

Medida de propiedades de electrolitos basados en Líquidos Iónicos para dispositivos electroquímicos

David Ausín Neira

Tesis doctoral UDC / Año 2022



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Medida de propiedades de electrolitos basados en Líquidos Iónicos para dispositivos electroquímicos

Autor: David Ausín Neira

Tesis doctoral UDC / Año 2022

Directora: Luisa María Segade Zas

Tutor: Óscar Cabeza Gras

Programa de doctorado en Física Aplicada



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Dra. Luisa María Segade Zas, Profesora Titular del Departamento de Física y Ciencias de la Tierra perteneciente a la Universidade da Coruña,

INFORMA:

Que la memoria titulada “*Medida de propiedades de electrolitos basados en líquidos iónicos para dispositivos electroquímicos*” ha sido realizada por D. David Ausín Neira bajo mi dirección, y constituye la tesis que presenta para optar al grado de Doctor por la Universidade da Coruña.

A Coruña, 21 de enero de 2022

SEGADE ZAS
LUISA MARIA

Firmado digitalmente
por SEGADE ZAS LUISA
MARIA - Fecha:
2022.01.21 01:11:02
+01'00'

Fdo.: Luisa María Segade Zas

Vº.Bº. del tutor

CABEZA
GRAS OSCAR

Digitally signed by
CABEZA GRAS OSCAR -
Date: 2022.01.21
13:34:29 +01'00'

Fdo.: Oscar Cabeza Gras

Agradecimientos

A mi directora, Luisa María Segade Zas, por su dirección, dedicación, apoyo y tiempo para la realización de este trabajo.

A la profesora Elisa González Romero, por su dirección y ayuda en la parte electroquímica de este trabajo.

A Óscar, Montse, Sandra, Esther y Manolo, por su compañerismo y bienvenida en el grupo de investigación y laboratorio.

A Elba, a quien también comunico mi apoyo ahora que comienza su turno.

A Pilar y Silvia, de la Unidad de Apoyo a la Docencia e Investigación en la Facultad de Ciencias, que siempre están dispuestas a ayudar amablemente.

Al personal de los Servicios de Apoyo a la Investigación.

A la Fundación Segundo Gil Dávila, por el apoyo económico en forma de beca, que hizo posible la finalización de este trabajo.

A COST, por su apoyo financiero para actividades formativas.

A mis padres, por su apoyo y comprensión.

A mi abuelo, que me ha acogido en su casa durante todo este periodo.

A mi familia en general.

A mis amigos, por estar ahí.

A todos aquellos que han contribuido, directa o indirectamente, y apoyado a la elaboración de este trabajo.

A todos,

Gracias.

Resumen

En este trabajo, se presenta el estudio de mezclas de dos líquidos iónicos próticos, nitrato de etilamonio y nitrato de propilamonio, con pequeñas cantidades de agua o sales de nitrato con los cationes metálicos de litio, calcio, magnesio y aluminio. Estas mezclas se caracterizaron, tanto física como electroquímicamente, con el objetivo de aportar información para su uso en un futuro como posibles electrolitos. Asimismo, se amplió el estudio del líquido iónico aprótico 1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato y sus mezclas al 20 %p/p de agua, una sin sulfato de magnesio adicionado y otra saturada. Estas dos mezclas, publicadas por el grupo de investigación, forman geles a temperatura ambiente, lo que aporta un valor añadido.

Los resultados obtenidos para los electrolitos propuestos presentan tendencias definidas en las diferentes propiedades físicas: densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, índice de refracción y tensión superficial. Estas tendencias pueden describirse en función de la temperatura, el contenido de la sustancia adicionada o las características del catión metálico. Por otro lado, el estudio electroquímico mediante voltamperometría se centró en las ventanas de potencial electroquímico, donde destacan las mezclas con las sales de nitrato de magnesio y de aluminio y la influencia del agua en el compuesto de imidazolio.

Resumo

Neste traballo preséntanse o estudo de mesturas de dous líquidos iónicos próticos, nitrato de etilamonio e nitrato de propilamonio, con pequenas cantidades de auga ou sales de nitrato cos catións metálicos de litio, calcio, magnesio e aluminio. Estas mesturas caracterizáronse, tanto física como electroquimicamente, co fin de proporcionar información para o seu uso futuro como posibles electrólitos. Ademais, ampliouse o estudo do líquido iónico aprótico 1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato e as súas mesturas ao 20 %p/p de auga, unha sen sulfato de magnesio incorporado e outra saturada. Estas dúas mesturas, publicadas polo grupo de investigación, forman xeles a temperatura ambiente, o que aporta un valor engadido.

