

Estudio Voltamétrico de la Transferencia de Iones Libres y sus Complejos a través de Interfases Líquido/Líquido

J. M. Olmos, A. Molina, E. Laborda

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Campus de Excelencia Internacional "Campus Mare Nostrum", Universidad de Murcia, Murcia 30100, España, josemanuel.olmos@um.es

1. Introducción

El estudio de procesos de transferencia iónica a través de la interfase entre dos disoluciones electrolíticas no miscibles (ITIES) tiene gran importancia en diversos ámbitos, como en electroanálisis, extracción líquido-líquido o el diseño de fármacos [1]. Las técnicas electroquímicas, basadas en la aplicación de una perturbación eléctrica, nos permiten la caracterización de la difusión de los iones en ambas fases (normalmente una disolución acuosa y una orgánica) así como la extracción de los potenciales formales de transferencia, que están relacionados directamente con su lipofilia (es decir, con su grado de afinidad por la fase orgánica) [2]. Además, los métodos electroquímicos también pueden utilizarse con fines analíticos.

Normalmente los procesos heterogéneos de transferencia están acoplados con reacciones químicas en disolución, que por lo tanto también pueden ser caracterizadas por vía electroquímica [2]. En esta comunicación se lleva a cabo el estudio del mecanismo ACDT (*aqueous complexation-dissociation coupled to transfer*) mostrado en la figura 1. En este mecanismo, se consideran dos especies catiónicas transferibles que participan en una reacción química con una especie neutra. Este es el caso de la transferencia de un ión libre y de su complejo con un ligando neutro, como ciclodextrinas, éteres-corona o dendrímeros.

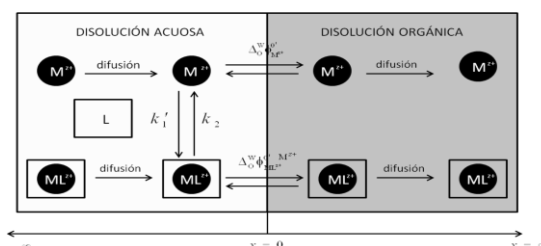


Figura 1. Mecanismo ACDT

En esta comunicación se presentan soluciones analíticas rigurosas y aproximadas para la respuesta electroquímica del mecanismo ACDT en varias técnicas voltamétricas (*intensidad vs potencial*) y en cronoamperometría (*intensidad vs tiempo*), considerando los efectos cinéticos de la reacción química. Además, también se presenta una solución general válida para cualquier técnica voltamétrica cuando la reacción química se encuentra en equilibrio. Con este conjunto de soluciones, se proponen metodologías para la extracción de información cuantitativa y cualitativa del mecanismo ACDT, basadas en la dependencia de la respuesta electroquímica con el tiempo y con la concentración de agente complejante L . Finalmente, la teoría desarrollada se aplica al estudio experimental de la transferencia de un compuesto iónico en presencia de α -ciclodextrina, ampliamente utilizada para aumentar la solubilidad de fármacos en disolución acuosa.

2. Desarrollo teórico

Vamos a considerar la aplicación de una diferencia de potencial constante entre las fases acuosa y orgánica, durante un cierto tiempo τ ($0 \leq t \leq \tau$). Bajo las condiciones en las que el único transporte de masa existente es la difusión, la variación de la concentración de las distintas especies iónicas implicadas en el mecanismo ACDT con la distancia x a la interfase viene dada por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_M^w(x,t)}{\partial t} &= D_M^w \frac{\partial^2 c_M^w(x,t)}{\partial x^2} - k_1 c_M^w(x,t) + k_2 c_{ML}^w(x,t) \\ \frac{\partial c_{ML}^w(x,t)}{\partial t} &= D_{ML}^w \frac{\partial^2 c_{ML}^w(x,t)}{\partial x^2} + k_1 c_M^w(x,t) - k_2 c_{ML}^w(x,t) \\ \frac{\partial c_M^o(x,t)}{\partial t} &= D_M^o \frac{\partial^2 c_M^o(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{ML}^o(x,t)}{\partial t} &= D_{ML}^o \frac{\partial^2 c_{ML}^o(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

donde c_i^α es la concentración de la especie i ($i = M, ML$) en la fase α ($\alpha = w, o$), D_i^α es su coeficiente de difusión y k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción de complejación y disociación, respectivamente. Se ha considerado que la especie L se encuentra en gran exceso, de modo que la constante de equilibrio condicional puede definirse como $K = c_{ML}^* / c_M^* = k_1' c_L^* / k_2 = K_c c_L^*$.

