fase orgánica en un sistema de una única interfase polarizable en presencia de efectos cinéticos homogéneos y heterogéneos.

En este esquema, k_f y k_b representan las constantes cinéticas directa e inversa para la transferencia iónica y k_1 y k_2 las correspondientes a la reacción de complejación, supuesta de pseudo-primer orden con respecto al metal (como se explicó en la sección 6.2).

Cuando se aplica un potencial constante E a este sistema, el transporte de masa hacia y desde la interfase puede describirse por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales cinético-difusivas y condiciones de contorno

$$\left. \begin{aligned}
\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\
\frac{\partial c_{X^+}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^M \frac{\partial^2 c_{X^+}^M(x,t)}{\partial x^2} - k_1 c_{X^+}^M(x,t) + k_2 c_{XL^+}^M(x,t) \\
\frac{\partial c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{XL^+}^M \frac{\partial^2 c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial x^2} + k_1 c_{X^+}^M(x,t) - k_2 c_{XL^+}^M(x,t)
\end{aligned} \right\} \quad (6.51)$$

$$\left. \begin{aligned}
t=0, \quad x \leq 0 \\
t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty
\end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (6.52)$$

$$\left. \begin{aligned}
t=0, \quad x \geq 0 \\
t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty
\end{aligned} \right\} \begin{aligned}
c_{X^+}^M(x,0) &= c_{X^+}^M(\infty,t) = 0 \\
c_{XL^+}^M(x,0) &= c_{XL^+}^M(\infty,t) = 0
\end{aligned} \quad (6.53)$$

$$x=0, t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^+}^M \left(\frac{\partial c_{X^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.54)$$

$$D_{XL^+}^M \left(\frac{\partial c_{XL^+}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (6.55)$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k^0 e^{-(1-\alpha)\eta} (c_{X^+}^M(0,t) - e^\eta c_{X^+}^W(0,t)) \quad (6.56)$$

con

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'}) \quad (6.57)$$

donde hemos asumido una cinética de tipo Butler-Volmer para la transferencia iónica (Eq. (6.56))²⁰, de manera que la corriente asociada a este proceso está dada por

$$I = -FAD_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(0,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = FA \left[k_f c_{X^+}^W(0,t) - k_b c_{X^+}^M(0,t) \right] \quad (6.58)$$

con

$$\left. \begin{aligned} k_f &= k^0 e^{\alpha\eta} \\ k_b &= k^0 e^{-(1-\alpha)\eta} \end{aligned} \right\} \quad (6.59)$$

En las ecuaciones anteriores, k^0 representa la constante estándar de velocidad para la transferencia iónica, α el coeficiente de transferencia de carga, y los demás símbolos están definidos en la sección 6.2.1 o en la Notación.

Este problema de transporte se resuelve siguiendo el procedimiento matemático indicado en el Apéndice C, conduciendo a las ecuaciones generales (6.60) y (6.61) recogidas en la Tabla 6.2, válidas para cualquier magnitud de las cinéticas heterogéneas k_f y k_b , y para cualquier valor de k_1 y k_2 , siempre que $\chi = (k_1 + k_2)t \geq 5$ (es decir, válidas bajo condiciones *kss* para la reacción de complejación).

Mecanismo	Respuesta I/E	$\chi^{kin} =$
E _{kin} C _{kin}	$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1+\gamma e^\eta (1+K)} F(\chi^{kin})$ (6.60)	$2k_a \sqrt{\chi} \frac{1+\gamma e^\eta (1+K)}{\sqrt{\chi}(1+K)\gamma e^{(1-\alpha)\eta} + Kk_a}$ (6.61)
E _{kin} C _{eq}		$2k_a \frac{1+\gamma e^\eta (1+K)}{(1+K)\gamma e^{(1-\alpha)\eta}}$ (6.62)
E _{rev} C _{kin}		$\frac{2\sqrt{\chi}}{K} (1+\gamma e^\eta (1+K))$ (6.63)
E _{rev} C _{eq}	$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1+\gamma e^\eta (1+K)}$ (6.64)	--
E _{kin}	$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta}{1+\gamma e^\eta} F(\chi^{kin})$ (6.65)	$2k_a \frac{1+\gamma e^\eta}{\gamma e^{(1-\alpha)\eta}}$ (6.66)
E _{rev}	$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta}{1+\gamma e^\eta}$ (6.67)	--

Tabla 6.2. Expresiones NPV teóricas para la transferencia simple y facilitada en distintas condiciones de control cinético.

$D^M = D_{X^+}^M = D_{XL}^M$ y K , χ , γ e I_d , son idénticas a los dadas por las ecs. (6.11), (6.12), (6.15) y (6.16).

Es importante señalar que χ^{kin} coincide con χ^{kss} (ec. (6.23)) definida en el apartado 6.32. para el caso $E_{rev}C_{kin}$ en condiciones kss . Además, en la Tabla 6.2, k_a hace referencia a la constante cinética adimensional para la transferencia iónica

$$k_a = \sqrt{\frac{(k^0)^2 t}{D_{X^+}^W}} \quad (6.68)$$

y

$$F(x) = \sqrt{\pi} \frac{x}{2} e^{(x/2)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\right) \quad (6.69)$$

Además de la expresión general, en la Tabla 6.2 se recogen las expresiones para los casos de interés $E_{kin}C_{eq}$, donde la transferencia iónica está controlada cinéticamente y los efectos cinéticos de la reacción de complejación son despreciables (ecs. (6.60) y (6.62)), $E_{rev}C_{kin}$, donde la transferencia iónica presenta comportamiento nernstiano y la reacción de complejación está controlada cinéticamente (ecs. (6.60) y (6.63)), y $E_{rev}C_{eq}$, donde la transferencia iónica es reversible y la reacción de complejación está en equilibrio químico (ec. (6.64)). Las dos últimas situaciones, $E_{rev}C_{kin}$ y $E_{rev}C_{eq}$, se han estudiado en profundidad en la sección 6.2. Asimismo, se recogen las expresiones I/E correspondientes a la transferencia iónica simple en condiciones de cuasi-reversibilidad E_{kin} (ecs. (6.65) y (6.66)) y de reversibilidad E_{rev} (ec. (6.67)).

Todas las expresiones presentadas en la Tabla 6.2 pueden deducirse directamente de las ecuaciones generales (6.60) y (6.61) bajo los supuestos apropiados. Así, las curvas I/E correspondientes a la situación $E_{kin}C_{eq}$ se obtienen haciendo $\chi \gg 1$ en la ecuación (6.61), las correspondientes a $E_{rev}C_{kin}$ haciendo $k_a \gg 1$, y las $E_{rev}C_{eq}$ haciendo $k_a \gg 1$ y $\chi \gg 1$ ³². Con respecto a las expresiones para la transferencia iónica simple, E_{kin} y E_{rev} se obtienen también de la solución general $E_{kin}C_{kin}$ haciendo $K \ll 1$, y $K \ll 1$ y $k_a \gg 1$, respectivamente.

A partir de las expresiones que se presentan en la Tabla 6.2, puede observarse que las soluciones analíticas correspondientes a las situaciones $E_{kin}C_{kin}$, $E_{kin}C_{eq}$ y $E_{rev}C_{kin}$ son formalmente análogas, difiriendo únicamente en la forma de

la variable χ^{kin} (ver ecs. (6.60) - (6.63)). También puede apreciarse la gran analogía que existe entre las respuestas analíticas correspondientes a los mecanismos $E_{kin}C_{kin}$ y E_{kin} (ecs (6.60) y (6.65)). Consecuentemente, discriminar entre estos procesos electroquímicos basándonos en la respuesta en NPV será complicado ³².

En la Tabla 6.3 se recogen las respuestas en Voltametría Derivativa de Pulso Normal (DNPV) para todas las situaciones recogidas en la Tabla 6.2. La DNPV es muy interesante para el análisis y caracterización de las respuestas voltamétricas obtenidas cuando se aplica un pulso de potencial al sistema, puesto que presenta forma de pico, más sencilla de analizar y más intuitiva que el sigmoide en NPV. Además, las curvas correspondientes a DNPV son idénticas a las proporcionadas por DDPV si la amplitud de pulso en esta última cumple $\Delta E \ll RT / zF$ ¹⁸.

Mecanismo	Respuesta dI/dE	$\frac{d\chi^{kin}}{d\eta} =$
$E_{kin}C_{kin}$	$\left(\frac{dI}{dE}\right) = \frac{F}{RT} I \left[\frac{1}{1 + \gamma e^\eta (1 + K)} + \left[\frac{1}{\chi^{kin}} + \frac{\chi^{kin}}{2} \left(1 - \frac{1}{F(\chi^{kin})} \right) \right] \frac{d\chi^{kin}}{d\eta} \right] \quad (6.70)$	$2k_a \gamma (1 + K) \sqrt{\chi} \frac{\gamma e^\eta (\sqrt{\chi} (1 + K) e^{(1-\alpha)\eta} + K k_a) - \alpha \sqrt{\chi} e^{(1-\alpha)\eta} (1 + \gamma e^\eta (1 + K))}{(\sqrt{\chi} (1 + K) \gamma e^{(1-\alpha)\eta} + K k_a)^2} \quad (6.71)$
$E_{kin}C_{eq}$		$\frac{2k_a (\gamma e^\eta (1 + K) - \alpha (1 + \gamma e^\eta (1 + K)))}{(1 + K) \gamma e^{(1-\alpha)\eta}} \quad (6.72)$
$E_{rev}C_{kin}$		$\frac{2\sqrt{\chi}}{K} (\gamma e^\eta (1 + K)) \quad (6.73)$
$E_{rev}C_{eq}$	$\frac{1}{I_a} \left(\frac{dI}{dE}\right) = \frac{F}{RT} \frac{\gamma e^\eta (1 + K)}{(1 + \gamma e^\eta (1 + K))^2} \quad (6.74)$	--
E_{kin}	$\left(\frac{dI}{dE}\right) = \frac{F}{RT} I \left[\frac{1}{1 + \gamma e^\eta} + \left[\frac{1}{\chi} + \frac{\chi^{kin}}{2} \left(1 - \frac{1}{F(\chi_{kin})} \right) \right] \frac{d\chi^{kin}}{d\eta} \right] \quad (6.75)$	$\frac{2k_a}{\gamma e^{(1-\alpha)\eta}} [\gamma e^\eta - (1 - \alpha)(1 + \gamma e^\eta)] \quad (6.76)$
E_{rev}	$\frac{1}{I_a} \left(\frac{dI}{dE}\right) = \frac{F}{RT} \frac{\gamma e^\eta}{(1 + \gamma e^\eta)^2} \quad (6.77)$	--

Tabla 6.2. Expresiones DNPV teóricas para la transferencia simple y facilitada en distintas condiciones de control cinético.

6.3.2 Aproximación del estado estacionario cinético-difusivo

Para $\chi^{kin} \geq 21.5$ la aproximación del estado estacionario cinético-difusivo es aplicable ^{22, 24} (ver sección 6.2.4). En estas condiciones, $F(\chi^{kin}) = \sqrt{\pi}\chi^{kin} / (2 + \sqrt{\pi}\chi^{kin})$ y la ecuación general (6.60) se simplifica a

$$\frac{I_{dkss}}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{[1 + \gamma e^\eta (1+K)]} \frac{\sqrt{\pi}\chi_{kin}}{[2 + \sqrt{\pi}\chi_{kin}]} \quad (6.78)$$

con χ^{kin} dada por ec. (6.61) para el caso general, o por ecs. (6.62) y (6.63) para los casos de comportamiento nernstiano para la transferencia iónica ($E_{rev}C_{kin}$) y complejación orgánica en equilibrio químico ($E_{kin}C_{eq}$), respetivamente-

Las respuestas en condiciones $dkss$ son más fáciles de analizar que las obtenidas en condiciones kss - como hemos puestos claramente de manifiesto en la sección 6.2 - y además son muy útiles para obtener información acerca de los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la reacción de complejación (χ and K). Sin embargo, se demuestra que la aproximación $dkss$ es más inapropiada conforme la transferencia iónica se hace más irreversible ³². De hecho, cuando más lenta es la transferencia de carga la distorsión que presentan las curvas NPV obtenidas con la aproximación $dkss$ (ec. (6.25)) es mayor con respecto a las que obtendríamos con el tratamiento más riguroso (ecs. (6.60) y (6.61)) ^{23, 32}. Pese a todo, se demuestra que los potenciales de pico que se obtienen con DNPV en condiciones $dkss$ concuerdan con los obtenidos usando el tratamiento kss con errores menores de 7 mV para prácticamente cualquier valor de k_a y K , con lo que la aproximación $dkss$ puede utilizarse con una confianza razonable para el análisis cualitativo.

6.3.3 Caracterización de las respuestas en NPV

En esta sección discutimos la influencia de distintos parámetros cinéticos de interés, asociados a la reacción química y a la transferencia de carga, en la morfología y comportamiento de las señales en NPV obtenidas para la situación más general $E_{kin}C_{kin}$, y para las distintas situaciones particulares de interés que se

recogen en la Tabla 6.2. Para construir las distintas Figuras que presentamos, hemos utilizado las expresiones recogidas en la Tabla 6.2 para $\chi \geq 5$ y para cualquier K , y para $\chi < 5$ hemos utilizado programas de simulación digital basados en métodos de diferencias finitas con discretización espacial mediante rejillas no uniformes, desarrollados en nuestro laboratorio ³²⁻³⁴. Estos programas también se han utilizado para verificar numéricamente todos los resultados que se presentan.

En la Figura 6.12 se muestra la influencia de la constante cinética adimensional asociada a la reacción de complejación, χ , y de la constante de equilibrio, K , en las respuestas I/E correspondientes a la FIT en dos situaciones de interés: cuando tanto la transferencia iónica como la reacción de complejación están controladas cinéticamente (curvas $E_{kin}C_{kin}$, resaltadas en negro, y obtenidas a partir de las ecs. (6.60) y (6.61) para $k^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ cm/s o $k_a = \left(k^0 \sqrt{t / D_{X^+}^w}\right) = 0.158$) y cuando la reacción de complejación está controlada cinéticamente y la transferencia iónica es reversible (curvas $E_{rev}C_{kin}$, obtenidas a partir de las ecs. (6.60) y (6.63) e indicadas en rojo). Con propósitos comparativos, las curvas I/E para la transferencia iónica simple (curvas E_{kin} y E_{rev}) se presentan en todos los casos. Los valores de χ y K seleccionados se dan en las figuras.

Como puede observarse a partir de las distintas figuras presentadas, las curvas I/E correspondientes a la FIT se desplazan a potenciales menores a medida que χ (Figuras 6.12(a)-(c)) y/o K (Figuras 6.12(d)-(f)) aumentan, es decir, a medida que la interconversión metal-complejo se hace más rápida en la escala de tiempo del experimento y/o aumenta la estabilidad del complejo en fase orgánica. Ambas situaciones implican un aumento de la demanda de ión en las proximidades de la interfase orgánica.

Este desplazamiento es siempre más notable si la transferencia iónica es reversible (e.d., para curvas con $k_a \gg 1$), lo que puede observarse claramente comparando los desplazamientos relativos de las curvas $E_{kin}C_{kin}$ y $E_{rev}C_{kin}$ con respecto a las E_{kin} y E_{rev} , respectivamente, para las distintas condiciones seleccionadas. Así, los efectos cinéticos asociados a la reacción de

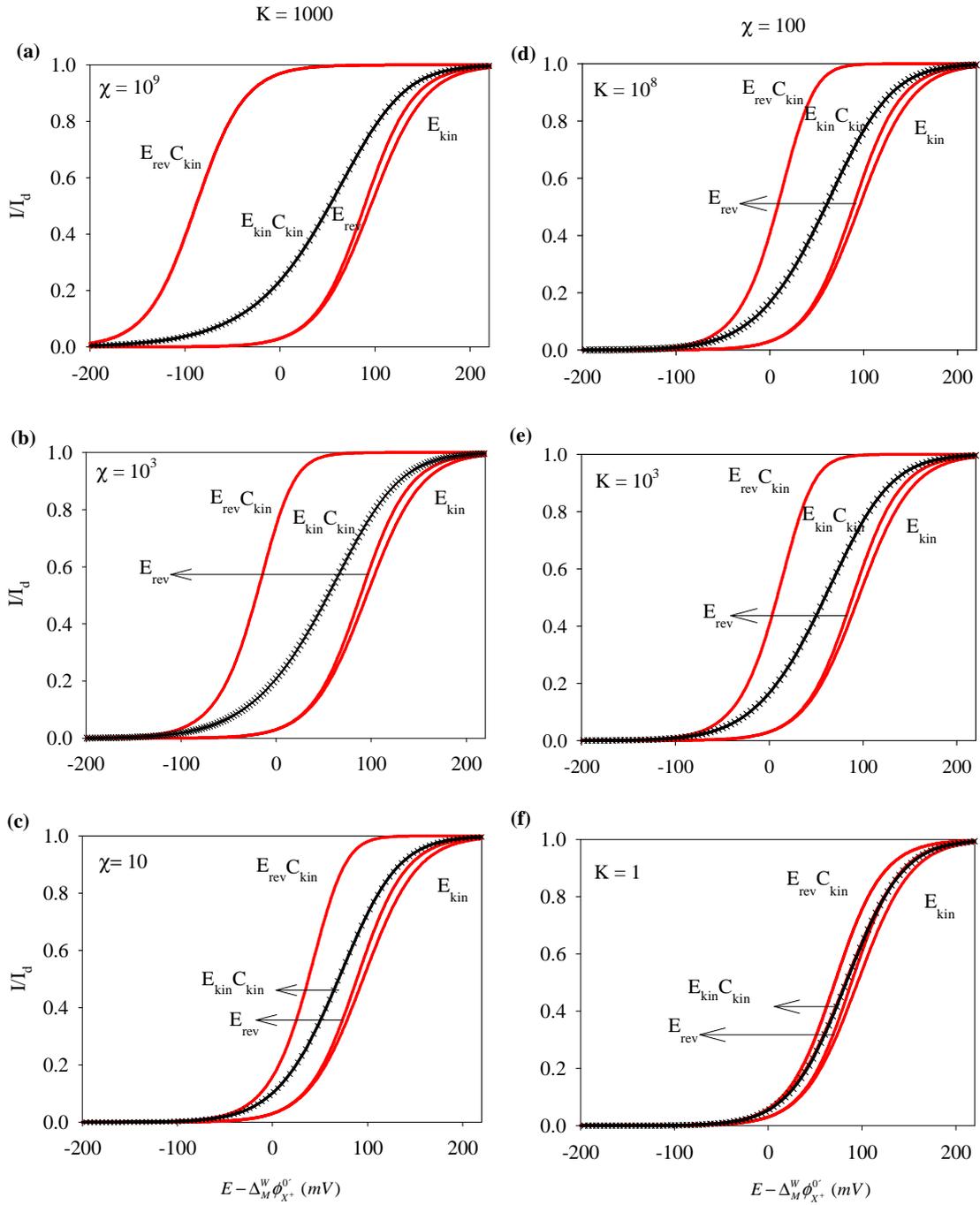


Figura 6.12 Respuestas NPV normalizadas correspondientes a $E_{kin}C_{kin}$ (obtenida a partir de las ecs. (6.60) y (6.61)), $E_{rev}C_{kin}$ (ecs. (6.60) y (6.63)), E_{kin} (ecs. (6.65) y (6.66)) y E_{rev} (ec. (6.67)) para diferentes valores de χ y K (dados en las gráficas). $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_a = 0.158$ y $\alpha = 0.5$.

complejación en la señal NPV son menos importantes para las curvas construidas con pequeños valores de k_a , o en otras palabras, para las curvas correspondientes a las FIT con transferencias iónicas más impedidas cinéticamente.