Os resultados obtidos para os electrólitos propostos mostran tendencias definidas nas diferentes propiedades físicas: densidade, viscosidade, condutividade eléctrica, índice de refracción e tensión superficial. Estas tendencias pódense describir en función da temperatura, do contido da substancia engadida ou as características do catión metálico incorporado. Por outra banda, o estudo electroquímico mediante voltamperometría centrouse nas ventás de potencial electroquímico, onde destacan as mesturas coas sales de nitrato de magnesio e aluminio e a influencia da auga sobre o composto de imidazolio.

Abstract

In this work, we present mixtures of two protic ionic liquids, ethylammonium nitrate and propylammonium nitrate, with small amounts of water or nitrate salts with the metal cations of lithium, calcium, magnesium and aluminium. These mixtures were characterized, both physically and electrochemically, in order to provide information for their future use as possible electrolytes. At the same time, this work deepened in the study of the aprotic ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium octylsulfate and its mixtures at 20 %w/w of water, one without the addition of magnesium sulfate and the other saturated. These two mixtures, published by the research group, form gels at room temperature, which provides added value.

The results obtained for the proposed electrolytes show clear trends for the different physical properties: density, viscosity, electrical conductivity, refractive index and surface tension. These trends can be described depending on the temperature, the content of the added substance or the metal cation characteristics. On the other hand, the electrochemical study by voltammetry focused on the electrochemical potential windows, where the mixtures with magnesium and aluminium nitrate salts and the influence of water on the imidazolium compound stand out.

Prefacio

Esta tesis doctoral se ha realizado en el Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña, dentro del grupo Mesturas del Departamento de Física y Ciencias de la Tierra. En concreto, este trabajo ha formado parte de las actividades de investigación llevadas a cabo en relación con la Red Gallega de Líquidos Iónicos, concedida por la Xunta de Galicia con la referencia ED431D 2017/06, y dos proyectos nacionales. El primero de ellos titulado “Aplicación de líquidos iónicos dopados con sales como electrolitos avanzados para dispositivos electroquímicos y fotónicos” y concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad con la referencia MAT2014-57943-C3-3-P, mientras el segundo titulado “Caracterización de la estabilidad electroquímica y del transporte de carga en líquidos iónicos e ionogeles híbridos” fue financiado por el Ministerio de Ciencia, Investigación y Universidades, bajo la referencia MAT2017-89239-C2-2-P. Adicionalmente, el autor de este trabajo doctoral recibió financiación mediante dos becas por parte de la Fundación Segundo Gil Dávila y COST (*European Cooperation in Science and Technology*), esta última bajo la referencia COST Action CM1206.

En las últimas décadas, se ha tratado de sustituir los disolventes orgánicos, que presentan diversas dificultades, por otros compuestos más seguros. La presente tesis participa, bajo la red y los proyectos previamente mencionados, en la línea de investigación para el posible empleo líquidos iónicos como electrolitos. Así, se estudiaron este tipo de compuestos con el fin de reemplazar los actuales disolventes orgánicos en los dispositivos electroquímicos.

De forma más específica, la presente tesis doctoral se enmarca en las primeras etapas de la investigación, donde se lleva a cabo la caracterización de los electrolitos propuestos para su posterior desarrollo y aplicación en el campo.

Los electrolitos recogidos en esta memoria se basan en tres líquidos iónicos. Dos de estos líquidos son de naturaleza prótica, nitrato de etilamonio y nitrato de propilamonio, mientras que el tercero es de naturaleza aprótica, 1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato. La caracterización de estos líquidos iónicos próticos y sus mezclas con agua o sales ha englobado cinco propiedades físicas (densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, índice de refracción y tensión superficial), a la vez que ha incluido un estudio electroquímico mediante la técnica de voltamperometría. Por otra parte, el estudio del líquido iónico aprótico es una continuación de los trabajos realizados por el grupo de investigación, ampliando en esta memoria su caracterización electroquímica y la de sus mezclas más prometedoras.

De esta manera, la presente tesis doctoral se enmarca en la caracterización de los líquidos iónicos, y sus mezclas, para su aplicación como posibles electrolitos en dispositivos electroquímicos, sustituyendo a los actuales disolventes orgánicos. Con este objetivo, el trabajo presentado pretende aportar información básica que permita el futuro desarrollo y aplicación de los electrolitos propuestos en el campo.