El sistema (1) se encuentra sujeto a una serie de condiciones de contorno. En primer lugar, se sabe que antes de aplicar el potencial ($t = 0$) así como en zonas muy alejadas de la interfase ($|x| \rightarrow \infty$), las concentraciones de las distintas especies son las iniciales

$$\left. \begin{aligned} x \leq 0, t = 0 \\ x \rightarrow -\infty, t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad c_M^w = c_M^* \quad ; \quad c_{ML}^w = c_{ML}^* \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} x \geq 0, t = 0 \\ x \rightarrow \infty, t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad c_M^o = c_{ML}^o = 0 \quad (3)$$

Por otro lado, la conservación de materia en la interfase implica que los flujos superficiales ($x=0$) de las especies M y ML en la disolución acuosa deben ser iguales que en la fase orgánica

$$x = 0, t \geq 0 \}$$

$$D_M^w \left(\frac{\partial c_M^w}{\partial x} \right)_{x=0} = D_M^o \left(\frac{\partial c_M^o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

$$D_{ML}^w \left(\frac{\partial c_{ML}^w}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{ML}^o \left(\frac{\partial c_{ML}^o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5)$$

Finalmente, la consideración de que las transferencias iónicas son reversibles (es decir, mucho más rápidas en comparación con la difusión) conduce a las siguientes condiciones

$$c_M^o(x=0) = c_M^w(x=0)e^{\eta_1} \quad (6)$$

$$c_{ML}^o(x=0) = c_{ML}^w(x=0)e^{\eta_2} \quad (7)$$

donde $\eta_1 = \frac{zF}{RT}(E - \Delta_o^w \phi_{M^+}^{o'})$ y $\eta_2 = \frac{zF}{RT}(E - \Delta_o^w \phi_{ML^+}^{o'})$, con $\Delta_o^w \phi_{M^+}^{o'}$ y $\Delta_o^w \phi_{ML^+}^{o'}$ siendo los potenciales formales de transferencia de las especies M y ML, respectivamente, F la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), R la constante universal de los gases (8.31 J mol K⁻¹), T la temperatura absoluta (K) y z la carga iónica de las especies.

La intensidad de corriente, que es la magnitud medible experimentalmente, puede calcularse por la siguiente expresión

$$I = -zFA \left[D_M^w \left(\frac{\partial c_M^w}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{ML}^w \left(\frac{\partial c_{ML}^w}{\partial x} \right)_{x=0} \right] \quad (8)$$

donde A es el área interfacial. La resolución del problema definido por las ecuaciones (1) y (2)-(7) conduce a la determinación de las concentraciones c_M^w y c_{ML}^w , que sustituidas en (8) nos permiten la obtención de la expresión para la intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

a) Presencia de efectos cinéticos

Cuando la reacción química presenta efectos cinéticos, la resolución rigurosa del sistema (1) conduce a la siguiente expresión para la intensidad de corriente [3]

$$\frac{I_{rig}}{I_d} = \frac{\gamma \left[e^{\eta_1} + Ke^{\eta_2} + \gamma e^{\eta_1} e^{\eta_2} (1+K) + \frac{K\gamma(e^{\eta_2} - e^{\eta_1})^2}{(1+K)(1+\gamma e^{\eta_1})(1+\gamma e^{\eta_2})} S(\chi) \right]}{(1+K)(1+\gamma e^{\eta_1})(1+\gamma e^{\eta_2})} \quad (9)$$

donde $\gamma = \sqrt{D_o / D_w}$, $\chi = \kappa t$ y las restantes funciones está definidas en la referencia [3]. Nótese que los coeficientes de difusión en una misma fase se han considerado iguales ($D_M^\alpha = D_{ML}^\alpha = D_\alpha$).

Por otro lado, la aplicación de la aproximación *kss* conduce a la siguiente solución aproximada [3]

$$\frac{I_{kss}}{I_d} = \frac{\gamma}{Ke^{\eta_1} + e^{\eta_2} + \gamma e^{\eta_1} e^{\eta_2} (1+K)} \left[(1+K)e^{\eta_1} e^{\eta_2} + \frac{K(e^{\eta_1} - e^{\eta_2})^2 F(\chi_{kss})}{1+K+\gamma(e^{\eta_1} + Ke^{\eta_2})} \right] \quad (10)$$

con $F(\chi_{kss})$ definida en la referencia [3]. La solución más simple (10) únicamente es válida para cinéticas químicas lo suficientemente rápidas, mientras que la ecuación (9) puede emplearse para cualquier valor de las constantes cinéticas k_1 y k_2 .

b) Condiciones de equilibrio químico

Cuando la cinética química es muy rápida en comparación con la difusión, se cumple que la reacción química en la fase acuosa se encuentra bajo condiciones de equilibrio en cualquier instante de tiempo. Así, la ecuación (10) se simplifica como sigue

$$\frac{I_{te}}{I_d} = \left[\frac{\gamma(e^{\eta_1} + Ke^{\eta_2})}{1 + K + \gamma(e^{\eta_1} + Ke^{\eta_2})} \right] \quad (11)$$

Además, bajo estas condiciones se puede deducir una expresión general para cualquier técnica voltamétrica; es decir, para cualquier secuencia de p potenciales aplicados

$$I_{te,p} = zFA\sqrt{\frac{D_w}{\pi}} \sum_{i=1}^p \frac{c_T^{w,i-1}(0) - c_T^{w,i}(0)}{\sqrt{t_{ip}}} \quad (12)$$

donde $t_{ip} = \sum_{m=i}^{p-1} \tau_m + t_p$ y las concentraciones superficiales $c_T^{w,m}(0)$ (dependientes únicamente del potencial) están definidas en la referencia [3]. Así, la expresión (12) puede emplearse con técnicas ampliamente utilizadas como la Voltametría Cíclica o la Voltametría de Onda Cuadrada.