Las curvas $E_{kin}C_{kin}$ y $E_{rev}C_{kin}$ varían con χ hasta que alcanzan la situación límite de equilibrio para la reacción de complejación, es decir, hasta que solapan con las curvas $E_{kin}C_{eq}$ y $E_{rev}C_{eq}$, respectivamente, que ya no presentan dependencia con la cinética de la reacción de complejación (ver también ecs. (6.60), (6.62) y (6.64). Este comportamiento se explica más detalladamente en las figuras siguientes.

En las Figuras 6.13-6.15 se muestra la influencia de las cinéticas de la reacción de complejación en las respuestas DNPV para la FIT para un rango de valores de χ comprendido entre $\chi=0$ (correspondiente a la situación de transferencia iónica simple, procesos E_{kin} o E_{rev}) y $\chi \gg 1$ (correspondiente a la situación de equilibrio químico para la reacción de complejación, mecanismos $E_{kin}C_{eq}$ o $E_{rev}C_{eq}$, señalados en línea de puntos). En relación con el grado de reversibilidad de la transferencia iónica se consideran tres situaciones distintas: transferencia iónica reversible (Fig. 6.13, situación $E_{rev}C_{kin}$), cuasi-reversible (Fig. 6.14, $E_{kin}C_{kin}$) y prácticamente irreversible (Fig. 6.15, $E_{kin}C_{kin}$). Como podemos observar, las respuestas DNPV presentan forma de pico en todos los casos, siendo este pico característico del proceso analizado ³⁵.

A partir de las Figuras 6.13-6.15 observamos que las cinéticas asociadas a la reacción de complejación (relacionadas con el valor de χ) tienen una gran influencia sobre la posición, la altura y la semianchura de los picos en DNPV (ver también Figuras 6.16-6.18, en las cuales se representa la evolución de los parámetros de pico con $\log(\chi)$ para los mismos valores de k_a y K seleccionados).

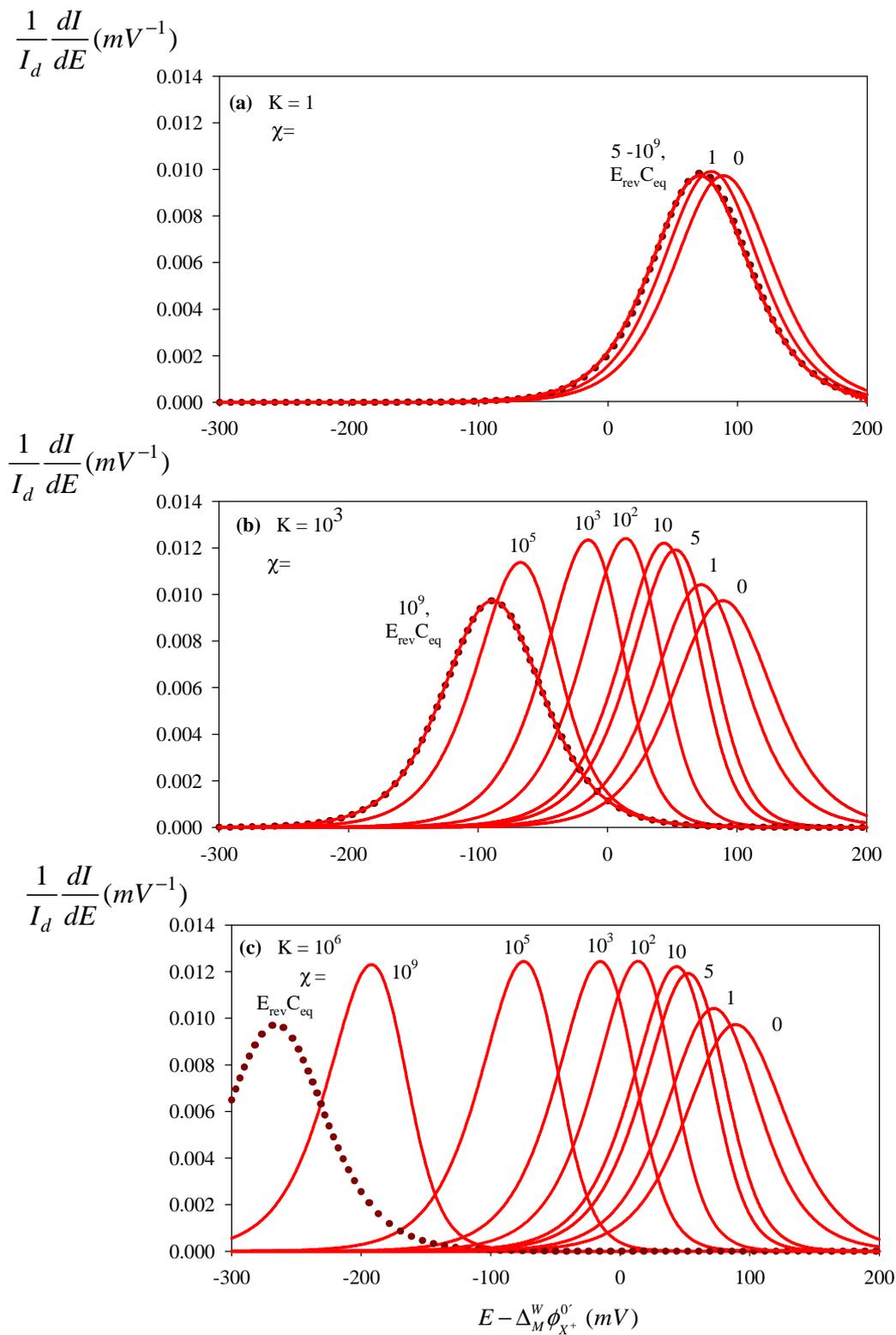


Fig. 6.13. Respuestas DNPV normalizadas obtenidas a partir de las ecs. (6.70) y (6.73) en condiciones de reversibilidad para la transferencia iónica (condiciones $E_{rev}C_{kin}$) para diferentes valores de χ y K (dados en las gráficas). $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

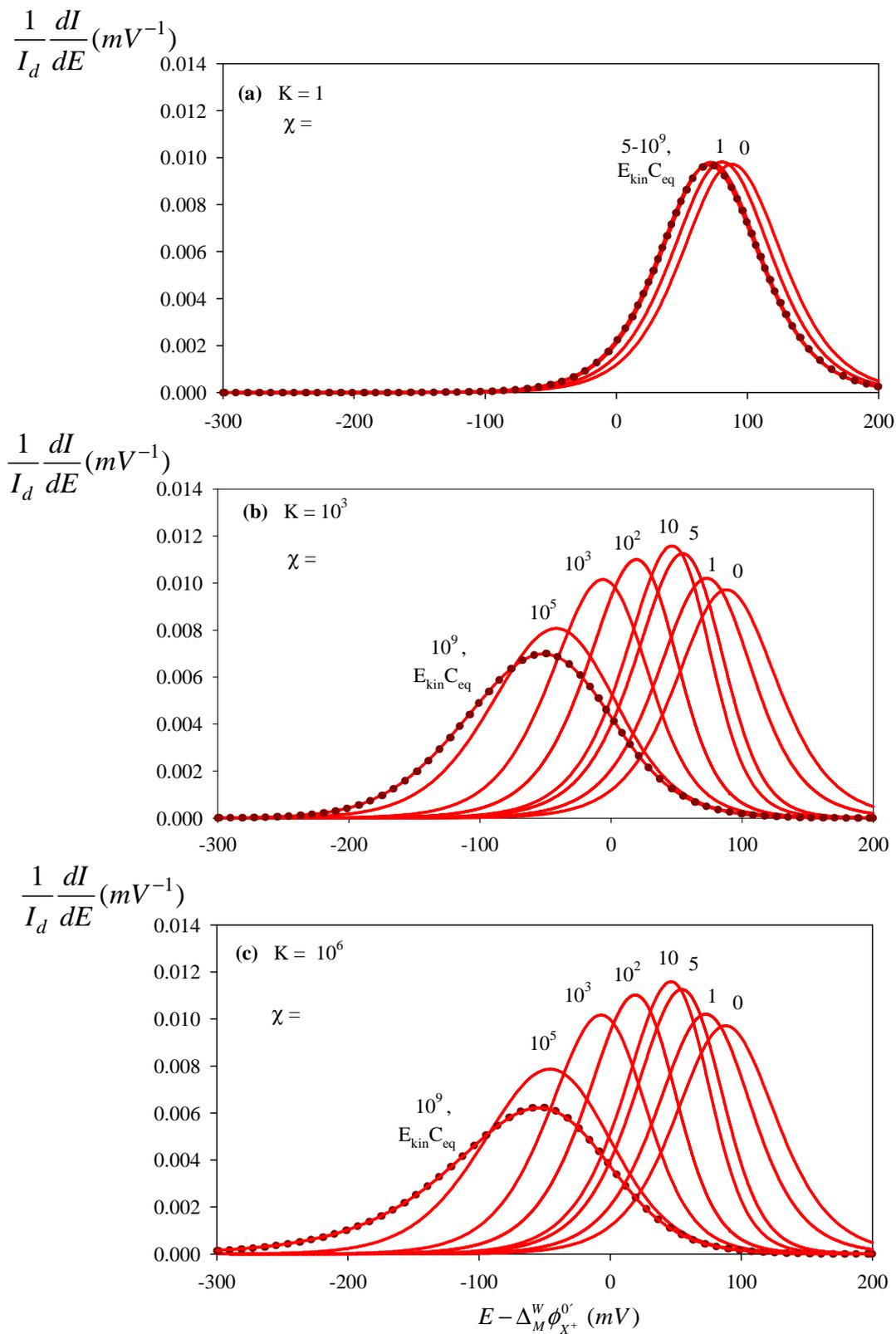


Fig. 6.14. Respuestas DNPV normalizadas obtenidas a partir de las ecs. (6.70) y (6.71) bajo condiciones en las que la transferencia iónica se comporta como cuasi-reversible con $k_a = 1.581$ (condiciones $E_{kin}C_{kin}$) para diferentes valores de χ y K (dados en las gráficas). $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\alpha = 0.5$.

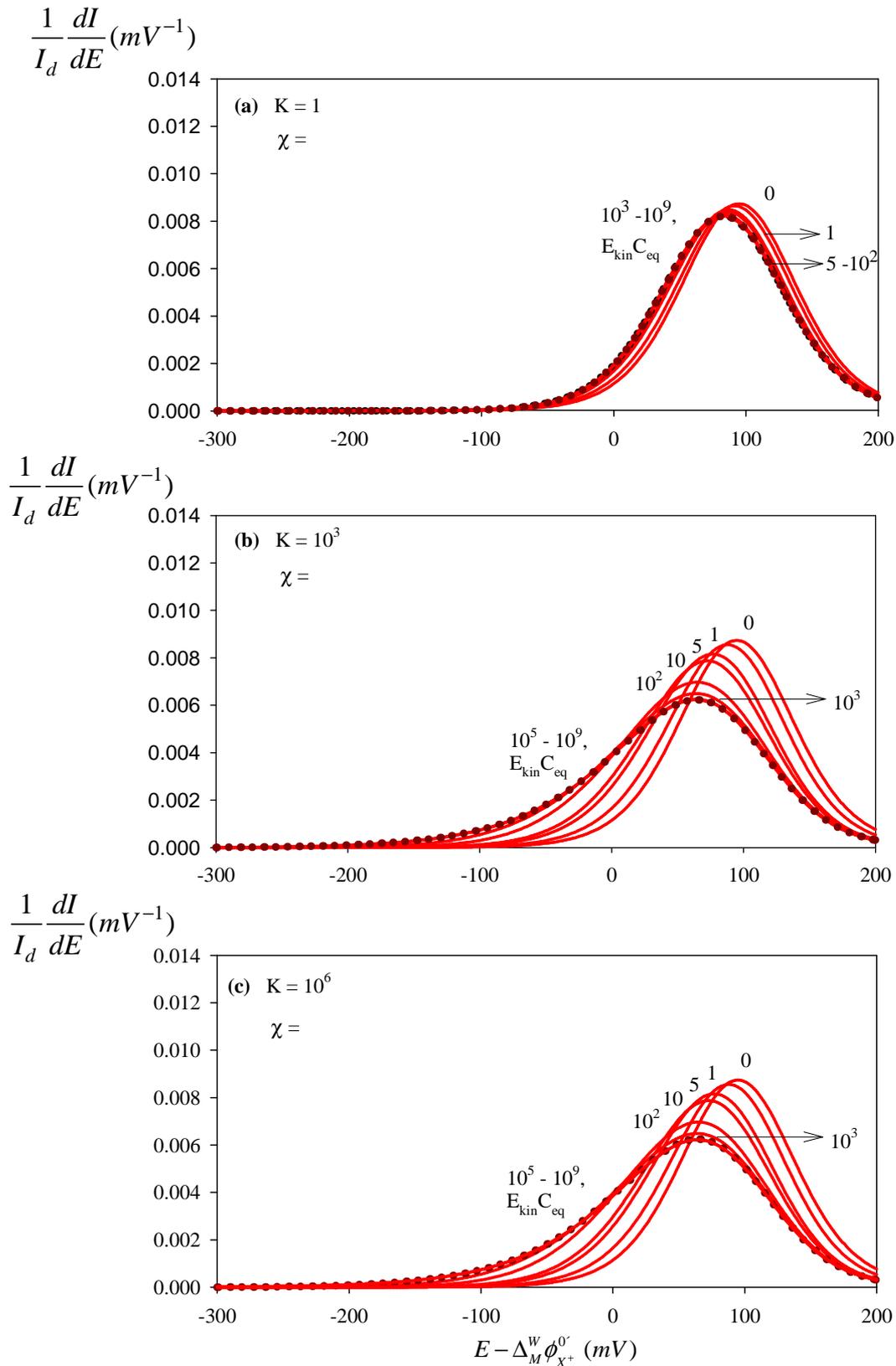


Figura 6.15. Respuestas DNPV normalizadas obtenidas a partir de las ecs. (6.70) y (6.71) bajo condiciones en las que la transferencia iónica se comporta como cuasi-reversible con $k_a = 0.158$ (condiciones $E_{kin} C_{kin}$) para diferentes valores de χ y K (dados en las gráficas). $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\alpha = 0.5$.

La Figura 6.13 hace referencia a un proceso de transferencia facilitada cuando la transferencia iónica se comporta reversiblemente ($E_{rev}C_{kin}$). En estas condiciones, la altura de pico de las curvas DNPV primero aumenta con χ y luego disminuye, hasta que para un valor de χ lo suficientemente elevado, que depende de la magnitud de K (e.d., $\chi \approx 5$ para $K=1$ en la Fig 6.13(a), $\chi \approx 10^6$ para $K=10^3$ en la Fig. 6.13(b), y $\chi \approx 10^{12}$ para $K=10^6$ en la Fig. 6.13(c)), la altura del pico DNPV alcanza un valor límite idéntico al correspondiente a la transferencia iónica simple (curva con $\chi=0$ o curva E_{rev}) cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio químico para la reacción de complejación (curva $E_{rev}C_{eq}$). Este valor límite para la corriente de pico es igual a $9.7 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$ ($= zF / 4RT$ con $z=1$, ²⁷) independientemente del valor de K seleccionado (ver también Fig. 6.16 (a)).

Con respecto a la influencia de χ en el potencial de pico para este proceso (ver también Fig. 6.16(a)), podemos observar que E^{peak} varía desde $E^{peak} = \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} + (RT / F) \ln(1 / \gamma)$ para las curvas con $\chi=0$ (correspondiendo con el potencial de onda media para la transferencia iónica simple) hasta $E^{peak} = \Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} + RT / F \ln(1 / \gamma(1+K))$ para las curvas correspondientes a la situación $E_{rev}C_{eq}$ ($\chi \gg 1$). Consecuentemente, el desplazamiento global que puede experimentar la curva I/E como consecuencia de la influencia cinética de la reacción de complejación puede cuantificarse como $\Delta E_{peak} = RT / F \ln(1 / (1+K))$. Con respecto a la semianchura de pico, $W_{1/2}$ primero disminuye con χ y luego aumenta, alcanzando el mismo valor $W_{1/2}(3.53 \cdot RT / F) \approx 90 \text{ mV}$ ²⁷ en los dos extremos ($\chi=0$ y a $\chi \gg 1$). Es interesante señalar que las curvas DNPV para el caso $E_{rev}C_{eq}$, son siempre simétricas con respecto al eje de potenciales, independientemente de los valores de χ y K .