Tabla de Contenidos

Informe de la directora	
Agradecimientos	
Resumen	
Resumo	
Abstract	
Prefacio	
Tabla de Contenidos	
Acrónimos y Símbolos	
1. Introducción	1
2. Estado del arte	7
3. Objetivos	19
4. Metodología	23
4.0. Preparación de muestras	25
4.1. Densidad	32
4.1.1. Fundamento teórico	33
4.1.2. Equipo	34
4.1.3. Procedimiento de medida	35
4.2. Viscosidad	35
4.2.1. Fundamento teórico	36
4.2.2. Equipo	37
4.2.3. Procedimiento de medida	38
4.3. Conductividad eléctrica	38
4.3.1. Fundamento teórico	39
4.3.2. Equipo	42
4.3.3. Procedimiento de medida	44
4.4. Índice de refracción	44
4.4.1. Fundamento teórico	45
4.4.2. Equipo	48
4.4.3. Procedimiento de medida	49
4.5. Tensión superficial	49
4.5.1. Fundamento teórico	50
4.5.2. Equipo	53
4.5.3. Procedimiento de medida	55

4.6. Voltamperometría	55
4.6.1. Fundamento teórico	55
4.6.2. Equipo	60
4.6.2.1. Equipo de la UVigo	60
4.6.2.2. Equipo de la UDC	62
4.6.3. Procedimiento de medida	65
4.6.3.1. Procedimiento en la UVigo	66
4.6.3.2. Procedimiento en la UDC	66
5. Resultados experimentales	69
5.1. Densidad	71
5.2. Viscosidad	76
5.3. Conductividad eléctrica	81
5.4. Índice de refracción	86
5.5. Tensión superficial	89
5.6. Voltamperometría	91
5.6.0. Optimización	92
5.6.1. EAN	103
5.6.2. PAN	115
5.6.3. EMImOS	125
6. Discusión de resultados	133
6.1. Densidad	136
6.2. Viscosidad	172
6.3. Conductividad eléctrica	205
6.4. Índice de refracción	243
6.5. Tensión superficial	250
6.6. Voltamperometría	259
7. Conclusiones generales	313
8. Bibliografía	319
Anexo I. Índice de Tablas	339
Anexo II. Índice de Figuras	347
Anexo III. Artículo	363

Acrónimos y Símbolos

EMImOS	1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato	σ_{ion}	Densidad superficial de carga
F_0	Amplitud de la fuerza de oscilación externa	s	Desviación estándar
Θ	Ángulo	s%	Desviación porcentual
Θ_c	Ángulo crítico o límite	Δ	Diferencia o Variación
A	Área	L o l	Distancia
$U(r_{ion})$	Campo electrostático en la superficie del ion	DGC	Electrodo de trabajo de disco de carbono vítreo
z	Carga del catión	DPt	Electrodo de trabajo de disco de platino
D	Coefficiente de difusión	NHE	Electrodo normal de hidrógeno
Q	Coefficiente de reacción	SPE	Electrodo serigrafiado
C	Concentración	DRP-C110	Electrodo serigrafiado de grafito
w	Concentración de agua	DRP-C110 act	Electrodo serigrafiado de grafito activado
$[Li^+]$ litio	Concentración de catión litio	DRP-C110 CNT	Electrodo serigrafiado de grafito con nanotubos de carbono
$[Me^{n+}]$ metálico	Concentración de catión metálico	DRP-C220 BT	Electrodo serigrafiado de oro tratado a baja temperatura
κ	Conductividad eléctrica	DRP-C220 BT	Electrodo serigrafiado de oro tratado a alta temperatura
κ_{∞}	Conductividad eléctrica a temperatura infinita	E_a	Energía de activación del flujo o del movimiento iónico
Λ	Conductividad molar	τ	Esfuerzo tangencial
b	Constante de amortiguamiento	ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
F	Constante de Faraday	USA	Estados Unidos de América
R	Constante de los gases ideales		
K	Constante elástica		
ρ	Densidad		
J	Densidad de corriente		
ρ_L	Densidad de un líquido		

