



# UNIVERSIDAD DEL MAR

## CAMPUS PUERTO ÁNGEL

**Modelado y simulación de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de un sistema de dos soluciones electrolíticas inmiscibles**

### TESIS

**PRESENTADA A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA UNIVERSIDAD DEL MAR, COMO REQUISITO NECESARIO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS, CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA AMBIENTAL POR**

**Cervando Sánchez Muñoz**

**Director de tesis:  
Dr. Miguel Velázquez Manzanares**

**Co-Director de tesis:  
M. en C. Héctor López Arjona**

**Puerto Ángel, Pochutla, Oaxaca, 2011**

# UNIVERSIDAD DEL MAR

## CAMPUS PUERTO ÁNGEL

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Modelado y simulación de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de un sistema de dos soluciones electrolíticas inmiscibles**

### TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Presenta:

**Cervando Sánchez Muñoz**

Dirigido por:

**Dr. Miguel Velázquez Manzanares**  
(Director de Tesis)

**M. en C. Héctor López Arjona**  
(Co-Director de Tesis)

**Puerto Ángel, Pochutla, Oaxaca, 2011**

## **Dedicatoria**

**A Coral y al pequeño Daniel por ser el motor de mi vida.  
A mi madre y hermano por todo el apoyo.**

---

## Índice

1.	<i>Resumen</i> .....	1
2.	<i>Introducción</i> .....	2
2.1	Justificación.....	3
2.1	Objetivos .....	4
2.1.1	Objetivo general.....	4
2.1.2	Objetivos específicos.....	4
2.1.3	Hipótesis.....	5
3	<i>Marco Teórico</i> .....	5
3.1	Plaguicidas.....	5
3.1.1	Herbicidas.....	6
3.1.1.1	Triazinas .....	6
3.1.1.2	Toxicidad y efectos en la salud.....	8
3.1.1.3	Persistencia en el ambiente .....	9
3.2	Electroquímica de líquidos inmiscibles.....	11
3.2.1	La celda electroquímica.....	11
3.2.2	Electrolitos soporte .....	13
3.2.3	Potenciostato.....	14
3.3	Reacciones de transferencia de carga en la IDSEI.....	14
3.3.1	Transferencia iónica .....	15
3.3.2	Transferencia facilitada de iones .....	16
3.3.3	Transferencia de electrones .....	18
3.4	Modelos de la doble capa eléctrica desarrollados.....	18
3.4.1	Interfase metal/solución.....	18
3.4.2	Interfase líquido/líquido .....	20
3.5	Cronoamperometría .....	22
3.6	Voltamperometría Cíclica .....	23

---

4	<i>Metodología del modelo matemático</i> .....	25
5	<i>Planteamiento del modelo</i> .....	28
5.1	Definición del sistema a modelar .....	28
5.2	Consideraciones del modelo .....	31
5.3	Desarrollo del modelo .....	32
5.3.1	Migración y difusión .....	33
5.3.2	Convección .....	35
5.3.3	Ecuación general de transporte .....	36
5.3.4	Fase Acuosa .....	37
5.3.5	Fase orgánica .....	38
6	<i>Desarrollo Experimental</i> .....	39
6.1	Equipo .....	39
6.2	Reactivos .....	39
6.3	Preparación de la Celda .....	40
6.4	Estudios Electroquímicos .....	40
7	<i>Resultados Experimentales</i> .....	41
7.1	TMA <sup>+</sup> .....	41
7.1.1	Cálculo de los coeficientes de difusión .....	41
7.2	Voltamperometría cíclica para la transferencia de triazinas .....	43
7.2.1	Línea base .....	43
7.2.2	Transferencia de Triazinas .....	45
7.2.2.1	Cálculo de los coeficientes de difusión .....	48
7.3	Cronoamperometría .....	51
7.3.1	Cálculo de los coeficientes de difusión .....	55
7.4	Radio de las moléculas utilizadas .....	59
8	<i>Resultados del modelo matemático</i> .....	63

---

8.1	TMA <sup>+</sup> .....	63
8.2	Herbicidas .....	66
9	<i>Conclusiones</i> .....	76
10	<i>Recomendaciones a futuro</i> .....	77
11	<i>Bibliografía</i> .....	78
	<i>Apéndice A</i> .....	82
	<i>Apéndice B</i> .....	86
	<i>Apéndice C</i> .....	94
	<i>Apéndice D</i> .....	96
	<i>Apéndice E</i> .....	96
	<i>Apéndice F</i> .....	98

### **Índice de Tablas**

Tabla 1.	Cultivos en donde se emplean triazinas (CICOPLAFEST, 2004) .....	7
Tabla 2.	Tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) de algunas triazinas .....	10
Tabla 3.	Operador nabra en diferentes sistemas de coordenadas .....	34
Tabla 4.	Coeficientes de difusión generados a partir del estudio por voltamperometría cíclica .....	50
Tabla 5.	Coeficientes de difusión generados a partir del estudio por cronoamperometría .....	55
Tabla 6.	Parámetros empleados para simular la transferencia del TMA <sup>+</sup> a través de la IDSEI .....	63
Tabla 7.	Parámetros empleados simular la transferencia de las triazinas a través de la IDSEI .....	67
Tabla 8.	Coeficientes de difusión calculados a partir de resultados reportados en la bibliografía .....	97
Tabla 9.	Diferencias finitas .....	101

---

## Índice de figuras

Figura 1. Estructuras químicas de algunas triazinas. ....	7
Figura 2. Celda de 4 electrodos para estudios de transferencia de carga en IDSEI. (Velázquez 2003). ....	13
Figura 3. Procesos de transferencia iónica a través de la interfase líquido/líquido. La porción superior de cada diagrama representa la parte acuosa y la inferior a la orgánica; los círculos rellenos de color negro representan los iones metálicos, los círculos abiertos a los ionóforos y los círculos concéntricos a los complejos (Beattie, <i>et al.</i> , 1995). ....	17
Figura 4. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo de Helmholtz (Brett, <i>et. al</i> , 1993). ....	18
Figura 5. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman (Brett, <i>et. al</i> , 1993). ....	19
Figura 6. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo Stern (Brett, <i>et. al</i> , 1993). ....	20
Figura 7. Representación de la interfase para el sistema IDSEI, de acuerdo con el modelo de Verwey y Niessen (Reymond 1998). ....	21
Figura 8. Cronoamperometría: a) Señal de perturbación de potencial para un salto simple. b) Señal de respuesta tiempo-corriente (cronoamperograma) (Modificado de Arias 2007). ....	22
Figura 9. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de VC (Wang, 2006). ....	23
Figura 10. Voltamperograma cíclico para un proceso redox reversible $O + ne^- \rightleftharpoons R$ (Wang, 2006). ....	24
Figura 11. Procedimiento para generar y validar el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI. ....	27

---

Figura 12. Celda electroquímica. Interfase agua/1,2-DCE. Modificado de Velázquez 2003.....	28
Figura 13. Representación de la celda electroquímica.....	29
Figura 14. Interfase agua/1,2-DCE. $\delta_1$ representa la capa difusa en la fase acuosa y $\delta_2$ a la capa difusa de la fase orgánica.....	30
Figura 15. Potenciostato/Galvanostato (PGASTAT30, AUTOLAB).....	31
Figura 16. Proceso de transporte de un soluto. 1 transporte del soluto del seno de la solución acuosa hacia la interfase. 2 transferencia del soluto en la interfase agua/1,2 dicloroetano y 3 transporte del soluto de la interfase hacia el seno de la fase orgánica.....	33
Figura 17. Gradiente de potencial electroquímico. Bard <i>et al.</i> , 2001.....	34
Figura 18. Representación de las condiciones de frontera en la interfase agua/1,2-DCE.....	37
Figura 19. Voltamperograma cíclico para la transferencia del catión TMA <sup>+</sup> (0.4 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE. Los electrolitos soporte: LiCl 0.01 M en la fase acuosa y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase orgánica, a diferentes velocidades de polarización. Heredia 2004. ....	42
Figura 20. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia del TMA <sup>+</sup> a través de la interfase.....	43
Figura 21. Voltamperograma cíclico para la línea base. Velocidad de polarización 50 mV/s. ....	44
Figura 22. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la ametrina (0.1mM) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl 0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente. ....	45
Figura 23. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la atrazina (0.1mM) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl 0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente. ....	46
Figura 24. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la prometrina (0.1 M) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl	

---

0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente. .....	47
Figura 25. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de ametrina a través de la interfase agua/1,2-DCE. ...	48
Figura 26. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de atrazina a través de la interfase agua/1,2-DCE. ...	49
Figura 27. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de prometrina a través de la interfase agua/1,2-DCE.	50
Figura 28. Cronoamperograma para la transferencia de ametrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=2. a) pico positivo y b) pico negativo.....	52
Figura 29. Cronoamperograma para la transferencia de atrazina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=1. a) pico positivo y b) pico negativo.....	53
Figura 30. Cronoamperograma para la transferencia de prometrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=2. a) pico positivo y b) pico negativo.....	54
Figura 31. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de ametrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo. ....	56
Figura 32. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de atrazina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo. ....	57
Figura 33. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de prometrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo. ....	58
Figura 34. Radio de la molécula. ....	59
Figura 35. Coeficientes de difusión de las triazinas.....	60

---

Figura 36. Relación entre el coeficiente de difusión y el tamaño del herbicida. .	61
Figura 37. Energía Libre de Gibbs de los herbicidas.....	62
Figura 38. Perfiles de concentración para la transferencia del TMA <sup>+</sup> vs espesor de la fase. a) Potencial de 20 mV y b) potencial de 100 mV. Ambos en la escala de Galvani.....	65
Figura 39. Variación de la concentración de TMA <sup>+</sup> como función del tiempo en la interfase.....	66
Figura 40. Perfiles de concentración de ametrina vs espesor de la fase: a) potencial de 30 mV y b) potencial de 90 mV. ....	68
Figura 41. Variación de la concentración de ametrina como función del tiempo en la interfase.....	70
Figura 42. Perfiles de concentración de atrazina vs espesor de la fase: a) poten .....	71
Figura 43. Variación de la concentración de atrazina como función del tiempo en la interfase.....	72
Figura 44. Perfiles de concentración de prometrina vs espesor de la fase: a) potencial de 20 mV y b) potencial de 93 mV. ....	74
Figura 45. Variación de la concentración de prometrina como función del tiempo en la interfase.....	75
Figura 46. Voltamperograma cíclico adimensional (Girault, 2004).....	93
Figura 47. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de: a) ametrina, b) atrazina y c) prometrina. ....	97

---

### Nomenclatura

$A$	Área (cm <sup>2</sup> )
$a_{i^+}^a$	Actividad de la especie $i^+$ en la fase $a$
$a_{i^+}^o$	Actividad de la especie $i^+$ en la fase $o$
$C_o^*$	Concentración inicial de especies oxidadas (M)
$C_o$	Concentración de la especie $o$ (M)
$C_i$	Concentración de la especie $i$ (M)
$C_i^o$	Concentración de la especie $i$ (M) en la fase orgánica
$C_{inicial}$	Concentración inicial (M)
$C_i^a$	Concentración de la especie $i$ en la fase acuosa
$D_i^o$	Coefficiente de difusión de la especie $i$ en la fase orgánica
$D_i^a$	Coefficiente de difusión de la especie $i$ en la fase acuosa (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
$E_i$	Potencial inicial (V)
$E_f$	Potencial final (V)
$\Delta G_i^\theta$	Energía Libre de Gibbs estándar (KJ mol <sup>-1</sup> )
$\Delta_a^\circ G_i^{\theta'}$	Energía libre de Gibbs formal de transferencia (KJ mol <sup>-1</sup> )
$\bar{I}$	Transformada de Laplace de la corriente
$\hat{I}$	Corriente convolutiva (M m.s <sup>-1/2</sup> )
$i_p$	Corriente pico (A)
$i_d$	Corriente limitada por difusión (A)
$J_i$	Flujo de la especie $i$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$j_p$	Densidad de corriente pico (A cm <sup>-2</sup> )
$n$	Número de electrones transferidos
$t$	Tiempo (s)

---

$\bar{V}$	Vector velocidad (m s <sup>-1</sup> )
$x$	Posición (cm)
$z$	Carga de cada ión

### Símbolos griegos

$\gamma$	Coefficiente de actividad
$\delta_1$	Capa difusa en la fase acuosa (cm)
$\delta_2$	Capa difusa en la fase orgánica (cm)
$\mathcal{L}$	Transformada de Laplace
$\mathcal{L}^{-1}$	Transformada inversa de Laplace
$\bar{\mu}_{i^+}^{-a}$	Potencial electroquímico de la especie $i^+$ en la fase $a$ (J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{\mu}_{i^+}^{-o}$	Potencial electroquímico de la especie $i^+$ en la fase $o$ (J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_{i^+}^{\theta,a}$	Potencial químico estándar de la especie $i^+$ en la fase $a$ (J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_{i^+}^{\theta,o}$	Potencial químico estándar de la especie $i^+$ en la fase $o$ (J mol <sup>-1</sup> )
$\rho$	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )
$v$	Velocidad de polarización (V s <sup>-1</sup> )
$\phi^a$	Potencial eléctrico absoluto de la fase $a$ (V)
$\phi^o$	Potencial eléctrico absoluto de la fase $o$ (V)
$\Delta_o^a \phi$	Diferencia interfacial del potencial de Galvani (V)
$\Delta_o^a \phi^\theta$	Diferencia de potencial estándar (V)
$\Delta_o^a \phi_{1/2}$	Potencial de onda media (V)
$\Delta_o^w \phi_i^{\sigma'}$	Potencial formal de transferencia (V)
$\Delta_o^a \phi_{TPAS^+}$	Potencial de Galvani para la unión líquida (V)
$\Delta_o^a \phi_{TPAS^+}^o$	Potencial estándar de Galvani (V)
$\varphi$	Cantidad física (g s <sup>-1</sup> )

---

$\psi$	Cantidad física ( $\text{g}^{-1}$ )
$\zeta$	Cantidad física ( $\text{g s}^{-1}$ )

### Constantes

$R$	Constante de los gases ideales ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$F$	Constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ )

---

## 1. Resumen

En el presente trabajo se propone un modelo matemático para estudiar la transferencia de las triazinas: i) ametrina, ii) atrazina y iii) prometrina, a través de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles agua/1,2-dicloroetano (agua/1,2-DCE). Las principales consideraciones en las que se basa el modelo son las siguientes: 1) la interfase formada entre las dos soluciones es plana y estacionaria, 2) las soluciones inmiscibles forman dos capas difusas, 3) ambas fases contienen altas concentraciones de electrolito soporte de modo que la transferencia por migración se desprecia y 4) la transferencia de la especie de interés a través de la interfase se debe a procesos difusionales.

Los parámetros importantes requeridos para la solución el modelo matemático planteado son: a) potencial de onda media, b) potencial formal de transferencia, c) espesor de la capa difusa y c) los coeficientes de difusión en la fase acuosa y orgánica. A excepción del espesor de la capa difusa que es un parámetro reportado en la bibliografía consultada, el resto de estos parámetros se obtuvieron a partir de estudios electroquímicos que se realizaron en una celda de vidrio de cuatro electrodos (dos electrodos de calomel de referencia y dos contraelectrodos de platino).

Para estudiar experimentalmente la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina a través de la IDSEI se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría en una celda de vidrio de cuatro electrodos. Los resultados demuestran: a) la transferencia de los herbicidas (ametrina, atrazina y prometrina) en un sistema IDSEI es un proceso reversible y controlado por la difusión del herbicida a través de la interfase, b) la transferencia de las tres triazinas a través de la IDSEI depende de la estructura de la molécula y c) la atrazina es el herbicida que requiere mayor energía para transferirse a través de la IDSEI, con respecto a la ametrina y prometrina.

El modelo matemático se resolvió numéricamente, empleando el método numérico de diferencias finitas. Se realizó un análisis preliminar del modelo utilizando el catión  $\text{TMA}^+$ , posteriormente se realizó la simulación para los

---

herbicidas de interés. A partir de los resultados obtenidos de la simulación, se concluye que: a) la transferencia de la ametrina, atrazina y prometrina se favorece al aumentar el potencial, b) la ametrina, atrazina y prometrina se transfieren completamente de la fase acuosa hacia la fase orgánica después de un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, al utilizar un potencial igual al potencial de onda media y c) la atrazina requiere un mayor potencial para transferirse de la fase acuosa hacia la fase orgánica.

## 2. Introducción

Los herbicidas atrazina, ametrina y prometrina, pertenecen a la familia de las triazinas, estos herbicidas se incorporaron al mercado en 1962 (nombres comerciales Gesapax® y Eyik®), 1950 (nombre comercial Caparol®) y 1960 (nombres comerciales Caparol® y Gesagard®), respectivamente (LeBaron, 2008). Estas triazinas se emplean en pre y pos emergencia de cultivos de maíz, caña de azúcar, apio, chícharo, zanahoria, tomate y trigo (Catálogo de plaguicidas, 2004). Debido a su alta persistencia en el ambiente, las triazinas se encuentran en suelo y agua superficial; también se han encontrado en agua potable, y han sido relacionados con efectos perjudiciales en ecosistemas acuáticos y salud humana (Farré, *et. al*, 2008).

La atrazina es un herbicida ampliamente utilizado en la agricultura, presenta baja toxicidad en animales y seres humanos (LeBeron, 2008). Ésta molécula ha sido detectada en agua superficial y subterránea de varios países de la Unión Europea. Se ha detectado en agua para consumo humano en un nivel máximo de contaminación de 0.1  $\mu\text{g/L}$  para países de la Unión Europea, y 3  $\mu\text{g/L}$  para el caso de Estados Unidos y China (Li, *et. al*, 2007). La familia de triazinas se utiliza ampliamente en México.

Para conocer como se transporta un herbicida en el ambiente se requiere conocer las propiedades fisico-químicas de la molécula, su mecanismo de transporte y las características medio ambientales (INE, 2009). El coeficiente de difusión y energía libre de Gibbs de transferencia son propiedades

---

fisicoquímicas que se pueden determinar utilizando técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica y cronoamperometría, por ejemplo).

Los herbicidas: ametrina, atrazina y prometrina propuestas como objeto de análisis en este trabajo, fueron estudiadas por Velázquez y *col.* 2008, en una interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (IDSEI), utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Los resultados de la investigación demostraron que la transferencia de la ametrina, atrazina y prometrina depende de la estructura de la molécula y de las condiciones del medio, como el pH.

Los modelos teóricos desarrollados para explicar los resultados de estudios en electroquímica de líquido/líquido se basan en los modelos planteados para la electroquímica de metal/solución. El presente trabajo tiene como objetivo modelar y simular matemáticamente la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través del sistema IDSEI. El trabajo se divide en las siguientes partes: 1) planteamiento del modelo matemático, 2) determinación de los parámetros importantes para la transferencia de la ametrina, atrazina y prometrina, en un sistema IDSEI a partir de estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría y 3) solución del modelo propuesto, empleando los parámetros calculados a partir de los resultados experimentales.

## **2.1 Justificación**

Existen varios tipos de herbicidas, entre ellos las triazinas que fueron diseñadas exclusivamente para combatir las malezas de los cultivos, sin causarle daño a estos últimos. El grupo de las triazinas destaca entre los herbicidas más empleados por los agricultores de los Estados Unidos de América y México (Flores 2000). Históricamente, el herbicida ampliamente utilizado es la atrazina, aunque también se emplea una variedad de otros herbicidas como la simazina y cianazina (Trimble y Lydy, 2006).

La contaminación por herbicidas de los cuerpos de agua superficial y subterránea, ha generado una preocupación desde el punto de vista ambiental.

---

El tiempo de vida media de atrazina en cuerpos de agua subterránea es mayor en comparación con la ametrina y prometrina (Mackay, *et al.*, 2006). La determinación de estos contaminantes en muestras medioambientales, presentan gran complejidad debido al límite de detección de los métodos analíticos empleados para su determinación (LeBaron, *et al.*, 2008).

Mediante los estudios electroquímicos realizados en sistemas de líquidos inmiscibles, se ha demostrado que es posible controlar el proceso de transferencia de masa por la imposición de un potencial eléctrico a través de la interfase, logrando con esto la preconcentración del herbicida para su posterior determinación. Partiendo del principio de transferencia iónica se propone: a) estudiar experimentalmente la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina a través de un sistema IDSEI y b) desarrollar un modelo matemático que describa el comportamiento de la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina que por sus características de hidrofobicidad y dimensión molecular, puedan tener diferente comportamiento en un sistema IDSEI.

## **2.1 Objetivos**

### **2.1.1 Objetivo general**

Modelar y simular matemáticamente la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de un sistema de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (IDSEI).

### **2.1.2 Objetivos específicos**

1. Obtener un modelo matemático que describa la transferencia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI.
2. Estudiar la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina, a través de la IDSEI en condiciones de pH ácido.
3. Simular la transferencia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI mediante el modelo matemático propuesto.

---

### **2.1.3 Hipótesis**

Es posible plantear y resolver un modelo matemático a partir de los procesos de transporte de masa, empleando parámetros obtenidos de estudios experimentales (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), para describir la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina a través de la IDSEI.

## **3 Marco Teórico**

### **3.1 Plaguicidas**

Plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias químicas que se emplean para control de diferentes tipos de plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal. Por ejemplo, las que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales (NOM-046-SSA1-1993).

En México, el esquema del control de elaboración, comercialización y uso de los Plaguicidas ha registrado importantes cambios. Estas modificaciones se iniciaron con la creación de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) en 1987 (Ortega, *et al.*, 1994), en la que participaron las Secretarías de Comercio y Fomento Industrial, de Agricultura y Recursos Hidráulicos, de Desarrollo Social y de Salud. Desde su creación la CICOPLAFEST coordina la regulación y control de los plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas (Ortega, *et al.*, 1994). El primer catálogo de plaguicidas autorizados fue elaborado por la CICOPLAFEST en 1998, y no fue hasta el 2004 que se actualizó (Catálogo de plaguicidas, 2004).

---

La CICOPLAFEST clasifica a los plaguicidas con base al tipo de organismo que controla: a) insecticidas y acaricidas, b) herbicidas, c) fungicidas, d) fumigantes, e) rodenticidas, f) nematocidas, g) atrayentes y feromonas y h) molusquicidas.

### **3.1.1 Herbicidas**

Los herbicidas son sustancias que se usan para eliminar las malezas o hierbas indeseables en los cultivos agrícolas, ya que estas suelen competir por la luz y nutrientes del suelo con las plantas de interés; algunas producen fitotoxicidad (Albert, 1997).

Según las características del herbicida empleado, será el éxito de un tratamiento con herbicidas. Por ejemplo; el que se aplique al suelo, depende en gran medida de la concentración del principio activo que entra en las raíces. Esta afirmación se basa en la duración de la exposición al herbicida y desde luego a la concentración en las fases líquida o gaseosa (Labrada, 1996).

Los herbicidas se clasifican de diferentes formas: a) por el tiempo de aplicación (pre-emergente y post emergente), b) área de absorción (de contacto y sistémico), c) rango de uso (selectivos y no selectivos) y d) en dos grandes grupos (orgánicos e inorgánicos) (Waxman, 1998).

#### **3.1.1.1 Triazinas**

Las triazinas son herbicidas empleados ampliamente en la agricultura. Fueron descubiertas en los laboratorios de J. R. Geigy, una compañía química fundada en 1758. La primera triazina registrada fue simazina, aprobada en Suiza en 1956 para su uso en cultivos de maíz, espárrago y raíces de uva. A finales de la década de 1950 la atrazina fue aprobada en el resto de Europa y Estados Unidos para el control de pasto y maíz (LeBaron, *et al.*, 2008).

En la actualidad, los herbicidas de las familias de las triazinas se emplean en diversos cultivos. En la Tabla 1 se muestran ejemplos de triazinas utilizadas en México para el control de plantas indeseables en los cultivos agrícolas.

Tabla 1. Cultivos en donde se emplean triazinas (CICOPLAFEST, 2004)

Triazina	Cultivo
Atrazina	Caña de azúcar, maíz y sorgo.
Ametrina	Caña de azúcar, maíz, naranja, papa, piña y plátano.
Simazina	Aguacate, alfalfa, almendro, árboles forestales, caña de azúcar, ciruelo, durazno, esparrago, fresa, limonero, maíz, manzano, naranja, nogal, peral, toronjo, vid.
Prometrina	Algodón, apio, chícharo y maíz.

Desde el punto de vista químico, la estructura general de las triazinas se encuentra formada por un anillo de seis miembros, con tres átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno, los cuales están alternados simétrica o asimétricamente (Cisneros, 2006). En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas de algunas triazinas.

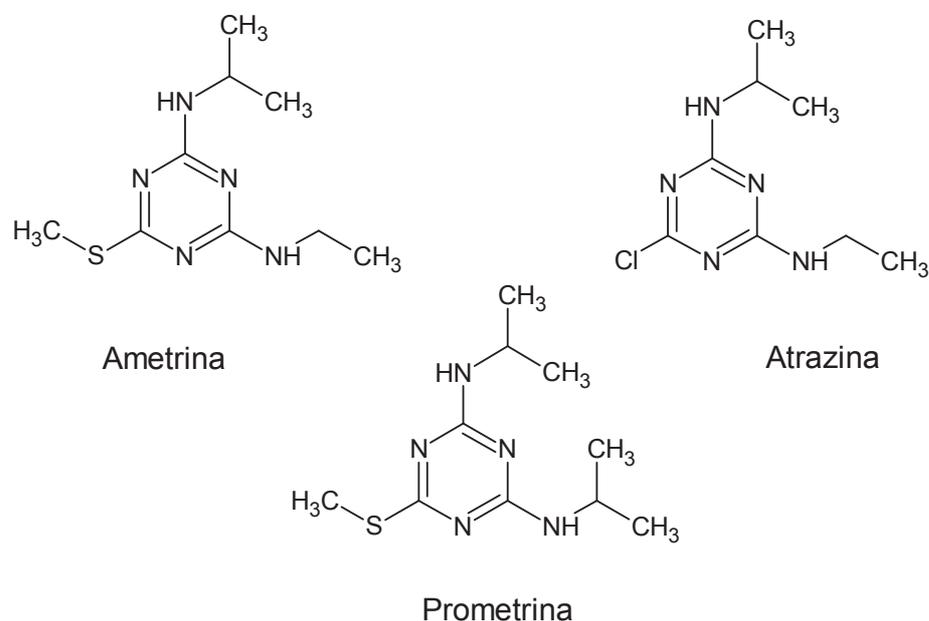


Figura 1. Estructuras químicas de algunas triazinas.

---

Las triazinas se pueden clasificar en: clorotriazinas, metiltiotriazinas, metoxitriazinas y triazinas asimétricas. El grupo clorotriazinas incluye la atrazina, simazina, propazina, terbutilazina y cianazina. El grupo metiltiotriazina incluye ametrina, prometrina y terbutrina. El grupo metoxitriazina incluye prometron y sebumeton. Hexazinona y metribuzin representan el grupo de triazinas asimétricas (LeBaron, *et al.*, 2008).

El mecanismo de acción de las triazinas en las plantas consiste en interferir con la fotosíntesis, esto se debe a que actúan a nivel de la reacción de Hill que es la responsable del transporte de electrones en la cadena fotosintética, por lo cual inhiben la fotólisis del agua, como consecuencia la planta no producirá energía (Cremllyn, 1982). Los herbicidas al aplicarse en el suelo son absorbidos por las raíces, la cinética de transporte en el interior del suelo depende de las propiedades químicas del mismo, como son la solubilidad en agua, la capacidad para ser adsorbido por los coloides del suelo y las propiedades del suelo, tales como el contenido de materia orgánica, de arcilla y de agua. La mayoría de estos herbicidas son activos contra un amplio espectro de malezas de hojas anchas y gramíneas (Labrada, 1996).

En conjunto 25 triazinas son usadas como herbicidas comerciales (Waxman, 1998). De este grupo la atrazina es la más importante, una de las razones es la flexibilidad y viabilidad para mezclarse con otros herbicidas para brindar un control de amplio espectro (LeBaron, *et al.*, 2008).

### **3.1.1.2 Toxicidad y efectos en la salud**

Estudios epidemiológicos han mostrado que existe una reducción en la cantidad y velocidad de espermatozoides e inflamación de próstata en ratas de laboratorio expuestas a atrazina (Levine, 2007). Mientras que la exposición a simazina, atrazina y cianizina producen tumores en ratas (Marrs, *et al.*, 2004).

La atrazina se absorbe con facilidad por el tracto gastrointestinal, pero solo penetra a través de la piel en un grado muy limitado. El herbicida absorbido se elimina con rapidez. En ratones, la vida media corporal es de alrededor de 1.3 días y se elimina el 95 % de la dosis en un lapso de siete días. La vía principal

---

de eliminación en los roedores es por medio de la orina (alrededor del 75 %) aproximadamente el 20 % se elimina en las heces (guía para la salud y la seguridad No. 47).

Para el caso de seres humanos, las triazinas presentan baja toxicidad, causando síntomas tales como irritación de ojos y piel, salpullido, náuseas, vómitos, diarrea, debilidad de músculos y salivación, por intoxicación aguda. Algunas triazinas pueden causar efectos adversos en la reproducción por intoxicación crónica, pero no se han determinado con claridad los efectos mutagénicos, teratogénicos o carcinogénicos asociados a ésta (Cisneros, 2006).

### **3.1.1.3 Persistencia en el ambiente**

La persistencia se interpreta como el tiempo que dura una cantidad en particular de herbicida en un volumen de suelo, dicho herbicida se encuentra sujeto al transporte, degradación y descomposición. La persistencia de las triazinas es el tiempo que toma el 50 % de la triazina en ser degradado (procesos microbianos), descompuesto (procesos químicos), o disipados (efecto de la degradación, descomposición y transporte) (LeBaron, *et al.*, 2008).