De acuerdo con los resultados anteriores, podemos establecer que en una FIT en la cual la transferencia iónica se comporta como reversible, la presencia de una reacción de complejación podría detectarse fácilmente a partir de medidas de los parámetros de pico de las curvas DNPV, sea cual fuere el valor de las constantes de complejación.

Las Figuras 6.14 y 6.15 hacen referencia a la situación en la que se consideran tanto las cinéticas de transferencia iónica como las de la reacción de complejación en fase orgánica, es decir, a la situación $E_{kin}C_{kin}$. Como puede observarse, el potencial de pico de las curvas DNPV en esta situación decrece a medida que χ aumenta, desplazándose desde el valor correspondiente al proceso E_{kin} (curvas con $\chi=0$, ver también Figuras 6.16(b) y 6.16(c)) hasta el valor límite correspondiente al proceso $E_{kin}C_{eq}$ (señalado en línea de puntos). Comparando las Figs. 6.14 y 6.15 observamos que el rango de variación del potencial de pico con χ depende de K y de k_a , de manera que cuanto más estable es el complejo (mayor K) y menos impedida está la transferencia iónica (mayor k_a), mayor es el rango de variación con χ del potencial de pico de las curvas DNPV.

Con respecto a altura de pico para las curvas $E_{kin}C_{kin}$ en el caso de transferencia iónica cuasi-reversible (Fig. 6.14 y 6.17(b)), este parámetro primero aumenta con χ por encima del valor correspondiente al mecanismo E_{kin} (curvas con $\chi=0$), y luego disminuye hasta alcanzar la altura correspondiente al caso límite $E_{kin}C_{eq}$, menor que la correspondiente al E_{kin} . Esta variación con χ también depende de K (y de k_a) al igual que le ocurre al potencial de pico. Así, la variación con χ que experimenta la altura de pico de las curvas DNPV es mayor conforme K aumenta (ver Figuras 6.14 y 6.17(b)), hasta alcanzar cierto valor ($K>100$ en las condiciones seleccionadas) para el que la variación con χ de la altura de pico se hace insensible a la magnitud K (comparar por ejemplo las Figs. 6.14(b) y 6.14(c)). Por otro lado, para una transferencia iónica prácticamente irreversible (Figs. 6.15 y 6.17(c)) la altura de pico siempre disminuye con χ hasta alcanzar el valor límite correspondiente a la curva $E_{kin}C_{eq}$.

La semianchura de pico de las respuestas DNPV para el caso más general $E_{kin}C_{kin}$ exhibe un comportamiento opuesto al de la altura de pico. Así, para una transferencia iónica cuasi-reversible (Figuras 6.14 y 6.18(b)), la semianchura de pico, $W_{1/2}$, primero disminuye con χ por debajo de la correspondiente al mecanismo E_{kin} (curvas con $\chi=0$) y luego aumenta superando este valor, mientras que para una transferencia iónica prácticamente irreversible (Figuras 6.15 y 6.18

(c)), la semianchura de pico nunca está por debajo de la correspondiente al mecanismo E_{kin} .

Finalmente, puede observarse que la simetría de las curvas DNPV se pierde a medida que el proceso de transferencia iónica se hace más irreversible (e.d. a medida que k_a decrece) y, dentro de estas condiciones, a medida que χ y κ aumentan. Consecuentemente, una curva DNPV muy asimétrica sería indicativo de un proceso $E_{kin}C_{eq}$.

A partir de las figuras (6.13-6.18) extraemos una serie de conclusiones muy interesantes y útiles para discriminar entre un mecanismo EC y una transferencia iónica simple (mecanismo E), basándonos en los distintos comportamientos que exhiben sus señales DNPV en respuesta a variaciones en los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la reacción de complejación en fase orgánica. Estas variaciones en los parámetros cinéticos y termodinámicos de la FIT podrían llevarse a cabo, por ejemplo, cambiando el tiempo de experimento o la concentración de ionóforo en la membrana ³². Así, para un mecanismo EC, hemos observado que la posición de la señal en DNPV siempre se mueve hacia potenciales más negativos en respuesta a un aumento en χ . La semi-anchura y la altura de pico también cambian en respuesta a alteraciones en este parámetro, pero de modo diferente en función del grado de reversibilidad de la transferencia iónica (Figs. 6.13-6.15 y 6.16-6.18). Contrariamente, la señal DNPV de un mecanismo E no experimentaría cambio alguno en respuesta a las alteraciones en χ mencionadas.

La variación con χ de la altura y la semianchura de pico de las curvas DNPV puede ser muy útil para estimar el grado de reversibilidad de la transferencia iónica en el mecanismo EC. Así, para una FIT en la cual la transferencia iónica se comporta reversiblemente, hemos observado que la altura de pico de la curva DNPV nunca está por debajo del valor correspondiente al mecanismo E_{rev} ($F/4RT$), mientras que la semianchura de pico nunca está por encima de los 90 mV correspondientes a dicho mecanismo, independientemente de los valores de K y χ . En contraste, para la FIT con transferencias iónicas más lentas, la altura de pico de la DNPV nunca está por debajo del valor correspondiente al mecanismo E no-reversible E_{kin} , mientras que la semianchura de pico nunca está por encima. Por lo

tanto, la distinción entre ambas situaciones es fácil basándonos en estos criterios. Más problemático sería distinguir entre las situaciones intermedias $E_{kin}C_{kin}$.

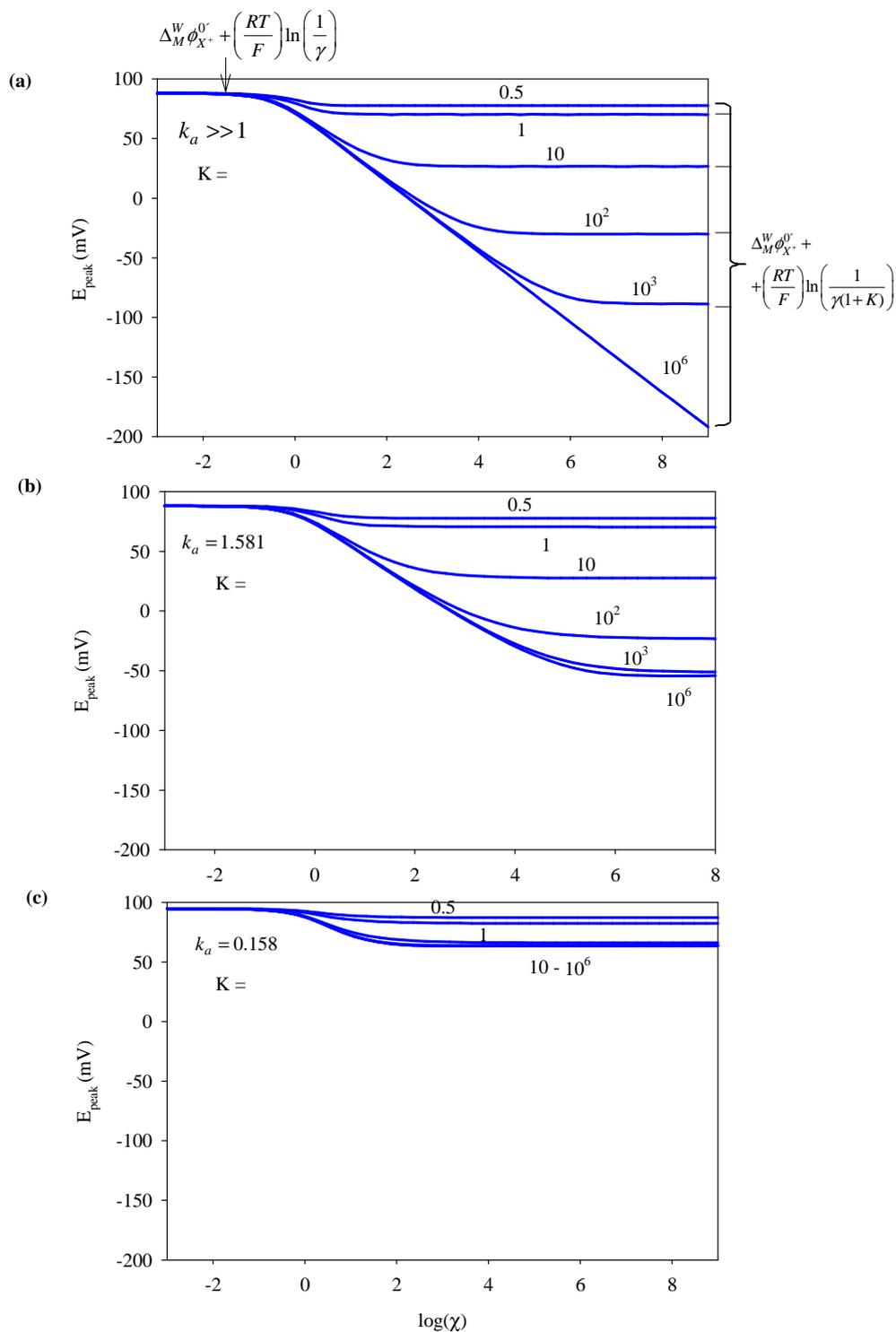


Figura 6.16. Influencia de χ sobre el valor de E_{peak} de la respuesta DNPV normalizada de la FIT para diferentes valores de K and k_a (dados sobre las curvas). (a): situación $E_{rev}C_{kin}$, (b) y (c): situaciones $E_{kin}C_{kin}$ con una transferencia iónica cuasi-reversible. $D_{X^+}^w = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M^w \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

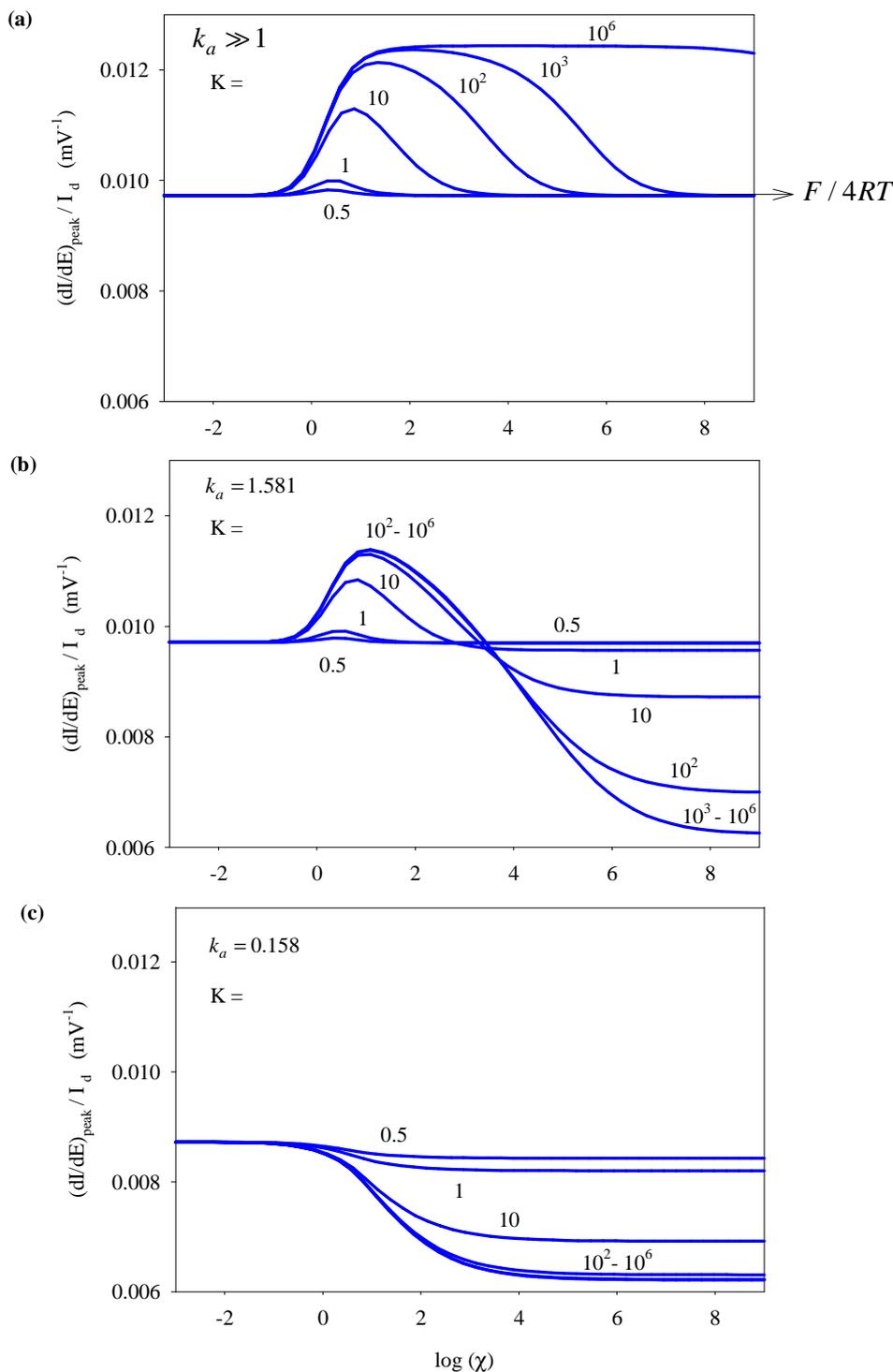


Figura 6.17. Influencia de χ sobre los valores de $(dI/dE)_{peak}$ normalizados de las respuestas DNPV de la FIT para diferentes valores de K y k_a (dados sobre las curvas). (a): situación $E_{rev}C_{kin}$, (b) y (c): situaciones $E_{kin}C_{kin}$ con una transferencia iónica cuasi-reversible ion. $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

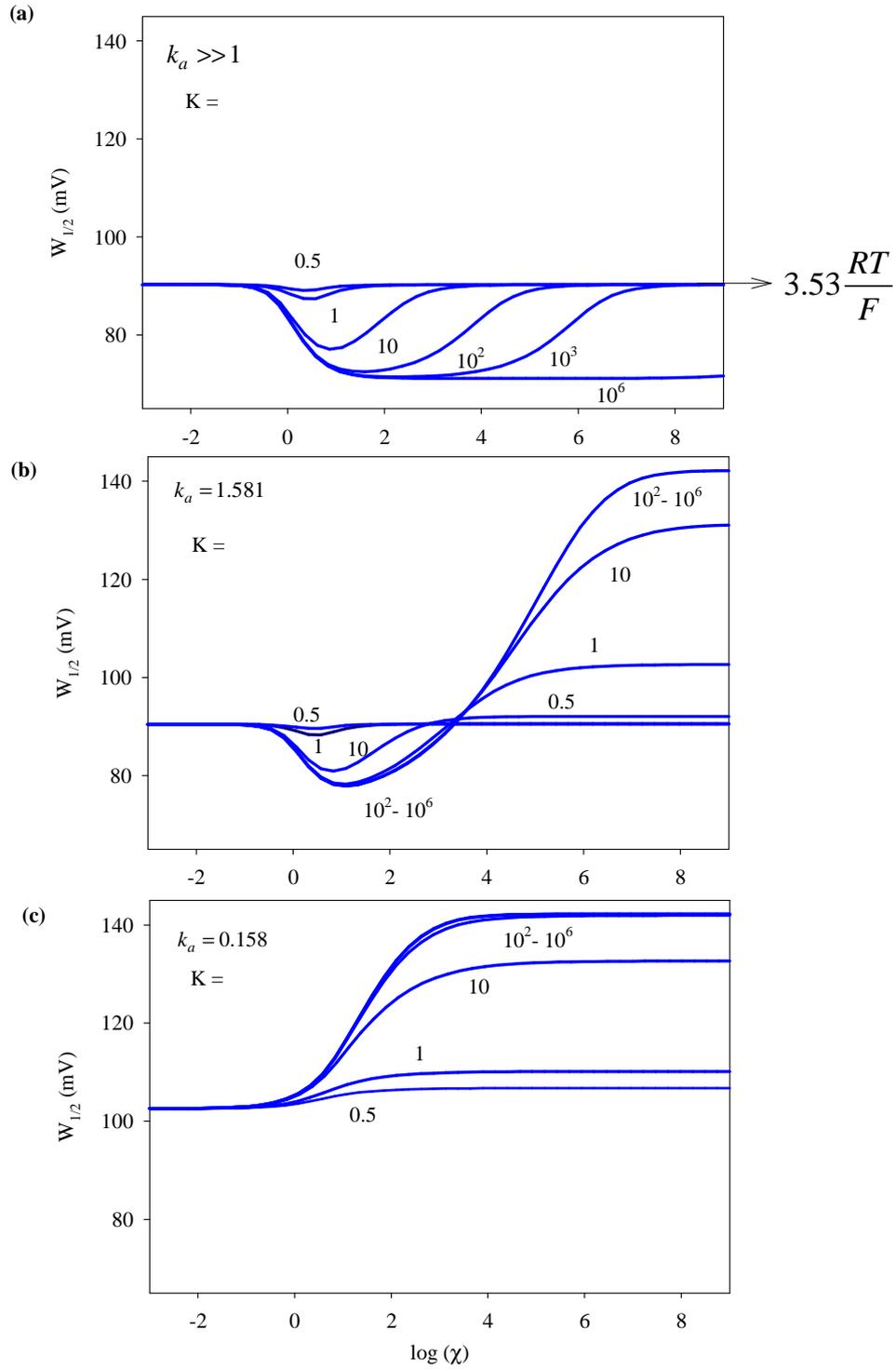


Figura 6.18. Influencia de χ sobre los valores de $W_{1/2}$ de las respuestas DNPV normalizadas de la FIT para diferentes valores de K y k_a (dados sobre las curvas). (a): situación $E_{rev}C_{kin}$, (b) y (c): situaciones $E_{kin}C_{kin}$ con una transferencia iónica cuasi-reversible ion. $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M \phi_{X^+}^{0^*} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

6.3.4. Estrategias para la obtención de parámetros cinéticos asociados a la transferencia iónica y a la reacción de complejación

Con la finalidad de determinar las constantes cinéticas asociadas a la transferencia iónica y a la reacción de complejación en procesos de transferencia iónica facilitada como los indicados en el esquema 6.4, en las Figuras 6.19-6.21 presentamos curvas de trabajo construidas en base a la variación de las coordenadas de pico de las curvas DNPV con el $\log(\chi)$, para distintos valores de la

$$\text{relación } R = \chi / k_a^2 = (k_1 + k_2) \sqrt{D_{X^+}^W} / (k^0)^2 \quad 32.$$

A través de medidas de los parámetros de pico de las respuestas DNPV a distintos tiempos de experimento (realizadas, por ejemplo, mediante cronoamperometría), los valores para las constantes cinéticas asociadas a la transferencia iónica y a la reacción de complejación (k^0 , k_1 y k_2) pueden obtenerse a partir de las curvas presentadas en las Figuras 6.19-6.21 si el valor de K es conocido. Así, una vez medidos los parámetros de pico a distintos tiempos de experimento, de la curva de las Figuras 6.19-6.21 que ajuste mejor con los datos experimentales se obtendrá el valor para χ y para la relación R , y por tanto, los valores para k_1 , k_2 y k^0 . Más concretamente, a partir de la representación de los valores experimentales de E_{peak} , di/dE_{peak} o $W_{1/2}$ vs $\log(t)$ se pueden elegir las curvas 6.19-6.21 que ajusten mejor con los datos experimentales, y de ahí obtener R y χ para cada parámetro experimental. Conocidos R , K y χ , la obtención de k^0 , k_1 y k_2 es inmediata.