COST	<i>European Cooperation in Science and Technology</i>	E^0	Potencial formal de reducción
FerriCN	Ferricianuro	E_i	Potencial inicial
Fc	Ferroceno	$E_{m\acute{a}x}$	Potencial máximo
FerroCN	Ferrocianuro	$E_{m\acute{m}n}$	Potencial mínimo
ω	Frecuencia angular	E_p	Potencial de pico
ω_R	Frecuencia de	E_{ox}	Potencial de oxidación
oscilación		E_{red}	Potencial de reducción
F	Fuerza	r	Radio o distancia del eje central
n_D	ndice de refracción	r_{cap}	Radio de un capilar
I	Intensidad de corriente	r_{ion}	Radio iónico
i_p	Intensidad de respuesta de pico	R_s	Resistencia de polarización
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	R	Resistencia eléctrica
LI	Líquido iónico	SAI	Sericios de Apoyo a la Investigación
ALI	Líquido iónico aprótico	S	Superficie
PLI	Líquido iónico prtico	T	Temperatura
m	Masa	T_0	Temperatura de Vogel o de transición vítreas
m_L	Masa de un líquido	σ	Tensión superficial
m_0	Masa de una celda	W	Trabajo
M	Masa molar	UDC	Universidade da Coruna
M	Módulo del momento	USC	Universidade de Santiago de Compostela
EAN	Nitrato de etilamonio	UVigo	Universidade de Vigo
PAN	Nitrato de propilamonio	v	Velocidad
n	N de electrones intercambiados en redox	v	Velocidad de barrido
H	Pendiente de la ecuación de Randles-Sevcik	c	Velocidad de la luz en el vacío
τ	Periodo de oscilación	EPW	Ventana de potencial electroquímico
P	Peso		
E	Potencial		

η	Viscosidad	LSV	Voltamperometría
η_{∞}	Viscosidad a temperatura infinita	lineal	
		V	Volumen
CV	Voltamperometría cíclica	V_L	Volumen de un líquido

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los científicos han tratado de ser respetuosos con el medio ambiente mediante la reducción de los residuos generados, tanto en cantidad como toxicidad. En este contexto, el interés en los líquidos iónicos (LIs) surge parcialmente para sustituir los disolventes orgánicos convencionales que, a pesar de su utilidad, presentan grandes limitaciones y toxicidad ¹⁻⁴.

El primer líquido iónico que fue sintetizado fue obra de Walden en el año 1914 ⁵. Sin embargo, no fue hasta mucho después, alrededor de 1992, cuando varias investigaciones demostraron su estabilidad, tanto en aire como en agua. Al mismo tiempo, comenzó la preocupación por el medioambiente y el efecto que los disolventes orgánicos volátiles tienen en él. Todo ello contribuyó a que los estudios acerca de esta clase de compuestos comenzaran a crecer exponencialmente hasta nuestros días.

De manera general, los líquidos iónicos son, como su nombre indica, sustancias compuestas enteramente por iones que presentan un punto de fusión inferior a 100 °C y puntos de ebullición muy altos, de tal manera que se encuentran en estado líquido a las temperaturas de trabajo habituales. En su origen, estos compuestos se creían con una baja o nula toxicidad ⁶⁻⁷, pero estudios más recientes muestran que muchos son en realidad nocivos para el medioambiente ⁸⁻¹⁰.

Además de las propiedades mencionadas anteriormente, otras propiedades que también exhiben muchas de estas sales, si bien no todas, son las siguientes ¹¹⁻¹⁴:

- Presentan una alta capacidad de disolución o para disolverse en otros disolventes
- Alta estabilidad química, lo que significa que son químicamente inertes y no inflamables.
- Alta estabilidad térmica como disolvente, superando en muchos casos los 300 °C.
- Alto calor específico.

¹ Sochová, I.; Hofman, J.; Holoubek, I. *Environ. Int.* **2007**, *33*, 798–804.

² White, R. F.; Proctor, S. P. *Lancet*, **1997**, *349*, 1239–1243.

³ Schenker, M. B.; Jacobs, J. A. *Tuber. Lung Dis.* **1996**, *77*, 4–18.

⁴ Guo, F.; Hase, W.; Ozaki, Y.; Konno, Y.; Inatsuki, M.; Nishimura, K.; Hashimoto, N.; Fujita, O. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2019**, *109*, 109858.

⁵ Walden P. *Bull. Acad. Imp. Sci. Petersbg.* **1914**, 405–422.

⁶ Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.

⁷ Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, 1^a ed.; Springer-Science+Business Media, Nueva York, USA, **2002**; *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*.

⁸ Pham T. P.; Cho, C.-W.; Yun, Y.-S. *Water Res.* **2010**, *44*, 352–372.

⁹ Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z. *CLEAN – Soil Air Water* **2007**, *35*, 42–48.

¹⁰ Bubalo, M. C.; Radošević, K.; Redovniković, I. R.; Halambek, J.; Srček, V. G. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *99*, 1–12.

¹¹ Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302*, 792–793.

¹² Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, 1^a ed.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2003**; *ACS Symposium Series Volume 856*.

¹³ Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2002**; *ACS Symposium Series Volume 818*.