La persistencia de estos herbicidas varía de acuerdo al grupo al que pertenecen; las clorotriazinas y las metoxitriazinas son de mayor residualidad que las metilmercaptotriazinas (Cisneros 2006)

La disipación de la cianazina en el ambiente se da en dos fases, la primera de ellas consiste en una rápida disminución de la concentración de 3 a 15 días después de la aplicación, para la segunda presenta un lento período de disipación de 15 a 100 días. Sin embargo, las triazinas no se acumulan en el suelo después de un largo período de uso. Por ejemplo, después de 14 años de aplicación anual de 5 kg/ha, la concentración de atrazina en suelo fue de 1.1 mg/kg, mientras que la concentración de simazina fue de 0.6 mg/kg (LeBaron, *et al.*, 2008).

La textura del suelo, el contenido de agua inicial y estacional y la actividad biológica, son variables que influyen en la velocidad de degradación. Por

ejemplo, la persistencia se ve afectada por la textura del suelo y la variación del clima año con año (LeBaron, *et al.*, 2008).

La atrazina tiene una solubilidad de aproximadamente 30 mg/L y un período en el suelo entre 15 y 100 días. Sin embargo, este herbicida se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, lo que ha generado una preocupación desde el punto de vista ambiental (Komang, *et al.*, 2002).

Se han reportado una serie de tiempos de vida media para diferentes triazinas en el suelo, agua y aire, como el que se muestra en la Tabla 2. En la que se puede observar que la atrazina presenta valores de tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) mayores en agua subterránea y en suelo en comparación con los de la ametrina, prometrina, atratón y simazina.

Tabla 2. Tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) de algunas triazinas

Triazina	Persistencia en el ambiente
Ametrina	Agua subterránea: $t_{1/2}$ =7-20 d Suelo: $t_{1/2}$ 70-120 d
Atrazina	Aire: 2.6 h Agua superficial (río) : $t_{1/2}$ =3.21 d Estuario: $t_{1/2}$ =1-4 semanas Agua subterránea: $t_{1/2}$ = 6-15 meses Sedimento: $t_{1/2}$ =145 d en sedimentos del lago de Wisconsin Suelo: $t_{1/2}$ =3-5 años en suelos agrícolas
Prometrina	Agua superficial: descomposición completa en 3 h, expuesta a UV Agua subterránea: $t_{1/2}$ =40-70 d Suelo: persistencia de 3 meses $t_{1/2}$ =40-70 d
Simazina	Agua superficial: $t_{1/2}$ >32 d Estuarios: $t_{1/2}$ 1-4 semanas Agua subterránea: $t_{1/2}$ =15-174 d Sedimento: $t_{1/2}$ =80-127 d Suelo: $t_{1/2}$ = 12 meses

Fuente: Mackay, *et al.*, 2006

---

### **3.2 Electroquímica de líquidos inmiscibles**

Cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto, da como resultado la formación de una interfase líquido/líquido bien definida. En años recientes esta interfase ha sido objeto de intensos estudios. A inicios del siglo pasado Nernst y Riesenfeld estudiaron el transporte de electrolitos coloreados en una interfase agua/fenol/agua mediante la aplicación de un campo eléctrico (Nernst, *et. al*, 1902). Este hecho marcó los inicios de los estudios de transferencia de cargas a través de un sistema bifásico; sin embargo, no fue hasta la década de los 60 cuando este tipo de sistemas comenzó a investigarse con más interés, debido a las posibles aplicaciones que pudieran tener en diversas áreas de la química y la biología (Velázquez, 2003).

El primer estudio teórico sobre la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles se llevó a cabo en 1939 por Verwey Niessen, quien propuso un modelo físico de la interfase líquido/líquido (Tomaszewsky, 2000).

La electroquímica de dos soluciones electrolíticas inmiscibles surgió a partir de los trabajos realizados por Koryta y su grupo, postularon que la IDSEI se comporta como un electrodo sólido inmerso en una solución (Velázquez, 2003).

Para llevar a cabo de manera experimental los estudios de transferencia de carga a través del sistema IDSEI, se deben considerar tres elementos fundamentales: 1) la celda electroquímica, 2) los electrolitos soporte e igualmente, 3) el potencióstato.

#### **3.2.1 La celda electroquímica**

El estudio de la IDSEI requiere que el agua y el solvente orgánico estén en contacto y para ello las características de la celda son importantes. El diseño de la celda obedece a un objetivo central: minimizar el efecto de la caída óhmica debido a la resistencia al paso de carga por la presencia del solvente orgánico, con el fin de aplicar adecuadamente las distintas técnicas electroquímicas.

---

Asimismo, se recomienda el uso de celdas con volúmenes pequeños, ya que la mayoría de los solventes orgánicos utilizados son tóxicos para el ser humano (Velázquez, 2003).

La celda puede ser de cuatro o de dos electrodos. Una celda de cuatro electrodos está integrada por dos electrodos de referencia y dos contraelectrodos (Figura 2). Los dos electrodos de referencia se conectan a través de dos capilares Luggin: uno de ellos entra en la fase orgánica y el otro en la fase acuosa, quedando próximos entre sí. En el pequeño espacio que queda entre los dos capilares se forma la interfase, eliminándose así en gran medida la compensación de la caída óhmica. En cuanto a los contraelectrodos, estos son de platino y generalmente están en forma de malla, sobre todo el que corresponde a la fase orgánica. Con esta configuración, se aplica el potencial entre los dos electrodos de referencia y la corriente que se mide pasa a través de los contraelectrodos, lo cual equivale a la corriente que pasa a través de la interfase líquido/líquido (Velázquez, 2003).

Para el diseño de la celda de dos electrodos se emplean dos mallas de Ag/AgCl con áreas superficiales grandes ( $7 \text{ cm}^2$ , aproximadamente), para eliminar la caída óhmica. Uno de los aspectos más importantes a considerar en esta celda es el compartimento de la fase acuosa orgánica, la cual debe estar separada de la solución acuosa de referencia y su respectivo electrodo por medio de una pared de vidrio. La fase acuosa de la IDSEI se coloca en un compartimento por separado, junto con su electrodo; la interfase de estudio se formará entonces en la punta de este compartimento, en cuya parte superior existe una entrada, muy parecido a un embolo, para ajustar la interfase (Velázquez, 2003).

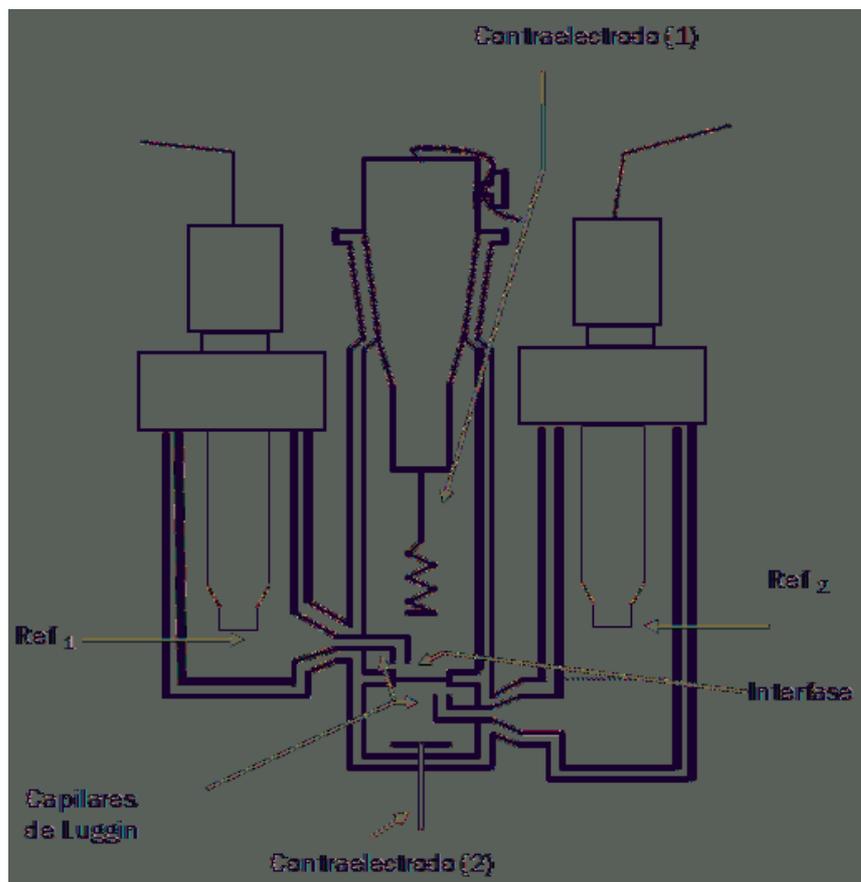


Figura 2. Celda de 4 electrodos para estudios de transferencia de carga en IDSEI. (Velázquez 2003).

### 3.2.2 Electrolitos soporte

Las sales que se emplean como electrolitos soporte en el estudio de sistemas IDSEI deben poseer una energía de transferencia de Gibbs mayor que el de la especie electroactiva (la especie electroactiva es la que se interesa estudiar y es distinta al electrolito soporte), con el fin de obtener un potencial de ventana amplio que permita realizar los estudios de transferencia de carga. En otras palabras, el electrolito soporte no debe transferirse en el mismo potencial de transferencia que la especie iónica de interés. El  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCl}$  y el  $\text{HCl}$  son algunas de las especies generalmente usadas como electrolitos soporte en fase acuosa. Respecto a la fase orgánica, las posibilidades son limitadas; sin embargo, existen algunos electrolitos soporte que se emplean comúnmente y

---

que pueden encontrarse directamente en el mercado o bien prepararse mediante una simple precipitación de sus sales correspondientes. Tal es el caso del tetrabutilamonio (TBATPB) y el tetrakis (4-clorofenil) borato –cloruro de tetrafenilarsonio (TPAsTPBCl) (Velázquez, 2003).

### **3.2.3 Potenciostato**

La función del potenciostato es controlar el potencial a través de la interfase, tanto en sistemas metal/solución como líquido/líquido, se emplea un potenciostato con una configuración electrónica de cuatro electrodos. El equipo puede construirse en el laboratorio o bien adquirirse en el mercado (si bien el diseño de estos últimos no obedece en particular a este tipo de estudios). La configuración electrónica de los potenciostatos usados en el estudio electroquímico de sistemas líquido/líquido ha sido objeto de numerosas discusiones y modificaciones. En la actualidad, los circuitos electrónicos del potenciostato de 3- y 4-electrodos están basados en amplificadores operacionales de alta impedancia y de mayor ganancia (Velázquez, 2003).

Para controlar el potencial en el IDSEI, la presencia de un segundo electrodo de referencia es esencial para medir con precisión la diferencia de potencial a través de la interfase. La configuración del potenciostato de 4-electrodos cuenta con cuatro entradas (dos para los electrodos y dos de referencia) y su funcionamiento se basa en el mismo principio que el potenciostato de 3 electrodos (Velázquez, 2003). Actualmente, se pueden usar los que se utilizan para estudios de procesos de transferencia de iones en membranas, ya que estos poseen un buen compensador de la caída óhmica.

### **3.3 Reacciones de transferencia de carga en la IDSEI**

Una de las características de la IDSEI es su diversidad de procesos de transferencia de carga que se pueden estudiar. Estos se pueden dividir en: a) transferencia iónica, b) transferencia facilitada de iones y c) transferencia de electrones. En este trabajo, la transferencia iónica es la importante; sin embargo, se describirán en términos generales las otras formas de transferencia de carga.

---

### 3.3.1 Transferencia iónica

Cuando una carga se transfiere, la corriente observada a través de diferentes técnicas electroquímicas corresponde a los procesos difusionales de la especie cargada a través de la interfase (Velázquez, 1999).

El equilibrio termodinámico para una especie  $i^+$  en un sistema IDSEI está dado por

$$\bar{\mu}_{i^+}^a = \bar{\mu}_{i^+}^o, \quad (1)$$

donde  $\bar{\mu}_{i^+}^a$  y  $\bar{\mu}_{i^+}^o$  son los potenciales electroquímicos de la especie  $i^+$  en la fase acuosa y orgánica respectivamente. Si se separa el potencial electroquímico en su contribución química y eléctrica, se tiene:

$$\bar{\mu}_{i^+}^a = \mu_{i^+}^{\theta,a} + RT \ln a_{i^+}^a + zF\phi^a, \quad (2)$$

$$\bar{\mu}_{i^+}^o = \mu_{i^+}^{\theta,o} + RT \ln a_{i^+}^o + zF\phi^o. \quad (3)$$

Sustituyendo la Ec. (2) y Ec. (3) en la Ec. (1), se obtiene

$$\mu_{i^+}^{\theta,a} + RT \ln a_{i^+}^a + zF\phi^a = \mu_{i^+}^{\theta,o} + RT \ln a_{i^+}^o + zF\phi^o, \quad (4)$$

donde  $\mu_{i^+}^{\theta,a}$  y  $\mu_{i^+}^{\theta,o}$  son los potenciales químicos estándar de la especie  $i^+$  en la fase acuosa y orgánica, respectivamente;  $\phi^a$  y  $\phi^o$  son los potenciales de Galvani en las fases acuosa y orgánica;  $a_{i^+}^a$  y  $a_{i^+}^o$  son las actividades en la fase acuosa y orgánica;  $F$  es la constante de Faraday y  $z$  es la carga. La relación entre la energía estándar de Gibbs (Samec, 2004) de transferencia iónica ( $\Delta G_i^\theta$ ) y la diferencia de potencial estándar de Galvani ( $\Delta_o^a \phi^\theta$ ) está dada por:

$$\Delta_o^a \phi^\theta = \frac{\Delta_a^o G_i^\theta}{zF} = \frac{\mu_{i^+}^{\theta,o} - \mu_{i^+}^{\theta,a}}{zF}, \quad (5)$$
$$\Delta_a^o G_i^\theta = \mu_{i^+}^{\theta,o} - \mu_{i^+}^{\theta,a} = zF \Delta_o^a \phi^\theta.$$

De la Ec. (4), se obtiene

---


$$\mu_{i^+}^{\theta,o} - \mu_{i^+}^{\theta,a} = RT \ln \frac{a_{i^+}^a}{a_{i^+}^o} + zF(\phi^a - \phi^o), \quad (6)$$

sustituyendo la Ec. (6) en la Ec. (5) se obtiene

$$\Delta_a^o G_i^\theta = zF \Delta_o^a \phi^\theta = RT \ln \frac{a_{i^+}^a}{a_{i^+}^o} + zF \Delta \phi_o^a, \quad (7)$$

rescribiendo la Ec. (7), es posible derivar la ecuación de Nernst

$$\begin{aligned} \Delta_o^a \phi &= \Delta_o^a \phi^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i^+}^a}{a_{i^+}^o}, \\ \Delta_o^a \phi &= \Delta_o^a \phi^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i^+}^o}{a_{i^+}^a}, \end{aligned} \quad (8)$$

donde  $\Delta_o^a \phi$  es la diferencia interfacial del potencial de Galvani. La Ec. (8) describe el equilibrio de una especie iónica a través de una interfase líquido/líquido, por lo que permite entender el proceso de partición de especies cargadas a través de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. Por lo tanto, cualquier cambio en la concentración de la especie  $i^+$  modificará a  $\Delta_o^a \phi$ . Contrariamente, controlando el  $\Delta_o^a \phi$  por medio de una fuente externa, el equilibrio de partición de la especie  $i^+$  también puede manipularse (Velázquez, 2003).

### 3.3.2 Transferencia facilitada de iones

Estas reacciones involucran la participación de especies neutras que actúan como ligandos, las cuales pueden localizarse en cualquier lado de la interfase. En la mayoría de los casos, tales ligandos son compuestos químicos de carácter lipofílico (Cisneros, 2006).

En la transferencia por complejación interfacial (TIC, por sus siglas en inglés) se considera la transferencia de masa de los diferentes reactantes en la interfase. Por ejemplo, en una reacción de complejación 1:1 donde está en exceso el ion o el ligando (ambos en distintas fases), el transporte de masa es equivalente a una reacción redox clásica sobre un electrodo sólido. El

mecanismo inverso de TIC es una transferencia por disociación interfacial (TID, por sus siglas en inglés). Otras reacciones incluyen la transferencia de masa seguida por la complejación en fase orgánica (TOC, por sus siglas en inglés), o la complejación en fase acuosa seguida por la transferencia de los complejos (ACT por sus siglas en inglés). También están las reacciones de transferencia asistida de iones, las cuales involucran moléculas con propiedades ácido-base; por ejemplo, la transferencia de una base  $BH^+$  puede ser considerada como una reacción de transferencia de cationes o como una reacción de transferencia asistida de protones por el ácido conjugado B (Cisneros, 2006).

Los diagramas de partición iónica derivados de estudios electroquímicos en la interfase líquido/líquido de moléculas con propiedades ácido-base pueden suministrar información con respecto a los mecanismos de transferencia (Cisneros, 2006). En la figura 3 se muestran diferentes tipos de reacciones de transferencia facilitada estudiadas a través del sistema de IDSEI.

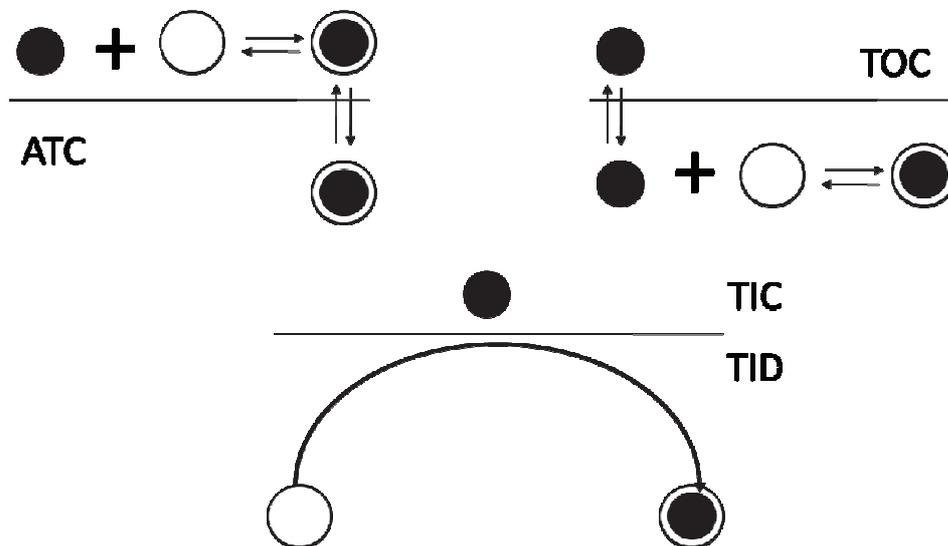


Figura 3. Procesos de transferencia iónica a través de la interfase líquido/líquido. La porción superior de cada diagrama representa la parte acuosa y la inferior a la orgánica; los círculos rellenos de color negro representan los iones metálicos, los círculos abiertos a los ionóforos y los círculos concéntricos a los complejos (Beattie, *et al.*, 1995).

---

### 3.3.3 Transferencia de electrones

De manera análoga a las reacciones sobre un electrodo metálico, la transferencia de electrones en una interfase líquido/líquido se puede estudiar a través de un sistema IDESEI, mediante la manipulación del potencial eléctrico entre los dos líquidos, con un par redox en cada fase (Velázquez, 1999).

## 3.4 Modelos de la doble capa eléctrica desarrollados

### 3.4.1 Interfase metal/solución

El primer modelo que surge para explicar la organización interfacial de un electrodo metálico, cuando está inmerso en una disolución iónica es el de Helmholtz. Este modelo considera que la interfase se encuentra formada por dos capas interfaciales de cargas, una sobre el electrodo y la otra en la disolución (Figura 4). De aquí el nombre de la doble capa (Bockris, *et al.*, 1980). Esta configuración es parecida al de un capacitor de placas paralelas (Bard, *et al.*, 2001).

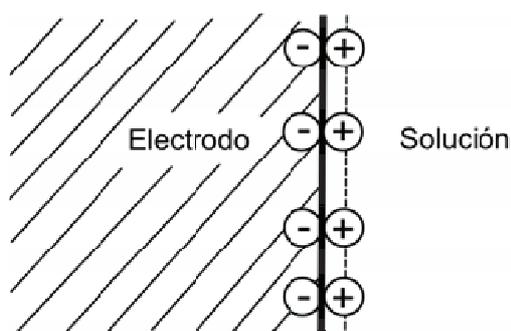


Figura 4. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo de Helmholtz (Brett, *et. al*, 1993).

El modelo de la doble capa eléctrica de Helmholtz no explicaba el verdadero comportamiento de los iones en la interfase de los electrodos, debido a que ignoraba el efecto del resto de los iones en la solución. Otro modelo de la

---

doble capa fue propuesto por Gouy y Chapman (Figura 5), que se aplica sólo para soluciones diluidas en donde los iones son considerados como cargas puntuales, distribuidos cerca de la interfase, lo que involucra una capa difusa de cargas en la solución, donde la mayor concentración de exceso de cargas es adyacente a la superficie del electrodo y progresivamente disminuyen al alejarse de su superficie (Bard, *et al.*, 2001).

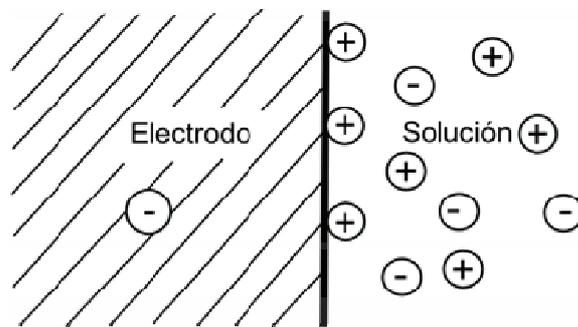


Figura 5. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman (Brett, *et. al*, 1993).

El modelo de Gouy-Chapman fue modificado por Stern, quien planteó que físicamente es imposible que la distancia de separación efectiva entre el electrodo y la zona de carga de la solución tienda a cero conforme aumenta la polarización, debido a que los iones tienen un tamaño finito y no pueden aproximarse a la interfase tan cerca por su radio iónico y su radio de solvatación. Stern propuso la existencia de una capa interna compacta (o capa de Helmholtz) cercana al electrodo y una capa difusa a regiones alejadas del electrodo (Figura 6), manteniendo así la propuesta del modelo de Gouy-Chapman (Bagotsky, 2006).

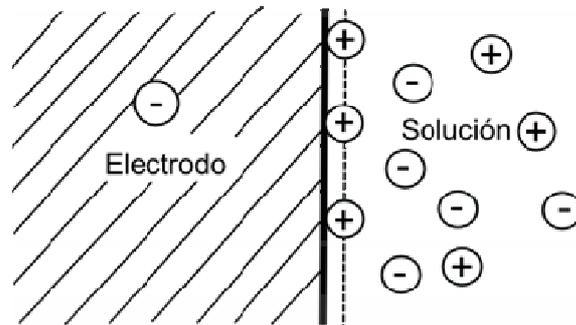


Figura 6. Representación de la interfase de acuerdo con el modelo Stern (Brett, *et. al*, 1993).

### 3.4.2 Interfase líquido/líquido

La interfase líquido/líquido es radicalmente diferente de la interfase metal/solución, debido a que la distancia aprovechable por las cargas y cercana al electrodo metálico, o capa compacta de cargas, no es aplicable en líquido/líquido. En este caso, se lleva a cabo una penetración o transferencia de iones a través de ella; además, mientras en el sistema metal/solución la permisividad del metal es constante, en la interfase líquido/líquido cada fase posee la suya, por lo que puede afirmarse que en este último sistema existen dos dobles capas recíprocas (Volkov, *et al*, 1996).

Cuando se lleva a cabo el contacto entre dos disoluciones electrolíticas inmiscibles, con sus sales hidrofóbicas e hidrofílicas disueltas en cada uno de los solventes y la interfase se polariza con una fuente externa de energía, entonces se forma una doble capa eléctrica como resultado de los iones acomodados con carga opuesta (o con su contracarga) en cada lado de la interfase. Esto es lo que se conoce como la estructura de la doble capa en una interfase líquido/líquido (Barrera, 2006).

La primera interpretación de la doble capa eléctrica para el sistema IDSEI fue hecha por el modelo de Verwey y Niessen (Figura 7), el cual es una adaptación del modelo de Gouy-Chapman (Samec, *et al*, 1984). Las dos capas difusas son consideradas independientes, su mayor contribución se debe a que

la diferencia de potencial para cada fase es proporcional al producto de la concentración de iones y la permisibilidad de cada fase. Su principal limitación reside en considerar que la interfase es plana (Volkov, *et al*, 1996).

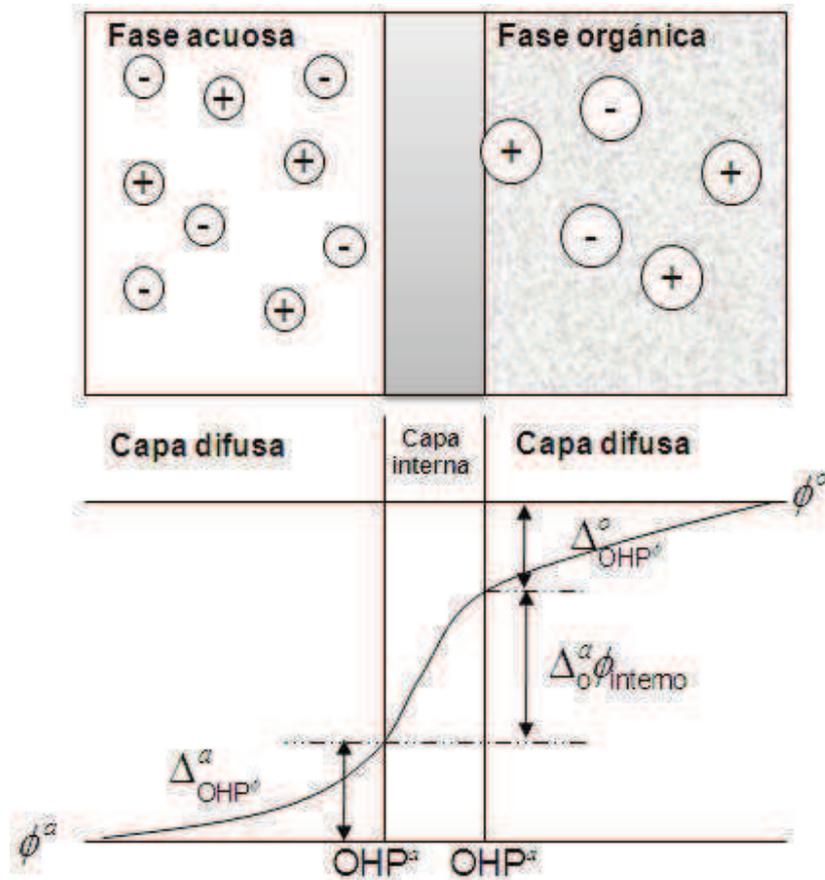


Figura 7. Representación de la interfase para el sistema IDSEI, de acuerdo con el modelo de Verwey y Niessen (Reymond 1998).

Posteriormente el modelo de Verwey y Niessen fue modificado por Gavach, quien sugiere la presencia de una capa interna compacta compuesta de iones libres orientados hacia la interfase (Gavach, *et al.*, 1977).

Por otro lado, Girault y Schiffrin presentan un modelo que contradice la idea del modelo de Gavach. Estos autores sugieren la presencia de una capa de mezcla entre los dos solventes, básicamente en la interfase (Volkov, *et al*, 1996).

---

### 3.5 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica que consiste en medir la corriente en función del tiempo (Girault, 2004). Esta corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial desde un potencial  $E_1$  hasta un potencial  $E_2$  (Figura 8 a). Un clásico cronamperograma de salto simple se puede ver en la Figura 8 b, el experimento inicia a un potencial  $E_1$  en donde no ocurre ningún proceso faradaico y solo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la solución, a un tiempo igual a cero se provoca una variación instantánea hasta un potencial  $E_2$  en el que se oxida o se reduce toda la especie de interés en la superficie del electrodo y se mantiene este potencial durante todo el experimento (Arias 2007).

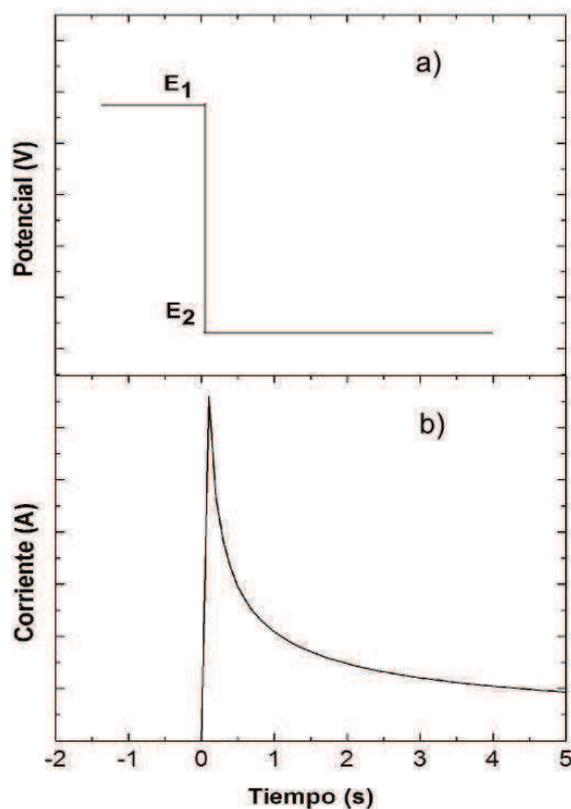


Figura 8. Cronoamperometría: a) Señal de perturbación de potencial para un salto simple. b) Señal de respuesta tiempo-corriente (cronoamperograma) (Modificado de Arias 2007).

---

Cuantitativamente la variación de la corriente contra el tiempo puede ser analizada mediante la ecuación de Cottrell (Ec. (9) ), la cual se puede derivar de la segunda ley de Fick para los procesos difusionales (Zoski 2007)

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (9)$$

La deducción de la ecuación anterior se encuentra en el apéndice A.

### 3.6 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica bien conocida en electroquímica, se utiliza para la adquisición de información cualitativa y cuantitativa de las reacciones electroquímicas (Gellings, 1997; Wang, 2006). La eficacia de los resultados de la VC se debe a que proporciona información termodinámica de los procesos redox, de la cinética de reacciones de transferencia de electrón y de reacciones químicas acopladas a procesos de adsorción. La VC es el primer experimento que se realiza en un estudio electroanalítico (Wang, 2006).