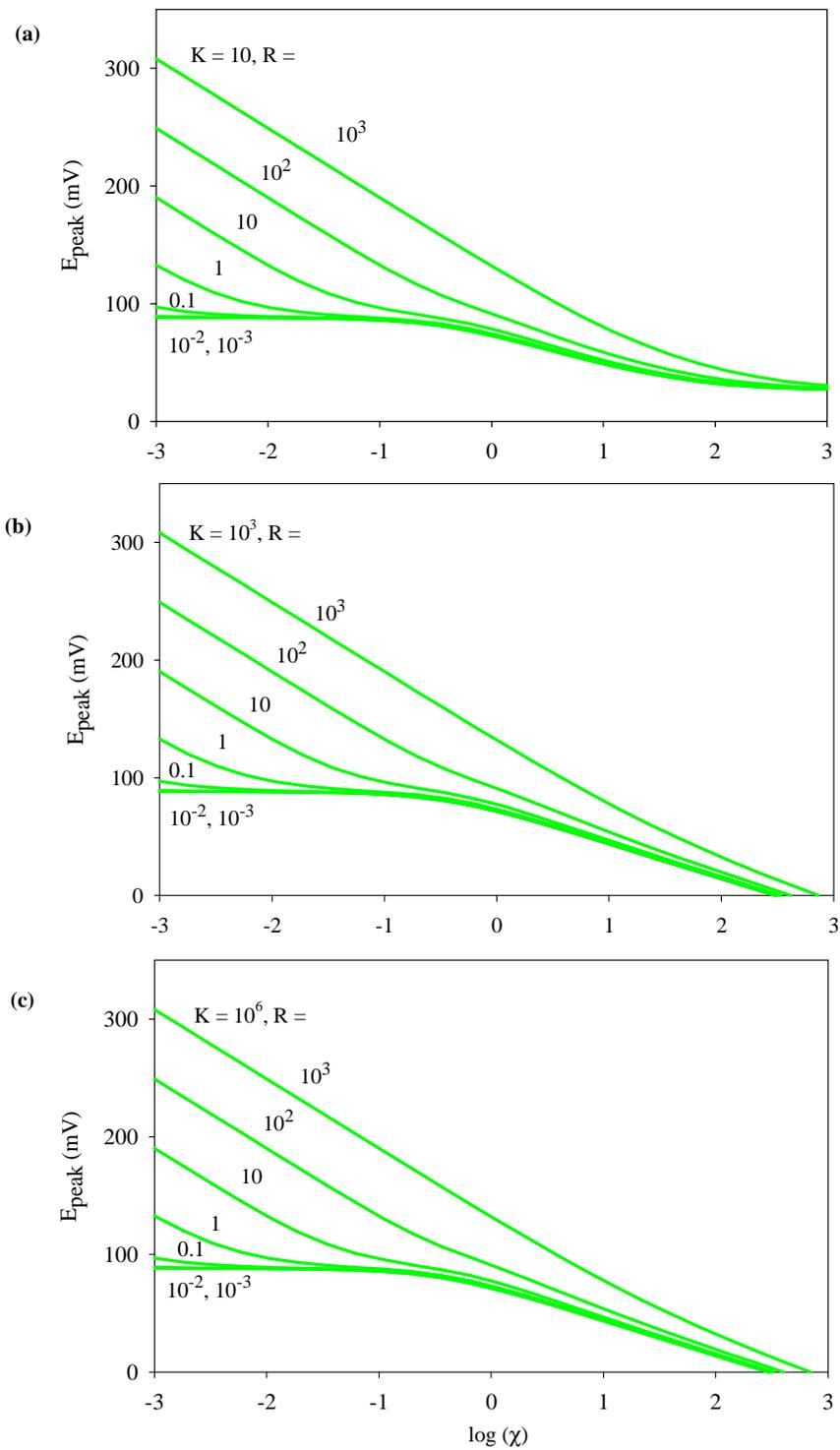


Figura 6.19. Variación de E_{peak} de las respuestas DNPV normalizadas de la FIT con χ para diferentes valores de K y $R(= \chi/k_a^2)$, dados sobre las curvas. $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0^+} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

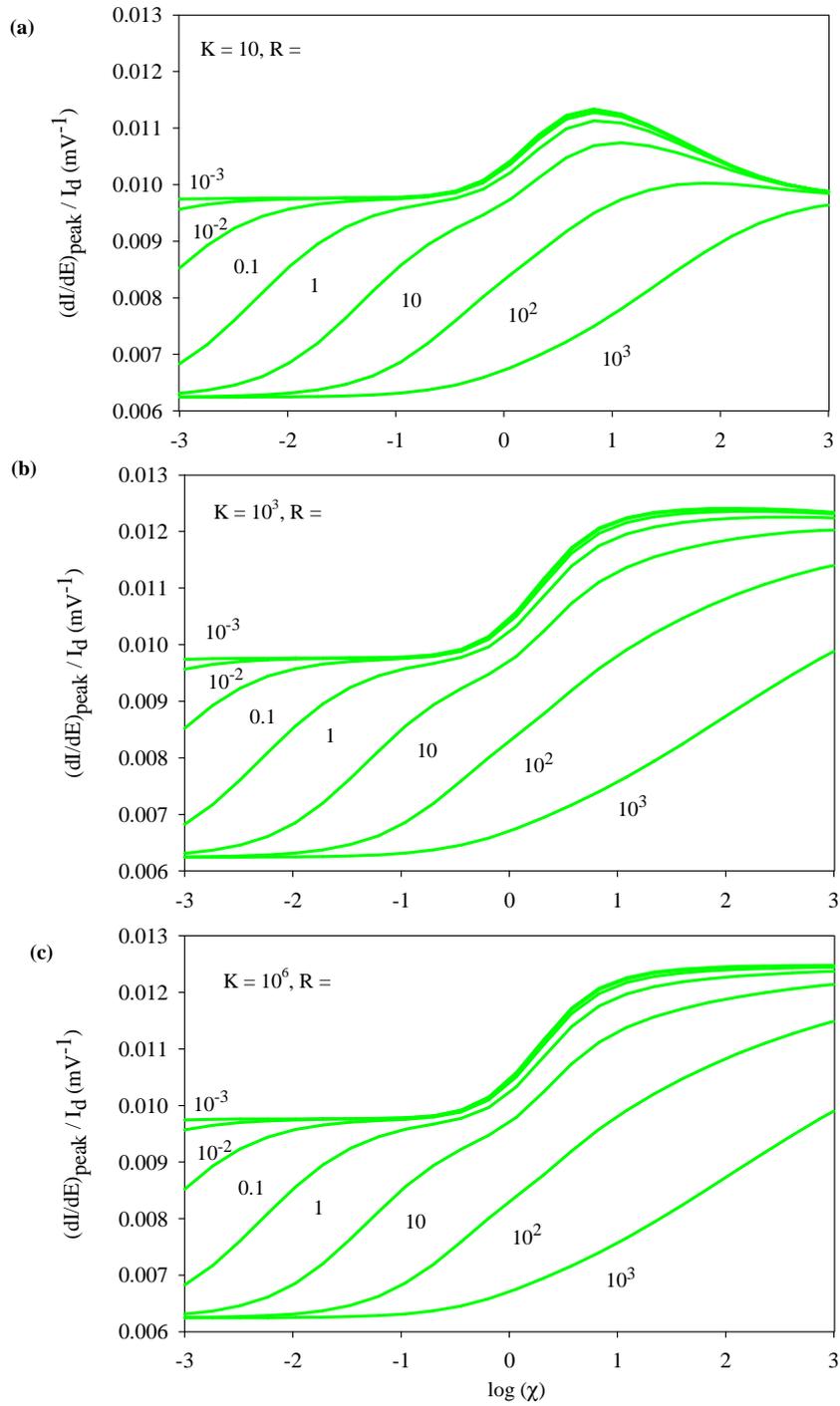


Fig. 6.20. Variación de los valores de $(dI/dE)_{peak}$ normalizados de las respuestas DNPV de la FIT con χ para diferentes valores de K y $R(= \chi/k_a^2)$, dados sobre las curvas. $D_{x^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{x^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M^W \phi_{x^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

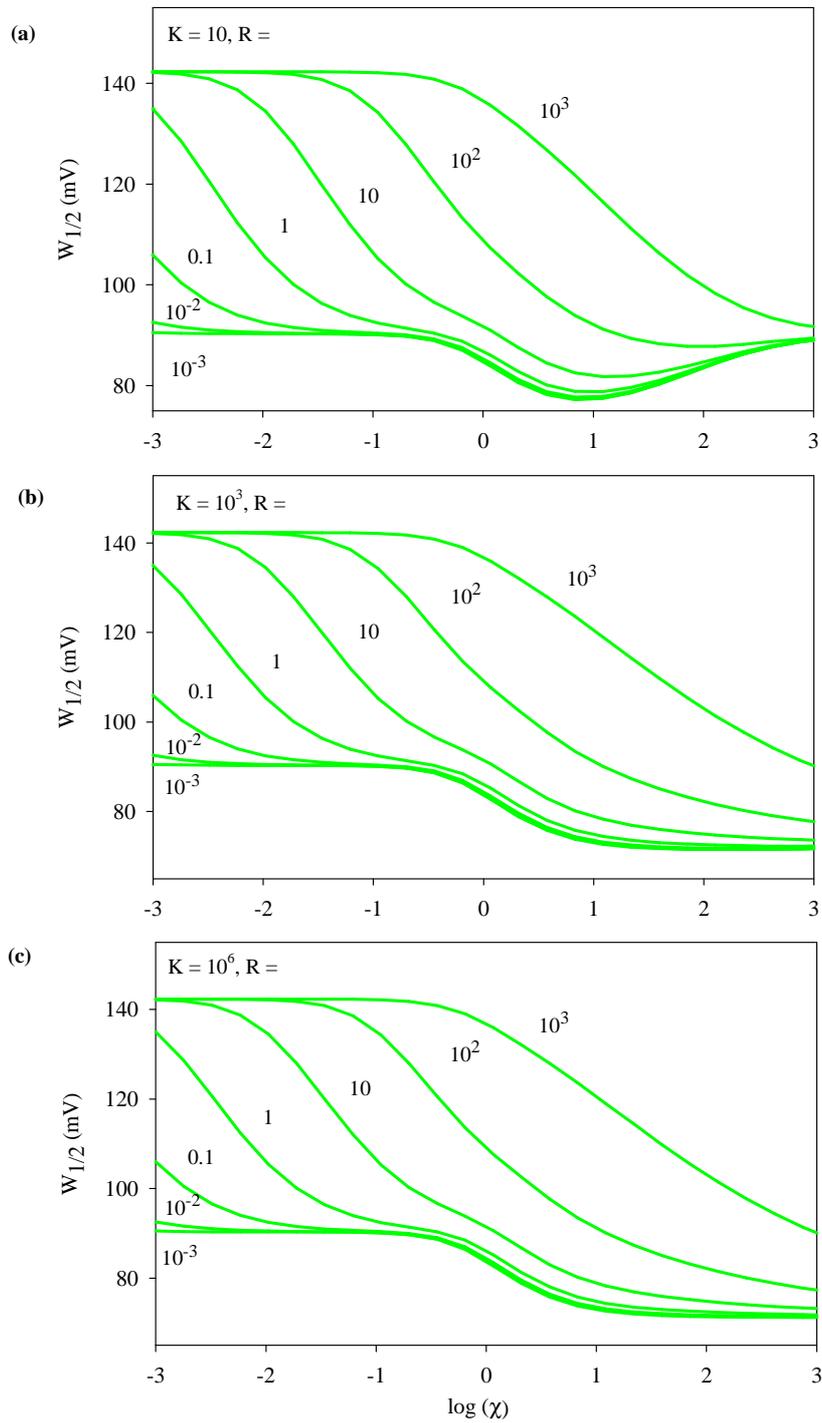


Figura 6.21. Variación de $W_{1/2}$ de las respuestas DNPV normalizadas de la FIT con χ para diferentes valores de K y $R(= \chi/k_a^2)$, dados sobre las curvas. $D_{X^+}^W = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{X^+}^M = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta_M^W \phi_{X^+}^{0'} = 0 \text{ mV}$ y $\alpha = 0.5$.

APÉNDICE A. Solución analítica correspondiente al problema de transporte de masa en la transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica en sistemas de una interfase polarizable.

A.1. Solución Rigurosa

A continuación consideramos que el ión problema X^+ se encuentra presente inicialmente en la disolución acuosa externa (W), siendo considerablemente hidrófilo (como la mayoría de iones metálicos involucrados en procesos de transferencia asistida), que L sólo está presente en la membrana, siendo considerablemente hidrófobo, y que todas las fases, (W), (W') y (M), contienen suficiente concentración de electrolito soporte para que las diferentes caídas óhmicas pueden considerarse no significativas.

Teniendo en cuenta las nuevas variables $\phi(x,t)$ y $\zeta(x,t)$ (ecs.(6.9) y (6.10)) y asumiendo que $D_{X^+}^M = D_{XM^+}^M = D^M$, las ecuaciones cinético-difusivas y las condiciones de contorno dadas por las ecs. (6.1) - (6.6) se transforman en:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (A.1)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (A.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \begin{array}{l} \zeta(x,0) = \zeta(\infty,t) = 0 \\ \phi(x,0) = \phi(\infty,t) = 0 \end{array} \quad (\text{A.3})$$

$$x=0, \quad t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D^M \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = K e^\chi \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.5})$$

$$e^\chi \zeta(0,t) + \phi(0,t) = e^\chi (1+K) e^\eta c_{X^+}^W(0,t) \quad (\text{A.6})$$

donde η y χ vienen dados por las ecs. (6.7) y (6.12).

La resolución de este problema se lleva a cabo, transponiendo la teoría desarrollada en nuestro grupo de investigación para procesos electrodo/disolución haciendo uso del método de parámetros adimensionales de Koutecký³⁶. Para ello se introducen las variables

$$s^i = \frac{x}{2\sqrt{D^i t}} \quad ; \quad i = W, M \quad (\text{A.7})$$

y se considera que las soluciones de las ecuaciones diferenciales (A.1) son series funcionales de las variables adimensionales s^i y $\chi (= (k_1 + k_2)t)$

$$\left. \begin{array}{l} c_{X^+}^W(x,t) = c_{X^+}^W(s_W, \chi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sigma(s_W) \chi^j \\ \zeta(x,t) = \zeta(s_M, \chi) = \sum_{j=0}^{\infty} \delta(s_M) \chi^j \\ \phi(x,t) = \phi(s_M, \chi) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho(s_M) \chi^j \end{array} \right\} \quad (\text{A.8})$$

Así, siguiendo un procedimiento matemático similar al descrito en la referencia¹⁹ obtenemos la ecuación para la respuesta rigurosa en NPV en la

transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica (ec. (6.14))

A.2. Estado estacionario cinético (kss)

Teniendo en cuenta la nueva definición para la variable $\phi(x,t)$ (ec. (6.21)) y asumiendo $D_{X^+}^M = D_{XM^+}^M = D^M$, las ecuaciones cinético-difusivas y las condiciones de contorno dadas por las ecs. (6.1) - (6.6) se transforman en las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} - \kappa \phi(x,t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.9})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (\text{A.10})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \zeta(x,0) &= \zeta(\infty,t) = 0 \\ \phi(x,0) &= \phi(\infty,t) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$x=0, t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D^M \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.12})$$

$$\left(\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = K \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.13})$$

$$\zeta(0,t) + \phi(0,t) = (1+K) e^\eta c_{X^+}^W(0,t) \quad (\text{A.14})$$

con η y κ dados por las ecs. (6.7) y (6.13).

La aproximación del estado estacionario cinético considera que la perturbación del equilibrio químico es independiente del tiempo (e.d. $\partial\phi(x,t)/\partial t = 0$ ^{22,37}), en estas condiciones podemos escribir

$$\phi(x) = \phi(0) \exp\left[-\sqrt{\frac{\kappa}{D^M}} x\right] \quad (\text{A.15})$$

y por tanto,

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{\phi(\infty) - \phi(0)}{\delta_r} = \frac{-\phi(0)}{\delta_r} \quad (\text{A.16})$$

donde δ_r es el espesor de la capa de reacción lineal, dado por ²³

$$\delta_r = \sqrt{D^M / \kappa} \quad (\text{A.17})$$

Teniendo en cuenta la ec. (A.15), las ecuaciones cinético-difusivas y las condiciones de contorno ((A.9)-(A.14)) se transforman en

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{x^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{x^+}^W \frac{\partial^2 c_{x^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.18})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{x^+}^W(x,0) = c_{x^+}^W(-\infty,t) = c_{x^+}^* \quad (\text{A.19})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \zeta(x,0) = \zeta(\infty,t) = 0 \quad (\text{A.20})$$

$$x=0, t > 0$$

$$D_{x^+}^W \left(\frac{\partial c_{x^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D^M \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.21})$$

$$\zeta(0,t) - K \sqrt{\frac{D^M}{\kappa}} \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = (1+K) e^{\eta} c_{X^+}^W(0,t) \quad (\text{A.22})$$

Este problema se resuelve por transposición de la teoría desarrollada para interfases electrodo disolución^{22, 38} y conduce a la expresión para la corriente dada en las ecs. (6.22) - (6.24).