3. Resultados y discusión

Las variables que pueden ser modificadas experimentalmente con facilidad son la duración de los pulsos de potencial (τ) y la concentración de ligando (c_L^*). Valores altos de τ dan lugar a cinéticas químicas “efectivas” más rápidas (mayores valores de $\chi = \kappa t$). Por otro lado, la concentración c_L^* afecta tanto a la cinética química ($\kappa = k_1'c_L^* + k_2$) como a la constante de equilibrio ($K = K_c c_L^*$). Así, la modificación de τ y c_L^* da lugar a una variación de la magnitud y posición de las dos ondas observadas en los voltogramas, que permite la extracción de información termodinámica y cinética del proceso químico acoplado a las transferencias iónicas [3].

Bajo condiciones de equilibrio total (ecuaciones (11) y (12)), la variación de τ no tiene ningún efecto en la cinética química, ya que se ha considerado infinitamente rápida. En este caso, se obtiene una única señal que solo puede ser alterada externamente mediante la modificación de c_L^* . Así, mayores valores de c_L^* dan lugar a mayores valores de la constante de equilibrio condicional K y un desplazamiento de la señal [3]. De esta variación, el valor de la constante de equilibrio real (K_c) puede ser determinado.

La teoría analítica mostrada en la sección 2 se ha utilizado para la caracterización de la asociación entre α -CD (ligando macrocíclico) y el catión $C_8C_1Im^+$ (octil-3-metilimidazolio), que forma parte de algunos líquidos iónicos. La asociación entre α -CD y $C_8C_1Im^+$ es muy rápida [4] y se puede suponer que ocurre bajo condiciones de equilibrio

químico, de modo que las ecuaciones (11) y (12) son aplicables. Este estudio se ha realizado empleando Voltametría de Onda Cuadrada (SWV), que presenta ventajas frente a otras técnicas al ofrecer señales en forma de pico, de modo que la determinación de su posición es relativamente sencilla. Como puede verse en la Figura 2a, un aumento de c_L^* ($L = \alpha$ -CD) produce un desplazamiento del pico hacia potenciales más positivos, como consecuencia del aumento en la concentración inicial del catión complejado (ML), cuyo potencial de transferencia es más positivo que el del ión libre (M). Así, a partir de la variación del potencial de pico con c_L^* (figura 2b) se puede determinar la constante de complejación. Realizando 5 medidas independientes (no mostradas) el valor obtenido ha sido $K_c = 7018 \pm 501 \text{ M}^{-1}$, que concuerda bastante bien con los valores encontrados en la literatura [5]. Por lo tanto, queda confirmada la validez de la teoría desarrollada, así como del procedimiento propuesto para la caracterización del sistema, basada en el desplazamiento de la señal con la concentración de ligando.

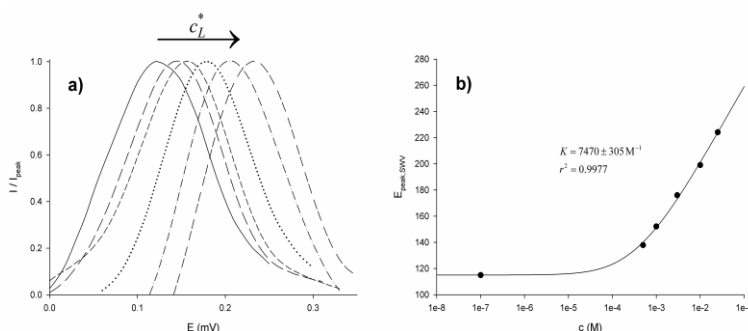


Figura 2. a) Influencia de la concentración de α -CD en la respuesta SWV de la transferencia de $C_8C_1Im^+$ en presencia de α -CD. (b) Determinación de K_c a partir de la variación del potencial con la concentración de α -CD.

Referencias

- [1] Volkov, A. G. (2001). *Liquid interfaces in chemical, biological and pharmaceutical applications*. New York, EEUU: Marcel Dekker.
- [2] Molina, A., González, J. (2015). *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis: Theory and applications*. Berlin, Germany: Springer.
- [3] Laborda, E., Olmos, J.M., Molina, A. (2016). Transfer of complexed and dissociated ionic species at soft interfaces: voltammetric study of chemical kinetic and diffusional effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 10158-10172. doi: 10.1039/C6CP00780E.
- [4] Stella, V. J., Rao, V. M., Zannou, E. A., Zia, V. (1999). Mechanisms of drug release from cyclodextrin complexes. *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 36, 3-16. doi: 10.1016/S0169-409X(98)00052-0.
- [5] Ondo, D., Tkadlecová, M., Dohnal, V., Rak, J., Kvícala, J., Lehmann, J. K., Heintz, A., Ignatiev, N. (2011). Interaction of ionic liquids ions with natural cyclodextrins. *J. Phys. Chem. B*, 115, 10285-10297. doi: 10.1021/JP205039G.