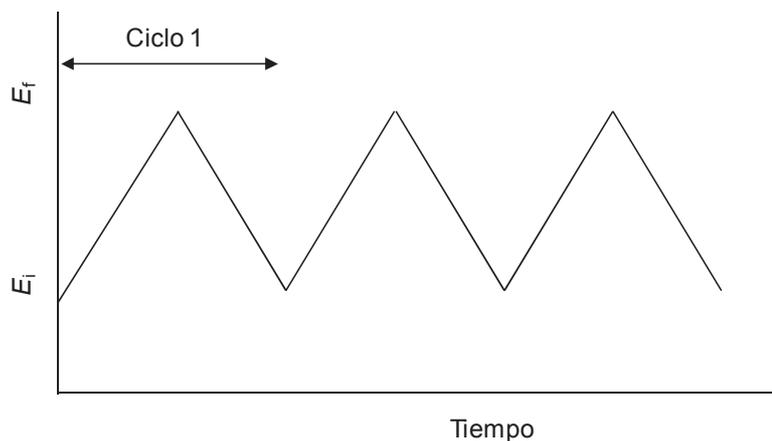


Figura 9. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de VC (Wang, 2006).

La técnica consiste en aplicar un potencial a un electrodo de trabajo. Éste potencial varía linealmente de un potencial inicial  $E_i$  a un potencial final  $E_f$ , para posteriormente variar el potencial entre  $E_i$  y  $E_f$ , en dirección inversa. Dependiendo de la información que se busque se puede aplicar uno o varios ciclos (Figura 9). Al variar la velocidad de barrido, se puede analizar la cinética de reacción y/o los procesos de transferencia de masa (Girault, 2004). La corriente que se obtiene se grafica en función del potencial aplicado (ver Figura 10) y se obtiene un gráfico que se denomina voltamperograma cíclico.

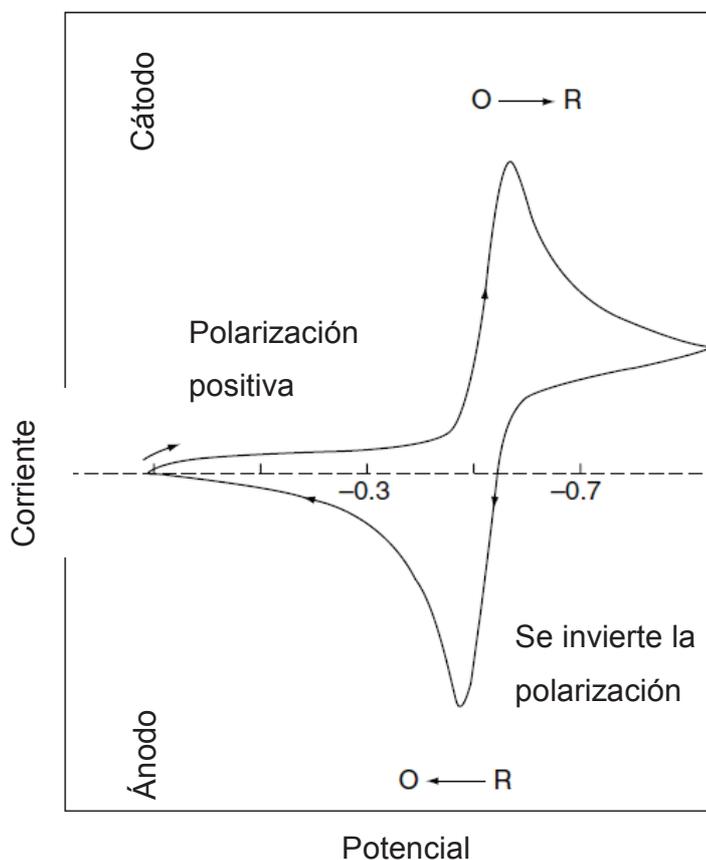


Figura 10. Voltamperograma cíclico para un proceso redox reversible  
 $O + ne^- \rightleftharpoons R$  (Wang, 2006).

Para la oxidación, se hace un barrido de potencial partiendo de un potencial de electrodo en donde no ocurre la oxidación hacia potenciales más positivos

---

$$E(t) = E_i + vt. \quad (10)$$

Después de alcanzar el valor final (valor de potencial antes de que ocurra la oxidación), se invierte el barrido hacia el valor inicial,

$$E(t) = E_f - vt. \quad (11)$$

Las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de especies oxidadas o reducidas en voltamperometría se plantean y resuelven en el Apéndice B. Se obtiene la ecuación de Randles Sevcik, que se utiliza para determinar el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

Los voltamperogramas cíclicos producidos por la reacción de transferencia reversible de un ión en electroquímica de líquido/líquido presentan propiedades similares a la reacción de transferencia reversible de un ión en la electroquímica de metal/solución. Sin embargo, la corriente se debe al flux de la especie cargada a través de la interfase y no a la transferencia de los electrones (Reymond, 1997).

#### **4 Metodología del modelo matemático**

La secuencia de pasos a seguir para plantear el modelo matemático es el siguiente:

1. Plantear las consideraciones bajo las cuales el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de un sistema de dos soluciones electrolíticas inmiscibles son aceptables.
2. Desarrollar el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI.
3. Resolver el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la

---

IDSEI. La solución se puede obtener de forma analítica y/o numérica, dependiendo de las ecuaciones que surjan al plantear el modelo.

4. Después de obtener la solución, el siguiente paso es validar el modelo matemático a partir de los resultados experimentales de la transferencia de triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI. La validación se realizará para garantizar que el modelo genera resultados aproximados a los experimentales, con esto se asegura que el modelo toma en cuenta los principales fenómenos que intervienen en la transferencia de triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI.

La secuencia anterior, representa en términos generales el procedimiento a seguir para generar y validar el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI (Figura 11).

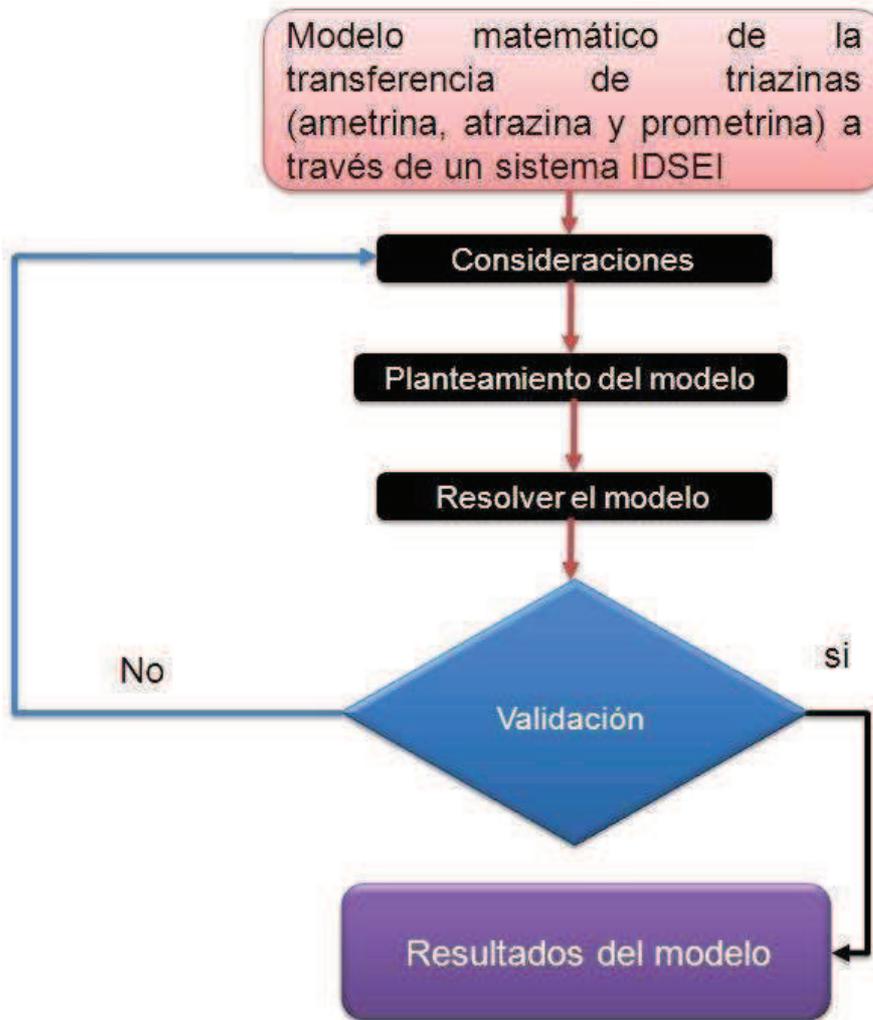


Figura 11. Procedimiento para generar y validar el modelo matemático de la transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) a través de la IDSEI.

## 5 Planteamiento del modelo

### 5.1 Definición del sistema a modelar

La transferencia de herbicidas de la familia de las triazinas (ametrina, atrazina y prometrina) se han estudiado a través de la interfase agua/1,2-dicloroetano (DCE) por Velázquez *et al.* (2008). El trabajo se llevó a cabo en una celda de cuatro electrodos con un área de contacto entre los dos líquidos de  $0.2 \text{ cm}^2$ . La configuración de la celda está formada por dos electrodos de referencia (calomel saturados) y dos contraelectrodos de Pt. Los electrodos van colocados en el siguiente orden: los electrodos de referencia van en la fase acuosa (Ref 1) y en la fase orgánica (Ref 2); contraelectrodos de Pt uno en la fase acuosa (contraelectrodo 1) y otro en la fase orgánica (contraelectrodo 2) (Figura 12).

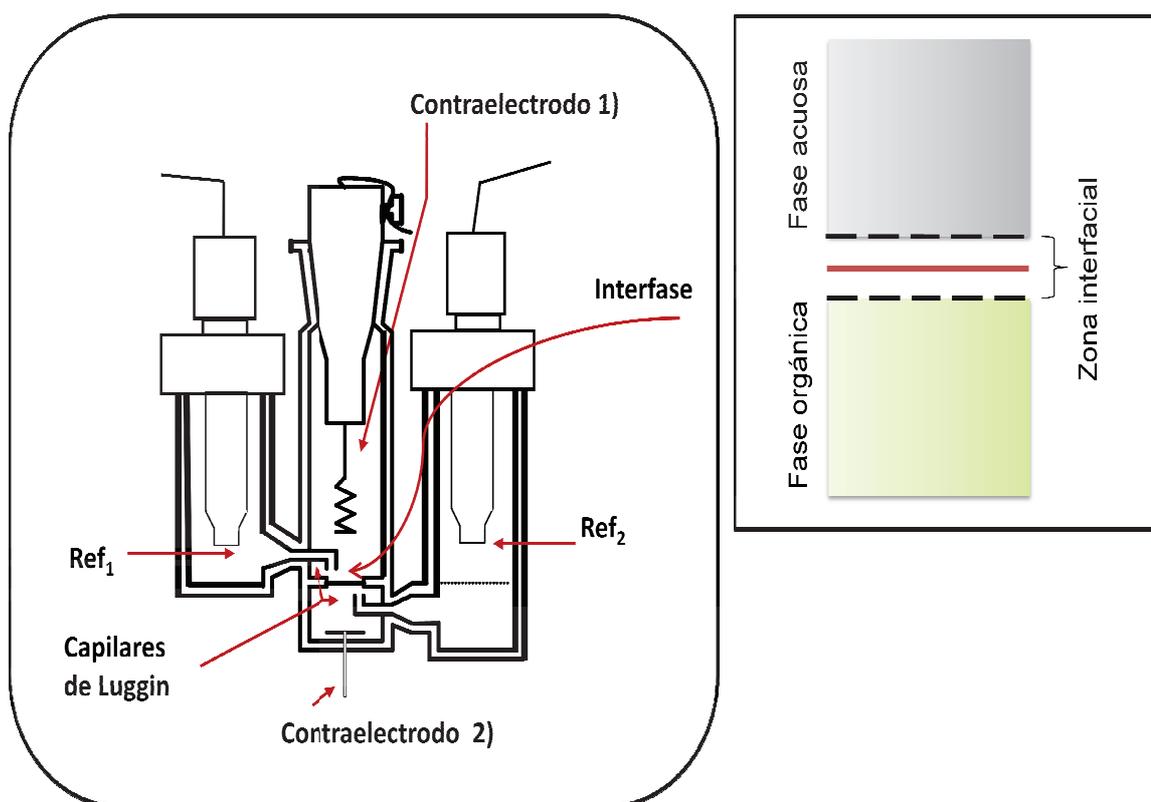


Figura 12. Celda electroquímica. Interfase agua/1,2-DCE. Modificado de Velázquez 2003.

Los electrodos de referencia se conectan a través de dos capilares Luggin (Figura 12), uno de ellos entra en la fase orgánica y el otro en la fase acuosa quedando próximos entre sí, en el pequeño espacio que queda entre los dos capilares se forma la interfase (Velázquez 2003). Una interfase se define como la frontera entre dos fases (Vanýsek, *et al.*, 2008).

Los electrolitos soportes o de base utilizados fueron el tetrakis (4-clorofenil) borato de tetrafenilarsénico (TPAsTPBCl) en 1,2-DCE (grado espectrofotométrico, Aldrich) y LiCl (fluka) en la fase acuosa.

La representación de la celda simplificada para el estudio de la transferencia de herbicidas en la interfase agua/1,2-DCE se muestra a continuación:

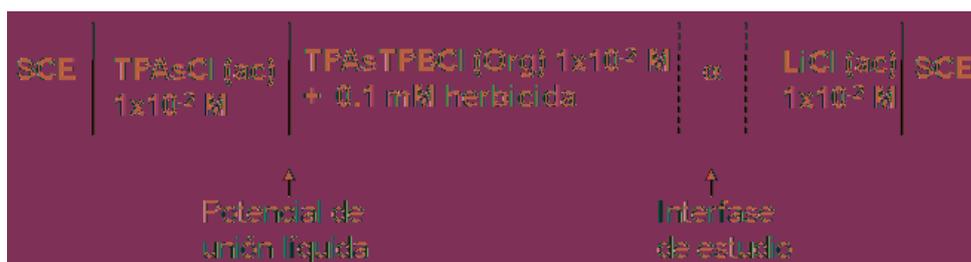


Figura 13. Representación de la celda electroquímica.

donde  $\alpha$  representa la interfase de interés y SCE son los electrodos de calomel saturados.

En la Figura 14 se muestra una representación de la interfase que se forma al estar en contacto el agua con el 1,2-DCE,  $\delta_1$  representa la capa difusa de la fase acuosa y  $\delta_2$  la capa difusa de la fase orgánica.

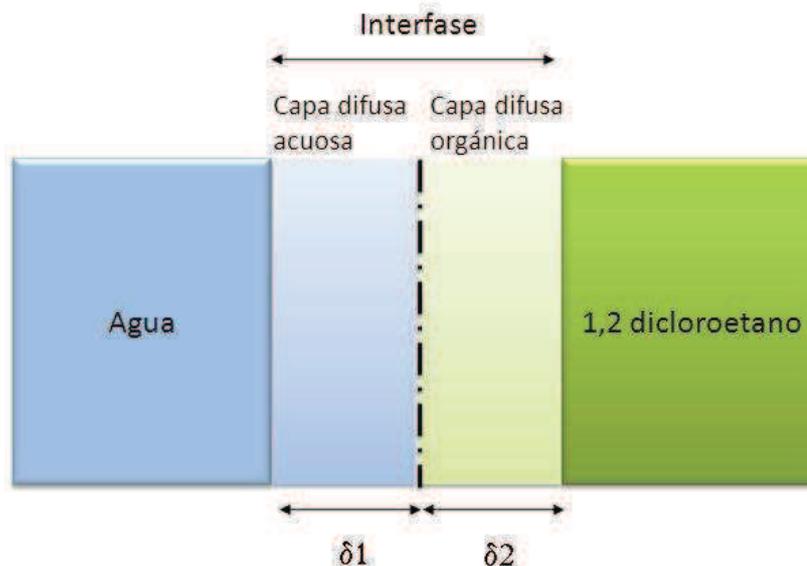


Figura 14. Interfase agua/1,2-DCE.  $\delta 1$  representa la capa difusa en la fase acuosa y  $\delta 2$  a la capa difusa de la fase orgánica.

Para los sistemas IDSEI no hay un electrodo de trabajo como tal, sin embargo, la interfase entre los dos líquidos inmiscibles se puede considerar como la interfase de trabajo (Velázquez 2003).

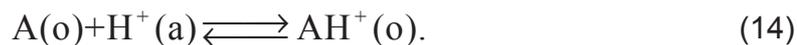
Para observar la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina a través de la interfase agua/1,2-DCE, es necesario la protonación del herbicida, pues de lo contrario no se observaría corriente alguna en las señales voltamperométricas o cronoamperométricas (Velázquez 2008). El equilibrio ácido base para un herbicida en un sistema bifásico, es el siguiente:



donde A es el herbicida en su forma neutra,  $AH^+$  es el herbicida en su forma protonada, a y o son las fases acuosa y orgánica, respectivamente. De acuerdo con los resultados de diagramas de partición de la ametrina, atrazina y prometrina reportados por Velázquez *et al.* (2008), a  $pH < pK_a$  el equilibrio termodinámico se desplaza lo suficiente para inducir la transferencia de un ión. En estas condiciones la especie predominante es la forma protonada del herbicida, su transferencia se puede describir de la siguiente forma



a  $pH > pK_a$  el herbicida se encuentra en su forma neutra y predominará en la fase orgánica, el compuesto actúa como acarreador de protones, de acuerdo con el siguiente equilibrio:



Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (Eco CHEMIE) controlado a través de una computadora Pentium II mediante el programa GPES v 4.9 (ver Figura 15). La adquisición y almacenamiento de datos se realizó mediante el programa GPES.

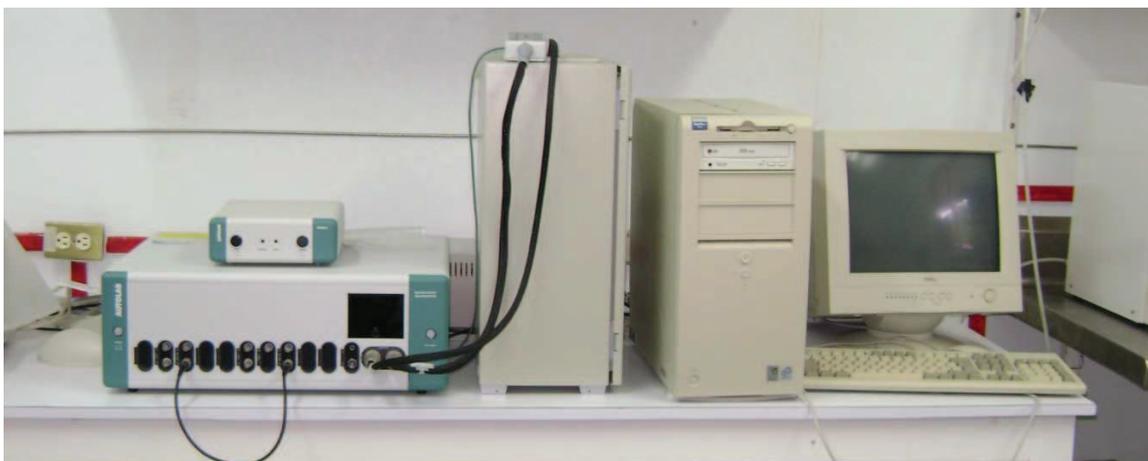


Figura 15. Potenciostato/Galvanostato (PGASTAT30, AUTOLAB).

## 5.2 Consideraciones del modelo

- I. La interfase agua/1,2-DCE es estacionaria y plana
- II. Ambas fases contienen alta concentración de electrolitos soporte de modo que la transferencia del ión por migración se desprecia
- III. El fenómeno de convección se desprecia por que la solución presente en la celda electrolítica no está agitada
- IV. La transferencia de todas las especies a través de la interfase es reversible y controlada por la difusión

- 
- V. La difusión ocurre en la dirección x
  - VI. Los efectos de la doble capa y la adsorción no se consideran en el modelo

### 5.3 Desarrollo del modelo

El transporte de la especie electroactiva a través de la interfase agua/1,2-DCE se origina al modificar alguna de las condiciones del sistema en equilibrio. Las variaciones del potencial químico, potencial eléctrico y temperatura u otras fuerzas mecánicas dan lugar a tres modos distintos de transporte: convección, migración y difusión. Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la disolución o existe alguna fuerza mecánica, se origina un movimiento del líquido que se denomina convección. La convección se puede eliminar operando a temperatura constante, en disoluciones de densidad uniforme y no agitada.

Por su parte, si existe una diferencia de potencial eléctrico entre puntos distintos de la disolución, cuando ésta contiene especies iónicas, se produce el transporte por migración de los iones en la dirección del campo. La migración se puede evitar mediante la adición de un electrolito a la disolución. Finalmente si la actividad de una especie no es la misma en toda la disolución, esto es, cuando hay un gradiente de concentración, se origina el transporte de materia por difusión (Costa, 1981).

El proceso de transferencia de un soluto desde un líquido A (1,2 DCE) a un líquido B (agua) como se muestra en la Figura 16, se presenta en tres pasos: 1) el transporte de soluto del seno de la solución de A hacia la región interfacial, 2) transferencia interfacial del líquido A-B y 3) el transporte de soluto de la interface hacia el seno de la solución de B (Durand, *et al.*, 2002). Los pasos 1 y 3 se deben al transporte por difusión y convección; el paso 2 a la migración y difusión, estos fenómenos se describen a continuación.

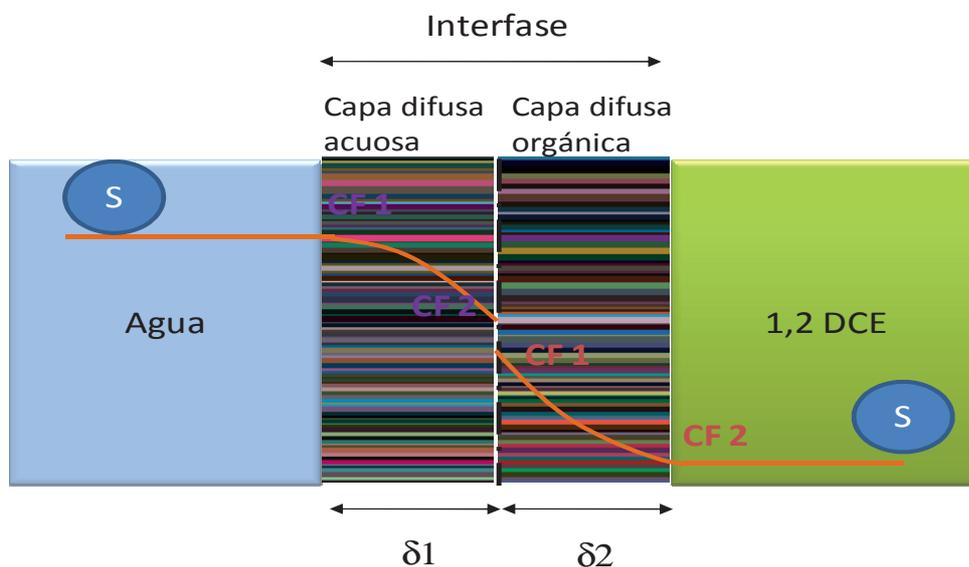


Figura 16. Proceso de transporte de un soluto. 1 transporte del soluto del seno de la solución acuosa hacia la interfase. 2 transferencia del soluto en la interfase agua/1,2 dicloroetano y 3 transporte del soluto de la interfase hacia el seno de la fase orgánica.

### 5.3.1 Migración y difusión

Considerando un elemento infinitesimal de solución que conecta los puntos  $r$  y  $s$  en la solución (Figura 17), donde, para cierta especie  $i$ , el  $\bar{\mu}_i(r)$  es diferente a el  $\bar{\mu}_i(s)$ . La diferencia de  $\bar{\mu}_i$  sobre una distancia (gradiente de potencial electroquímico) se debe a una diferencia de concentración (o actividad) de la especie  $i$  (gradiente de concentración), o a la diferencia de potencial (gradiente de potencial eléctrico) (Bard, *et al.*, 2001).

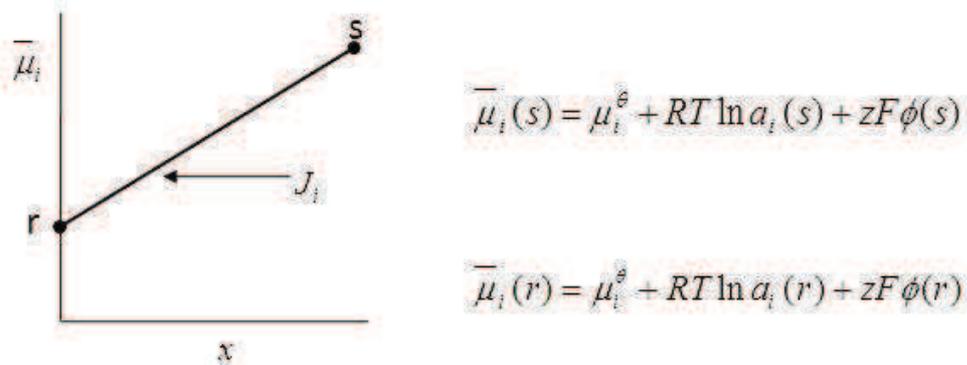


Figura 17. Gradiente de potencial electroquímico. Bard *et al.*, 2001.

El flux de una especie  $i$ ,  $J_i$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es proporcional a un gradiente de potencial electroquímico

$$J_j \propto \nabla \bar{\mu}_j, \quad (15)$$

donde  $\alpha$  es la constante de proporcionalidad, definida  $-C_i D_i / RT$ ; se tiene

$$J_j = -\frac{C_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_j, \quad (16)$$

el operador nabra ( $\nabla$ ) tiene diferentes definiciones dependiendo de la geometría del sistema de coordenadas (Tabla 3).

Tabla 3. Operador nabra en diferentes sistemas de coordenadas

Coordenadas	Operador
Cartesianas	$\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$
Cilíndricas	$\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial z}$
Esféricas	$\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$

El signo negativo hace referencia a que la dirección del flux es opuesta a la dirección de aumento del  $\bar{\mu}_i$ .

---

### 5.3.2 Convección

Si además del gradiente de  $\bar{\mu}_i$ , la solución se mueve, de modo que un elemento de la solución (con una concentración  $C_i(s)$ ) cambia de  $s$  con una velocidad  $v$ , entonces se tiene un término adicional a la ecuación de flux. La convección puede ser natural debido a un gradiente de densidad o forzada debido a la agitación,

$$J_j = -\frac{C_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_i + C_i v, \quad (17)$$

sustituyendo la Ec. (2) en la Ec. (17), se obtiene

$$J_j(x) = -\frac{C_i D_i}{RT} \nabla (\mu_i^\theta + RT \ln a_i + zF\phi) + C_i v, \quad (18)$$

$$J_j(x) = -\frac{C_i D_i}{RT} RT \nabla \ln a_i - \frac{C_i D_i}{RT} zF \nabla \phi + C_i v, \quad (19)$$

considerando que  $a_i = \gamma C_i = C_i$ ,

$$J_j(x) = -\frac{C_i D_i}{RT} RT \nabla (\ln C_i) - \frac{C_i D_i}{RT} zF \nabla \phi + C_i v, \quad (20)$$

para una transferencia de masa lineal ( $x$ ), se tiene

$$J_j(x) = -\frac{C_i D_i}{RT} RT \left( \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial Z} \right) (\ln C_i) - \frac{C_i D_i}{RT} zF \left( \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial Z} \right) \phi + C_i v, \quad (21)$$

$$J_j(x) = -D_i \frac{\partial}{\partial X} C_i - \frac{C_i D_i}{RT} zF \frac{\partial}{\partial X} \phi + C_i v, \quad (22)$$

la Ec. (22) se puede expresar en su forma general:

$$J_j = -D_i \nabla C_i - \frac{zF}{RT} C_i D_i \nabla \phi + C_i v. \quad (23)$$

La Ec. (23) describe el flux de la especie de interés debido a tres fenómenos: i) gradiente de concentración (primer término), ii) gradiente de potencial eléctrico (segundo término) y iii) convección.

### 5.3.3 Ecuación general de transporte

Partiendo de la ecuación general de transporte

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\psi\vec{V}) + \nabla \cdot (\varphi) \pm \rho\zeta = 0 \quad (24)$$

donde  $\rho$  es la densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $\psi$  cantidad física ( $\text{g}^{-1}$ ),  $\vec{V}$  velocidad ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\varphi$  cantidad física ( $\text{g s}^{-1}$ ),  $\zeta$  cantidad física ( $\text{g s}^{-1}$ ).

Para la ecuación de continuidad, se sustituyen los siguientes valores

$\psi = 1$ ,  $\vec{V} = 0$ ,  $\zeta = 0$  en la Ec. (24)

$$\frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi) = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi) = 0, \quad (26)$$

donde  $\varphi$  representa el flux de la especie  $i$  ( $J_i$ ), sustituyendo la Ec. (23) en la Ec.

(26), se obtiene:

$$\underbrace{\frac{\partial(C_i)}{\partial t}}_{\text{Variación de la concentración respecto al tiempo}} = \underbrace{\nabla \cdot (D_i \nabla C_i)}_{\text{Transporte debido a un gradiente de concentración}} + \underbrace{\nabla \cdot \left( \frac{zF}{RT} C_i D_i \nabla \phi \right)}_{\text{Transporte debido a la migración}} - \underbrace{\nabla \cdot (C_i v)}_{\text{Transporte debido a la convección}}. \quad (27)$$

La Ec. (27) describe la variación de la concentración de la especie electroactiva debido a un gradiente de concentración, migración y convección. De acuerdo con las consideraciones del modelo, el transporte por migración se desprecia debido a que ambas fases contienen altas concentraciones de electrolito soporte, el transporte por convección se desprecia porque la solución presente en la celda electroquímica no está agitada. La ecuación (27) se reduce a:

$$\frac{\partial(C_i)}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i). \quad (28)$$

Para una transferencia lineal ( $x$ ), se tiene

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_i(x) \quad (29)$$

A continuación se plantean balances de masa correspondiente a cada fase del sistema representado en la Figura 18.