A.3. Estado estacionario difusivo-cinético (*dkss*)

En esta aproximación la variable ϕ conserva la forma dada por la Ec. (A.15) correspondiente a la aproximación del estado estacionario cinético ($\partial\phi(x,t)/\partial t = 0$), y adicionalmente se asume un comportamiento puramente difusivo para la especie $c_{X^+}^W$ y la pseudo-especie ζ , esto es, se asume que las soluciones de las ecuaciones para $c_{X^+}^W$ y ζ tienen la misma forma que la correspondiente a especies que sólo experimentan difusión plana

$$\zeta(x,t) = \zeta(0,t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) \quad (\text{A.23})$$

$$c_{X^+}^W(x,t) = c_{X^+}^* + (c_{X^+}^W(0,t) - c_{X^+}^*) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right) \quad (\text{A.24})$$

Introduciendo las ecs. (A.23) y (A.24) en las ecs. (A.21) y (A.22), y teniendo en cuenta (A.13) y las definiciones para $\zeta(x,t)$ y $\phi(x,t)$ (ecs.(6.9) y (6.21)) se deducen las siguientes expresiones para los perfiles de concentración y las concentraciones interfaciales de las especies involucradas en la transferencia iónica facilitada

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^+}^W(x,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right) & (a) \\
\frac{c_{X^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{e^\eta}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) + \frac{K}{\sqrt{\pi\chi}} e^{-x/\delta_r} \right) & (b) \\
\frac{c_{XL^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Ke^\eta}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) - \frac{1}{K/\sqrt{\pi\chi}} e^{-x/\delta_r} \right) & (c)
\end{aligned} \right\} \quad (A.25)$$

y

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^+}^W(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{1+K/\sqrt{\pi\chi}}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} & (a) \\
\frac{c_{X^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{e^\eta (1+K/\sqrt{\pi\chi})}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} & (b) \\
\frac{c_{XL^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Ke^\eta (1-1/\sqrt{\pi\chi})}{1+K/\sqrt{\pi\chi} + \gamma e^\eta (1+K)} & (c)
\end{aligned} \right\} \quad (A.26)$$

con δ_r dado por ec. (A.17).

Sustituyendo la ec. (A.25) en la ec. (6.8) se deduce la expresión para la corriente de la transferencia iónica facilitada dada por la ec.(6.25).

A.4. Condiciones de equilibrio total (te)

Si asumimos que la formación y disociación del complejo están en equilibrio incluso cuando hay flujo de corriente, es decir, que se cumple que:

$$K = \frac{c_{XL^+}(x,t)}{c_{X^+}(x,t)} \quad \forall x, t > 0 \quad (A.27)$$

y definimos la siguiente variable ¹⁷

$$c_{X_i}^M(x,t) = c_{X^+}^M(x,t) + c_{XL^+}^M(x,t) \quad (A.28)$$

las ecs. (6.1)-(6.5) correspondientes al transporte de masa en la transferencia iónica facilitada en sistemas de una interfase polarizable se transforman en:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{X_i}^M(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^M \frac{\partial^2 c_{X_i}^M(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.29})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (\text{A.30})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} c_{X_i}^M(x,0) = c_{X_i}^M(\infty,t) = 0 \quad (\text{A.31})$$

$$x=0, t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{X^+}^M \left(\frac{\partial c_{X_i}^M(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A.32})$$

Asumiendo que las concentraciones interfaciales de $c_{X^+}^W$ y $c_{X_i}^M$ son independientes del tiempo, las soluciones de las ecs. (A.29) se obtienen de forma inmediata:

$$c_{X^+}^W(x,t) = c_{X^+}^* + (c_{X^+}^W(0) - c_{X^+}^*) \operatorname{erfc} \left(\left| \frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right| \right) \quad (\text{A.33})$$

$$c_{X_i}^M(x,t) = c_{X_i}^M(0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^M t}} \right) \quad (\text{A.34})$$

y sustituyendo las ecs. (A.33) y (A.34) en la condición de igualdad de flujos (ec. (A.32)), teniendo en cuenta las ecs. (A.27), (A.28) y (6.6), se obtienen los siguientes perfiles de concentración y concentraciones interfaciales para las especies involucradas en la transferencia iónica facilitada:

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^+}^W(x,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} \operatorname{erfc} \left(\left| \frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right| \right) & (a) \\
\frac{c_{X^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{e^\eta}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) \right) & (b) \\
\frac{c_{XL^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Ke^\eta}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) \right) & (c)
\end{aligned} \right\} \quad (A.35)$$

y

$$\left. \begin{aligned}
\frac{c_{X^+}^W(0)}{c_{X^+}^*} &= \frac{1}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} & (a) \\
\frac{c_{X^+}^M(0)}{c_{X^+}^*} &= \frac{e^\eta}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} & (b) \\
\frac{c_{XL^+}^M(0)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Ke^\eta}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} & (c)
\end{aligned} \right\} \quad (A.36)$$

Como puede observarse, estas expresiones coinciden con las obtenidas usando la aproximación *dkss* (ecs. (A.25) y (A.26)) cuando $\chi \rightarrow \infty$.

La expresión para la corriente correspondiente a la transferencia iónica facilitada bajo estas condiciones se obtiene por sustitución de las ecs. (A.33) y (A.36)a en la ec. (6.8), y viene dada por la ec.(6.28).

APÉNDICE B. Solución analítica correspondiente al problema de transporte de masa de la transferencia iónica facilitada por complejación orgánica en sistemas de dos interfases polarizables

Por simplicidad, para la obtención de la solución analítica de este problema consideraremos condiciones de estado estacionario cinético-difusivo ($\chi^{kss} \geq 21.5$, ver sección 6.2.4).

Al aplicar un potencial constante, E , al estudio de la transferencia iónica facilitada en un sistema de dos interfases polarizables L/L siguiendo un mecanismo TOC como el indicado por flechas azules en el esquema 6.3, el potencial aplicado se distribuye de forma desigual entre las interfases interna y externa ²⁶. En esta situación, el sistema de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno que describen el transporte de masa en las fases (W) y (M), y en la interfase externa son idénticos a los dados por las Ecs. (6.1) - (6.7) cambiando E por E_{out} y η por η_{out} (para más información consultar Capítulos 3 y 4 de la presente Tesis). Por otro lado, el sistema de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno en la fase (W') y en la interfase interna vienen dados por

$$\frac{\partial c_{R^+}^{W'}}{\partial t} = D_{R^+}^{W'} \frac{\partial^2 c_{R^+}^{W'}}{\partial x^2} \quad (B.1)$$

$$c_{R^+}^M(x, t) = c_{R^+}^* \quad (B.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} t = 0, \quad x > d \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} c_{R^+}^{W'}(x, 0) = c_{R^+}^{W'}(\infty, t) = 0 \quad (B.3)$$

$t > 0, \quad x = d:$

$$c_{R^+}^M(d, t) = e^{\eta_{int}} c_{R^+}^{W'}(d, t) \quad (B.4)$$

con

$$\eta_{inn} = \frac{F}{RT} (E_{inn} - \Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'}) \quad (B.5)$$

donde E_{inn} es la diferencia de potencial en la interfase interna (M/W') ²³.

En este caso, además de las consideraciones hechas en el Apéndice A, asumimos que ni la capa de difusión ni la de reacción correspondientes a la transferencia facilitada del ión X^+ solapan con la capa de difusión de R^+ y, además, que la concentración de R^+ es lo suficientemente alta para poder considerarse constante en toda la membrana, ya que dicho ión es el catión constituyente del electrolito soporte de la membrana, y el transporte está controlado por la difusión del ión X^+ .

Dado que el problema correspondiente a la transferencia facilitada del ión X^+ a través de la interfase externa es idéntico al resuelto en la sección 6.2.4 para el sistema con una única interfase polarizable, la expresión para la corriente en esta interfase es equivalente a la dada en la ec. (6.25) cambiando η por η_{out} y E por E_{out} .

Con respecto al problema de transporte de masa del ión R^+ en la interfase interna (ecs. (B.1) - (B.5)), dicho problema constituye el de una transferencia iónica simple y reversible, que tiene lugar acoplada a la transferencia del ión de interés en la interfase externa, idénticamente a como resolvimos en el Capítulo 3. Así, teniendo en cuenta la condición de igualdad de flujos en las interfases externa e interna ($I(\text{interfase externa})=I(\text{interfase interna})$) ²⁶, se deduce la siguiente expresión para la diferencia de potencial de la interfase interna, E_{inn} (ver Ec. (B.4))

$$E_{inn} = \Delta_M^W \phi_{R^+}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{\frac{D_{R^+}^{W'}}{D_{X^+}^W} \frac{c_{R^+}^*}{c_{X^+}^*}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I}{I_d} \right) \quad (B.6)$$

Sustrayendo las expresiones de las diferencias de potencial de las interfases externa e interna (Ecs. (6.26) y (B.6), respectivamente) podemos deducir las relaciones entre el potencial aplicado y la corriente medida en este tipo de sistemas de membrana, dadas por las ecs. (6.30) y (6.36).

Los perfiles de concentración y las concentraciones interfaciales de los iones involucrados en la transferencia iónica facilitada en función del potencial aplicado al sistema vienen dados por:

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^+}^W(x,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - h(\eta) \operatorname{erfc} \left(\left| \frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right| \right) \\ \frac{c_{X^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{h(\eta)}{\gamma(1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) + \frac{K}{\sqrt{\pi\chi}} e^{-x/\delta_r} \right) \\ \frac{c_{ML^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Kh(\eta)}{\gamma(1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi\chi}} e^{-x/\delta_r} \right) \\ \frac{c_{R^+}^{W'}(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{D_{R^+}^{W'}}} h(\eta) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D_{R^+}^{W'} t}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.7})$$

y

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^+}^W(0,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - h(\eta) \\ \frac{c_{X^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{h(\eta)}{(1+K)\gamma} \left(1 + \frac{K}{\sqrt{\pi\chi}} \right) \\ \frac{c_{XL^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Kh(\eta)}{(1+K)\gamma} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi\chi}} \right) \\ \frac{c_{R^+}^{W'}(d,t)}{c_{X^+}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{D_{R^+}^{W'}}} h(\eta) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.8})$$

donde $h(\eta)$ está definida como sigue

$$h(\eta) = \frac{1}{4} \left\{ \left[\left(\frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} \right)^2 e^{2\eta} + 8 \frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} e^{\eta} \right]^{1/2} - \frac{\lambda(1+K)}{1+K/\sqrt{\pi\chi}} e^{\eta} \right\} \quad (\text{B.9})$$

y δ_r está dado en la ec. (A.17).

Si asumimos que la formación y disociación del complejo están en equilibrio incluso cuando existe flujo de corriente (condiciones de equilibrio total *te*), la expresión para los perfiles de concentración y las concentraciones interfaciales de las especies involucradas en la transferencia iónica facilitada se simplifican a ²³

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^+}^W(x,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - h'(\eta) \operatorname{erfc} \left(\left| \frac{x}{2\sqrt{D_{X^+}^W t}} \right| \right) \\ \frac{c_{X^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{h'(\eta)}{\gamma(1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) \right) \\ \frac{c_{XL^+}^M(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Kh'(\eta)}{\gamma(1+K)} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^M t}} \right) \right) \\ \frac{c_{R^+}^{W'}(x,t)}{c_{X^+}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{D_{R^+}^{W'}}} h'(\eta) \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2\sqrt{D^{W'} t}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.10})$$

y

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{X^+}^W(0,t)}{c_{X^+}^*} &= 1 - h'(\eta) \\ \frac{c_{X^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{h'(\eta)}{(1+K)\gamma} \\ \frac{c_{XL^+}^M(0,t)}{c_{X^+}^*} &= \frac{Kh'(\eta)}{(1+K)\gamma} \\ \frac{c_{R^+}^{W'}(d,t)}{c_{X^+}^*} &= \sqrt{\frac{D_{X^+}^W}{D_{R^+}^{W'}}} h'(\eta) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.11})$$

donde $h'(\eta)$ viene dado por

$$h(\eta) = \frac{1}{4} \left\{ \left[(\lambda(1+K))^2 e^{2\eta} + 8\lambda(1+K)e^\eta \right]^{1/2} - \lambda(1+K)e^\eta \right\} \quad (\text{B.12})$$

APÉNDICE C. Solución analítica general para el problema de transporte de masa asociado a la transferencia iónica facilitada en presencia de efectos cinéticos asociados a la transferencia iónica y a la reacción de complejación

A continuación consideramos la situación más general para la FIT dada en el esquema 6.4, en la que se tienen en cuenta los efectos cinéticos que pueden afectar tanto a la reacción de complejación como a la transferencia iónica. Dada la notable complejidad asociada a este problema, para su resolución teórica asumiremos de condiciones de estado estacionario cinético para la reacción de complejación (Sección 6.2.2).

Para resolver el problema dado por las Ecs. (6.51)-(6.56), definimos las siguientes variables

$$\zeta(x,t) = c_{X^+}^M(x,t) + c_{XL^+}^M(x,t) \quad (C.1)$$

$$\phi(x,t) = Kc_{X^+}^M(x,t) - c_{XL^+}^M(x,t) \quad (C.2)$$

con $\phi(x,t)$ es la distorsión del equilibrio químico en condiciones k_{ss} y K es la constante de complejación en condiciones de pseudo-primer orden con respecto al metal X^+ (ec.(6.11)).

Asumiendo $D_{X^+}^M = D_{XM^+}^M = D^M$, las ecuaciones cinético-difusivas y las condiciones de contorno dadas (ecs. (6.51)-(6.56)) se transforman en

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{X^+}^W \frac{\partial^2 c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} - \kappa \phi(x,t) \end{aligned} \right\} \quad (C.3)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} c_{X^+}^W(x,0) = c_{X^+}^W(-\infty,t) = c_{X^+}^* \quad (C.4)$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \zeta(x,0) &= \zeta(\infty,t) = 0 \\ \phi(x,0) &= \phi(\infty,t) = 0 \end{aligned} \quad (C.5)$$

$$x=0, t > 0$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D^M \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (C.6)$$

$$\left(\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = K \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (C.7)$$

$$D_{X^+}^W \left(\frac{\partial c_{X^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k^0 e^{-(1-\alpha)\eta} \left(\frac{\zeta(0,t) + \phi(0,t)}{1+K} - e^\eta c_{X^+}^W(0,t) \right) \quad (C.8)$$

con

$$\kappa = k_1 + k_2 \quad (C.9)$$

idénticas a las dadas por ecs. (A.9) - (A.14) para el proceso de transferencia iónica reversible facilitada por complejación en fase orgánica salvo por la ec. (C.8), que es la que da cuenta de la posible no-reversibilidad de la transferencia iónica.

Teniendo en cuenta la condición de estado estacionario cinético $\partial \phi(x,t) / \partial t = 0$ ^{22,37}, se cumple

$$\phi(x) = \phi(0) \exp \left[-\sqrt{\frac{\kappa}{D^M}} x \right] \quad (\text{C.10})$$

y

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{\phi(\infty) - \phi(0)}{\delta_r} = \frac{-\phi(0)}{\delta_r} \quad (\text{C.11})$$

donde δ_r es el espesor de la capa de reacción, idéntico al dado por la ec. (A.17)

Teniendo en cuenta la ec.(C.10), el problema y condiciones de contorno ((C.3)-(C.8)) se reduce a

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{x^+}^W(x,t)}{\partial t} &= D_{x^+}^W \frac{\partial^2 c_{x^+}^W(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial t} &= D^M \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{C.12})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \leq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} \quad c_{x^+}^W(x,0) = c_{x^+}^W(-\infty,t) = c_{x^+}^* \quad (\text{C.13})$$

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad x \geq 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad \zeta(x,0) = \zeta(\infty,t) = 0 \quad (\text{C.14})$$

$x=0, t > 0$

$$D_{x^+}^W \left(\frac{\partial c_{x^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = D^M \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{C.15})$$

$$(1+K)D_{x^+}^W \left(\frac{\partial c_{x^+}^W(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k^0 e^{-(1-\alpha)\eta} \left(\zeta(0,t) - K \sqrt{\frac{D^M}{\kappa}} \left(\frac{\partial \zeta(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} - (1+K) e^\eta c_{x^+}^W(0,t) \right) \quad (\text{C.16})$$

Introduciendo este sistema los parámetros adimensionales s^W y s^M , idénticos a los dados por ecs. (A.7), y el parámetro

$$\chi = 2k_a \sqrt{k_c} \frac{1 + \gamma e^\eta (1 + K)}{\sqrt{k_c} (1 + K) \gamma e^{(1-\alpha)\eta} + K k_a} \quad (\text{C.17})$$

este problema se resuelve mediante el procedimiento basado en el método de los parámetros adimensionales de Koutecky ³⁶ y conduce a la expresión general para la corriente para la FIT en presencia de efectos cinéticos interfaciales y/o del seno dada por las ecs. (6.60) y (6.61).