### 5.3.4 Fase Acuosa

El balance general para la fase acuosa es el siguiente

$$\frac{\partial(C_i^a)}{\partial t} = D_i^a \frac{\partial^2 C_i^a(x)}{\partial x^2}, \quad (30)$$

la Ec. (30), se encuentra sujeta a una condición inicial y dos condiciones de frontera. La condición inicial indica que la concentración de la especie electroactiva en la fase acuosa al iniciar el experimento es cero

$$C_{i(x,0)}^a = 0. \quad (31)$$

La primera condición de frontera (CF 1, ver Figura 18) muestra que para el punto ( $x=0$ ) en donde inicia la capa difusa de la fase orgánica la concentración es igual a la concentración inicial de la especie electroactiva en el seno de la solución acuosa.

$$C_{i(0,t)}^a = C_{inicial}^a, \quad (32)$$

donde  $C_{i(0,t)}^a$  es la concentración de la especie electroactiva en la capa difusa acuosa,  $C_{inicial}^a$  es la concentración inicial de la especie electroactiva en el seno de la solución acuosa.

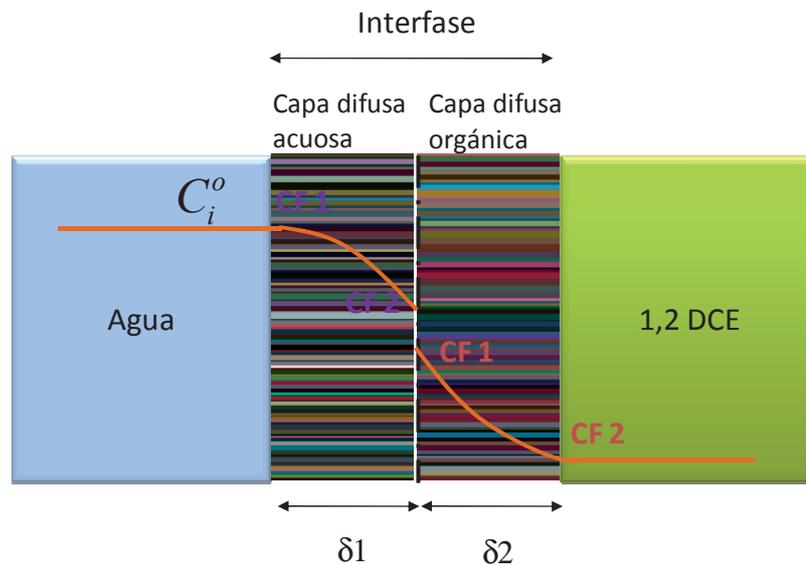


Figura 18. Representación de las condiciones de frontera en la interfase agua/1,2-DCE.

---

La condición de frontera 2 (CF 2), revela que el flux de la especie electroactiva en la fase acuosa es igual al flux en la fase orgánica (Reymond, 1998),

$$D_i^a \left. \frac{\partial C_i^a}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}} = D_i^o \left. \frac{\partial C_i^o}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}}, \quad (33)$$

donde  $D_i^o$  y  $D_i^a$  son los coeficientes de difusión de la especie de interés de la fase orgánica y fase acuosa, respectivamente.

### 5.3.5 Fase orgánica

El balance general para la fase orgánica es el siguiente

$$\frac{\partial(C_i^o)}{\partial t} = D_i^o \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_i^o(x) \quad (34)$$

La Ec. (34) se encuentra sujeta a una condición inicial y dos condiciones de frontera. La condición inicial indica que a un tiempo cero la especie electroactiva no se encuentra en la fase orgánica,

$$C_{i(x,0)}^o = 0. \quad (35)$$

La primera condición de frontera en  $x = \delta_1$  (Figura 18) es la misma que la condición de frontera 2 de la fase orgánica porque es el punto en donde se forma la interfase,

$$D_i^o \left. \frac{\partial C_i^o}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}} = D_i^a \left. \frac{\partial C_i^a}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}}. \quad (36)$$

La condición de frontera 2 muestra que en  $x = \delta_2$  no existe resistencia al transporte de la especie electroactiva de la capa difusa orgánica hacia el seno de la solución orgánica.

$$C_i^o(\delta_2, t) = 0. \quad (37)$$

---

El balance planteado para la fase orgánica se encuentra unido al balance de la fase acuosa en la condición de frontera 2. En ésta condición de frontera es donde se emplea la ecuación de Nernst (Ec. (8) ) que se obtuvo en el apartado de transferencia iónica (Apendice B).

## **6 Desarrollo Experimental**

### **6.1 Equipo**

Para la polarización de la interfase entre dos líquidos inmiscibles se utilizó un potenciostato/gavanostato, marca Autolab, modelo PGSTAT30 Eco CHEMIE, de una configuración electrónica de cuatro electrodos. Los datos se almacenaron por medio del programa GPES versión 4.9 en una computadora de escritorio con un procesador Pentium III.

Para los estudios de la IDSEI se empleo una celda electroquímica de vidrio de cuatro electrodos (Figura 12).

### **6.2 Reactivos**

Como fase orgánica se utilizó 1,2-DCE, (Sigma Aldrich). Las triazinas utilizadas fueron de grado analítico (Sigma Aldrich). Las soluciones acuosas se prepararon en el momento con agua ultra pura (Easypure UV, Barnstead). Las sales que se emplearon como electrolito soporte fueron el cloruro de litio, LiCl (Sigma Aldrich) para la fase acuosa y el tetrakis 4-clorofenilborato de tetrafenilarsénico (TPAsTPBCL) para la fase orgánica.

Se preparó una solución patrón para cada triazina (ametrina, atrazina y prometrina), de cada una de ellas se tomó una alícuota para inyectar a la fase orgánica y alcanzar una concentración de 0.1 mM. El pH de la fase acuosa se ajustó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Química Meyer).

---

### 6.3 Preparación de la Celda

Después de preparar las soluciones se procedió a llenar la celda, de acuerdo a la configuración de la Figura 12. Primero se introduce la fase orgánica, posteriormente la fase acuosa, y finalmente se inyecta el herbicida en la fase orgánica; el proceso de llenado de celda es importante porque de éste depende la formación de la interfase.

Los estudios de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se realizaron con la configuración que se muestra en la Figura 13.

El estudio de transferencia de las triazinas se realizó en los siguientes valores de pH: a) ametrina; pH=2.05, b) atrazina; pH=1.08 y c) prometrina; pH=2.05. Las condiciones anteriores fueron para asegurar la completa protonación de las moléculas y favorecer la transferencia de la molécula, esto de acuerdo a los diagramas de partición iónica previamente estudiados por Velázquez y col. 2008.

### 6.4 Estudios Electroquímicos

Los potenciales aplicados se transformaron a potenciales de Galvani, considerando el potencial de unión líquida ( $\Delta_o^a\phi_{TPAs^+}$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación

$$E = E_{(der)} - E_{(izq)} + \Delta_o^a\phi - \Delta_o^a\phi_{TPAs^+}, \quad (38)$$

donde  $E$  es el potencial,  $E_{(der)}$  y  $E_{(izq)}$  son los potenciales de los electrodos de referencia en el lado derecho e izquierdo, respectivamente. El potencial de Galvani para la unión líquida ( $\Delta_o^a\phi_{TPAs^+}$ ) se define

$$\Delta_o^a\phi_{TPAs^+} = \Delta_o^a\phi_{TPAs^+}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{TPAs^+}^o}{a_{TPAs^+}^a}, \quad (39)$$

donde  $\Delta_o^a\phi_{TPAs^+}^o$  es el potencial estándar de Galvani, el cual se puede obtener a partir de experimentos de extracción, siendo  $\Delta_o^a\phi_{TPAs^+}^o = -0.364V$  (Velázquez, 2003).

---

A partir de la Ec. (38) y Ec (39), se obtiene la diferencia de potencial aplicado

$$\Delta_o^a \phi = E + \Delta_o^a \phi_{TPAs^+}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{TPAs^+}^o}{\alpha_{TPAs^+}^a}. \quad (40)$$

## 7 Resultados Experimentales

En la sección 7.1 se muestran los resultados experimentales de la transferencia del catión TMA<sup>+</sup> reportados por Heredia en el 2004, a partir de estos resultados se calcularon los coeficientes de difusión del catión para la fase acuosa y orgánica. La finalidad de incluir los resultados del TMA<sup>+</sup> se debe a que es un catión utilizado para validar celdas electroquímicas y los parámetros calculados se utilizan en la sección 8.1 para hacer un análisis preliminar del modelo matemático planteado.

También se muestran los resultados experimentales de la transferencia de ametrina, atrazina y prometrina; empleando las técnicas electroquímicas: i) voltamperometría cíclica (sección 7.2) y ii) cronoamperometría (sección 7.3). Los experimentos se realizaron a una temperatura de 26 °C y 83 % de humedad. A partir de los resultados obtenidos se calcularon los coeficientes de difusión para la fase acuosa y orgánica (sección 7.2.2.1).

### 7.1 TMA<sup>+</sup>

#### 7.1.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

En la Figura 19 se muestran los voltamperogramas cíclicos para la transferencia del catión TMA<sup>+</sup> a través de la interfase agua/1,2-DCE, el potencial de onda media ( $\Delta_o^a \phi_{1/2}$ ) calculado fue de 0.11 mV. A partir de los voltamperogramas se graficaron los picos de densidad de corriente contra la raíz cuadrada de la velocidad de polarización (Figura 20).

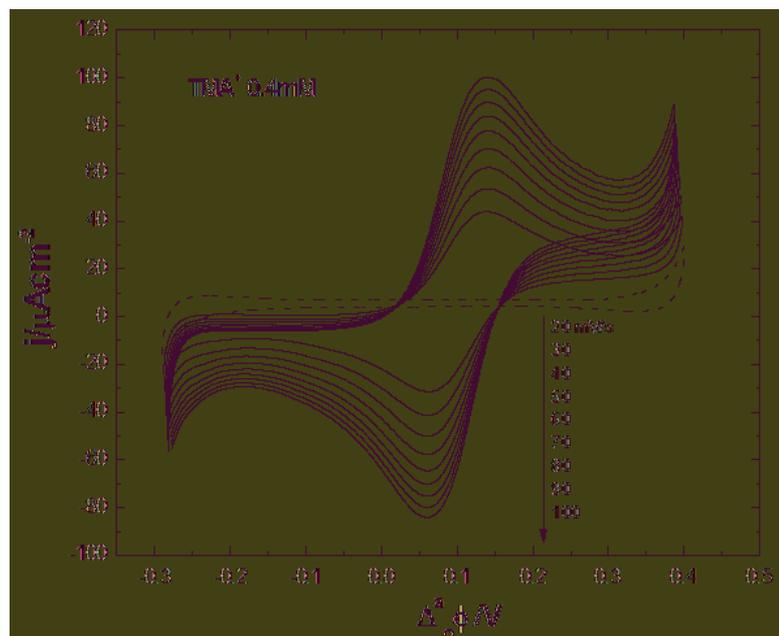


Figura 19. Voltamperograma cíclico para la transferencia del catión  $TMA^+$  (0.4 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE. Los electrolitos soporte: LiCl 0.01 M en la fase acuosa y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase orgánica, a diferentes velocidades de polarización. Heredia 2004.

Los picos de densidad de corriente presentan una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de polarización (Figura 20), el proceso es controlado por la difusión del  $TMA^+$ . Siguiendo un procedimiento similar al descrito para el caso de las triazinas (sección 7.2.2.1), se obtuvieron los siguientes valores:  $D_{TMA^+}^a = 7.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $D_{TMA^+}^o = 6.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  del coeficiente de difusión para el  $TMA^+$  en la fase acuosa y fase orgánica, respectivamente.

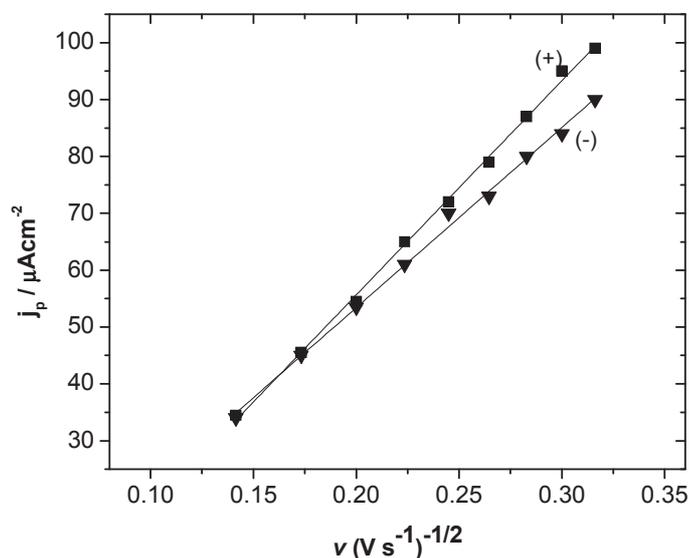


Figura 20. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia del  $\text{TMA}^+$  a través de la interfase.

El potencial de onda media y los coeficientes de difusión son similares a los reportados por Heredia (2004), con valores de  $\Delta_o^a \phi_{1/2} = 0.1 \text{ mV}$ ,  $D_{\text{TMA}^+}^a = 1.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $D_{\text{TMA}^+}^o = 7.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

## 7.2 Voltamperometría cíclica para la transferencia de triazinas

### 7.2.1 Línea base

En la Figura 21 se muestra el voltamperograma cíclico para el sistema agua/1,2-DCE. La línea punteada representa la señal del electrolito soporte (línea base), que corresponde al TPAsTPBCl a una concentración de 0.01 M en la fase orgánica y LiCl 0.01 M en la fase acuosa, la velocidad de polarización fue de 50 mV/s. En los experimentos aquí mostrados se considera lo siguiente: conforme el barrido de potencial va en dirección positiva la fase acuosa se vuelve más positiva con respecto a la fase orgánica, mientras que al invertir la dirección del

barrido la fase acuosa se vuelve negativa respecto a la fase orgánica. En este caso, y siguiendo lo anterior, la polarización a potenciales positivos induce señales de corriente positivas atribuyéndosela a la transferencia del TPBCl a la fase acuosa y el  $\text{Li}^+$  a la fase orgánica en los extremos de la ventana de potencial; al invertir la polarización, el TPBCl y  $\text{Li}^+$  regresan a sus respectivas fases (*Velázquez 2003*). La línea en donde no se observa corriente corresponde al potencial de ventana, y se podría decir que es la región polarizable donde no ocurre una reacción faradaica atribuida al electrolito soporte, esta zona nos da la oportunidad de estudiar el comportamiento electroquímico de alguna especie química en particular.

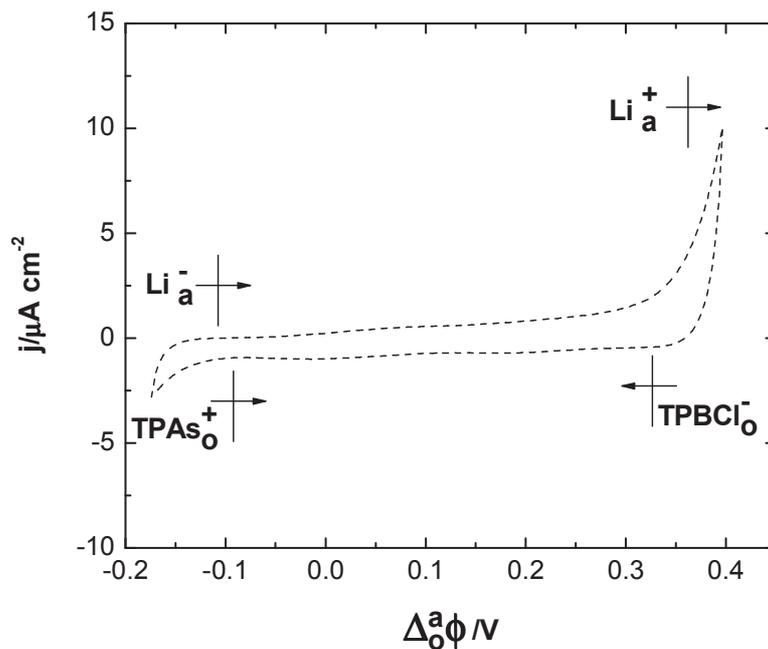


Figura 21. Voltamperograma cíclico para la línea base. Velocidad de polarización 50 mV/s.

---

## 7.2.2 Transferencia de Triazinas

El pH de la fase acuosa se ajustó por debajo del valor de  $pK_a$  para cada una de las triazinas estudiadas, lo cual garantiza la protonación del herbicida (ver el equilibrio representado por la Ec. (12) para poder estudiar la transferencia de la especie cargada a través de la IDSEI.

Antes de polarizar la interfase mediante voltamperometría cíclica y en presencia del herbicida, se hicieron los barridos para la línea base (se describe en la sección anterior). Posteriormente se inyectó la triazina en la fase orgánica y se dejó en equilibrio por 15 minutos para obtener una fase homogénea, esto es en términos de distribución del herbicida. A partir de este tiempo se comenzó a polarizar la interfase. La Figura 22, 24 y 25 muestran los voltamperogramas cíclicos para la transferencia de cada uno de los herbicidas estudiados; ametrina, atrazina y prometrina, respectivamente.

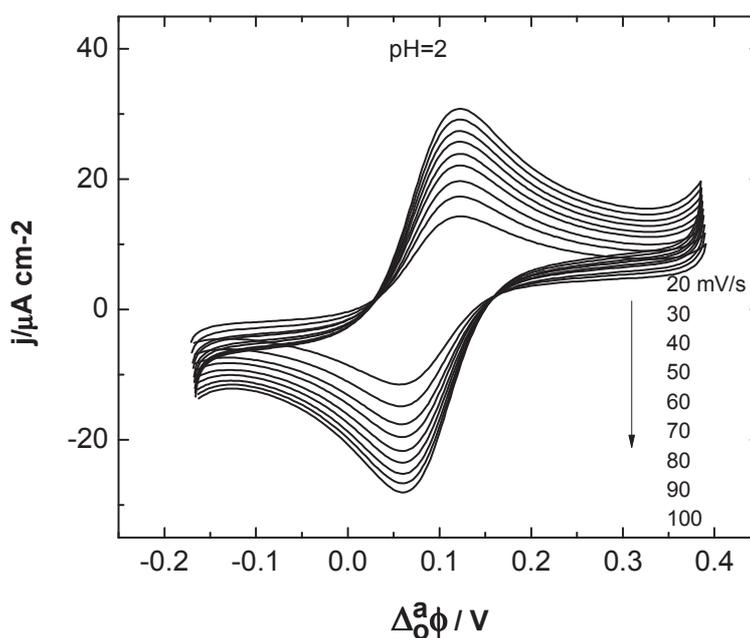


Figura 22. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la ametrina (0.1mM) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl 0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente.

---

La señal del pico positivo observado en los voltamperogramas corresponde a la transferencia de la triazina iónica de la fase acuosa hacia la fase orgánica, al invertir el potencial, se genera el pico negativo que corresponde a la transferencia de la especie cargada de la fase orgánica hacia la fase acuosa.

Los picos positivos y negativos generados a diferentes velocidades de polarización para los tres herbicidas se presentan en el mismo potencial. Mientras que la separación entre estos dos picos es de 60 mV para la ametrina, 68 mV para la atrazina y 64 mV para la prometrina; este comportamiento comprueba que la transferencia de una especie cargada a través de la IDSEI es un proceso reversible dado que el valor del potencial que separa a los picos es cercano al valor teórico de 59 mV predicha por la ecuación de Nernst para sistemas reversibles.

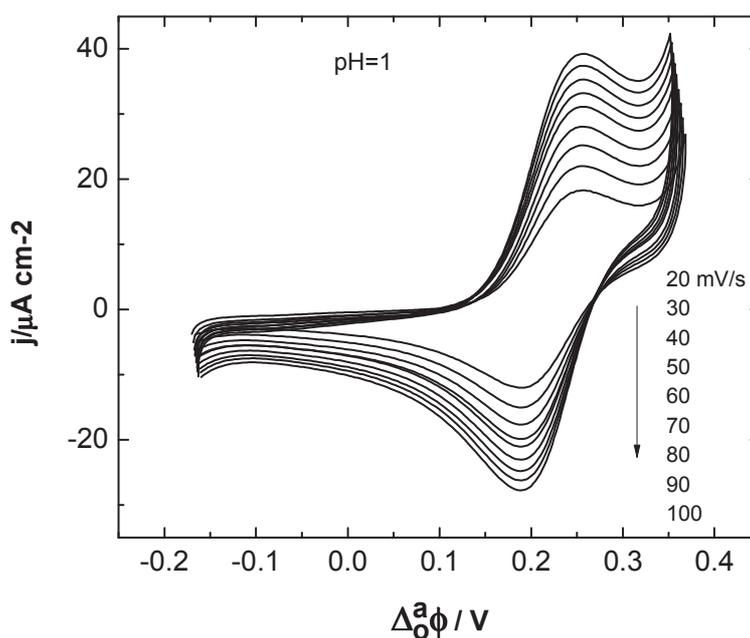


Figura 23. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la atrazina (0.1mM) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl 0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente.

---

Los potenciales en donde se observan los picos positivos y negativos de los voltamperogramas, permitieron obtener los potenciales de onda media de 90 mV, 220 mV y 93 mV para la ametrina, atrazina y prometrina, respectivamente.

El comportamiento electroquímico similar entre la ametrina y prometrina se debe a que presentan un valor de  $pK_a$  de 4.0. La prometrina es más hidrofóbica que la ametrina porque el valor de  $\text{Log } P_{a-DCE}$  es 1.06 y 0.69 (Velázquez, *et al.*, 2008), respectivamente; ésta propiedad se debe a que la prometrina tiene en su estructura molecular un grupo metilo de más lo que le confiere una mayor hidrofobicidad y como consecuencia mayor afinidad por el solvente orgánico.

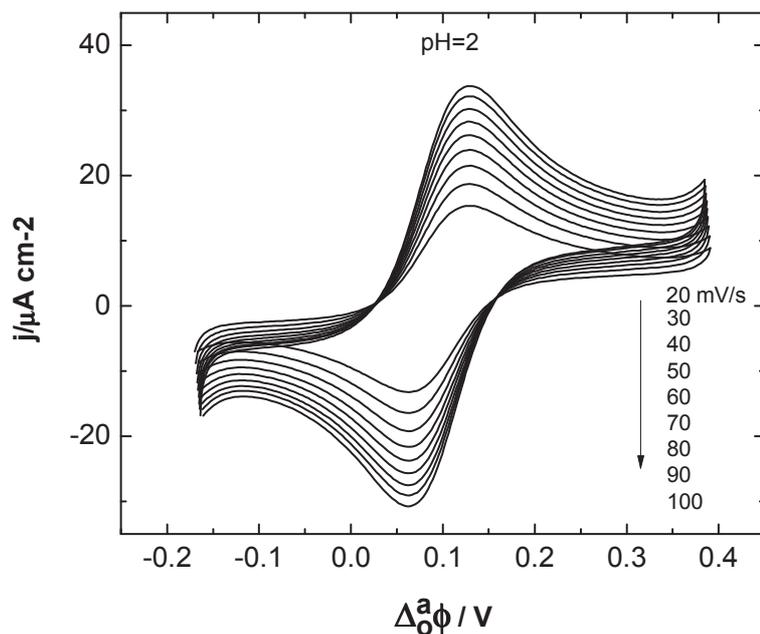


Figura 24. Voltamperograma cíclico de la transferencia de la prometrina (0.1 M) a diferentes velocidades de polarización. Los electrolitos soportes: LiCl 0.01 M y TPAsTPBCl 0.01 M en la fase acuosa y orgánica, respectivamente.

---

### 7.2.2.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

A partir de los voltamperogramas cíclicos para la ametrina, atrazina y prometrina que se presentaron en la sección 7.2.2 se graficó el valor absoluto de la corriente pico positiva y negativa contra la raíz cuadrada de la velocidad de polarización como se muestra en las Figura 25, Figura 26 y Figura 27. En estas figuras se observa que los picos de densidad de corriente presentan una dependencia lineal con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de polarización; la dependencia lineal implica que el proceso de transferencia es controlado por la difusión del herbicida protonado (O'Mahony, *et al.*, 2005).

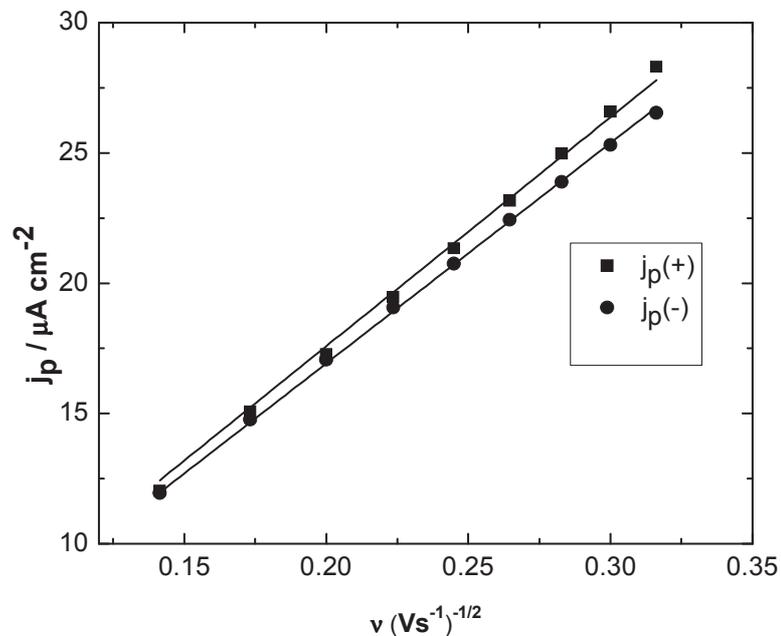


Figura 25. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de ametrina a través de la interfase agua/1,2-DCE.

El coeficiente de difusión para cada fase se puede determinar utilizando la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. (142)); Reordenando la Ec. (142) se obtiene la ecuación para calcular

$$D_{AH^+} = \left( \frac{j_p}{v^{1/2}} \right)^2 \left( \frac{1}{2.69 \times 10^5 c n^{3/2}} \right)^2, \quad (41)$$

donde  $j_p / v^{1/2}$  representa la pendiente de las rectas de la Figura 25, Figura 26 y Figura 27.

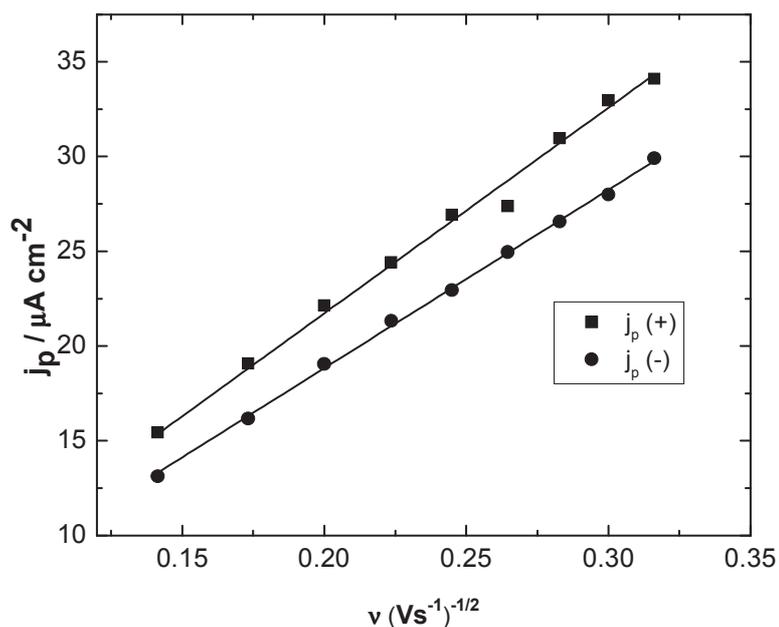


Figura 26. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de atrazina a través de la interfase agua/1,2-DCE.

A partir de la Ec. (41) se obtuvieron los valores de los coeficientes de difusión de cada herbicida en la fase acuosa (Tabla 4). Los coeficientes para la fase orgánica, se generaron a partir de la ecuación de Walden's Rule (Ec. (42) ), que relaciona el coeficiente de difusión con la viscosidad

$$D_{AH^+}^a \eta_a = D_{AH^+}^o \eta_o, \quad (42)$$

donde  $\eta_a$  y  $\eta_o$  son la viscosidad de la fase acuosa y orgánica,  $D_{AH^+}^a$  y  $D_{AH^+}^o$ , los coeficientes de difusión del herbicida en la fase acuosa y orgánica. La viscosidad se relaciona con los picos de corriente utilizando la Ec (43), este valor se emplea

para calcular el coeficiente de difusión del herbicida en la fase orgánica (Ec. (44))

$$\frac{(I_a)_{\max}}{(I_o)_{\max}} = \left( \frac{\eta_o}{\eta_a} \right)^{1/2}, \quad (43)$$

$$D_{AH^+}^o = D_{AH^+}^a \left( \frac{I_o}{I_a} \right)^2, \quad (44)$$

la ecuación anterior se utilizó para calcular el coeficiente de difusión de la fase orgánica (Tabla 4).

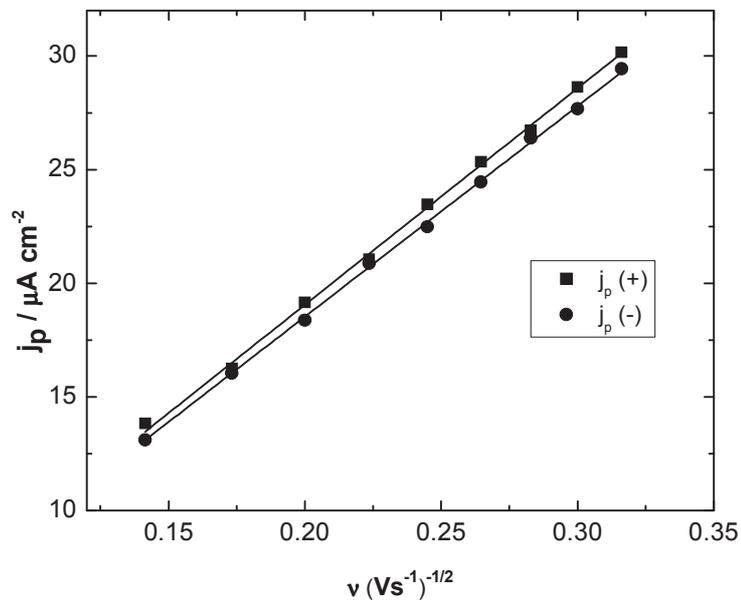


Figura 27. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de prometrina a través de la interfase agua/1,2-DCE.