Bibliografía

- [1] H. H. Girault, Chapter 1. Electrochemistry at the Liquid-Liquid Interfaces, in: A. J. Bard, C. G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A series of advances*, vol. 23, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [2] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 108 (2012) 126.
- [3] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
- [4] S. Amemiya, Y. Kim, R. Ishimatsu, B. Kabagambe, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 571.
- [5] Q. Qian, G. S. Wilson, K. Bowman-James, *Electroanalysis* 16 (2004) 1343.
- [6] T. J. Stockmann, A. J. Olaya, M. A. Méndez, H. H. Girault, Z. Ding, *Electroanalysis* 23 (2011) 2677.
- [7] M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, B. Su, L. Niu, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7857.
- [8] G. Herzog, V. Kam, A. Berduque, D. W. M. Arrigan, *J. Agric. Food Chem.* 43 (2008) 4304.
- [9] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev* 98 (1998) 1593.
- [10] Z. Samec, E. Samcová, H. H. Girault, *Talanta* 63 (2004) 21.
- [11] M. Senda, H. Katano, M. Yamada, *J. Electroanal. Chem* 468 (1999) 34.
- [12] J. Koryta, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 293.
- [13] Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 318 (1991) 101.
- [14] P. D. Beattie, R. G. Wellington, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 396 (1995) 317.
- [15] R. Ishimatsu, A. Izadyar, B. Kabagambe, Y. Kim, J. Kim, S. Amemiya, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16300.
- [16] R. Gulaboski, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. Garau, V. Lippolis, A. F. Silva, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 153.
- [17] H. Matsuda, Y. Yamada, K. Kanamori, Y. Kudo, Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1497.
- [18] A. Molina, I. Morales, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 386.
- [19] J. Gálvez, A. Serna, A. Molina, D. Marín, *J. Electroanal. Chem* 102 (1979) 277.

- [20] E. Torralba, A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6771.
- [21] A. Molina, I. Morales, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1453.
- [22] A. Molina, I. Morales, M. López-Tenés, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1062.
- [23] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6452.
- [24] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1081.
- [25] D. D. DeFord, D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5321.
- [26] A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [28] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296.
- [29] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4220.
- [30] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, *Electroanalysis* 22 (2010) 1634.
- [31] A. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, J. Puy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5396.
- [32] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15340.
- [33] F. Martínez-Ortiz, A. Molina, E. Laborda, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5707.
- [34] F. Martínez-Ortiz, N. Zoroa, A. Molina, C. Serna, E. Laborda, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1042.
- [35] J. González, A. Molina, M. López-Tenés, C. Serna, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3429.
- [36] J. Cízek, J. Koryta, J. Koutecký, *J. Collect. Czech. Chem. Commun* 663 (1959) 24.

- [37] D. Zhan, Y. Xiao, Y. Yuan, Y. He, B. Wu, Y. Shao, *J. Electroanal. Chem* 553 (2003) 43.
- [38] J. Langmaier, Z. Samec, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6382.

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación desarrollado en la presente Tesis puede sintetizarse en las siguientes conclusiones

1. Se han obtenido expresiones sencillas para las curvas $I-E-t$ y los perfiles de concentración en las fases acuosa y orgánica asociados a la transferencia iónica cuando se aplica una secuencia arbitraria de pulsos de potencial en sistemas de una interfase polarizable. Dichas expresiones se han aplicado a la determinación de coeficientes de difusión y potenciales estándar de transferencia del ion problema, tanto en la fase acuosa como en la orgánica.
2. Se ha aplicado la Voltametría de Onda Cuadrada con sensores iónicos de membrana polimérica al estudio de la transferencia de varios cationes de líquidos iónicos desde la disolución acuosa a una membrana de poli(vinil cloruro) plastificada con 2-nitrofenil octil éter. Dicho estudio se ha centrado fundamentalmente en cationes dialquilimidazolio y alquilpiridinio. Los voltagramas experimentales obtenidos muestran un buen acuerdo con las predicciones teóricas, permitiendo determinar los potenciales estándar de transferencia iónica de todos los cationes de líquidos iónicos ensayados. A partir de estos valores, se han podido extraer conclusiones con respecto a la relación entre estructura y lipofilia, encontrando además, una relación entre la toxicidad y los potenciales de transferencia iónica de homólogos de dialquilimidazolio.
3. Se han obtenido ecuaciones analíticas explícitas para la transferencia iónica reversible en sistemas de dos interfases líquido/líquido (L/L) polarizables, correspondientes a la respuesta I/E , perfiles de concentración y caídas de potencial en ambas interfases. Dichas soluciones son aplicables a cualquier técnica voltamétrica: Voltametría de Pulso Normal, Voltametría de Doble Pulso, Voltametría de Escalera Cíclica, Voltametría de Onda cuadrada, Voltametría cíclica, etc
4. Se ha deducido una expresión analítica sencilla para la respuesta en voltametría de doble pulso diferencial (DDPV) de procesos de transferencia iónica en sistemas con dos interfases polarizables L/L. Dicha expresión predice curvas más anchas y pequeñas que las obtenidas con un sistema de una única interfase polarizable. Además, el potencial de pico de estos

sistemas de encuentra desplazado 13 mV respecto del potencial de onda media de la membrana. Los resultados se han aplicado al estudio de la transferencia iónica de fármacos con diferentes actividades (verapamilo, clomipramina, tacrina e imipramina) en un sensor iónico de membrana polimérica plastificada.

5. Se ha obtenido una ecuación analítica explícita para la respuesta I/E en voltametría de onda cuadrada (SWV) en sistemas con dos interfases L/L polarizables, a partir de la cual se han establecido criterios sencillos para la caracterización de la reversibilidad de la transferencia iónica. La aplicación de la SWV permite obtener valores precisos de los potenciales estándar de transferencia iónica de una serie de cationes de amonio cuaternarios y de aniones de clorocomplejos metálicos distribuidos en un amplio rango de potenciales (aproximadamente 1200 mV). Una ventaja muy importante de los sistemas con dos interfases L/L polarizables con respecto a los de interfase única es que la separación de los picos voltamétricos de cationes y aniones con similares potenciales estándar de transferencia aumenta significativamente. Esto puede explotarse para incrementar la selectividad de la detección de iones mediante cronoamperometría y voltametría.
6. Se ha demostrado que las voltametrías de barrido lineal (LSV) y de onda cuadrada (SWV) se complementan eficientemente para distinguir si dos transferencias iónicas sucesivas corresponden a iones de signo opuesto (es decir, iones que constituyen una sal $R^{z+}Y^{z-}$) o a iones del mismo signo, incluso cuando se observan dos picos voltamétricos del mismo signo para ambos tipos de transferencia tanto en LSV como en SWV. El uso de la voltametría de pulso normal ayuda a interpretar el comportamiento observado experimentalmente. El análisis de los voltagramas de barrido lineal permite distinguir de manera sencilla entre ambas situaciones, ya que en el caso de iones de distinto signo se observa una gran caída en la corriente al principio del experimento y la corriente tiende a cero entre ambos procesos de transferencia iónica; esto contrasta con el caso en se consideran dos iones del mismo signo, la corriente inicial es nula y la corriente entre ambos procesos de transferencia es siempre diferente de cero, ya que ésta tiende el valor de corriente límite de la primera

transferencia iónica. Por el contrario, los voltogramas de onda cuadrada de ambos tipos de transferencia iónica no presentan diferencias significativas y, en consecuencia, esta técnica apenas permite distinguir si dos transferencias consecutivas corresponden a iones de signos iguales u opuestos. No obstante, SWV proporciona picos mejor definidos que en LSV, con una mayor resolución y sensibilidad, y por tanto permite análisis cuantitativos más precisos.

- 7 Se han deducido ecuaciones analíticas explícitas para las concentraciones interfaciales, tiempos de transición, respuestas $E-t$ y sus derivadas de una transferencia iónica reversible cuando se impone un flujo de corriente que varía exponencialmente en el tiempo, según la forma $I(t)=I_0e^{wt}$, a sistemas de membrana líquida de una y dos interfases polarizables. El uso de corrientes programadas de la forma $I(t)=I_0e^{wt}$ en este tipo de sistemas de membrana presenta las siguientes interesantes ventajas:
 - a Permite cambiar la “ventana de tiempo” del experimento usando diferentes valores de I_0 y/o w de forma que se obtengan respuestas $E-t$ adecuadas
 - b Permite alcanzar el estado estacionario en que las respuestas $E-t$ y RDCP se simplifican significativamente y pueden ser caracterizadas de forma analítica, haciendo posible cuantificar de forma sencilla el potencial estándar de transferencia iónica del ión bajo estudio a partir del análisis de las respuestas derivativas estacionarias.
 - c Bajo condiciones de estado estacionario las respuestas cronopotenciométricas I_N-E son análogas a las respuestas voltamétricas de modo que la información que se obtiene a partir de ellas y sus derivadas es idéntica.
- 8 Se han analizado las respuestas $E-t$, $dt/dE-E$ y $dI/dE-E$ correspondientes a la transferencia de una serie de cationes tetraalquilamonio y drogas catamfílicas tricíclicas, al aplicar un flujo de corriente exponencial y constante en sistemas de membrana con una y dos interfases polarizables. Se ha mostrado que las respuestas RDCP obtenidas con este tipo de sistemas de membrana son más estrechas que las proporcionadas por

algunas de las técnicas voltamétricas más potentes, como la voltametría de onda cuadrada y la voltametría de doble pulso diferencial, de modo que la RDCP puede considerarse como muy adecuada para el estudio de transferencias iónicas en este tipo de sistemas de membrana. No se han observado diferencias significativas entre las respuestas $dt/E-E$ y $dI/dE-E$ para cada tipo de sistema, de modo que ambas respuestas parecen ser igualmente apropiadas para el estudio de transferencias iónicas.

- 9 Se han deducido ecuaciones analíticas para las respuestas $E-t$ y $dt/dE-E$ para la absorción/asimilación y liberación de iones cuando se aplican RCP y CRDCP en a sistemas de membrana líquida de una y dos interfases polarizables. Se ha encontrado que los tiempos de transición de los procesos de absorción/asimilación y liberación son independientes de que el sistema tenga una o dos interfases polarizables. Se han obtenido expresiones sencillas para los parámetros de pico de las curvas CRDCP tanto para procesos de absorción/asimilación como de liberación. Éstas muestran que, análogamente a lo observado en transferencias electrónicas en interfases electrodo|disolución, estos parámetros de pico están relacionados cuantitativamente con el potencial de onda media de la transferencia iónica y con los tiempos de transición de los procesos de absorción/asimilación y liberación. Se ha llevado a cabo la verificación experimental de los comportamientos predichos teóricamente mediante el estudio de la transferencia iónica de una serie de cationes tetraalquilamonio de agua a una membrana polimérica plastificada.
- 10 Se han obtenido ecuaciones analíticas generales para la respuesta I/E , concentraciones interfaciales y perfiles de concentración en cualquier técnica voltamétrica para una transferencia iónica reversible en una ITIES cuando el ión está involucrado en varias reacciones de complejación, tanto en la fase acuosa como en la orgánica, considerando el caso en que los coeficientes de difusión del ión libre y la especie complejada son diferentes, evitando la aproximación de iguales coeficientes de difusión para todas las especies en una misma fase.

- 11 Las anteriores ecuaciones analíticas se han aplicado al estudio de la transferencia iónica facilitada por el éter dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) de las formas protonadas de tres alquilaminas de cadena larga y de procaina y procainamida, mediante voltametría de onda cuadrada cíclica (CSWV). Mediante el ajuste de datos experimentales a las ecuaciones teóricas propuestas, se han obtenido los potenciales estándar de transferencia, las constantes de complejación y los coeficientes de difusión de los diferentes iones. Los resultados obtenidos con este procedimiento han sido comparados con resultados previos existentes en la bibliografía en los casos en los que se disponía de ellos. También se han comparado los resultados obtenidos con CSWV y LSV. A partir de estos experimentos se han obtenido interesantes resultados sobre la lipofilia de las alquilaminas y de la estabilidad de los complejos de alquilaminas y arilaminas, como por ejemplo que un aumento de una unidad $-CH_2-$ en la cadena alquil de la alquilamina da lugar a un decrecimiento de aproximadamente 30 mV en el potencial estándar de transferencia del ion, o que los complejos de alquilaminas con DB18C6 son más estables que los de arilaminas.
- 12 Se han obtenido ecuaciones analíticas explícitas para las respuestas voltamétrica (I/E) y cronoamperométrica (I/t) de la transferencia iónica facilitada por complejación en la fase orgánica (mecanismo TOC) en sistemas de membrana líquida de una y dos interfases polarizables considerando efectos cinéticos de la complejación química. Dichas expresiones son útiles en la modelización de membranas biológicas y artificiales.
- 13 A partir de una solución rigurosa válida para cualquier valor de las constantes cinéticas de complejación (k_1 y k_2) se ha estudiado la influencia de parámetros termodinámicos y cinéticos ($K = k_1/k_2$ y $\chi = (k_1 + k_2)t$) de la reacción de complejación en la transferencia iónica facilitada (FIT). Se han deducido expresiones para las situaciones límite de complejos muy fuertes y muy débiles, y para cinéticas de complejación muy lentas y muy rápidas. Se ha verificado la validez de las tres soluciones aproximadas mediante comparación con resultados rigurosos: aproximación del estado estacionario cinético (kss), aproximación del estado estacionario cinético-

difusivo (dk_{ss}) y aproximación del equilibrio total (te). A partir de esta comparación, se ha encontrado que la aproximación k_{ss} puede ser empleada en lugar de la solución rigurosa para cualquier valor de K cuando $(k_1+k_2)t \geq 5$.

- 14 Se ha llevado a cabo un estudio general de la transferencia iónica facilitada (FIT) en ITIES en la situación más frecuente en que el agente complejante está presente únicamente en la fase orgánica del sistema de membrana líquida. Se han considerado los efectos cinéticos tanto de la transferencia iónica como de la posterior reacción de complejación (mecanismo $E_{kin}C_{kin}$). Se han obtenido ecuaciones analíticas explícitas para la aplicación de las técnicas electroquímicas voltametría de pulso normal (NPV) y voltametría de pulso normal derivativa (DNPV) para la situación general de un mecanismo $E_{kin}C_{kin}$. Dichas expresiones han sido verificadas numéricamente, encontrando que son aplicables para cualquier valor de la cinética de transferencia iónica y de la reacción de complejación siempre que $(k_1+k_2)t \geq 5$. Las ecuaciones pueden aplicarse para modelizar un amplio rango de sistemas de membrana, incluyendo membranas biológicas. Se han deducido expresiones para los casos particulares en los que los efectos cinéticos están asociados a la transferencia iónica ($E_{kin}C_{eq}$) o a la reacción de complejación ($E_{rev}C_{kin}$), y cuando no se observan efectos cinéticos ($E_{rev}C_{eq}$). Se han establecido las condiciones de aplicabilidad en cada caso. Se han establecido interesantes resultados en relación a la posibilidad de distinguir entre los mecanismos E y EC. Se ha discutido la dificultad de la caracterización completa de situaciones intermedias en que la transferencia iónica es cuasi-reversible y se considera la cinética de la reacción de complejación. Se han dado curvas de trabajo basadas en la variación de los parámetros de pico característicos de las respuestas DNPV con los diferentes parámetros cinéticos de la FIT para la determinación de constantes cinéticas.

Notación

➤ Acrónimos

ITIES	Interfase entre Dos Disoluciones Electrolíticas Inmiscibles
IT	Transferencia Iónica Simple
FIT	Transferencia Iónica Facilitada
NPV	Voltametría de Pulso Normal
DNPV	Voltametría Derivativa de Pulso Normal
DPV	Voltametría de Pulso Diferencial
DDPV	Voltametría de Doble Pulso Diferencial
DMPV	Voltametría de Multipulso Diferencial
SWV	Voltametría De Onda Cuadrada
LSV	Voltametría de Barrido Lineal
SCV	Voltametría de Escalera
CSCV	Voltametría de Escalera Cíclica
CV	Voltametría Cíclica
CP	Cronopotenciometría
RCP	Cronopotenciometría de Corriente Inversa
RDCP	Cronopotenciometría Derivativa Recíproca
CRDCP	Cronopotenciometría Derivativa Recíproca Cíclica

➤ Símbolos, Funciones y Variables

F	Constante de Faraday (96485,3 C/mol)
R	Constante de los gases (8,31447 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	Temperatura absoluta (K)
A	Área de la interfase (cm ²)
W	Fase acuosa externa.
M	Fase orgánica o membrana
W'	Fase acuosa interna
X^{z}	Ion que se transfiere a través de la interfase externa (W/M) o ión problema
$R^{z'}$ o $B^{z'}$	Ion que se trasfiere a través de la interfase interna (M/W') para mantener la electroneutralidad
z	Carga iónica del ion problema
z'	Carga iónica del ión que se trasfiere a través de la interfase interna
γ_i^p	Coficiente de actividad del ion i en la fase p ($p = W, M, W'$)
D_i^p	Coficiente de difusión del ion i en la fase p ($p = W, M, W'$)
c_i^*	Concentración inicial del ion i (mol/cm ³)
$c_i^p(x, t)$	Concentración del ión i en la fase p (mol/cm ³)
$\Delta_M^W \phi_i^0$	Potencial estándar de transferencia del ion i (V)

$\Delta_M^W \phi_i^{0'}$	Potencial formal de transferencia del ion i $\left(= \Delta_M^W \phi_i^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_i^M}{\gamma_i^W} \right) \right)$
I	Intensidad de corriente medida/aplicada al sistema (A)
E	Diferencia de potencial aplicada al sistema/medida (V)
k_1, k_2	Constantes de velocidad del proceso directo e inverso de la reacción de complejación en la FIT (s^{-1})
K	Constante de equilibrio para la reacción de complejación en la FIT en condiciones de pseudo-primer orden con respecto al ión problema
k_f, k_b	Constantes cinéticas directa e inversa para la transferencia iónica (cm/s)
k^0	Constante estándar de velocidad para la transferencia iónica (cm/s)
α	Coefficiente de transferencia de carga
$erf(x)$	Función de error, $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$
$erfc(x)$	Función de error complementaria, $erfc(x) = \begin{cases} 1 - erf(x) & , \quad x > 0 \\ 1 + erf(x) & , \quad x < 0 \end{cases}$

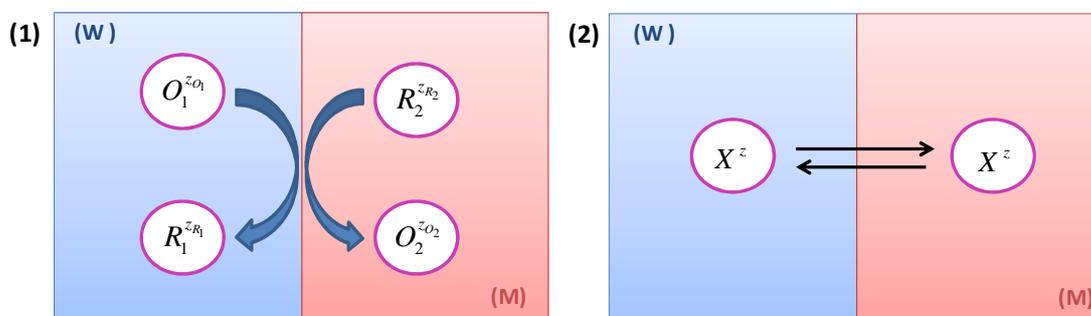
➤ Parámetros de las Técnicas

ΔE	Amplitud de pulso en DDPV o en CV (V)
ΔE_s	Potencial de escalera en SWV (V)
E_{sw}	Amplitud de onda cuadrada en SWV (V)
τ	Duración del pulso de potencial en cronoamperometría de multipulso, SWV y SCV (s)
ν	Velocidad de barrido en CSCV y CV ($= \Delta E / \tau$) (V/s)
I_0	Amplitud de corriente en CP (A)
w	Exponente de la corriente exponencial aplicada
$\tau_{e.c}$	Tiempo de transición correspondiente a la aplicación de un flujo de corriente exponencial en CP y RDCP (s)
$\tau_{c.c}$	Tiempo de transición correspondiente a la aplicación de un flujo de corriente constante en CP y RDCP (s)
τ_1	Tiempo de transición para la etapa de entrada de ión en la membrana en RCP y CRDCP (s)
τ_2	Tiempo de transición para la etapa de salida de los iones previamente extraídos en RCP y CRDCP (s)

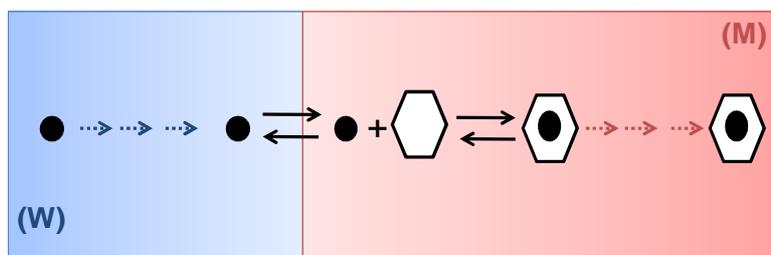
SUMMARY AND CONCLUSIONS

The present Doctoral Dissertation is mainly focused on the application of traditional and novel electrochemical techniques to the study of simple and facilitated ion transfer processes at ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions) with liquid membrane systems of one and two polarized interfaces.