Tabla 4. Coeficientes de difusión generados a partir del estudio por voltamperometría cíclica

Herbicida	$D_{AH^+}^a \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$D_{AH^+}^o \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
Atrazina	$1.62 \times 10^{-5}$	$2.14 \times 10^{-5}$
Ametrina	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-5}$
Prometrina	$1.25 \times 10^{-5}$	$1.32 \times 10^{-5}$

---

### 7.3 Cronoamperometría

Se realizaron estudios de cronoamperometría, con el objetivo de determinar los coeficientes de difusión de los herbicidas en las fases correspondientes y hacerlos comparativos con el método discutido anteriormente. En la Figura 28, Figura 29 y Figura 30 se muestran los cronoamperogramas para diferentes potenciales tomando valores por debajo y arriba del valor de potencial de onda media correspondiente a la transferencia de la triazina.

En los cronoamperogramas para la transferencia de la ametrina a través de la interfase agua/1,2-DCE (Figura 28) se aprecia que los picos de corriente positiva y negativa de cada potencial aplicado se presentan a un mismo tiempo, el potencial aplicado va de 26 mV a 116 mV, en la escala de potencial interfacial de Galvani. Se presenta un comportamiento similar para los cronoamperogramas de la atrazina (156 a 246 mV, con incrementos de 10 mV) y prometrina (56 a 146 mV, con incrementos de 10 mV).

Las curvas de corriente vs tiempo reflejan el cambio del gradiente de concentración de la especie electroactiva en la vecindad de la superficie de la interfase (Wang, 2000). El valor de la corriente disminuye conforme transcurre el tiempo, dicho comportamiento se debe a que la concentración del herbicida disminuye del lado de la interfase de la fase acuosa, ya que esta especie se transfiere a la fase contigua. Para el caso del pico positivo, al incrementar el potencial, el pico de corriente aumenta debido a que se favorece la aproximación del herbicida hacia la interfase; la capa difusa acuosa sufre una expansión al incrementar la concentración en la interfase. Para el caso en donde se polariza la interfase en dirección catódica, se generan cronoamperogramas con picos negativos, lo cual indica que la triazina (ametrina, atrazina o prometrina) protonada se transfiere de la fase orgánica hacia la fase acuosa. Estos resultados dan consistencia a los observados en los experimentos de voltamperometría cíclica.

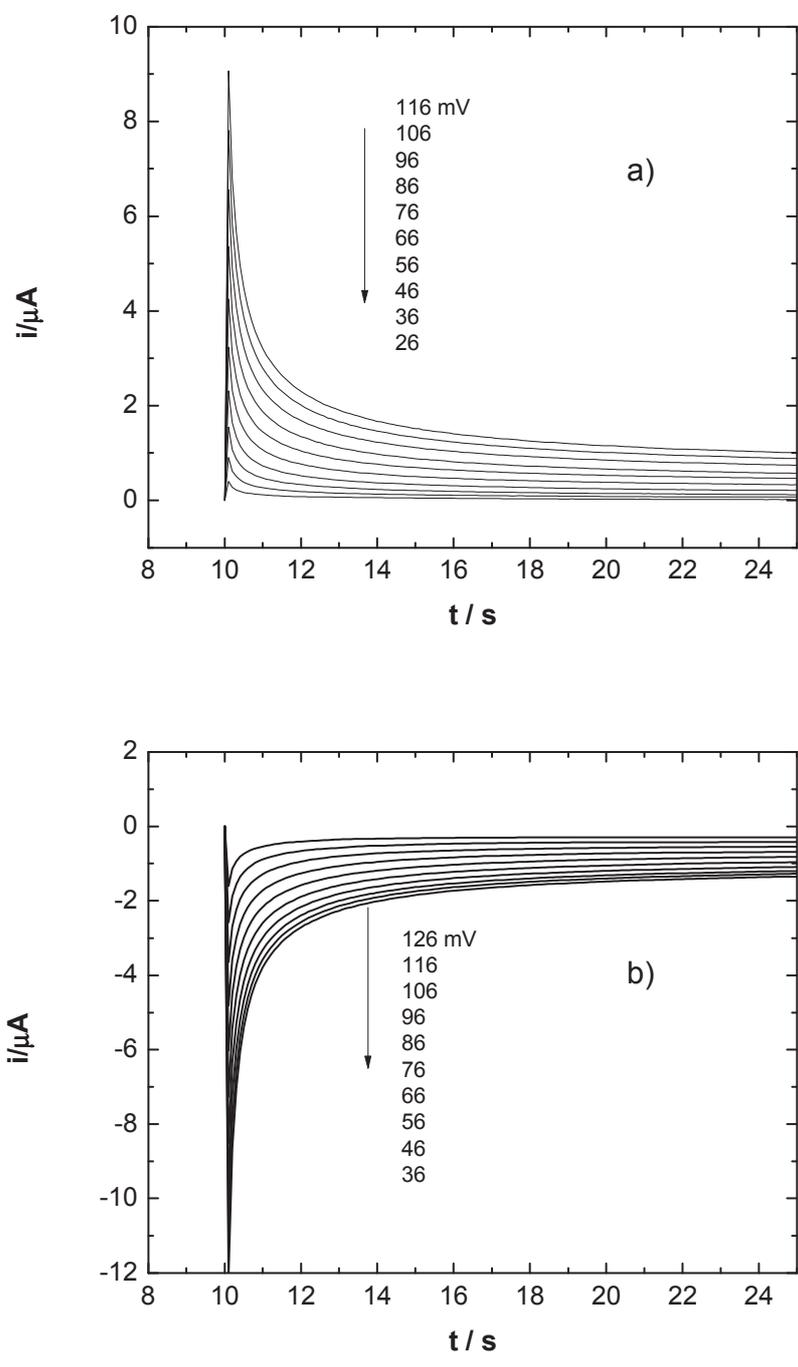


Figura 28. Cronoamperograma para la transferencia de ametrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=2. a) pico positivo y b) pico negativo.

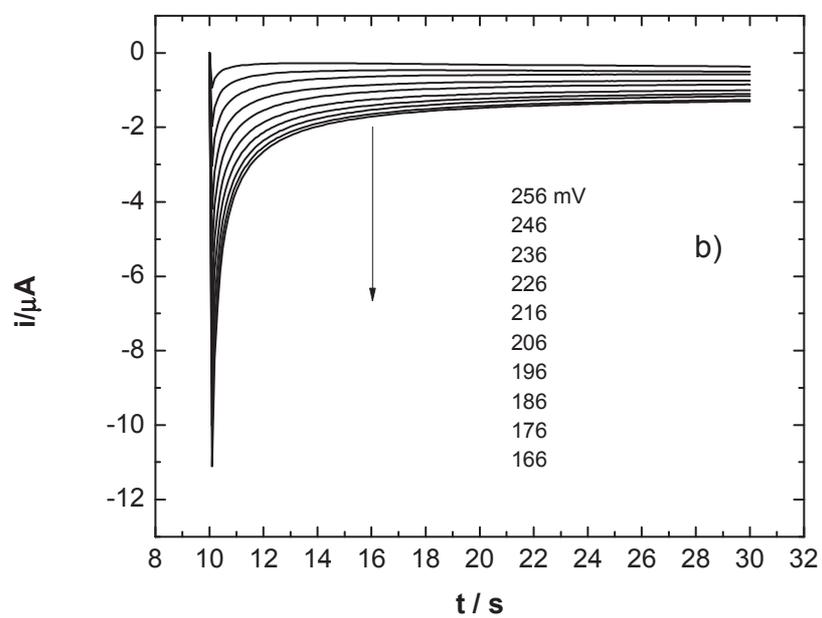
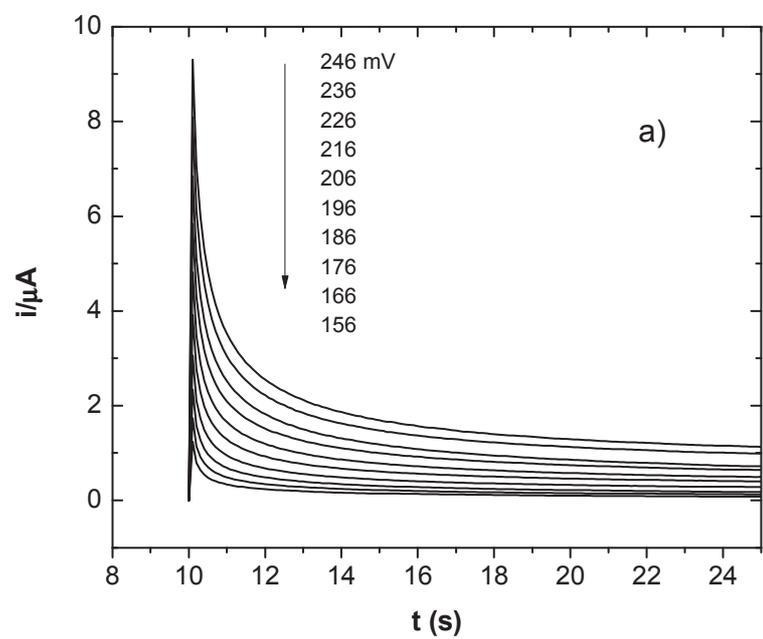


Figura 29. Cronoamperograma para la transferencia de atrazina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=1. a) pico positivo y b) pico negativo.

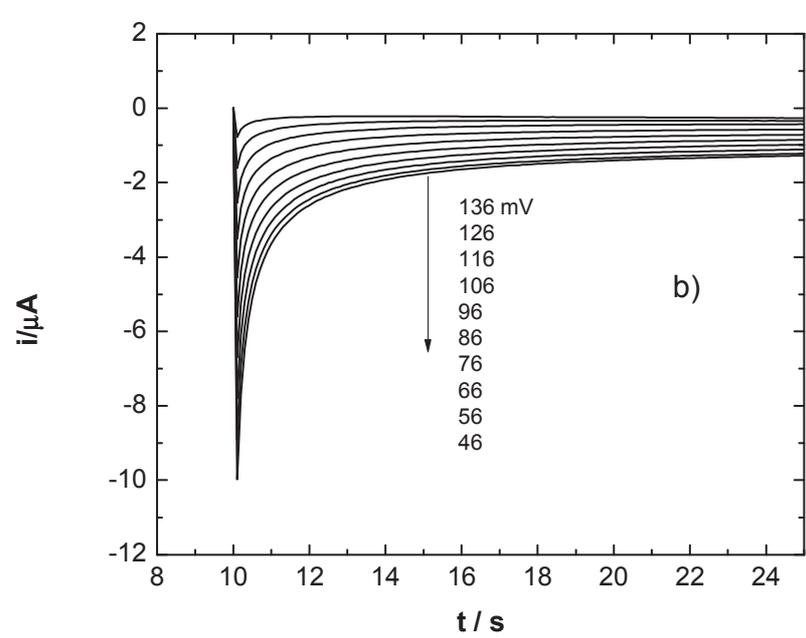
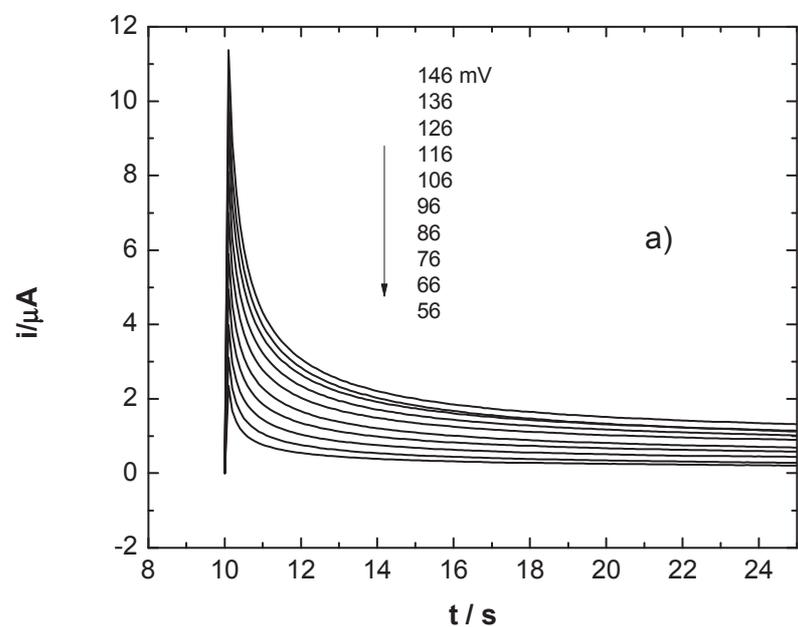


Figura 30. Cronoamperograma para la transferencia de prometrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE a pH=2. a) pico positivo y b) pico negativo.

---

### 7.3.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

A partir de los cronoamperogramas de la Figura 28, Figura 29 y Figura 30, se graficó la corriente ( $\mu\text{A}$ ) versus el inverso de la raíz cuadrada del tiempo ( $t^{-1/2}$ ) para generar las curvas de Cottrell que se muestran en la Figura 31, Figura 32 y Figura 33; estos gráficos presentan una relación lineal entre la  $i_{vs} t^{-1/2}$  que se ajusta a la ecuación de Cottrell (Ec. (85)).

Los coeficientes de difusión de las triazinas en la fase acuosa y orgánica se calcularon utilizando la ecuación de Cottrell y ecuación de Walden's Rule, respectivamente. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5. Coeficientes de difusión generados a partir del estudio por cronoamperometría

Herbicida	$D_{AH^+}^a$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$D_{AH^+}^o$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
Atrazina	$1.39 \times 10^{-5}$	$1.83 \times 10^{-5}$
Ametrina	$1.12 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-5}$
Prometrina	$1.46 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-5}$

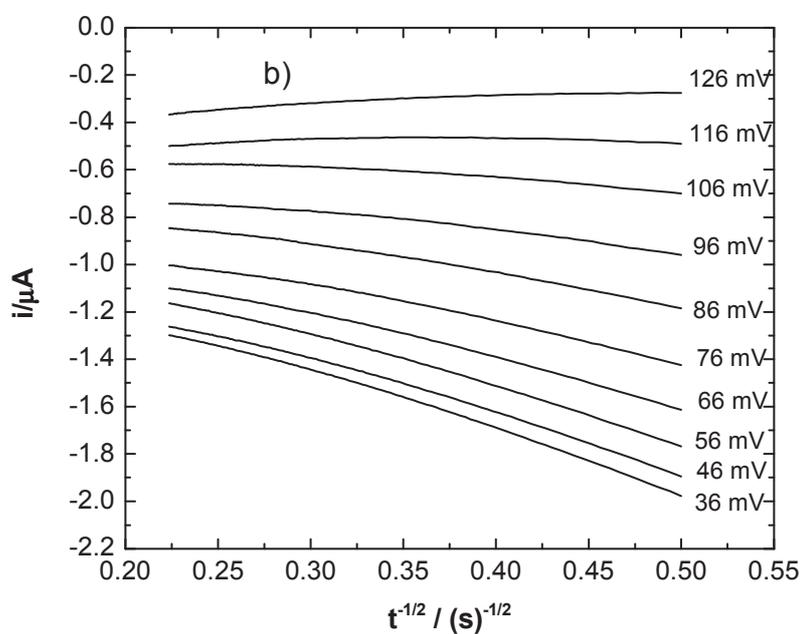
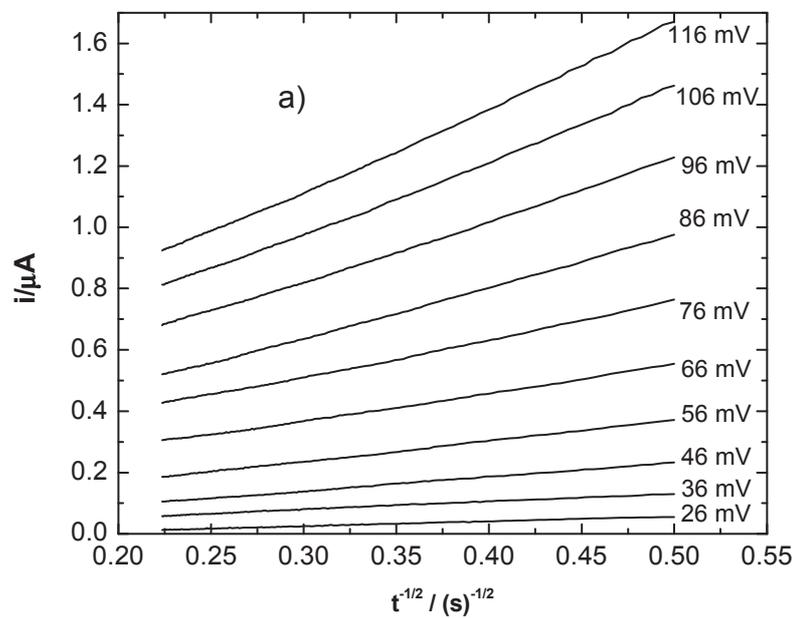


Figura 31. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de ametryn (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo.

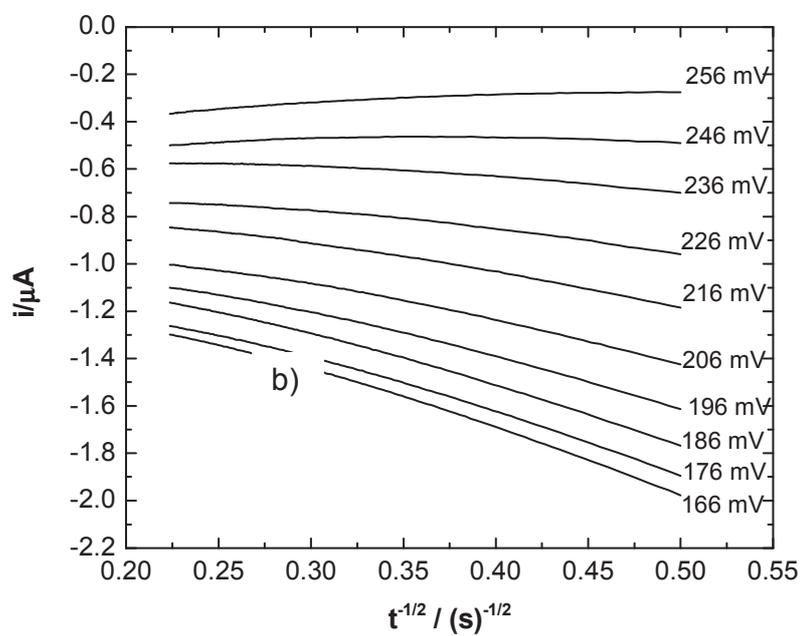
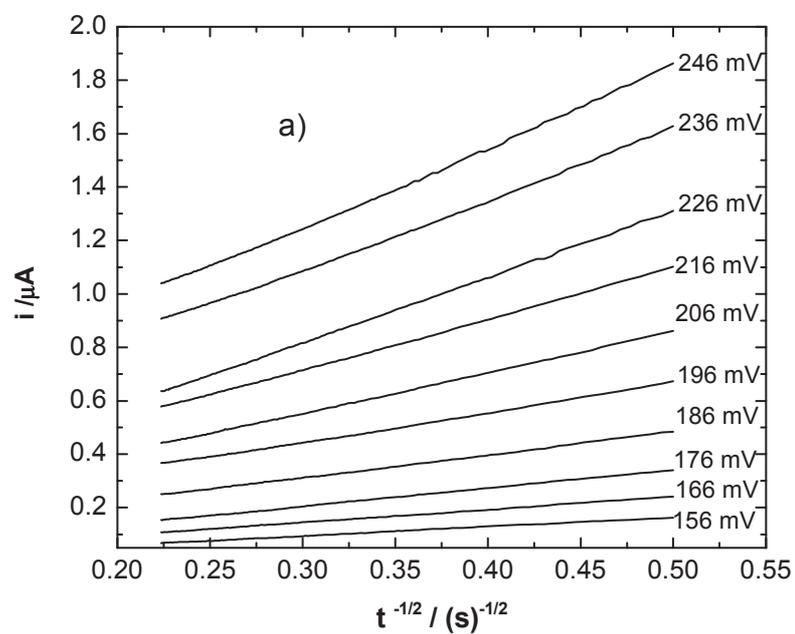


Figura 32. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de atrazina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo.

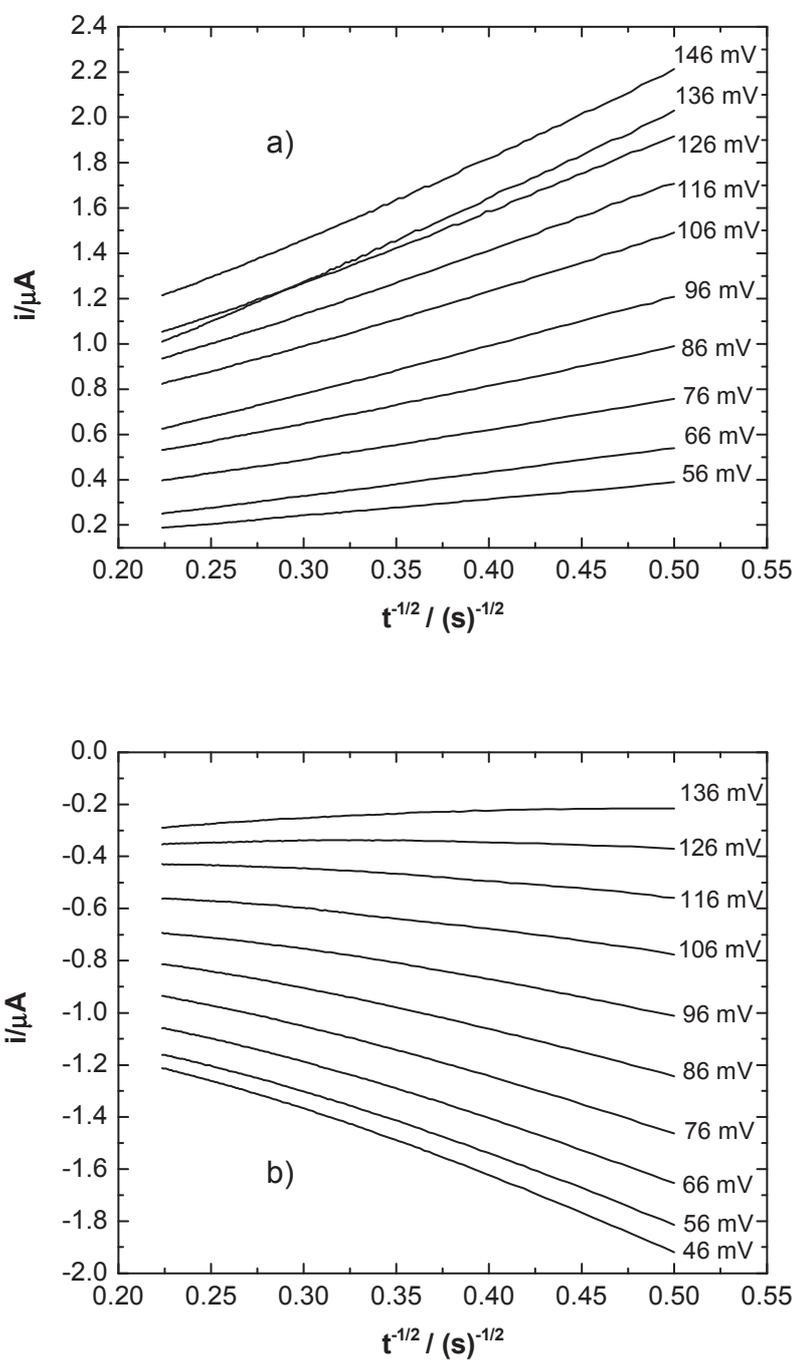


Figura 33. Curvas de Cottrell a diferentes potenciales para la transferencia de prometrina (0.1 mM) a través de la interfase agua/1,2-DCE: a) pico positivo y b) pico negativo.

---

#### 7.4 Radio de las moléculas utilizadas

En la Figura 1, se muestran las estructuras químicas de los herbicidas utilizados, la ametrina y prometrina pertenecen al grupo de las metiltiotriazinas y la atrazina pertenece a las clorotriazinas. La diferencia entre estos dos grupos se debe al sustituyente 2 del anillo, cloro y mercaptometilo para las clorotriazinas y metiltiotriazinas, respectivamente. El sustituyente es el responsable de las diferencias entre los dos grupos de triazinas.

En la Figura 34 se muestra el radio para cada uno de los herbicidas en orden ascendente (atrazina, ametrina y prometrina), los radios se calcularon a partir del volumen molecular empleando el software HyperChem versión 7.

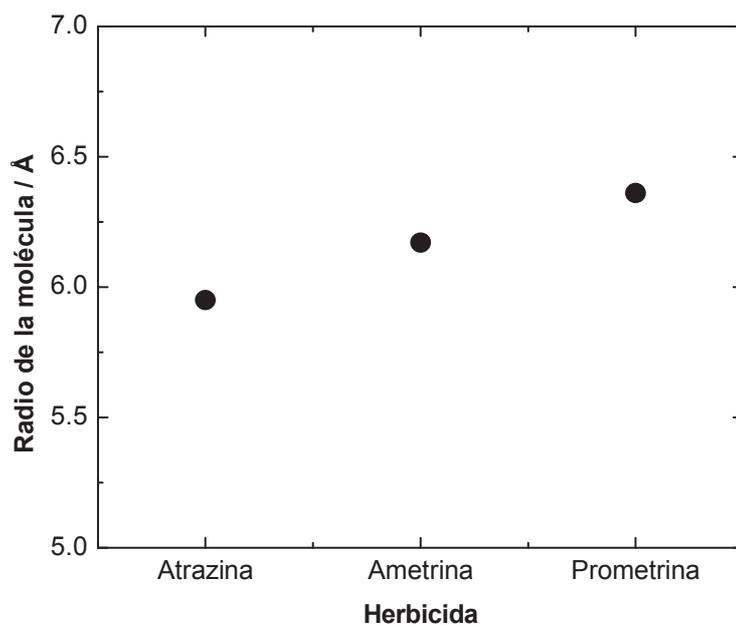


Figura 34. Radio de la molécula.

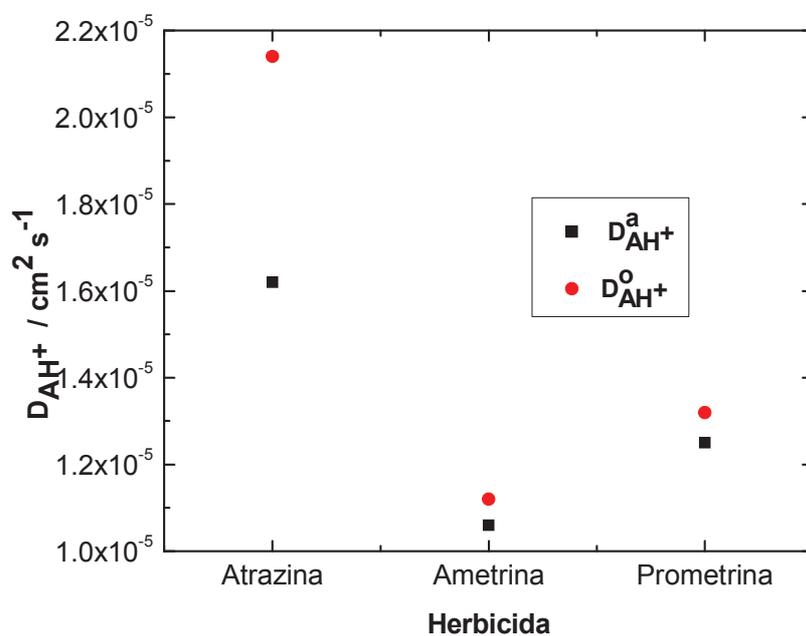


Figura 35. Coeficientes de difusión de las triazinas.

En el caso de lo que se observa en la Figura 35, es difícil establecer una relación entre el coeficiente de difusión y el radio de las moléculas, esto por la sencilla razón de que estas especies químicamente son diferentes, así su interacción con el agua depende mucho de la potencialidad de interacción con los grupos protonados. Si se comparan los resultados de la ametrina y prometrina que son herbicidas que pertenecen al mismo grupo se observa que al aumentar el tamaño del herbicida el coeficiente de difusión aumenta (Figura 37).

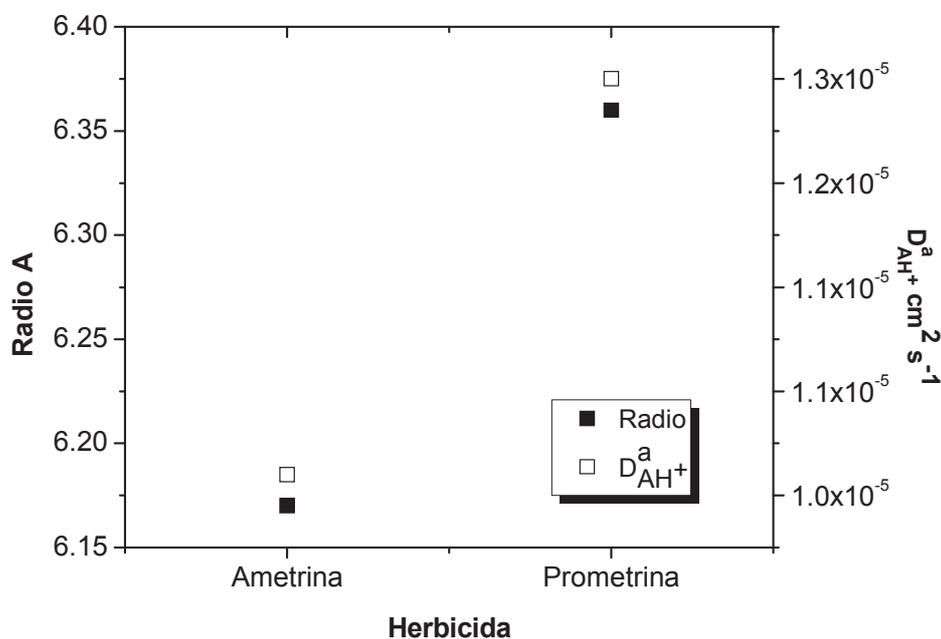


Figura 36. Relación entre el coeficiente de difusión y el tamaño del herbicida.

A partir de los coeficientes de difusión y el potencial de onda media, se evaluó los potenciales formales de transferencia ( $\Delta_o^a\phi^{\theta'}$ ) para cada herbicida, posteriormente se calculó la energía libre de Gibbs formal de transferencia ( $\Delta_a^oG_i^{\theta'}$ ) de la fase acuosa hacia la fase orgánica utilizando la Ec. (46).

$$\Delta_o^a\phi^{\theta'} = \Delta_o^a\phi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{AH^+}^o}{D_{AH^+}^a}, \quad (45)$$

$$\Delta_a^oG_i^{\theta'} = zF\Delta_o^a\phi^{\theta'}. \quad (46)$$

La Figura 37 muestra la energía libre de Gibbs formal de transferencia para las tres triazinas, los resultados revelan que la atrazina requiere mayor energía para transferirse de la fase acuosa hacia la fase orgánica, respecto a la ametrina y prometrina, esta diferencia se debe al grupo sustituyente (cloro) que presenta la atrazina y a la forma en que la atrazina expone el grupo protonado ya que le permite interaccionar con las moléculas de agua, así esta molécula es

---

más estable en la fase acuosa que en la orgánica. Al comparar las metiltiotriasinas, la prometrina es más grande que la ametrina y requiere mayor energía para transferirse de la fase acuosa hacia la fase orgánica con respecto a la ametrina, la diferencia se debe a que la prometrina presente un metilo de más en su estructura, este comportamiento es similar a la relación entre la energía libre de Gibbs formal de transferencia de la fase acuosa hacia la fase orgánica con el tamaño del ión reportado por Fernandes *et al.* (2000), sin embargo, debido a su grado de hidrofobicidad mayor estas requieren menor energía para transferirse que la atrazina.

Lo anterior se encuentra en concordancia con el carácter hidrofóbico de los herbicidas de interés, la prometrina es más hidrofóbica que la ametrina y atrazina porque el valor de  $\text{Log } P_{a-DCE}$  es 1.06, 0.69 y 0.38, respectivamente (Velázquez, *et al.*, 2008).

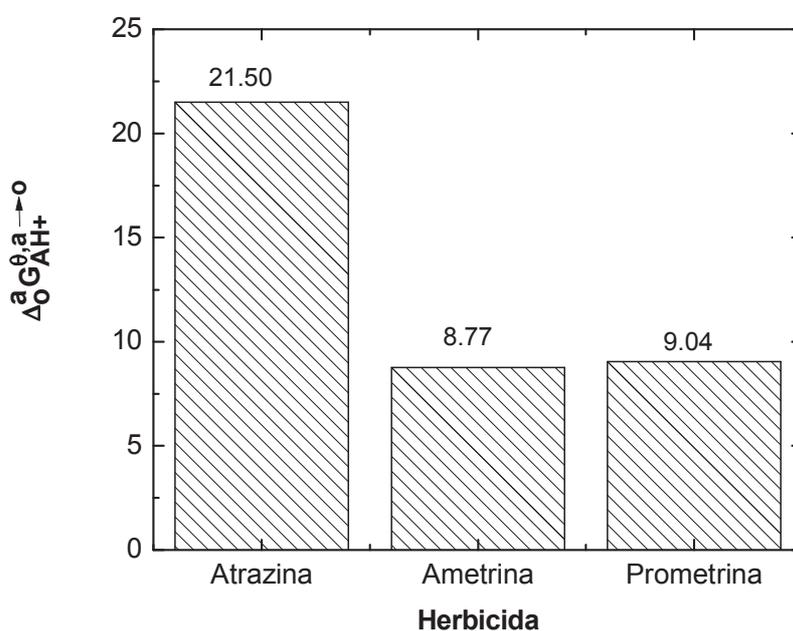


Figura 37. Energía Libre de Gibbs de los herbicidas.

## 8 Resultados del modelo matemático

### 8.1 TMA<sup>+</sup>

Las dos ecuaciones diferenciales parciales con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera se resolvieron empleando el método numérico de diferencias finitas descrito en el Apéndice F. Los parámetros requeridos para resolver el modelo se muestran en la Tabla 6.

Los resultados del modelo se agrupan en dos casos: 1) potencial aplicado menor que el potencial de onda media ( $\Delta_o^a\phi < \Delta_o^a\phi_{1/2}$ ) y 2) potencial aplicado igual al potencial de onda media ( $\Delta_o^a\phi = \Delta_o^a\phi_{1/2}$ ).

Tabla 6. Parámetros empleados para simular la transferencia del TMA<sup>+</sup> a través de la IDSEI

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
$C_i$ *	0.4 mM
$D_{TMA^+}^a$	$7.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{TMA^+}^o$	$6.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$\delta_1$ **	$1 \times 10^{-5} \text{ cm}$
$\delta_2$ **	$1 \times 10^{-5} \text{ cm}$
Tiempo (t)	1 s
$\Delta_o^a\phi_{1/2}$	$1 \times 10^{-1} \text{ V}$
$\Delta_o^a\phi_i^{o'}$	$1.02 \times 10^{-1} \text{ V}$

\*Heredia 2004

\*\*Edwards, *et al.*, 2009

La Figura 38, muestra los perfiles de concentración en la capa difusa de la fase acuosa ( $0 \mu\text{m} \leq \delta < 0.1 \mu\text{m}$ ), “interfase” ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ) y en la capa difusa de la fase orgánica ( $0.1 \mu\text{m} < \delta \leq 0.2 \mu\text{m}$ ). Estos resultados revelan que a un tiempo igual a cero, la concentración en el seno de la solución acuosa es igual a la concentración inicial, al aumentar el tiempo, después de aplicar el potencial eléctrico, la concentración en la capa difusa orgánica se incrementa, en la “interfase” ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ) se aprecia un punto de inflexión, este se puede

---

relacionar al potencial eléctrico aplicado, la concentración de TMA<sup>+</sup> que se transfirió de la fase acuosa hacia la fase orgánica disminuye conforme se aproxima al seno de la solución orgánica, este comportamiento se debe a que al final de la capa difusa orgánica se transfiere totalmente el TMA<sup>+</sup> hacia el seno de la solución.

En la Figura 39, se muestran los perfiles de concentración para el catión TMA<sup>+</sup> en la interfase a un potencial de 20 y 100 mV. Para el caso de 20 mV a un tiempo de  $1 \times 10^{-5}$  s la concentración en la interfase es de 0.27 mM, es decir, se ha transferido el 67.5 % del catión de la fase acuosa hacia la fase orgánica, conforme aumenta el tiempo la concentración en la interfase se incrementa y a un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s la concentración es de 0.38 mM (95 % de TMA<sup>+</sup>). Al aplicar un potencial de 100 mV, se transfiere una mayor concentración de TMA<sup>+</sup> en comparación con el potencial de 20 mV, por ejemplo, a un tiempo de  $1 \times 10^{-5}$  s, se transfiere el 85 % del TMA<sup>+</sup>, es decir, 17.5 % más que en el caso en donde se aplicó un potencial de 20 mV. Para cada caso, el potencial aplicado modifica el equilibrio del catión TMA<sup>+</sup> en la interfase, al aumentar el potencial de 20 a 100 mV se favorece la transferencia del catión, esto se debe a que el potencial de 100 mV corresponde al potencial de equilibrio, el cual representa la mitad del potencial eléctrico observado entre los picos de transferencia del voltamperograma cíclico (Figura 19).

El comportamiento observado en este proceso indica que es posible simular otro tipo de especies químicas susceptibles de transferirse a través de la interfase agua/solvente orgánico, esto bajo el efecto de un potencial eléctrico.

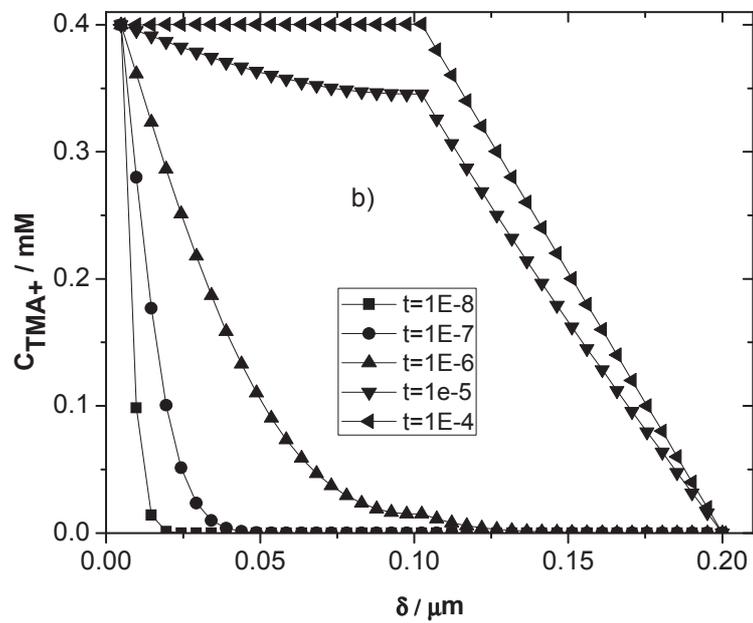
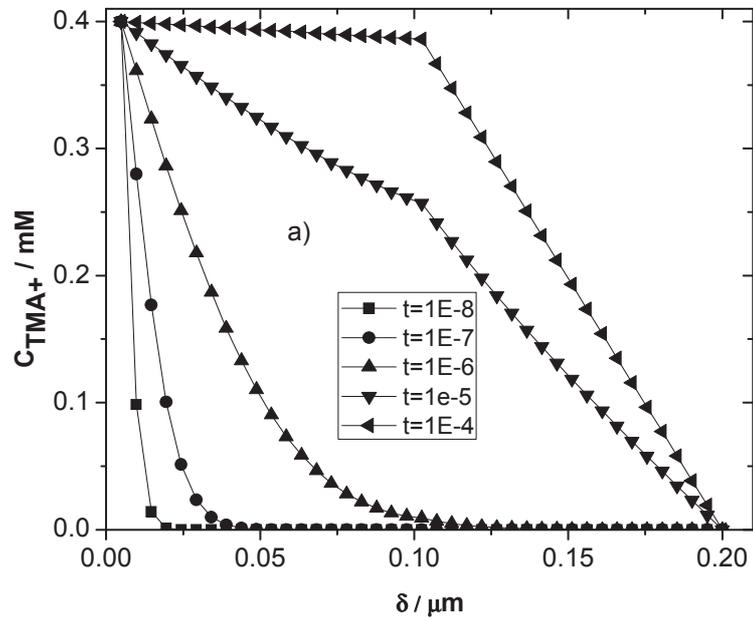


Figura 38. Perfiles de concentración para la transferencia del  $\text{TMA}^+$  vs espesor de la fase. a) Potencial de 20 mV y b) potencial de 100 mV. Ambos en la escala de Galvani.

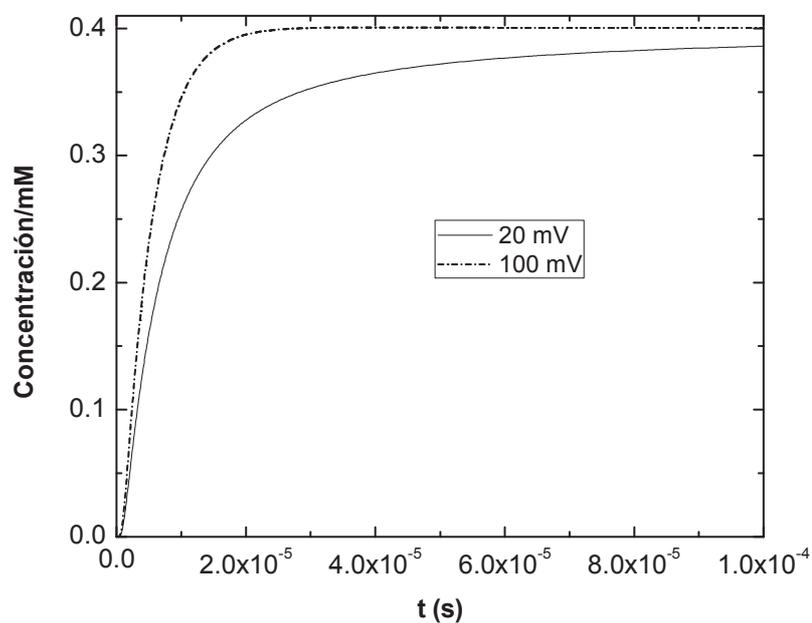


Figura 39. Variación de la concentración de TMA<sup>+</sup> como función del tiempo en la interfase.

## 8.2 Herbicidas

Empleando los parámetros obtenidos de los experimentos de VC y cronoamperometría en el modelo propuesto (Tabla 7), se generaron los resultados para la ametrina, atrazina y prometrina, los cuales se agrupan en dos casos: 1) potencial aplicado menor que el potencial de onda media ( $\Delta_o^a\phi < \Delta_o^a\phi_{1/2}$ ) y 2) potencia aplicado igual al potencial de onda media ( $\Delta_o^a\phi = \Delta_o^a\phi_{1/2}$ ).

Tabla 7. Parámetros empleados para simular la transferencia de las triazinas a través de la IDSEI

Parámetro	Ametrina	Atrazina	Prometrina
$C_i$ (mM) [3,5]	0.1	0.1	0.1
$D_{AH^+}^a$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) [VC]	1.06x10 <sup>-5</sup>	1.62x10 <sup>-5</sup>	1.25x10 <sup>-5</sup>
$D_{AH^+}^o$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) [VC]	1.12x10 <sup>-5</sup>	2.14x10 <sup>-5</sup>	1.32x10 <sup>-5</sup>
$D_{AH^+}^a$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) [Cron]	1.12x10 <sup>-5</sup>	1.39 x10 <sup>-5</sup>	1.46x10 <sup>-5</sup>
$D_{AH^+}^o$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) [Cron]	1.18x10 <sup>-5</sup>	1.83x10 <sup>-5</sup>	1.54x10 <sup>-5</sup>
$\delta_1$ (cm) [6]	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup>
$\delta_2$ (cm) [6]	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup>
t (s)	1	1	1
$\Delta_o^a \phi_{1/2}$ (V)	9.00x10 <sup>-2</sup>	2.20x10 <sup>-1</sup>	9.30x10 <sup>-2</sup>
$\Delta_o^a \phi_i^{o'}$ (V) [VC]	9.09x10 <sup>-2</sup>	2.23x10 <sup>-1</sup>	9.37x10 <sup>-2</sup>
$\Delta_o^a \phi_i^{o'}$ (V) [Cron]	9.30x10 <sup>-2</sup>	2.22x10 <sup>-1</sup>	9.44x10 <sup>-2</sup>

VC: parámetro obtenido a partir de los estudios de voltamperometría

Cron: parámetro obtenido a partir de estudios de cronoamperometría

### 8.2.1 Ametrina

La Figura 40, Figura 42 y Figura 44 muestran los perfiles de concentración de la ametrina, atrazina y prometrina, respectivamente, en la capa difusa acuosa ( $0 \mu\text{m} \leq \delta \leq 0.1 \mu\text{m}$ ), interfase ( $\delta=0.1 \mu\text{m}$ ) y en la capa difusa orgánica ( $0.1 \mu\text{m} \leq \delta \leq 0.2 \mu\text{m}$ ). En éstas figuras se muestran resultados obtenidos a partir de coeficientes de difusión generados por voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (Cron).

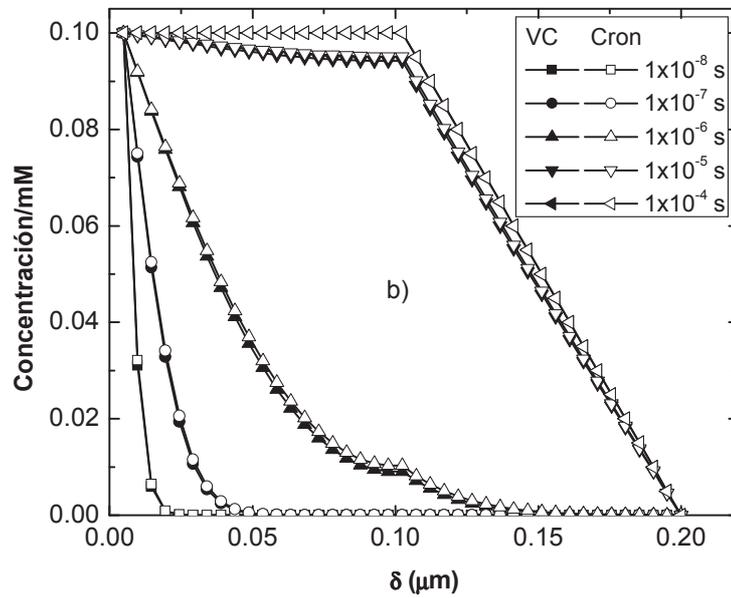
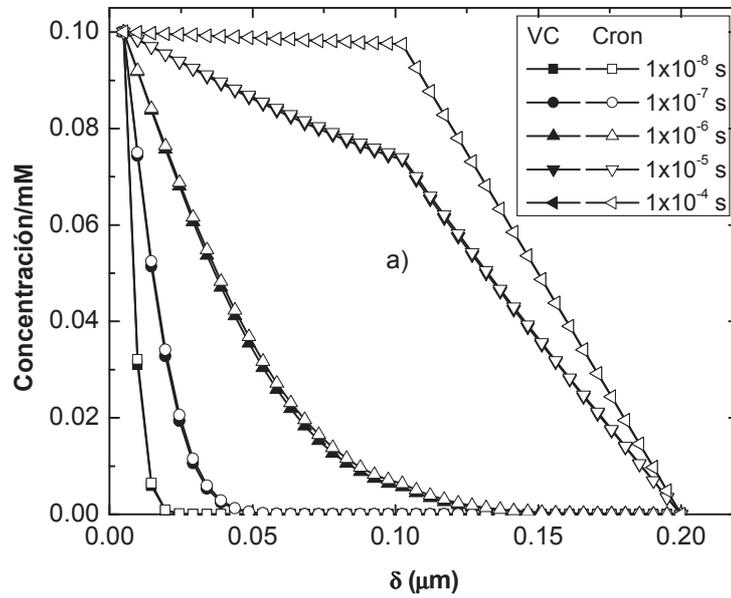


Figura 40. Perfiles de concentración de ametryn vs espesor de la fase: a) potencial de 30 mV y b) potencial de 90 mV.

---

Para el caso de la ametrina, en la Figura 40 se muestran los perfiles de concentración para un potencial de 30 mV (Figura 40 a) y 90 mV (Figura 40 b), generados a partir del coeficiente de difusión reportados en la Tabla 7. Los perfiles con marcas rellenas y vacías corresponden a los resultados empleando el coeficiente de difusión obtenido por VC y Cron, respectivamente. En dicha figura se observa que a un tiempo igual a cero, la concentración en el seno de la fase acuosa es igual a la concentración inicial del herbicida, conforme transcurre el tiempo, la ametrina protonada se transfiere por difusión en la capa difusa acuosa, aproximándose a la interfase, en donde se transfiere hacia la capa difusa orgánica, la ametrina se transfiere por difusión en la capa difusa orgánica, al aproximarse a  $\delta=2 \mu\text{m}$  la concentración disminuye a cero porque el herbicida se transfiere totalmente hacia el seno de la solución orgánica. En la Figura 40 se aprecia que los perfiles de concentración generados utilizando el coeficiente de difusión obtenido por VC presentan un comportamiento similar en comparación con los perfiles obtenidos empleando el coeficiente de difusión generado por Cron, este comportamiento se debe a que en términos de magnitud no existen diferencias entre los valores del coeficiente generados por ambas técnicas. Comparando los perfiles generados aplicando un potencial de 30 mV con los de 90 mV, se aprecia que el herbicida protonado se transfiere rápidamente a un potencial de 90 mV, éste potencial corresponde al potencial de onda media obtenido de los estudios de VC.

La Figura 41 muestra la variación de la concentración respecto al tiempo en la interfase utilizando los coeficientes de difusión generados a partir de VC y Cron, que corresponden al punto de inflexión que se presenta en  $\delta=0.1 \mu\text{m}$  (Figura 40). La concentración en la interfase aumenta conforme transcurre el tiempo, por ejemplo: i) para un potencial de 30 mV, a un tiempo de  $1 \times 10^{-5}$  s se transfiere el 73 % de la ametrina protonada de la fase acuosa hacia la fase orgánica, al aumentar el potencial a 90 mV, se transfiere el 95 % de ametrina protonada y ii) para un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, al aplicar un potencial de 30 mV se transfiere el 97 % de la ametrina y para un potencial de 90 mV se transfiere el

---

100 %. Los resultados obtenidos para 30 mV y 90 mV son similares independientemente de los coeficientes de difusión que se utilicen.

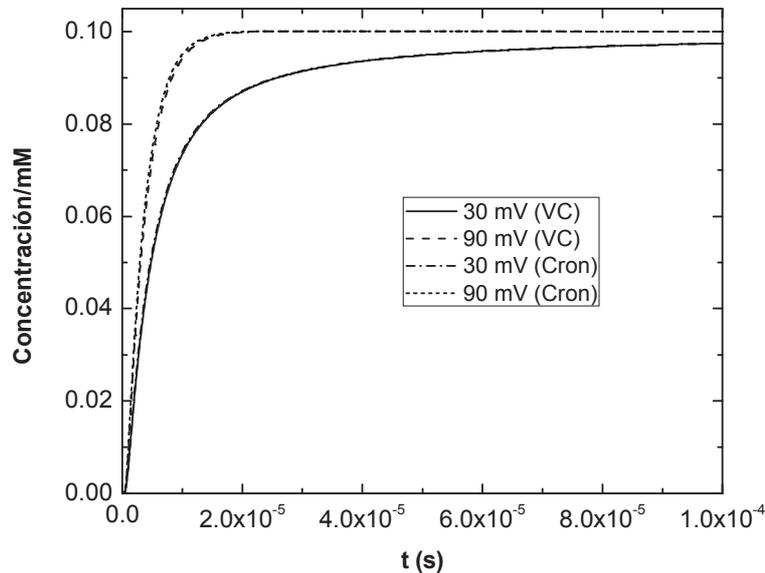


Figura 41. Variación de la concentración de ametrina como función del tiempo en la interfase.

### 8.2.2 Atrazina

La simulación de la transferencia de atrazina se agrupo en dos casos: i) potencial aplicado igual a 210 mV y ii) potencial de 220 mV. Se utilizaron coeficientes de difusión generados a partir de VC y Cron. La transferencia de atrazina sigue el mismo comportamiento que la ametrina, en la Figura 42 se muestra que a un tiempo igual a cero la concentración en el seno de la solución acuosa es igual a la concentración inicial de atrazina, al aumentar el tiempo la concentración de atrazina incrementa en la capa difusa acuosa y se aproxima hacia la interfase, en donde se transfiere hacia la capa difusa orgánica, en el momento que la atrazina penetra la capa difusa orgánica se transfiere hasta aproximarse a  $\delta=2 \mu\text{m}$ , en este punto la atrazina se transfiere totalmente hacia el seno de la solución orgánica. Los perfiles de concentración generados utilizando los coeficientes de difusión obtenidos por VC y Cron son similares (Figura 42).

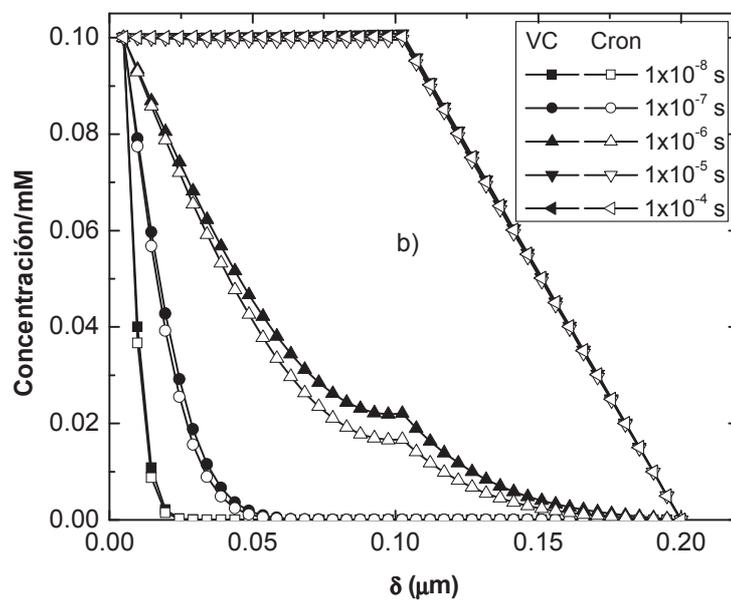
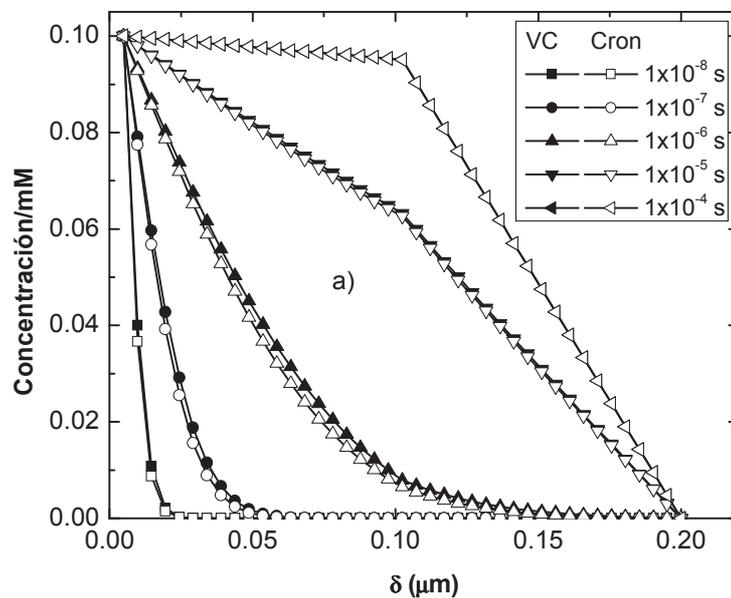


Figura 42. Perfiles de concentración de atrazina vs espesor de la fase: a) potencial de 110 mV y b) potencial de 220 mV.

---

En la Figura 43, se muestran los perfiles de concentración respecto al tiempo en la interfase, que corresponden al punto de inflexión que se presenta en  $\delta=0.1 \mu\text{m}$  (Figura 42). Para el caso de un potencial de 110 mV, a un tiempo de  $1 \times 10^{-5}$  s se transfiere el 68 % de la atrazina protonada de la fase acuosa hacia la fase orgánica, al aumentar el potencial a 220 mV, se transfiere el 97 % de atrazina protonada. Para un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, aplicando un potencial de 110 mV, se transfiere el 95 % de la atrazina y para un potencial de 220 mV se transfiere el 100 %.

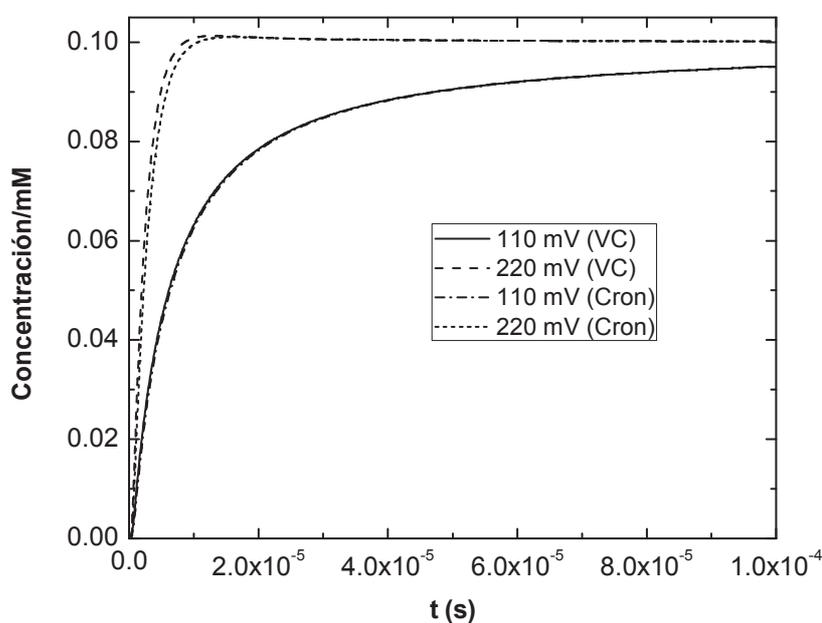


Figura 43. Variación de la concentración de atrazina como función del tiempo en la interfase

### 8.2.3 Prometrina

Para analizar la transferencia de prometrina a través de la IDSEI, la simulación se efectuó para dos casos: i) 20 mV y ii) 93 mV, utilizando los parámetros reportados en la Tabla 7.

La transferencia de la prometrina a través de la IDSEI sigue el mismo comportamiento que la ametrina y atrazina descrito anteriormente. Comparando

---

el caso de 20 mV con el de 93 mV, en el primero después de un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s la concentración en la capa difusa acuosa es igual a la concentración inicial del herbicida, para el segundo caso, el valor de la concentración inicial en cualquier punto de la capa difusa acuosa se alcanza después de  $1 \times 10^{-5}$  s. Al aproximarse el herbicida a la interfase se transfiere de la fase acuosa hacia la fase orgánica. En la Figura 45, se muestran los perfiles de concentración respecto al tiempo en la interfase, que corresponden al punto de inflexión que se presenta en  $\delta = 0.1 \mu\text{m}$  (Figura 44), para un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, al utilizar cualquiera de los dos coeficientes de difusión, a un potencial de 20 mV, se transfiere el 97 % de la prometrina y para un potencial de 93 mV se transfiere el 100 %.