Ion transfer at the ITIES is a fundamental charge-transfer process. It serves as a simplified model for ion transfer in biomembranes^{1, 2}, and additionally, it shows great potentiality for practical applications such as electroanalysis, liquid-liquid extraction, electroassisted extraction, phase transfer catalysis, controlled drug release, ion sensors development, energy conversion systems, etc.³⁻⁸. The biomimetic characteristics of the ITIES make them suitable mediums to carry out the study of fundamental processes as biocatalysis, respiration, ion pumping and photosynthesis, providing electrochemical control of processes such as heterogeneous electron transfer (Scheme S.1), ion transfer (Scheme S.2) and facilitated ion transfer (Scheme S.3).



Schemes S.1 and S.2: Schematic view of the heterogeneous electron transfer and ion transfer at ITIES, respectively.



Scheme S.3: Schematic view of the facilitated ion transfer at the ITIES

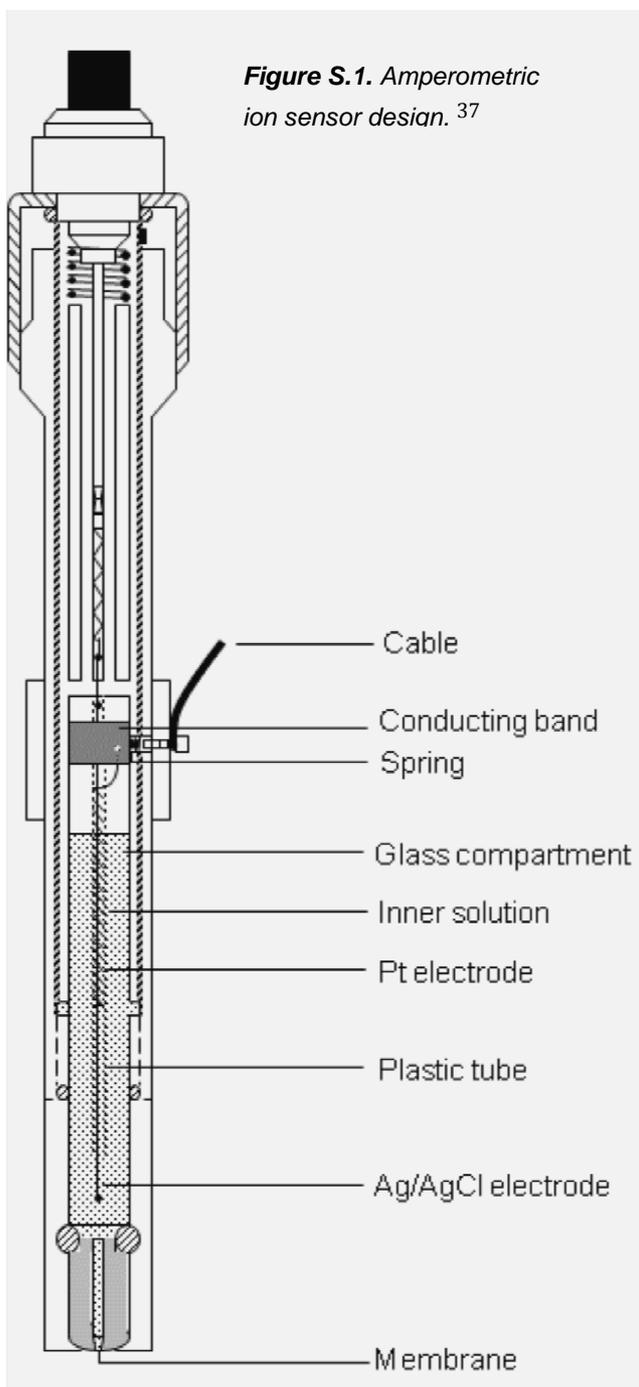
In addition, the ITIES is also recognized as a catalytic platform itself since the separation of the reactants and products in two different phases that it provides can shift the equilibrium, making feasible to perform reactions thermodynamically unfavorable in homogeneous systems⁹⁻¹³. From the study of charge transfer reactions across ITIES the branch of Electrochemistry known as Liquid/Liquid (L/L) Electrochemistry has emerged. This new branch of Chemistry currently constitutes an important and consolidated field of research, counting with more than a thousand references despite its short life.

Earlier studies of the ion transfer at ITIES were limited to the transfer of some model ions, such as tetraalkylammonium ions. Nowadays, the transfer, either simple or facilitated, of a great quantity of ionic species of interest is carried out through electrochemical techniques, such as drugs¹⁴⁻²¹, adenosine phosphates²², polyions as heparin²³ and protamine²⁴, oligopeptides²⁵, dopamine²⁶⁻²⁸, noradrenaline²⁷, polycarboxylates²⁹, perfluoroalkyl oxoanions³⁰, protein digests³¹, food additives³² and uranyl^{33, 34}, among others.

The electrochemical study of ion transfer processes across L/L interfaces is based on the polarization of ITIES using an external electric current or voltage source. The conditions under which an ITIES can behave as an ideally polarizable interface were defined by Koryta et al³⁵ and the classification of ITIES as being polarizable or non-polarizable was clearly explained by Samec³⁶.

In 2006, our research group in collaboration with the group of automatic methods of analysis and Chemical Sensors of the Analytical Chemistry Department of the University of Murcia, a new device based on a modification of a commercial ion-selective electrode body was proposed to study the ion transfer across the water-solvent polymeric membrane interface³⁷. The different experimental studies of ion transfer processes presented in this Doctoral Dissertation have been carried out by using this device. The design of the amperometric ion sensor is shown in Figure S.1.

Measurements with this sensor involve a membrane system in which a planar organic phase (the membrane, M) containing a hydrophobic supporting electrolyte separates two aqueous solutions containing a hydrophilic supporting electrolyte: the inner aqueous solution (phase W')



(phase W), which is the sample solution that also contains the semi-hydrophobic ion, X^z , whose transfer is going to be studied (see Figure S. 2).

The polarization phenomena taking place in this system as a consequence of the application of an electrochemical perturbation (either a given potential or a current) can be described in terms of the individual electrochemical processes occurring at the two ITIES^{10, 38-40}. Depending on the supporting electrolytes chosen for the different phases, the polarization phenomena can be effective at only one (the outer interface) or at the two L/L interfaces involved, giving rise to systems of a single polarized interface and of two polarized interfaces. So, when the electrolytes of membrane and

inner aqueous solution have a common ion in sufficiently high concentrations, the inner interface behaves as non-polarizable and the constant potential drop across this interface is set by the concentration of this ion. Otherwise, both L/L interfaces in the membrane system are polarized.

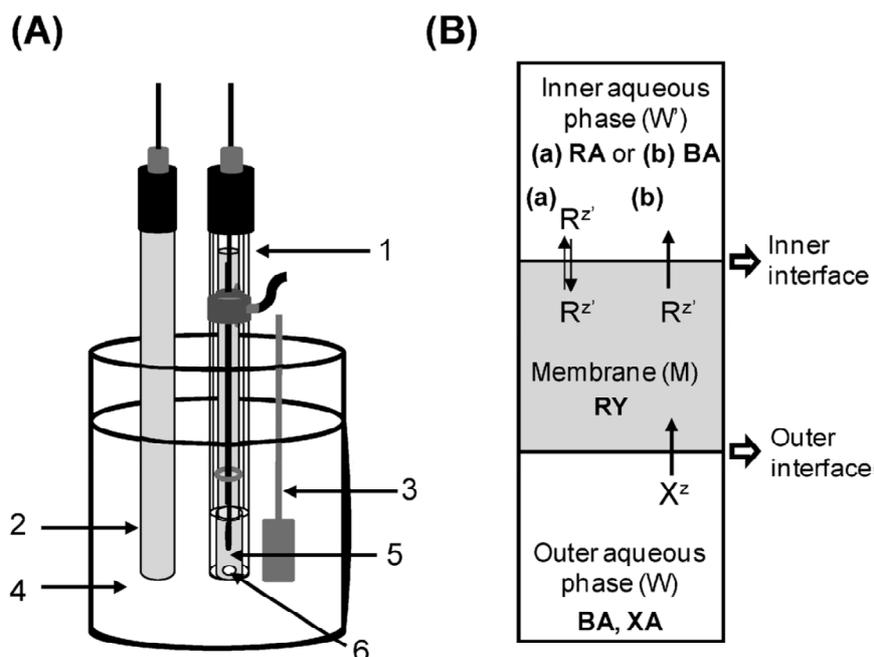


Figure S.2 . Schematic representation of the electrochemical cell (A), and the ion transfer at the liquid/liquid interfaces (B) for systems with (a) a single polarizable interface; (b) two polarizable interfaces. 1. Sensor; 2. External reference electrode; 3. External counter electrode; 4. Sample solution (outer aqueous phase); 5. Inner aqueous solution; 6. Membrane. ¹⁰

In this Thesis we have applied novel and traditional electrochemical methodologies to the study of simple ion transfer (IT) and facilitated ion transfer (FIT) processes taking place at liquid membrane systems of one and two polarized interfaces. The study and theoretical characterization of the electrochemical responses of this kind of systems is of great interest to implement and develop methods and strategies to determine thermodynamic, kinetic and mass transport parameters associated to the ion transfer, as standard ion transfer potentials, complexation kinetics, equilibrium constants and diffusion coefficients. These parameters can be related with important physicochemical properties of the species assayed, such as their lipophilicity ^{41, 42} and their toxicity ⁴³. Moreover, these studies allow gaining insight into the mechanisms involved in ion transfer at biomembranes, as well as in very important current processes such as those involved in energy conversion and energy storage ^{9, 44-47}.

To date, the majority of theoretical developments oriented to the obtaining of the voltammetric I/E response in liquid membrane systems have been based on integral methods. Convolution methods have been used to study the I/E response of semi-hydrophobic ions when a linear-with-time variable potential as in Linear

Sweep Voltammetry (LSV) and Cyclic Voltammetry is applied (CV)⁴⁸⁻⁵¹. However, these methods have been unable to give the *I/E* responses of many other important electrochemical techniques, highly interesting for the quantitative analysis and characterization of electrochemical systems such as Differential and Double Differential Pulse Voltammetry (DPV and DDPV), Staircase Voltammetry (SCV), Square Wave Voltammetry (SWV), Reciprocal Derivative Chronopotentiometry (RDCP) and Cyclic Reciprocal Derivative Chronopotentiometry (CRDCP), that have been shown to be more suitable than CV for quantitative analysis and characterization^{52, 53}. This is due to the fact that these techniques provided responses much “cleaner” – defining “clean” as less affected by non faradaic currents- than those provided by CV or LSV, and quite often, easy to analyze.

The different theoretical treatments developed in the present Thesis have led to the obtaining of simple and analytical equations for the application of different voltammetric and chronopotentiometric techniques to study the simple and the facilitated ion transfer in liquid membrane systems of one and two polarized interfaces. All the theoretical treatments have been experimentally tested by using solvent polymeric amperometric ion sensors as that given in Fig. S1. Due to the relevance of the experimental results presented here and their potential applications they have been specially remarked throughout the present Dissertation.

Chapter 1 is an introduction of the Thesis, including an overview of the history of Liquid/Liquid Electrochemistry, from its beginnings to the present date, making special emphasis in the strategies that have been developed over years to overcome the limitations of traditional experiments with ITIES, as the mechanical instability of the L/L interface and the reduced potential window. Basic thermodynamics of the ITIES are described as well. The polarization phenomena in L/L interfaces are explained, paying special attention to Liquid membrane systems comprising two ITIES (specifically, solvent polymeric membrane systems), in which only one or the two ITIES can be polarized as a function of the supporting electrolytes chosen for the outer and the inner aqueous phases. An explanation about the general context of the Thesis is given.

In **Chapter 2** an analytical solution for the I/E response corresponding to the application of any sequence of successive potential pulses to liquid membrane systems of a single polarized interface is given, including expressions for the concentration profiles and interfacial concentrations. The expressions deduced are applied to Multipulse Chronoamperometry and Square Wave Voltammetry, and as a verification of the theoretical results, an experimental study of the ion transfer of a series of Ionic Liquid cations is presented. The particular situation of solvent polymeric membrane ion sensors for which it is considered that the ionic transport is only controlled by diffusion in the organic phase is also treated.

The chapter is mainly based on the publications: A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 1081-1091 and J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, Electroanalysis 21 (2009) 2297-2302.

In **Chapter 3** the analytical solution for the I/E response corresponding to the application of any sequence of successive potential pulses to liquid membrane systems of two polarized interfaces is given, together with expressions for the concentration profiles, interfacial concentrations and potential drops for the outer and inner interfaces involved. The expressions deduced are applied to Normal Pulse Voltammetry, Differential Pulse Voltammetry, Staircase Voltammetry, Cyclic Voltammetry and Square Wave Voltammetry, and a comparison with the I/E responses of membrane systems of a single polarized interface is carried out for all the mentioned techniques. Experimental verification is presented through the study of the DPV response of a series of catamphiphilic drugs, and through the study of the SWV and CV responses of a series of tetraalkylammonium cations and metal chloro complex anions in a solvent polymeric membrane system of two polarized interfaces. As a case of particular interest, a combined study with SWV and LSV of the joint transfer of the two ions constituting a water-soluble salt is tackled both theoretically and experimentally.

The general expression for the I/E response corresponding to the application of any arbitrary sequence of pulses to liquid membrane systems of one and two polarized interfaces deduced in this Thesis, has the following elegant form:

$$I_j = zFA\sqrt{\frac{D_{X^z}^W}{\pi}} c_{X^z}^* \sum_{m=1}^j \left(\frac{1}{\sqrt{t_{m,j}}} (F(\eta_{m-1}) - F(\eta_m)) \right) \quad (\text{S.1})$$

with

$$\left. \begin{aligned} F(\eta_m) &= -\frac{\sqrt{(e^{\eta_m})^2 + 8e^{\eta_m} - e^{\eta_m}}}{4} \quad ; \quad m \geq 1 \\ F(\eta_0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{S.2})$$

for the system of two polarized interfaces and

$$\left. \begin{aligned} F(\eta_m) &= \frac{1}{1 + e^{\eta_m}} \quad ; \quad m \geq 1 \\ F(\eta_0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{S.3})$$

for membrane systems of a single polarized interface and with

$$\eta_m = \frac{zF}{RT} (E_m - E^{1/2}) \quad (\text{S.4})$$

being $E^{1/2}$ the half-wave potential of the corresponding system.

The chapter is mainly based on the publications: A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 1159-1166;

A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, Anal Chem. 81 (2009) 4220-4225; A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, J. González, Electroanalysis 22 (2010) 1634-164 and A. Molina, J. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 13296-13303.

Chapter 4 concerns the application of Chronopotentiometry to liquid membrane systems of one and two polarized interfaces. The application of an exponential current flux of the form $I = I_0 e^{wt}$ to the two kinds of membrane systems is theoretically studied, and solutions for traditional Chronopotentiometry and Reciprocal Derivative Chronopotentiometry with exponential and constant currents are presented. The latter technique is shown to be desirable since it gives rise to peak-shaped responses, more adequate for a quantitative and accurate characterization of the system under study. Besides this, the problem corresponding to the application of two successive current steps to the two kinds

of membrane systems considered is solved, and analytical solutions for the application of Reversal Chronopotentiometry and Cyclic Reciprocal Derivative Chronopotentiometry are presented. This last chronopotentiometric technique is more powerful since it presents a cyclic peak-shaped response. As experimental verification of the theoretically obtained results the study of a series of ammonium cations and catamphiphilic drugs are presented.

The chapter is mainly based on the publications: A. Molina, E. Torralba, J. González, C. Serna, J. A. Ortuño, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 5127-5135; E. Torralba, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina, Electroanalysis, 23 (2011) 2188-2196 and E. Torralba, A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, J. Electroanal. Chem., 661 (2011) 219-22.