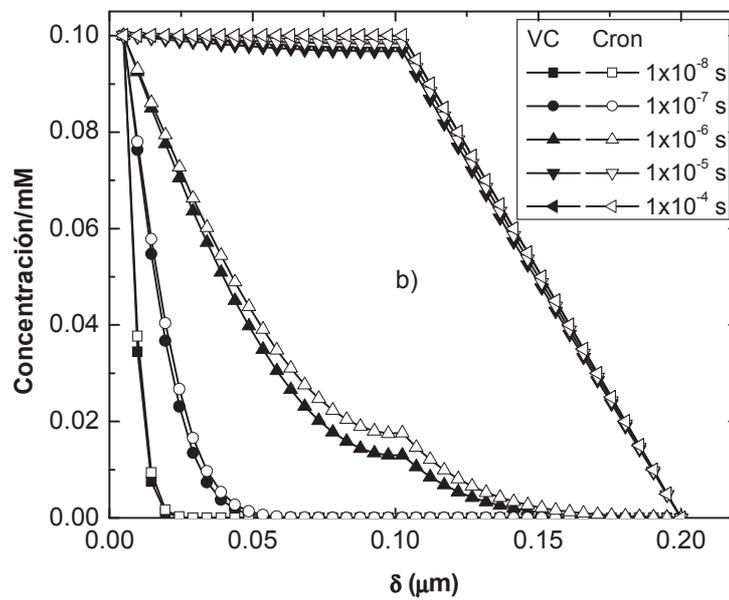
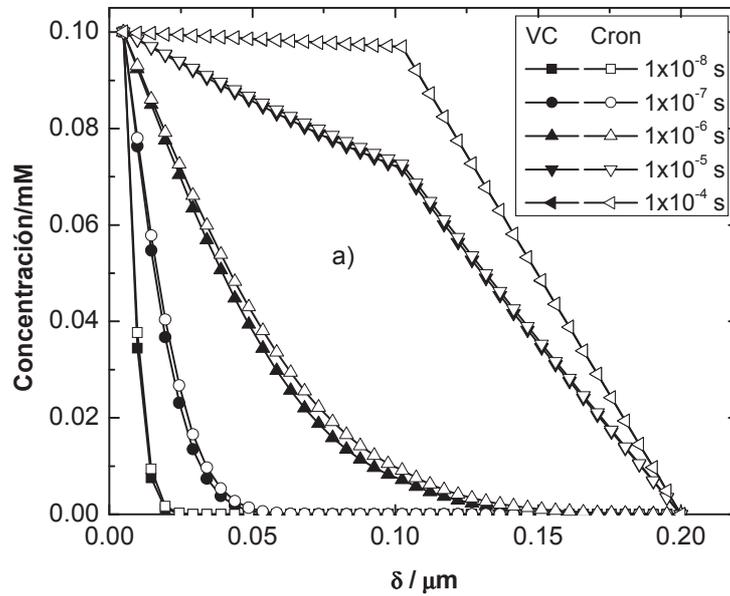


Figura 44. Perfiles de concentración de prometrina vs espesor de la fase: a) potencial de 20 mV y b) potencial de 93 mV.

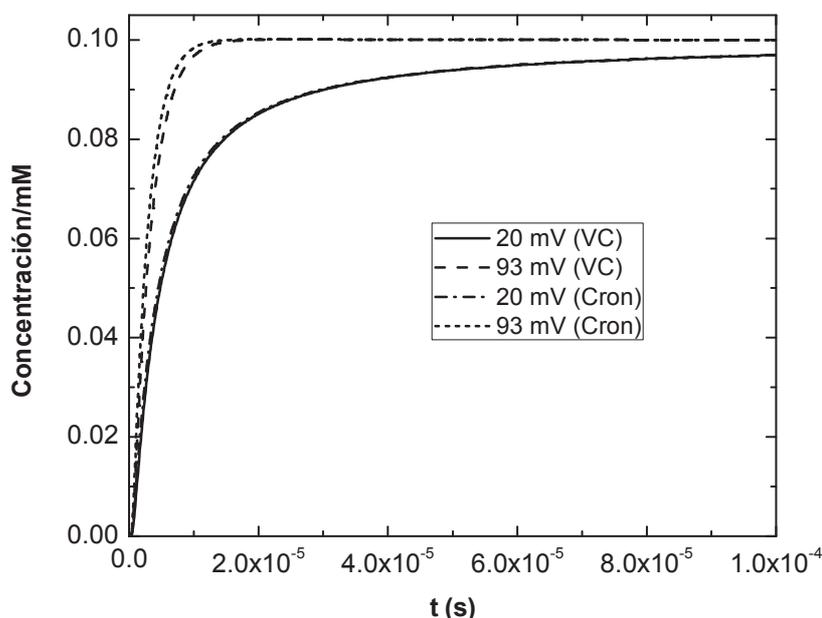


Figura 45. Variación de la concentración de prometrina como función del tiempo en la interfase.

La prometrina y ametrina son más hidrofóbicas que la atrazina porque el  $\text{Log } P_{a-DCE}$  es 1.06, 0.69 y 0.38, respectivamente (Velázquez, *et al.*, 2008). Comparando los resultados de la simulación de los tres herbicidas, a un potencial menor al potencial de onda media y un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, el porcentaje de ametrina (30 mV) y prometrina (20 mV) transferido en la interfase es del 97 % en comparación con el 95 % de la atrazina (110 mV). Para el caso del potencial igual al potencial de onda media, después de un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s la ametrina (90 mV), atrazina (210 mV) y prometrina (93 mV) se transfieren completamente a través de la interfase. Es evidente que la atrazina requiere mayor potencial para transferirse a través de la IDSEI en comparación con la ametrina y prometrina. Este comportamiento se relaciona con los datos energéticos publicados (Velázquez, *et al.*, 2008).

---

## 9 Conclusiones

De los resultados experimentales se puede concluir:

- i) la transferencia de la ametrina, atrazina y prometrina a través de la IDSEI es un proceso reversible, como lo demuestran los estudios de voltamperometría cíclica, dado que la separación entre los picos de densidad de corriente es cercano al valor teórico de 59 mV predicha por la ecuación de Nernst para sistemas reversibles
- ii) los picos de densidad de corriente presentan una dependencia lineal con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de polarización, este comportamiento comprueba que la transferencia de la triazina cargada a través de la IDSEI se debe al transporte por difusión
- iii) la transferencia de las tres triazinas a través de la IDSEI depende de la estructura de la molécula. La clorotriazina (atrazina) estudiada requiere más energía para transferirse a través de la IDSEI en comparación con las metiltiotriazinas (ametrina y prometrina)
- iv) para ametrina y prometrina que pertenecen al grupo de las metiltiotriazinas, al aumentar el tamaño de la molécula, incrementa la energía requerida para transferir la triazina a través de la IDSEI
- v) la transferencia de atrazina requiere un mayor potencial (220 mV) para transferirse completamente a través de la IDSEI, en comparación con la ametrina (90 mV) y prometrina (93 mV). La diferencia entre el potencial que requiere la ametrina y prometrina para transferirse a través de la IDSEI es de 3 mV; la pequeña diferencia en el potencial se debe a que la estructura molecular entre las dos triazinas es parecida, además de que el pKa de ambas moléculas presenta el mismo valor (4), por lo que de acuerdo con los resultados experimentales de VC presentan un comportamiento similar.
- vi) los valores de coeficiente de difusión para la ametrina, atrazina prometrina en las fases acuosa y orgánica, obtenidos a partir de estudios de voltamperometría cíclica y cronoamperometría están

---

cercanos entre sí, y se encuentran en el orden de magnitud obtenidos para estos sistemas

De los resultados obtenidos de la simulación se puede concluir:

- i) la concentración en el seno de la solución acuosa es igual a la concentración inicial de la triazina, al aumentar el tiempo la concentración de la triazina incrementa en la capa difusa acuosa y se aproxima hacia la interfase, en donde se transfiere hacia la capa difusa orgánica, la triazina se transfiere por difusión en la capa difusa orgánica, al aproximarse a  $\delta=2 \mu\text{m}$  la concentración disminuye a cero porque la triazina se transfiere totalmente hacia el seno de la solución orgánica
- ii) la transferencia de la ametrina, atrazina y prometrina se favorece al aumentar el potencial
- iii) la ametrina, atrazina y prometrina se transfieren completamente de la fase acuosa hacia la fase orgánica después de un tiempo de  $1 \times 10^{-4}$  s, al utilizar un potencial igual al potencial de onda media
- iv) el comportamiento de los perfiles de concentración utilizando los coeficientes de difusión generados a partir de voltamperometría cíclica y cronoamperometría son prácticamente iguales
- v) La atrazina se transfiere más rápidamente que la ametrina y prometrina

## 10 Recomendaciones a futuro

- Estudiar la transferencia de tres grupos de triazinas a través de la IDSEI, considerando al menos 3 moléculas de diferente tamaño por grupo, para encontrar alguna relación por tamaño, coeficiente de difusión y energía libre de Gibbs entre los grupos de triazinas
- Analizar la transferencia de otros herbicidas (emplear parámetros reportados en la bibliografía) a través de la IDSEI, utilizando el modelo matemático planteado
- Utilizar otros métodos numéricos para resolver el modelo matemático planteado y compararlos con los resultados actuales

---

## 11 Bibliografía

- Albert L. A. 1997. Curso básico de toxicología ambiental. Noriega Editores. México.
- Arias P. J. 2007. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis de doctorado. Universidad de Alicante. España.
- Bagotsky V. S. 2006. Fundamentals of electrochemistry. Second edition. Wiley-Interscience. New Jersey.
- Bard A. J., Faulkner L. R. 2001. Electrochemical methods fundamentals and applications. John Wiley & Sons. United States of America.
- Barrera C. F. J. 2006. Transferencia facilitada de metales pesados por el antibiótico carbóxico "Lasalocido A", a través de la interfase líquido/líquido. Tesis de licenciatura. Universidad del Mar. Puerto Ángel, Oax. México.
- Beattie P. D., Wellington R. G., Girault H. H. 1995. Cyclic Voltammetry for assisted ion transfer at an ITIES. *Electroanal. Chem.* 396. 317-323.
- Bockris J. O'M., Reddy A. K. 1980. Electroquímica moderna volumen 2, Reverté. España.
- Brett C. M. A., Oliveira B. A. M. 1993. *Electrochemical Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press. United States.
- Britz D. 2005. *Digital Simulation in Electrochemical*. Third edition. Springer. Germany.
- M. A. B. C., Oliveira B. A. M. 1993. *Electrochemistry principles, methods and applications*. Oxford University Press. United States.
- Cisneros C. 2006. Evaluación de la polarización de membranas líquidas soportadas en la preconcentración de triazinas. Tesis de maestría, Universidad del Mar. Puerto Ángel, Oax. México.
- Cremllyn R. 1982. *Plaguicidas modernos y su acción bioquímica*, Limusa, México D. F.

- 
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST). 2004. Catálogo de plaguicidas. México.
- Costa J. M. 1981. Fundamentos de electroquímica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones, Alhambra, España.
- Durand V. S., Simonin J. P., Turq P. 2002. Electrolytes at interfaces, Kluwer Academic Publisher, United States of America.
- Edwards R. A. H., Vignali M., Cunnane V. J. 2009. Derivation of the explicit equation relating mass-transport-inmiscible electrolyte solutions (ITIES), *J. Appl Electrochem.* 39. 205-211.
- Farré M., Martínez E., Ramón J., Navarro A., Radjenovic J., Mauriz E., Lechuga L., Marco M. P., Barceló D. 2007. Part per trillion determination of triazine in natural water samples by a surface plasmon resonance immunosensor. *Anal. Bioanal. Chem.* 388. 207-214.
- Fernandes P. A., Cordeiro M. N. D. S., Gomes J. A. N. F. 2000. Influence of size and charge in ion transfer processes across a Liquid/Liquid interface. *J. Phys. Chem.* 104. 2278-2286.
- Flores M. S. 2000. Efectos de los herbicidas metribuzina y ametrina (triazinas) sin y con activación metabólica vegetal in vivo sobre la cinética del ciclo celular y el índice mitótico en linfocitos humanos en cultivo. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 16. 003. 127-137.
- Gavach C., Seta P., D'épenoux B. 1997. The double layer and ion adsorption at the interface between two non miscible solutions. Part I. Interfacial tension measurements for the water-nitrobenzene tetraalkylammonium bromide systems. *Electroanal. Chem.* 83. 225-235.
- Girault, H., H. 2004. Analytical and Physical Electrochemistry. First Edition. EPFL Press. Switzerland.
- Guía para la salud y la seguridad No. 47. 1993. Atrazina, guía para la salud y la seguridad, publicado por la Organización Mundial de la Salud para el programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. México.
- Komang R. T., Senior E., W. V. H. 2002. Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments, *Biodegradation.* 13. 11-19.

- 
- Labrada R., Caseley J. C., Parker C. 1996. Manejo de Malezas para Países en Desarrollo. (Estudio FAO Producción y Protección Ambiental – 120). Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, Italia.
- Levine M. J. 2007. Pesticides: A toxic time Bomb in Our Midst. First published. Praeger. United States of America.
- LeBaron H., McFarland J., Burside O. 2008. The Triazine Herbicides 50 years revolutionizing agriculture. First edition. Elsevier. Hungary.
- Li Q., Luo Y., Song J., Wu L. 2007. Risk Assessment of Atrazine polluted Farmland and Drinking Water: A Case Study, Bull Environ. Contam. Toxicol. 78. 187-190.
- Mackay D., Ying S. W., Kuo-Chin M., Chi L. S. 2006. Handbook of Physical-Chemical Properties and environmental fate for organic chemicals. Second edition. CRC Press. United States of America.
- Marrs C. T., Ballantyne B. 2004. Pesticide toxicology and international regulation. WILEY. England.
- Nernst, W., Riesenfeld, E. H. 1902. Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. Ann. Physik. 8. 601-6008.
- Norma Oficial Mexicana NOM-046-SSA1-1993. Plaguicidas-productos para uso domestico-etiquetado.
- Ortega C. J., Espinosa T. F., López C. L. 1994. El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México: retos ante el Tratado de Libre Comercio, Salud Pública de México. 36. No 6.
- O'Maloney A. M., Scanlon M. D., Berduque A., Beni V., Arrigan D. W. M., Faggi E., Bencini A. 2005. Voltammetry of chromium (VI) at the liquid/liquid interface, Electrochemistry Communications. 7. 976-982.
- Rieger P. H. 1994. Electrochemistry. Second edition. Chapman & Hall. Great Britain.
- Samec Z., Marecek V., Homolka D. 1984. Double layers at Liquid/Liquid interfaces. Chem. Soc. 77. 197-208.
- Samec Z. 2004. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions. Pure Appl. Chem. 76. 2147-2180.

- 
- Tomaszewsky, Laure. 2000. Assisted Transfer of Heavy Metals Ions at Liquid/Liquid Interfaces: Elucidation of Transfer Mechanisms. Laboratoire d'Electrochimie, Lausanne. Tesis profesional. Ecole Polytechnique Federale.
- Trimble A. J., Lydy M. J. 2006. Effects of triazine herbicides on organophosphate insecticide toxicity in *Hyalella azteca*. Arc. Environ. Contam. Toxicol. 51. 29-34.
- Velázquez M. M. 1999. Charge Transfer Across the interface of two immiscible electrolyte solutions. PhD Thesis. The University of Liverpool. United Kingdom.
- Velázquez M. M., 2003, Transferencia de carga a través de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles: Fundamento y caso de estudio, Rev. Soc. Quím. Méx.. 47. 001. 66-72
- Velázquez M. M., 2008, Amador H. J., Cisneros C. C., Heredia L. K. A. 2008. Triazine herbicides transfer at the water/1,2-dichloroethane interface. Journal of the Electrochemical Society. 155. 10. 218-222.
- Volkov A. G., Deamer D. W. 1996. Liquid-Liquid interfaces theory and methods. CRC Press. Boca Raton. New York, London, Tokio.
- Vanýsek P., Basález R. L. 2008. Interface between two Immiscible liquid electrolytes: a review. J. Chil. Chem. Soc. 53. 2. 1455-1463.
- Wang J., 2000. Analytical Electrochemistry. Second Edition. Wiley-Vch. United States of America.
- Waxman M. F. 1998. Agrochemical and Pesticide Safety Handbook. Lewis Publisher.
- Zoski C. G. 2007. Handbook of Electrochemistry. First edition. Elsevier. Netherlands.

---

## Apéndice A

La deducción de la ecuación de Cottrell, se puede realizar a partir del siguiente planteamiento.

Para calcular la corriente de difusión límite ( $i_d$ ) y generar los perfiles de concentración ( $C_o(x,t)$ ), se requiere resolver la siguiente ecuación diferencial parcial de segundo orden

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}, \quad (47)$$

sujeta a una condición inicial,

$$C_o(x,t) = C_o^*, \quad (48)$$

y dos condiciones de frontera:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x,t) = C_o^*, \quad (49)$$

$$C_o(0,t) = 0 \quad (\text{para } t > 0), \quad (50)$$

la condición inicial expresa la homogeneidad de la solución antes de iniciar el experimento a  $t=0$ , y la condición semi-infinito (Ec. (49)) considera que la región distante al electrodo no es perturbada por el experimento. La tercera condición expresa la concentración en la superficie del electrodo después de la transición del potencial (Britz 2005, Girault 2004).

Para encontrar la solución de la Ec. (47) sujeta a la condición inicial Ec. (48) y condiciones de frontera Ec. (49) y Ec. (50), se emplea la técnica de la transformada de la Laplace (Ver Apéndice C). Aplicando la transformada de Laplace a la Ec. 1 se obtiene

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t}\right] = \int_0^{\infty} \frac{\partial C_o}{\partial t} e^{-st} dt = C_o e^{-st} \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} C_o e^{-st} dt, \quad (51)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t}\right] = sF(s) - C_o(x,0), \quad (52)$$

evaluando  $C_o(x,0)$ , sustituyendo la Ec. (48) en la Ec. (52)

---


$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t}\right] = s\mathcal{L}[C_o(x,t)] - C_o^*, \quad (53)$$

ahora se transforma la segunda derivada parcial de la Ec. (47) en

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right] = \int_0^\infty \frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2} e^{-st} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty C_o(x,t) e^{-st} dt, \quad (54)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L}[C_o], \quad (55)$$

sustituyendo la Ec. (53) y Ec. (55) en la Ec. (47), se obtiene:

$$s\mathcal{L}[C_o(x,t)] - C_o^* = D_o \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L}[C_o], \quad (56)$$

como las condiciones inicial es cero se espera que el uso de la transformada de Laplace produzca una expresión sencilla de la solución:

$$\mathcal{L}[C_o(x,t)] = \bar{C}(x,s) = \int_0^\infty C_o(x,t) e^{-st} dt, \quad (57)$$

a partir de la definición anterior la Ec. (56) se transforma en

$$s\bar{C}(x,s) - C_o^* = D_o \frac{d^2}{dx^2} \bar{C}(x,s), \quad (58)$$

$$D_o \frac{d^2}{dx^2} \bar{C}(x,s) - s\bar{C}(x,s) = -C_o^*, \quad (59)$$

dividiendo la ecuación anterior por  $D_o$

$$\frac{d^2}{dx^2} \bar{C}(x,s) - \frac{s}{D_o} \bar{C}(x,s) = -\frac{C_o^*}{D_o}, \quad (60)$$

Aplicando la definición de la Ec. (57) en la condiciones de frontera

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{C}(x,s) = C_o^*, \quad (61)$$

$$\bar{C}(0,s) = 0 \quad (\text{para } s > 0), \quad (62)$$

así el problema inicial planteado en las Ecs. (47)-(50) se reduce a encontrar la solución de la ecuación diferencial ordinaria (Ec. (60) ) sujeta a las condiciones de frontera Ec. (61) y Ec. (62). La solución de la Ec. (60), se puede expresar como una combinación lineal

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x} + B(s)e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x}, \quad (63)$$

donde  $A(s)$  y  $B(s)$  son funciones arbitrarias de la variable  $s$ .

La primera condición de frontera Ec. (61) implica,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{C}(x,s) = C_o^* = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*\infty} + B(s)e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*\infty}, \quad (64)$$

$$C_o^* = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*\infty} + B(s)*0, \quad (65)$$

$$A(s)e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*\infty} = C_o^* - \frac{C_o^*}{s}, \quad (66)$$

$$A(s) = \frac{C_o^* - \frac{C_o^*}{s}}{e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*\infty}} = \frac{C_o^* - \frac{C_o^*}{s}}{\infty} = 0, \quad (67)$$

sustituyendo el valor de  $A(s)$  en la Ec. (63) se obtiene:

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + 0*e^{\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x} + B(s)e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x}, \quad (68)$$

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + B(s)e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x}, \quad (69)$$

evaluando la Ec. (69) con la Ec. (62) se obtiene:

$$\bar{C}(0,s) = 0 = \frac{C_o^*}{s} + B(s)e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}*0},$$

$$\bar{C}(0,s) = 0 = \frac{C_o^*}{s} + B(s), \quad (70)$$

$$B(s) = -\frac{C_o^*}{s},$$

sustituyendo los valores de  $A(s)$  y  $B(s)$  en la Ec. (63) se obtiene la solución general

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{C_o^*}{s} e^{-\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D}}x}. \quad (71)$$

Considerando una situación en donde O es una especie electroactiva que se transporta debido al fenómeno de difusión hacia la superficie del electrodo, donde la especie sufre un proceso redox



si no ocurre otra reacción en el electrodo, entonces la corriente se relaciona con el flujo de O hacia la superficie del electrodo ( $x = 0$ ),  $J_o(0,t)$ , por la ecuación

$$-J_o(0,t) = \frac{i}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}, \quad (73)$$

en este caso se condirá que el número de electrones transferidos a través de la interfase metal/solución en una unidad de tiempo es proporcional a la cantidad de O que reaccionan en el electrodo en ese período de tiempo. Esto es una relación importante en electroquímica, ya que sirve para establecer el vínculo entre los perfiles de concentración cercanos al electrodo y la corriente que fluye en un experimento electroquímico.

En el caso en donde existen varias especies en la solución, la corriente se relaciona con la suma de los flujos en la superficie del electrodo. Se tiene que para  $q$  especies que pudieran sufrir una reacción faradaica

$$\frac{i}{FA} = -\sum_{k=1}^q n_k J_k(0,t) = \sum_{k=1}^q n_k D_k \left[ \frac{\partial C_k(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}. \quad (74)$$

Transformando la Ec. (73) a

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}, \quad (75)$$

la derivada de la Ec. (75) se desarrolla a partir de la Ec. (71)

$$\left[ \frac{\partial \bar{C}(x,s)}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{C_o^*}{s} - \frac{C_o^*}{s} \exp \left[ -\left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right] \right], \quad (76)$$

$$\frac{\partial \bar{C}(x,s)}{\partial x} = -\frac{C_o^*}{s} \frac{\partial}{\partial x} \exp \left[ -\left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right], \quad (77)$$

$$\frac{\partial \bar{C}(x,s)}{\partial x} = \frac{C_o^*}{s} \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \exp \left[ -\left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right], \quad (78)$$

$$\left[ \frac{\partial \bar{C}(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_o^*}{s} \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \exp \left[ - \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} 0 \right], \quad (79)$$

$$\left[ \frac{\partial \bar{C}(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_o^*}{s} \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2}. \quad (80)$$

Sustituyendo la Ec. (80) en la Ec. (75) se obtiene

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = D_o \frac{C_o^*}{s} \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2}, \quad (81)$$

despejando  $\bar{i}(s)$ ,

$$\bar{i}(s) = nFAD_o \frac{C_o^*}{s} \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2}, \quad (82)$$

$$\bar{i}(s) = \frac{nFAD_o^{1/2} C_o^*}{s^{1/2}}, \quad (83)$$

obteniendo la transformada inversa de Laplace

$$\mathcal{L}^{-1} [\bar{i}(s)] = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{nFAD_o^{1/2} C_o^*}{s^{1/2}} \right], \quad (84)$$

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (85)$$

la ecuación anterior se conoce como la ecuación de Cottrell, este mismo procedimiento se emplearía para la transferencia de especies iónicas a través de la interfase líquido/líquido.

## Apéndice B

Las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de especies oxidadas o reducidas en voltamperometría son las siguientes:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}, \quad (86)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2}. \quad (87)$$

---

Las condiciones de frontera para la oxidación en un barrido hacia delante usualmente se asume que se inicia con las especies reducidas presentes en solución, y las condiciones iniciales son

$$C_R(x, 0) = C_R, \quad (88)$$

$$C_O(x, 0) = C_O = 0. \quad (89)$$

En efecto, por el mezclado los valores del potencial de electrodo son mayores que 120 mV más negativos que el potencial redox estándar de los procesos de oxidación bajo investigación, se asume que la concentración en la superficie de especies oxidadas al iniciar el barrido de potencial es despreciable.

Si se asume que el volumen de la solución es lo suficientemente grande, las condiciones de frontera son las siguientes:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = C_R \quad (90)$$

y

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O = 0, \quad (91)$$

la ecuación del flux de difusión en la interfase crea una condición de frontera adicional

$$D_O \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} + D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = 0. \quad (92)$$

La ecuación diferencial se puede resolver utilizando la ecuación de Nernst como una condición de frontera. La ecuación de Nernst que describe el equilibrio en un sistema metal/solución es la siguiente

$$E = E^\theta + \frac{nF}{RT} \ln \left( \frac{C_R}{C_O} \right)_{x=0}, \quad (93)$$

la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente forma:

---


$$\begin{aligned}
E &= E^{\theta'} + \frac{nF}{RT} \ln \left( \frac{C_R}{C_O} \right)_{x=0}, \\
\frac{nF}{RT} \ln \left( \frac{C_R}{C_O} \right)_{x=0} &= E - E^{\theta'}, \\
\ln \left( \frac{C_R}{C_O} \right)_{x=0} &= \frac{RT}{nF} (E - E^{\theta'}), \\
\left( \frac{C_R}{C_O} \right)_{x=0} &= \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E - E^{\theta'}) \right],
\end{aligned} \tag{94}$$

la concentración interfacial para cualquier tiempo se puede calcular utilizando la siguiente ecuación

$$\left( \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \right) = \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E(t) - E^{\theta'}) \right], \tag{95}$$

sustituyendo la definición de la Ec. (11) en la Ec. (95) se obtiene:

$$\left( \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \right) = \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E_i - E^{\theta'} - vt) \right], \tag{96}$$

$$\left( \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \right) = \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E_i - E^{\theta'}) \right] \exp \left[ -\frac{RT}{nF} vt \right]. \tag{97}$$

Definiendo:

$$\theta = \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E_i - E^{\theta'}) \right], \tag{98}$$

$$\sigma = \frac{RT}{nF} v, \tag{99}$$

$$S(t) = \exp \left[ -\frac{RT}{nF} vt \right] = \exp[-\sigma t]. \tag{100}$$

Sustituyendo las definiciones anteriores en la Ec. (97), se obtiene

$$\left( \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \right) = \theta S(t). \tag{101}$$

Para calcular la respuesta corriente-potencial, primero se calculan las concentraciones interfaciales de las especies O o R para sustituirla en la Ecuación de Nernst ( Ec. (101)) .

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en la sección 3.5, se emplea la transformada de Laplace para resolver la ecuación diferencial (Ec. (87) ) y obtener la ecuación general para la concentración de especies reducidas

$$\bar{C}_R = \frac{C_R}{s} + A(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x}, \quad (102)$$

la transformada de Laplace para la corriente se define

$$\bar{I}(s) = nFAD_R \left[ \frac{\partial \bar{C}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}, \quad (103)$$

desarrollando la derivada de la ecuación anterior y evaluando  $x = 0$  se obtiene:

$$\bar{I}(s) = nFAD_R \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{C_R}{s} + A(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \right]_{x=0}, \quad (104)$$

$$\bar{I}(s) = nFAD_R \left[ -A(s) \left( \frac{s}{D_R} \right)^{1/2} \exp \left[ - \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right] \right]_{x=0} = nFAD_R \left[ -A(s) \left( \frac{s}{D_R} \right)^{1/2} \right], \quad (105)$$

a partir de la ecuación anterior se obtiene la constante  $A(s)$ ,

$$A(s) = -\frac{\bar{I}(s)}{nFAD_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}}, \quad (106)$$

sustituyendo la constante  $A(s)$  en la Ec. (102) se obtiene la transformada de Laplace de la concentración interfacial para especies reducidas

$$\bar{C}_R = \frac{C_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFAD_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x}. \quad (107)$$

Evaluando la ecuación anterior en  $x = 0$

$$\bar{C}_R(0,s) = \frac{C_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFAD_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}(\infty)} = \frac{C_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFAD_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}}, \quad (108)$$

para calcular la inversa de la transformada de la Laplace de la ecuación anterior, se empleó el teorema de Convolución que provee la transformada inversa de un producto,

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \bar{F}(s) \cdot \bar{G}(s) \} = \int_0^t F(\tau) \cdot G(t-\tau) d\tau. \quad (109)$$

---

La transformada inversa de  $1/\sqrt{s}$  es  $1/\sqrt{\pi t}$ , la concentración interfacial de la especie reducida es

$$C_R(0,t) = C_R - \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t I(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau. \quad (110)$$

Introduciendo  $f(\tau)$ , el flux de masa interfacial definido por

$$f(\tau) = \frac{I(\tau)}{nFA}, \quad (111)$$

sustituyendo la ecuación anterior en la Ec. (110) se reduce a

$$C_R(0,t) = C_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau, \quad (112)$$

a la integral de la Ec. (112) se le llama comúnmente corriente convolutiva

$$\hat{I}(t) = \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau. \quad (113)$$

Siguiendo un procedimiento similar para las especies oxidadas, se puede mostrar fácilmente que la concentración interfacial para la especie oxidada se obtiene a partir de la ecuación

$$C_o(0,t) = C_o + \frac{1}{\sqrt{\pi D_o}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau, \quad (114)$$

empleando la condición de frontera (Ec. (91)) en la Ec. (114) se obtiene

$$C_o(0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_o}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau, \quad (115)$$

sustituyendo la concentración interfacial de O y R en la condición de frontera en la interfase (Ec. (101))

$$\theta S(t) = \frac{C_R(0,t)}{C_o(0,t)} = \frac{C_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau}{\frac{1}{\sqrt{\pi D_o}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau}, \quad (116)$$

sustituyendo la definición de corriente convolutiva en la ecuación anterior

$$\theta S(t) = \frac{C_R - \hat{I}(t)/\sqrt{\pi D_R}}{\hat{I}(t)/\sqrt{\pi D_o}}, \quad (117)$$

de la ecuación anterior se puede expresar la corriente convolutiva de la siguiente forma:

$$\theta S(t)\hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_O} = C_R - \hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_R}, \quad (118)$$

$$\theta S(t)\hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_O} + \hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_R} = C_R, \quad (119)$$

$$\hat{I}(t) \left( \frac{\theta S(t)}{\sqrt{\pi D_O}} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \right) = C_R, \quad (120)$$

$$\hat{I}(t) \left( \frac{\theta S(t)\sqrt{\pi D_R} + \sqrt{\pi D_O}}{\sqrt{\pi D_O}\sqrt{\pi D_R}} \right) = C_R, \quad (121)$$

$$\hat{I}(t) = \frac{C_R}{\left( \frac{\theta S(t)\sqrt{\pi D_R} + \sqrt{\pi D_O}}{\sqrt{\pi D_O}\sqrt{\pi D_R}} \right)}, \quad (122)$$

$$\hat{I}(t) = \frac{C_R \pi \sqrt{D_O} \sqrt{D_R}}{\theta S(t) \sqrt{\pi D_R} + \sqrt{\pi D_O}}, \quad (123)$$

$$\hat{I}(t) = \frac{C_R \pi \sqrt{D_O} \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi} (\theta S(t) \sqrt{D_R} + \sqrt{D_O})}, \quad (124)$$

$$\hat{I}(t) = \frac{C_R \pi^{1/2} \sqrt{D_O} \sqrt{D_R}}{\theta S(t) \sqrt{D_R} + \sqrt{D_O}}, \quad (125)$$

dividiendo el numerador y denominador por  $\sqrt{D_O}$  se obtiene

$$\hat{I}(t) = \frac{C_R \pi^{1/2} \sqrt{D_R}}{\theta S(t) \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{D_O}} + 1}, \quad (126)$$

la razón entre los coeficientes de difusión de la especie reducida y oxidada se puede definir como un número adimensional

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}}, \quad (127)$$

sustituyendo el número adimensional ( $\xi$ ) en la Ec. (126) se obtiene

---


$$\hat{I}(t) = \frac{C_R \pi^{1/2} \sqrt{D_R}}{\theta S(t) \xi + 1}, \quad (128)$$

para integrar la Ec. (126) se emplea el cambio de variable

$$z = \sigma \tau; \tau = z / \sigma ; \text{Si } z = 0 \quad \tau = 0; \text{Si } z = \sigma t \quad \tau = t, \quad (129)$$

la Ec. (128) se puede integrar de la siguiente forma

$$\int_0^{\sigma t} \frac{g(z)}{C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \frac{1}{1 + \xi \theta(\sigma t)}, \quad (130)$$

definiendo

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma}, \quad (131)$$

al sustituir la definición anterior en la Ec. (130), se genera

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \frac{1}{1 + \xi \theta(\sigma t)}, \quad (132)$$

la función  $\chi(z)$ , también se puede expresar de la siguiente forma

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma} = \frac{f(z)}{C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma}, \quad (133)$$

sustituyendo la definición de  $f(\tau)$  en la ecuación anterior se obtiene

$$\chi(z) = \frac{\frac{I(z)}{nFA}}{C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma}, \quad (134)$$

empleando la definición de  $z$  en la ecuación anterior, se tiene

$$\chi(z) = \frac{I(\sigma t)}{nFA C_R \sqrt{\pi D_R} \sigma}. \quad (135)$$

Los resultados de la aproximación numérica para el cálculo de la corriente adimensional ( $\chi$ ) se muestran en la Figura 46. Los principales resultados de la integración numérica son las siguientes (Girault, 2004):

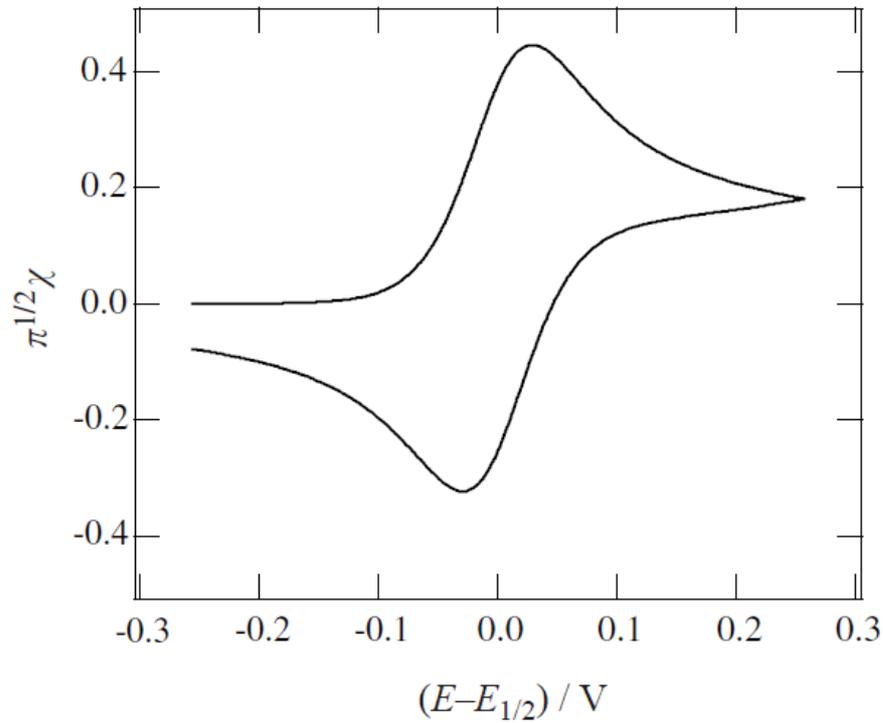


Figura 46. Voltamperograma cíclico adimensional (Girault, 2004)

- i) La Ec. (135) se puede reescribir de la siguiente forma

$$I(\sigma t) = nFA\chi(\sigma t)C_R\sqrt{\pi D_R\sigma}, \quad (136)$$

en la ecuación anterior la corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de polarización y al coeficiente de difusión

- ii) El valor máximo de  $\sqrt{\pi}\chi$  es 0.4463 como se muestra en la Figura 46, y el pico máximo de la corriente se puede simplificar

$$I_p = 0.4463 nFAC_R\sqrt{D_R\sigma}, \quad (137)$$

Reordenando la ecuación anterior y sustituyendo la definición de  $\sigma$  se obtiene

$$I_p = 0.4463 nF\sqrt{\sigma}AC_R\sqrt{D_R}, \quad (138)$$

$$I_p = 0.4463 nF\sqrt{\frac{nF}{RT}v}AC_R\sqrt{D_R}, \quad (139)$$

---


$$I_p = 0.4463 n^{3/2} \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} A C_R \sqrt{D_R}, \quad (140)$$

a 25 °C la ecuación anterior se reduce a

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} A C_R \sqrt{D_R}. \quad (141)$$

La Ec. (141) se conoce como la ecuación de Randles Sevcik, la cual también se puede expresar en términos de densidad de corriente pico

$$j_p = \frac{I_p}{A} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} C_R \sqrt{D_R} \quad (142)$$

- iii) La separación entre el máximo de corriente (en  $E_{1/2} + 28.5/n$  mV) y el mínimo de corriente (en  $E_{1/2} - 28.5/n$  mV) es de  $59/n$  mV
- iv) Los valores de potencial máximo y mínimo son independientes de la velocidad de polarización
- v) Si la cinética de reacción no es lo suficientemente rápida con respecto a la transferencia de masa, se aprecia un incremento en la separación entre los picos de potencial como resultado del incremento de la velocidad de polarización

La metodología desarrollada anteriormente se aplica a todas las reacciones de transferencia limitada por la difusión de los reactivos sobre un electrodo con una superficie plana, así como los productos fuera de este. Por lo tanto, se puede aplicar para el caso de la transferencia de iones a través de la interfase líquido/líquido, del mismo modo que en las reacciones redox para un electrodo (Girault, 2004).

## Apéndice C

### Transformada de Laplace

Una de las técnicas que se usa a menudo en la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias (en general con coeficientes constantes) es la introducción de la transformada de Laplace de  $f(t)$  como sigue:

---


$$\mathcal{L}[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt. \quad (143)$$

Para que la transformada de Laplace esté bien definida debe converger. El conjunto de valores de  $s$  para los cuales esto es cierto depende de cada función  $f(t)$ . Por ejemplo, si  $f(t)$  tiende a una constante para  $t \rightarrow \infty$ , entonces la integral converge para todo  $s > 0$ . Si  $s$  toma valores complejos, es decir  $s = \text{Re}(s) + i\text{Im}(s)$  y, por tanto,  $e^{-st} = e^{-\text{Re}(s)t} [\text{Cos}(\text{Im}(s)t) - i\text{sen}(\text{Im}(s)t)]$  entonces la convergencia requiere la condición  $\text{Re}(s) > 0$ .

Una de las propiedades más importantes y útiles de la transformada de Laplace es la forma en que actúa sobre las derivadas. Integrando por partes en la definición,

$$\mathcal{L}\left[\frac{df}{dt}\right] = \int_0^{\infty} \frac{df}{dt} e^{-st} dt = fe^{-st} \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} fe^{-st} dt, \quad (144)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{df}{dt}\right] = sF(s) - f(0), \quad (145)$$

análogamente

$$\mathcal{L}\left[\frac{d^2f}{dt^2}\right] = s\mathcal{L}\left[\frac{df}{dt}\right] - \frac{df}{dt}(0) = s(sF(s) - f(0)) - \frac{df}{dt}(0), \quad (146)$$

$$\left[\frac{d^2f}{dt^2}\right] = s^2F(s) - sf(0) - \frac{df}{dt}(0). \quad (147)$$

Esta propiedad muestra que la transformada de las derivadas de una función se puede calcular en términos de la transformada de la propia función. En la ecuación aparece una cierta condición "inicial". Por ejemplo para calcular la transformada de la primera derivada  $df/dt$ , se necesita el valor de  $f(0)$ . Igualmente, para calcular la transformada de la segunda derivada  $d^2f/dt^2$ , se necesitan los valores de  $f(0)$  y  $(df/dt)(0)$ .

La transformada de Laplace también se puede usar para resolver ecuaciones en derivadas parciales.

---

## Apéndice D

Ecuación de Randles-Sevcik

$$j_p = 2.69 \times 10^5 c^o n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2}. \quad (148)$$

Análisis dimensional de la ecuación de Randles-Sevcik,

$$\frac{A}{\text{cm}^2} [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \frac{C}{\text{mol V}^{1/2}} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)^{1/2} \left( \frac{\text{V}}{\text{s}} \right)^{1/2}, \quad (149)$$

$$\frac{A}{\text{cm}^2} [=] \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \frac{\text{cm}}{\text{cm}^3} \frac{\text{V}^{1/2}}{\text{V}^{1/2}} \frac{C}{\text{S}} = \frac{C}{\text{cm}^2 \text{S}}. \quad (150)$$

Sustituyendo la siguiente definición

$$A = \frac{C}{\text{s}}, \quad (151)$$

en la Ec. (150) se obtiene

$$\frac{A}{\text{cm}^2} [=] \frac{C}{\text{cm}^2 \text{S}} = \frac{A}{\text{cm}^2}. \quad (152)$$

## Apéndice E

A partir de los voltaperogramas cíclicos reportados por Heredia 2004 y Velázquez y *col.* 2008 se gráfico la densidad de corriente pico positiva y negativa contra la raíz cuadrada del potencial de polarización (Figura 47).

Siguiendo un procedimiento similar al descrito para las triazinas (sección 7.2.2.1), se calcularon los valores de los coeficientes de difusión que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Coeficientes de difusión calculados a partir de resultados reportados en la bibliografía

Herbicida	$D^a$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$D^o$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
Atrazina	$1.38 \times 10^{-5}$	$1.027 \times 10^{-5}$
Ametrina	$1.56 \times 10^{-5}$	$9.71 \times 10^{-6}$
Prometrina	$2.07 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-5}$
Prometrina	$9.89 \times 10^{-6}$	$5.64 \times 10^{-6}$

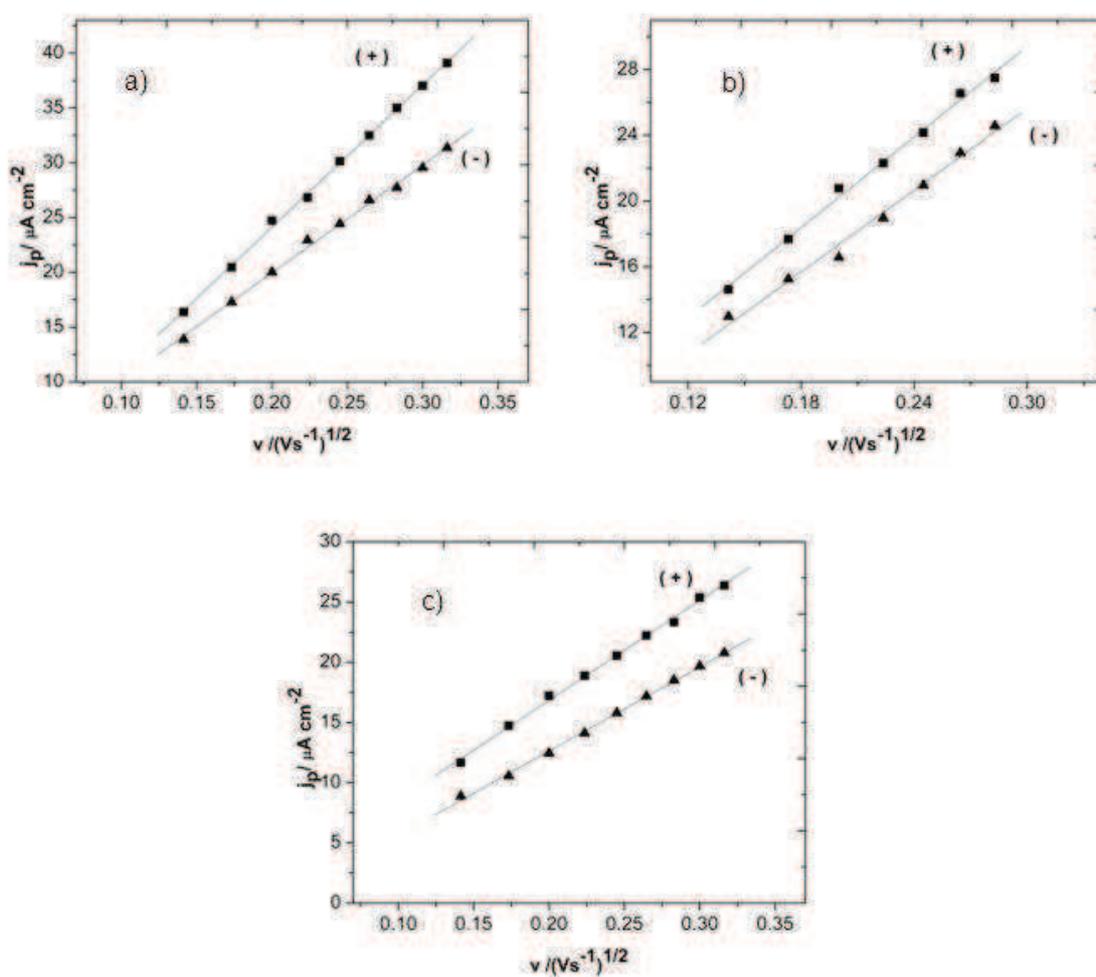


Figura 47. Relación entre los picos de densidad de corriente positiva (+) y negativa (-) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia de: a) ametryn, b) atrazina y c) prometryn.

---

## Apéndice F

### Método de solución

#### Aproximación de derivadas por diferencias finitas

La información del método de diferencias finitas que se presenta a continuación, está basado del libro de Nieves y Domínguez 2004.

La expansión de una función  $f(x)$  diferenciable en una serie de Taylor alrededor de un punto  $x_i$  está definida por

$$f(x_i + a) = f(x_i) + af'(x_i) + \frac{a^2}{2!} f''(x_i) + \frac{a^3}{3!} f'''(x_i) + \dots \quad (153)$$

La serie de Taylor se emplea para aproximar la derivada de la función en  $x_i$  a partir de los valores de la función en  $x_i$  y en  $x_i + a$ . Para ello considérese que  $a > 0$  (con esto la Ec. (153) es válida delante del punto  $x_i$ ) y que  $a$  es tan pequeña ( $a \ll 1$ ) como para desprestigiar los términos tercero, cuarto, etc., del lado derecho de la expansión, con lo que la derivada  $f'(x)$  puede aproximarse así

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = f'(x_i) \approx \frac{f(x_i + a) - f(x_i)}{a}. \quad (154)$$

La Ec. (154) es la aproximación de la primera derivada de  $f(x)$  en  $x_i$  con diferencias hacia adelante.

Un resultado similar, válido a la izquierda de  $x_i$  se obtendrá restando  $a$  de  $x_i$  en la Ec. (153); esto es

$$f(x_i - a) = f(x_i) - af'(x_i) + \frac{a^2}{2!} f''(x_i) - \frac{a^3}{3!} f'''(x_i) + \dots \quad (155)$$

y como  $a \ll 1$ , puede llegarse a

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = f'(x_i) \approx \frac{f(x_i) - f(x_i - a)}{a}, \quad (156)$$

la aproximación a la primera derivada de  $f(x)$  en  $x_i$  con diferencias hacia atrás.

Por otro lado, si se resta miembro a miembro las Ecs. (155) y (156), se aplican los razonamientos anteriores, se llega a la expresión

---


$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = f'(x_i) \approx \frac{f(x_i + a) - f(x_i - a)}{2a}. \quad (157)$$

Conocida como la aproximación a la primera derivada de  $f(x)$  en  $x_i$  con diferencias centrales.

Si en las expansiones Ec. (153) y Ec. (155) se desprecian los términos quinto, sexto, etc., del lado derecho y de los términos que quedan se suman miembro a miembro, así se obtiene

$$f''(x_i) = \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x_i} \approx \frac{f(x_i + a) - 2f(x_i) + f(x_i - a)}{a^2}, \quad (158)$$

que es la aproximación de la segunda derivada de  $f(x)$  en  $x_i$  por diferencias centrales.

Las aproximaciones de derivadas no están restringidas a funciones de una sola variable; cuando se tiene una función de dos variables, por ejemplo  $C_A(y, z)$ , sus derivadas parciales se pueden obtener de la siguiente forma

La expansión de una función  $C_A(y, z)$  diferente en una serie de Taylor alrededor de un punto  $y_i$  está definida por

$$C_A(y_i + a, z) = C_A(y_i, z) + aC_A'(y_i, z) + \frac{a^2}{2!}C_A''(y_i, z) + \frac{a^3}{3!}C_A'''(y_i, z) + \dots \quad (159)$$

La serie de Taylor se emplea para aproximar la derivada de la función en  $y_i$  a partir de los valores de la función en  $y_i$  y en  $y_i + a$ . Para ello considérese que  $a > 0$  (con esto la Ec. (159) es válida delante del punto  $y_i$ ) y que  $a$  es tan pequeña ( $a \ll 1$ ) como para despreciar los términos tercero, cuarto, etc., del lado derecho de la expansión, con lo que la derivada  $C_A'(y_i + a, z)$  puede aproximarse así

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial y} \right|_{y_i} = C_A'(y_i, z) \approx \frac{C_A(y_i + a, z) - C_A(y_i, z)}{a}. \quad (160)$$

La Ec. (160) es la aproximación de la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $y_i$  con diferencias hacia adelante.

---

Un resultado similar, valido a la izquierda de  $y_i$  se obtendrá restando a de  $y_i$  en la Ec. (159) ; esto es

$$C_A(y_i - a, z) = C_A(y_i, z) - aC_A'(y_i, z) + \frac{a^2}{2!}C_A''(y_i, z) - \frac{a^3}{3!}C_A'''(y_i, z) + \dots \quad (161)$$

y como  $a \ll 1$ , puede llegarse a

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial y} \right|_{y_i} = C_A'(y_i, z) \approx \frac{C_A(y_i, z) - C_A(y_i - a, z)}{a}, \quad (162)$$

la aproximación a la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $y_i$  con diferencias hacia atrás.

Por otro lado, si se resta miembro a miembro las Ecs. (159) y (161), se aplican los razonamientos anteriores, se llega a la expansión

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial y} \right|_{y_i} = C_A'(y_i + a, z) \approx \frac{C_A(y_i + a, z) - C_A(y_i - a, z)}{2a}, \quad (163)$$

conocida como la aproximación a la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $y_i$  con diferencias centrales.

Si en las expresiones (159) y (161) se consideran solo los cuatro primeros términos del lado derecho y se suman miembro a miembro los términos que quedan, se obtiene

$$C_A''(y_i, z_j) = \left. \frac{\partial^2 C_A(y, z)}{\partial y^2} \right|_{(y_i, z_j)} \approx \frac{C_A(y_i + a, z_j) - 2C_A(y_i, z_j) + C_A(y_i - a, z_j)}{a^2}. \quad (164)$$

Siguiendo un procedimiento similar al de las Ecs. (159) y (160), se obtiene una aproximación en diferencias hacia delante de la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $z_j$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z_j} = C_A'(y, z_j) \approx \frac{C_A(y, z_j + b) - C_A(y, z_j)}{b}. \quad (165)$$

Siguiendo el procedimiento de las Ecs. (161) y (162), se obtiene la aproximación en diferencias hacia atrás de la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $z_j$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z_j} = C_A'(y, z_j) \approx \frac{C_A(y, z_j) - C_A(y, z_j - b)}{b}. \quad (166)$$

A partir del procedimiento de las Ecs. (159), (161) y (163), se obtiene la aproximación en diferencias centrales de la primera derivada de  $C_A(y, z)$  en  $z_j$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z_j} = C_A'(y, z_j + b) \approx \frac{C_A(y, z_j + b) - C_A(y, z_j - b)}{2b}. \quad (167)$$

Empleando el procedimiento descrito de la Ec. (153) a la Ec. (167), se generaron las aproximaciones por diferencias finitas a la primera y segunda derivada que se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 9. Diferencias finitas

Tipo de diferencias finitas	Expresión
Diferencias centrales	$\left. \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right _{(x_i, t_j)} = \frac{C(x_i + 1, t_j) - 2C(x_i, t_j) + C(x_i - 1, t_j)}{\Delta x^2}$
Diferencias hacia delante	$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right _{0, t_j} = \frac{C(x_i, t_j + 1) - C(x_i, t_j)}{\Delta t}$
	$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{\delta, t_j} = \frac{C(x_i + 1, t_j) - C(x_i, t_j)}{\Delta x}$
Diferencias hacia atrás	$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right _{\delta, t_j} = \frac{C(x_i, t_j) - C(x_i, t_j - 1)}{\Delta t}$
	$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{\delta, t_j} = \frac{C(x_i, t_j) - C(x_i - 1, t_j)}{\Delta x}$

### Ecuaciones para la capa difusa en la fase Acuosa

Balance general

$$\frac{\partial(C_i^a)}{\partial t} = D_i^a \frac{\partial^2 C_i^a(x)}{\partial x^2}, \quad (168)$$

sustituyendo las definiciones de diferencias finitas hacia delante y central de la Tabla 9 en la Ec. (168)

$$\frac{C_i^a(x_i, t_j + 1) - C_i^a(x_i, t_j)}{\Delta t} = D_i^a \frac{C_i^a(x_i + 1, t_j) - 2C_i^a(x_i, t_j) + C_i^a(x_i - 1, t_j)}{\Delta x^2}, \quad (169)$$

despejando  $C_i^a(x_i, t_j + 1)$  de la Ec. (169), se obtiene:

---


$$C_i^a(x_i, t_j + 1) = \Delta t * D_i^a \frac{C_i^a(x_i + 1, t_j) - 2C_i^a(x_i, t_j) + C_i^a(x_i - 1, t_j)}{\Delta x^2} + C_i^a(x_i, t_j). \quad (170)$$

Sujeta a una condición inicial y dos condiciones de frontera.

Condición inicial

$$C_{i(x,0)}^a = 0. \quad (171)$$

Condiciones de frontera

CF1

$$C_{i(0,t)}^a = C_{inicial}^a, \quad (172)$$

CF2

$$D_i^a \frac{\partial C_i^a}{\partial x} \Big|_{\delta 1,t} = D_i^o \frac{\partial C_i^o}{\partial x} \Big|_{\delta 1,t}. \quad (173)$$

Sustituyendo las definiciones de diferencias finitas hacia delante y hacia atrás de la primera derivada (verTabla 9) en la Ec. (173), se obtiene:

$$D_i^a \frac{C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i - 1, t_j)}{\Delta x} \Big|_{\delta 1,t} = D_i^o \frac{C_i^o(x_i + 1, t_j) - C_i^o(x_i, t_j)}{\Delta x} \Big|_{\delta 1,t}, \quad (174)$$

$$C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i - 1, t_j) = \frac{D_i^o}{D_i^a} [C_i^o(x_i + 1, t_j) - C_i^o(x_i, t_j)]. \quad (175)$$

Para la interfase  $x = \delta 1$

$$C_i^a(x_i, t_j) = C_i^o(x_i, t_j). \quad (176)$$

Sustituyendo la Ec. (176) en la Ec. (175), se obtiene:

$$C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i - 1, t_j) = \frac{D_i^o}{D_i^a} [C_i^o(x_i + 1, t_j) - C_i^a(x_i, t_j)], \quad (177)$$

$$C_i^a(x_i, t_j) \left( 1 + \frac{D_i^o}{D_i^a} \right) = \frac{D_i^o}{D_i^a} C_i^o(x_i + 1, t_j) + C_i^a(x_i - 1, t_j), \quad (178)$$

$$C_i^a(x_i, t_j) = \frac{\frac{D_i^o}{D_i^a} C_i^o(x_i + 1, t_j) + C_i^a(x_i - 1, t_j)}{\left( 1 + \frac{D_i^o}{D_i^a} \right)}. \quad (179)$$

---

La  $C_i^a(x_i+1, t_j)$  de la Ec. (179) se calcula empleando la ecuación de Nernst

$$\Delta_o^a \phi = \Delta_o^a \phi^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i^+}^o}{a_{i^+}^a}. \quad (180)$$

Considerando que  $a_{i^+} = C_{i^+}$

$$\frac{C_{i^+}^o}{C_{i^+}^a} = e^{\frac{zF}{RT}(\Delta_o^a \phi - \Delta_o^a \phi^\theta)}, \quad (181)$$

$$C_{i^+}^a = \frac{C_{i^+}^o}{e^{\frac{zF}{RT}(\Delta_o^a \phi - \Delta_o^a \phi^\theta)}}. \quad (182)$$

### Ecuaciones para la capa difusa en la fase orgánica

Balance general

$$\frac{\partial(C_i^o)}{\partial t} = D_i^o \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_i^o(x). \quad (183)$$

Sustituyendo las definiciones de diferencias finitas hacia delante y central de la Tabla 9 en la Ec. (183)

$$\frac{C_i^o(x_i, t_j+1) - C_i^o(x_i, t_j)}{\Delta t} = D_i^o \frac{C_i^o(x_i+1, t_j) - 2C_i^o(x_i, t_j) + C_i^o(x_i-1, t_j)}{\Delta x^2}, \quad (184)$$

$$C_i^o(x_i, t_j+1) = \Delta t * D_i^o \frac{C_i^o(x_i+1, t_j) - 2C_i^o(x_i, t_j) + C_i^o(x_i-1, t_j)}{\Delta x^2} + C_i^o(x_i, t_j), \quad (185)$$

sujeta a una condición inicial y dos condiciones de frontera.

Condición inicial

$$C_{i(x,0)}^o = 0. \quad (186)$$

Condición de frontera 1

$$D_i^o \left. \frac{\partial C_i^o}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}} = D_i^a \left. \frac{\partial C_i^a}{\partial x} \right|_{\delta_{1,t}}, \quad (187)$$

---


$$D_i^o \frac{C_i^o(x_i, t_j) - C_i^o(x_i + 1, t_j)}{\Delta x} \Big|_{\delta 1, t} = D_i^a \frac{C_i^a(x_i - 1, t_j) - C_i^a(x_i, t_j)}{\Delta x} \Big|_{\delta 1, t}, \quad (188)$$

$$\frac{D_i^o}{D_i^a} [C_i^o(x_i - 1, t_j) - C_i^o(x_i, t_j)] = C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i + 1, t_j). \quad (189)$$

Para la interfase  $x = \delta 1$

$$C_i^o(x_i, t_j) = C_i^a(x_i, t_j). \quad (190)$$

Sustituyendo la Ec. (190) en la Ec. (189), se obtiene:

$$\frac{D_i^o}{D_i^a} [C_i^o(x_i - 1, t_j) - C_i^a(x_i, t_j)] = C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i + 1, t_j), \quad (191)$$

$$\frac{D_i^o}{D_i^a} [C_i^o(x_i - 1, t_j) - C_i^a(x_i, t_j)] = C_i^a(x_i, t_j) - C_i^a(x_i + 1, t_j), \quad (192)$$

$$C_i^a(x_i, t_j) = \frac{\frac{D_i^o}{D_i^a} C_i^a(x_i + 1, t_j) + C_i^o(x_i - 1, t_j)}{\frac{D_i^o}{D_i^a} + 1}, \quad (193)$$

donde  $C_i^a(x_i + 1, t_j)$  se calcula a partir de la Ec. (182).

La condición de frontera 2 (Ec. (179)) de la fase orgánica es igual a la condición de frontera 1 de la fase acuosa (Ec. (193)).

Condición de frontera 2

$$D_i^o \frac{\partial C_i^o}{\partial x} \Big|_{\delta 2, t} = 0, \quad (194)$$

$$D_i^o \frac{C_i^o(x_i, t_j) - C_i^o(x_i + 1, t_j)}{\Delta x} \Big|_{\delta 2, t} = 0, \quad (195)$$

$$C_i^o(x_i, t_j) - C_i^o(x_i + 1, t_j) = 0, \quad (196)$$

$$C_i^o(x_i, t_j) = C_i^o(x_i + 1, t_j), \quad (197)$$