In **Chapter 5** we tackle the study of facilitated ion transfer processes in absence of kinetic effects, neither for the ion transfer nor for the complexation reaction/s, in membrane systems of a single polarized interface. Thus, we obtain analytical solutions for the *I/E* response corresponding to the reversible transfer of an ion liable to several successive complexation reactions in the aqueous and in the organic phases, valid for any voltammetric technique and, moreover, for any value of the diffusion coefficients of the species involved. As an experimental verification we present the study of a series of protonated alkyl organic amines facilitated by the crown ether dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), in which we obtain the values for the standard ion transfer potentials, diffusion coefficients and complexation constants for all the amines assayed (octylamine, heptylamine, decylamine, procaine and procainamide).

This chapter is mainly based on the publications: A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, Electrochim. Acta 106 (2013) 244-257 and E. Torralba, J. A. Ortuño, A. Molina, C. Serna, F. Karimian, Anal. Chim. Acta, under review.

In **Chapter 6**, we present an in-depth theoretical study of the ion transfer in liquid membrane systems facilitated by complexation in the organic phase by taking into account the kinetic effects associated to the ion transfer and/or to the complexation reaction. Thus rigorous analytical solutions for Normal Pulse Voltammetry and Derivative Voltammetry are presented in membrane systems of

a single polarized interface, valid for any value of the forward and backward kinetic constants of the complexation reaction, and for almost any value of the kinetics associated to the ion transfer. All the possible situations regarding the kinetics effects are studied and characterized, and working curves, from which it is possible to fully characterize the systems under certain conditions, are presented. Some interesting useful approximations such as the kinetic steady state (*kss*), the diffusive-kinetic steady state (*dkss*), and the total equilibrium approximation (*te*) are presented, and their range of applicability is clearly established. These approximations notably simplify the treatment, allowing the obtaining of easier and more manageable equations.

The analytical expression for the *I/E* response deduced in this Thesis, corresponding to the most general case of the FIT, taking into account the kinetic effects corresponding to both the ion transfer and the subsequent complexation reaction is as follows

$$\frac{I}{I_d} = \frac{\gamma e^\eta (1+K)}{1 + \gamma e^\eta (1+K)} F(\chi^{kin}) \quad (S.5)$$

$$\chi^{kin} = 2k_a \sqrt{\chi} \frac{1 + \gamma e^\eta (1+K)}{\sqrt{\chi(1+K)\gamma e^{(1-\alpha)\eta} + Kk_a}} \quad (S.6)$$

with k_a being the dimensionless rate constant of the ion transfer

$$k_a = \sqrt{\frac{(k^0)^2 t}{D_{x^+}^w}} \quad (S.7)$$

χ the dimensionless kinetic constant of the complexation reaction

$$\chi = (k_1 + k_2)t \quad (S.8)$$

and

$$F(x) = \sqrt{\pi} \frac{x}{2} e^{(x/2)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\right) \quad (S.9)$$

The chapter is mainly based on the publications: A Molina, E. Torralba, C. Serna, J. A. Ortuño, J. Phys. Chem A 116 (2012) 6452-6464; E. Torralba, A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, Int. Journal of Electrochem. Sci. 7 (2012) 6771-6786 and A.

Molina, E. Torralba, C. Serna, F. Martínez-Ortíz, E. Laborda, *Phys Chem Chem Phys* 14 (2012) 15340-15354.

The research work developed here can be synthesized through the following conclusions:

1. Simple expressions for the $I/E/t$ curves and concentration profiles corresponding to the simple ion transfer of a target ion at liquid membrane systems of a single polarized interface have been obtained, valid for the application of any multipotential step technique. The obtained expressions have been applied to the determination of the diffusion coefficients and standard transfer potential values of the target ion in both the aqueous and the organic phases.
2. Square Wave Voltammetry with a solvent polymeric membrane ion sensor has been applied to study the ion transfer of several ionic liquid cations, from water to a poly(vinylchloride) membrane plasticized with 2-nitrophenyl octyl ether. The study has mainly been focused on dialkylimidazolium and alkylpyridinium cations. The experimental voltammograms obtained are in good agreement with the theoretical predictions. The standard ion transfer potentials of the ionic liquid cations have been obtained and the values found have been used to draw some conclusions on the relationship between structure and lipophilicity. Also, a relationship between the toxicity and the ion transfer potentials of dialkylimidazolium homologues has been found.
3. General explicit analytical equations for the reversible ion transfer at systems of two L/L polarized interfaces have been obtained, providing the I/E response, concentration profiles and individual potential drops for both interfaces, applicable to any voltammetric technique: normal pulse voltammetry, double pulse voltammetry, cyclic staircase voltammetry, square wave voltammetry, cyclic voltammetry, etc.
4. A simple analytical expression for the response of DDPV corresponding to ion transfer processes in systems with two liquid/liquid polarizable interfaces has been deduced. This expression predicts lower and wider

curves than those obtained with a membrane system with a single polarizable interface. Moreover, the peak potential of these systems is shifted 13 mV from the half-wave membrane potential. We have applied this expression to study the ion transfer of drugs with different pharmacological activities (verapamil, clomipramine, tacrine and imipramine) at a solvent polymeric membrane ion sensor.

5. The application of SWV allowed us to obtain accurate values of the standard ion transfer potential of a series of quaternary ammonium cations and metal chloro complex anions distributed into a wide range of potential (approximately 1200 mV), in a membrane system of two polarized interfaces. A remarkable advantage of this systems is that it produces a separation between voltammetric peaks corresponding to cations and anions with similar standard ion transfer potential much greater than systems with a single polarizable interface. This can be exploited to increase the selectivity of voltamperometric and amperometric ion sensing.
6. We have demonstrated that Linear Sweep Voltammetry and Square Wave Voltammetry complement each other efficiently to distinguish if two successive ion transfers correspond to ions of opposite sign (i.e., the ions that constitute a salt) or to ions of equal sign, even though two voltammetric peaks of the same sign are observed for both kind of ion transfers in both LSV and SWV techniques. The use of Normal Pulse Voltammetry helps to interpret the experimentally observed behavior. The use of the LSV voltammograms permitted us to distinguish easily between both situations, since in the case of opposite charged ions a large current fall is observed at the beginning of the experiment and the current tends to zero between both ion transfer processes; while when the transfer of two equal sign ions is considered, the initial current is null and the current between both ion transfer processes is always different from zero, since it tends to the limit current value of the first ion transfer. However, the square wave voltammograms of both kinds of ion transfers did not present significant differences, although SWV provides better defined peaks than LSV, showing better resolution and high sensitivity, and so it allows a more accurate quantification.

7. General explicit analytical equations have been deduced for interfacial concentrations, transition times, $E-t$ responses and their derivatives of a reversible ion transfer when a current flux that varies exponentially with time in the form $I(t) = I_0 e^{wt}$ is applied to liquid membrane systems of one and two polarized interfaces. The use of programmed currents of the form $I(t) = I_0 e^{wt}$ in these kinds of liquid membrane systems presents the following interesting advantages:
- It enables the “temporal window” of the experiment to be changed by using different values of I_0 and/or w in such a way that suitable $E-t$ responses can be easily obtained.
 - It allows a steady state behaviour to be attained at which $E-t$ and RDCP responses are notably simplified and can be characterized analytically, making it possible to easily quantify the standard ion transfer potential for the target ion from the analysis of the stationary derivative responses.
 - Under steady state conditions the chronopotentiometric I_N-E responses are analogous to the voltammetric responses, in such a way that identical information can be obtained from them and their derivatives.
8. The $E-t$, $dt/dE-E$ and $dl/dE-E$ responses corresponding to the transfer of a series of tetraalkylammonium cations and tricyclic catamphiphilic drugs, driven by an exponential and a constant current flux in a membrane system of one and two polarized interfaces, have been analyzed. We have shown that RDCP responses obtained with these kinds of membrane systems are narrower than those provided by some of the more powerful voltammetric techniques, like SWV or DDPV, such that RDCP can be considered as a very suitable electrochemical technique for the study of ion transfer processes in these kinds of membrane systems. No significant differences have been observed between the $dt/dE-E$ and $dl/dE-E$ responses for each kind of system, so both responses seem to be equally appropriated for studying ion transfer.
9. Analytical equations have been derived for the $E-t$ and $dt/dE-E$ responses for the uptake and stripping of a target ion when RCP and CRDCP are

applied to liquid membrane systems of one and two polarized interfaces. Transition times for the uptake and stripping have been found to be independent of whether the system has one or two polarized interfaces. Simple expressions for the peak parameters of the CRDCP curves for both uptake and stripping processes have been obtained, showing that, analogously to that observed in electron transfer at electrode solution/interfaces, these peak parameters are quantitatively related to the half-wave potential of the ion transfer and to the transition times of the uptake and stripping processes. Experimental verification of the theoretically predicted behaviour has been carried out through the study of the ion transfer of a series of tetraalkylammonium cations from water to a solvent polymeric membrane.

- 10.** General analytical equations presented in this paper for the reversible ion transfer at ITIES of an ion undergoing several equilibrium complexation reactions in both the aqueous and the organic phases provide the I/E response, interfacial concentrations and concentration profiles for the application of any voltammetric technique. Different diffusion coefficient values for the free ion and complexed species have been considered, avoiding the general approximation of considering equal diffusion coefficients for all the species present in the same phase.
- 11.** The facilitated ion transfer of the protonated forms of three long chain alkylamines, and procaine and procainamide by the crown ether dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) have been studied by means of Cyclic Square Wave Voltammetry. The standard ion transfer potentials, complexation constant values and diffusion coefficients for the ions assayed have been obtained from the fitting of the experimental values to the theoretical equations proposed in a previous paper. The suitability of the determination procedures have been tested by comparing the results obtained with the previous reported values if available, and also by comparing the CSWV results with those provided by LSV. Some interesting conclusions have been drawn from these experiments in relation with the lipophilicity of the alkylamines and with the stability of the alkylamine and arylamine complexes; as for example that an increase of a $-CH_2-$ unit in the alkyl chain

of the alkylamine produces a decrease of the standard ion transfer potential of approximately 30 mV, or that the alkylamine complexes with DB18C6 are notably more stable than the arylamine ones.

12. Voltammetric (I/E) and chronoamperometric (I/t) responses of the ion transfer facilitated by complexation in the organic phase (TOC mechanism) in liquid membrane systems of one and two polarized interfaces have been obtained by considering the kinetic effects of the chemical complexation. These expressions could be useful for modeling artificial and biological membranes.
13. The influence of the thermodynamic and kinetic parameters of the complexation reaction on the Facilitated Ion Transfer (FIT) responses has been studied from a rigorous solution, valid for any value of the kinetic constants of the complexation reaction (k_1 and k_2). The expressions corresponding to the limiting situations of very weak (small K values) and very strong complexes (high K values), and to very fast (high χ values) or very slow kinetics (small χ values) of the complexation reaction have been deduced. The validity of three approximated solutions has been checked by comparison with the rigorous results: the kinetic steady state approximation (kss), the diffusive kinetic steady state approximation ($dkss$), and the total equilibrium approximation (te). From this comparison we have pointed out that the kss approximation can be reliably used instead of the rigorous one for any K value when $\chi((= k_1 + k_2)t) \geq 5$. Moreover, with respect to the more severe $dkss$ and te approximations, the $dkss$ treatment can be used instead of the rigorous solution for a reasonably good qualitative description of the system for any value of χ and K values, not involving errors greater than 8 mV. However the te treatment is only applicable for fast organic complexation reactions and weak complexes.
14. Explicit analytical equations corresponding to the application of the electrochemical techniques NPV and DNPV to the facilitated ion transfer process in the general situation that takes into account both heterogeneous and homogeneous kinetic effects ($E_{kin}C_{kin}$) have been obtained. These expressions have been verified numerically, finding that they are applicable

for any value of the kinetics of the ion transfer and the complexation reaction, provided $\chi(=k_1+k_2)t \geq 5$. They can be applied to model a wide range of membrane systems, including biological ones. Expressions have been derived for the particular cases in which the kinetic effects are associated only with ion transfer ($E_{kin}C_{eq}$), only with the complexation reaction ($E_{rev}C_{kin}$), and when no kinetic effects are observed ($E_{rev}C_{eq}$). Their conditions of applicability have been discussed. Some interesting conclusions related to the possibility of distinguishing between the EC and E mechanisms have been given. The difficulty of discerning completely between some intermediate situations where the ion transfer behaves as quasi-reversible and the kinetics of the complexation reaction is considered has been indicated. Working curves based on the variation of the characteristic peak parameters of the DNPV responses with the different kinetic parameters of the FIT have been given in order to obtain the kinetic constants.

References

- [1] C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.* 17 (1988) 317.
- [2] J. Koryta, in, *Ions, Electrodes and Membranes*, 2nd ed, Wiley, Chichester, U.K., 1991, Chapter 3.
- [3] H. H. Girault, Chapter 1. *Electrochemistry at the Liquid-Liquid Interfaces*, in: A. J. Bard, C. G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A series of advances*, vol. 23, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [4] B. Liu, M. V. Mirkin, *Electroanalysis* 12 (2000) 1433.
- [5] B. Liu, M. V. Mirkin, *Anal. Chem.* 73 (2001) 670A.
- [6] C. A. Morris, A. K. Friedman, L. A. Baker, *Analyst* 135 (2010) 2190.
- [7] F. Sholz, U. Schroder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [8] P. Vanysek, V. Novak, *ECS Transactions* 19 (2009) 55.
- [9] M. A. Méndez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15163.
- [10] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 108 (2012) 126.
- [11] A. J. Olaya, D. Schaming, P. F. Brevet, H. Nagatani, H. J. Xu, M. Meyer, H. H. Girault, *Angew. Chem.* 51 (2012) 6447.
- [12] P. Peljo, L. Murtomäki, T. Kallio, H. J. Xu, M. Meyer, C. P. Gros, J. M. Barbe, H. H. Girault, K. Laasonen, K. S. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 5974.
- [13] A. G. Volkov, *Electrochim. Acta* 44 (1988) 139.
- [14] Gulaboski, M. N. D. S. Cordeiro, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, M. Jorge, C. M. Pereira, I. Bogeski, A. H. Morales, B. Naumoski, A. F. Silva, *Anal. Biochem.* 361 (2007) 236.
- [15] Y. Kubota, H. Katano, M. Senda, *Anal. Sci.* 17 (2001) 65.
- [16] A. Malkia, P. Liljeroth, K. Kontturi, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 473.
- [17] L. M. A. Monzón, L. M. Yudi, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 46.
- [18] J. A. Ortuño, A. Gil, C. Serna, A. Molina, *J. Electroanal. Chem* 605 (2007) 157.
- [19] F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem* 462 (1999) 235.
- [20] Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojanek, E. Samcová, J. Málek, *Anal. Sci.* 14 (1998) 35.

- [21] E. Torralba, J. A. Ortuño, C. Serna, J. González, A. Molina, *Electroanalysis* 23 (2011) 2188.
- [22] Q. Qian, G. S. Wilson, K. Bowman-James, *Electroanalysis* 16 (2004) 1343.
- [23] S. Amemiya, Y. Kim, R. Ishimatsu, B. Kabagambe, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 571.
- [24] Y. Yuan, S. Amemiya, *Anal. Chem.* 76 (2004) 6877.
- [25] M. D. Scanlon, G. Herzog, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5743.
- [26] V. Beni, M. Ghita, D. W. M. Arrigan, *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2005) 2097.
- [27] J. A. Ribeiro, I. M. Miranda, F. Silva, C. M. Pereira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15190.
- [28] D. Zhan, S. Mao, Q. Zhao, Z. Chen, H. H. Ping-Jing, M. Zhang, Z. Zhu, Y. Shao, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4128.
- [29] S. M. MacDonald, M. Opallo, A. Klamt, F. Eckert, F. Marken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3925.
- [30] P. Jing, P. J. Rodgers, S. Amemiya, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2290.
- [31] G. Herzog, A. Roger, D. Sheehan, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chem.* 82 (2010) 258.
- [32] G. Herzog, V. Kam, A. Berduque, D. W. M. Arrigan, *J. Agric. Food Chem.* 43 (2008) 4304.
- [33] T. J. Stockmann, Z. Ding, *Anal. Chem.* 83 (2011) 7542.
- [34] T. J. Stockmann, A. J. Olaya, M. A. Méndez, H. H. Girault, Z. Ding, *Electroanalysis* 23 (2011) 2677.
- [35] J. Koryta, P. Vanýsek, M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.* 75 (1977) 211.
- [36] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
- [37] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, A. Gil, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8129.
- [38] A. Molina, J. A. Ortuño, C. Serna, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13296.
- [39] A. Molina, C. Serna, J. González, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1159.
- [40] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, E. Torralba, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1081.

- [41] A. Molina, C. Serna, J. A. Ortuño, J. González, E. Torralba, A. Gil, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4220.
- [42] F. Reymond, D. Fermín, H. J. Lee, H. H. Girault, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2647.
- [43] J. A. Ortuño, C. Serna, A. Molina, E. Torralba, *Electroanalysis* 21 (2009) 2297.
- [44] P. Ge, A. Olaya, M. D. Scanlon, I. H. Patir, H. Vrubel, H. H. Girault, *Chem. Phys. Chem.* 14 (2013) 2308.
- [45] P. Ge, T. K. Todorova, I. H. Patir, A. Olaya, H. Vrubel, M. A. Méndez, X. Hu, C. Corminboeuf, H. H. Girault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109 (2012) 11558.
- [46] B. Su, I. Hatay, P. Ge, M. A. Méndez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2918.
- [47] B. Su, R. P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H. H. Girault, *Angew. Chem.* 120 (2008) 4753.
- [48] F. Reymond, P. Carrupt, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 449 (1998) 49.
- [49] Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, E. Samcová, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 1.
- [50] S. M. Ulmeanu, H. Jensen, Z. Samec, P. A. Carrupt, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 10.
- [51] S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 184.
- [52] J. A. Ortuño, A. Gil, C. Sánchez-Pedreño, *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 369.
- [53] S. Wilke, M.D. Osborne, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997) 53.