¹⁴ Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297.

INTRODUCCIÓN

- Presentan una acidez tipo Brønsted-Lowry o tipo Lewis y generalmente son superácidos.
- En general, son fáciles de preparar. Cuanto más simples son, más sencilla es su síntesis. Con el desarrollo de la tecnología y nuevas rutas de fabricación, su coste se hace con el tiempo también más asequible.
- Originalmente eran fácilmente reciclables, aunque los líquidos iónicos desarrollados en la última década pueden generar problemas en su tratamiento tras ser usados, principalmente debido a los grupos funcionales orgánicos empleados.
- Usualmente, presentan una buena conductividad eléctrica dada la alta concentración de iones en el medio.
- Densidad mayor que la del agua y viscosidad superior a la de los disolventes moleculares convencionales.
- En muchos se observa una amplia ventana electroquímica, de hasta 6 V.

Los líquidos iónicos han sido aplicados en muchos campos de estudio diferentes. Algunos ejemplos son como disolventes orgánicos¹⁵⁻¹⁶, catalizadores¹⁷, líquidos térmicos¹⁸ o en cromatografía¹⁹. Este amplio abanico de aplicaciones se debe en parte a la versatilidad que presentan los LIs, siendo posible un número de combinaciones casi infinita de cationes y aniones, generalmente un catión orgánico con un anión inorgánico, que se traduce en la capacidad de ajustar las propiedades deseadas para una determinada aplicación²⁰⁻²¹. Esta sobreabundancia de posibilidades ha llevado a que no se disponga de un estudio completo de las propiedades de muchos LIs y sus mezclas, como consecuencia de la síntesis de otros nuevos más prometedores.

Existe un gran número de áreas, además de las ya mencionadas, donde los líquidos iónicos han sido aplicados o se busca una manera de hacerlo. Sin embargo, es necesario resaltar que, con las propiedades generales que presentan y dado que están formados enteramente por iones, uno de los primeros ámbitos en el que se han querido aplicar ha sido el electroquímico²²⁻²⁴, específicamente en el campo de las baterías. Dentro de

¹⁵ Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23–25.

¹⁶ Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Reddy, R. G.; Rogers, R. D. In *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, 1^a ed.; Rogers, R. D., Seddon, K. R., Eds.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2003**; *ACS Symposium Series Volume 856*, pp. 121–133.

¹⁷ Gordon, C. M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *222*, 101–117.

¹⁸ Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilke, J. S. *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181–188.

¹⁹ Piotr Marszał, M.; Kaliszan, R. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 127–140.

²⁰ Ferraz, R.; Prudêncio, C.; Vieira, M.; Fernandes, R.; Noronha, J. P.; Petrovski, Z. *Organic Chem. Curr. Res.* **2015**, *4*, 1.

²¹ Kärkkäinen, J. Preparation and Characterization of Some Ionic Liquids and Their Use in the Dimerization Reaction of 2-methylpropene. Acta Universitatis Ouluensis, University of Oulu, Finland, **2007**.

²² Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.

²³ Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.

²⁴ Menne, S.; Pires, J.; Anouti, M.; Balducci, A. *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 39–41.

este dominio, los líquidos iónicos ofrecían nuevas posibilidades como electrolitos soporte para sustituir los altamente volátiles, inflamables y contaminantes componentes de las baterías de la época y poder aplicar otro catión que no fuera el litio, el cual es muy escaso en el planeta Tierra ²⁵⁻²⁷.

Es dentro de este campo de trabajo donde se engloba el estudio de la presente memoria. En este trabajo, se ha recuperado el primer líquido iónico prático (PLI) reportado por Walden en 1914 ⁵, el nitrato de etilamonio (EAN), junto con otro compuesto de la misma familia, el nitrato de propilamonio (PAN). Partiendo de estos líquidos, se han preparado mezclas acuosas y salinas, que se han caracterizado con el objetivo de presentar una información base para su estudio como posibles sustitutos de los actuales electrolitos en baterías. De esta forma, el agua se ha estudiado desde el punto de vista de un cosolvente, mientras se han buscado sales que aportaran cationes metálicos útiles al sistema. Las sales inorgánicas seleccionadas poseen el mismo anión que los PLIs e incluyen un catión habitual en el campo, el litio, así como otros con diferentes valencias como el calcio, el magnesio y el aluminio.

La caracterización de las mezclas propuestas ha englobado tanto una parte física como un estudio electroquímico. Dentro del campo de la física, se han medido cinco propiedades físicas donde se incluyen la densidad (ρ), la viscosidad (η), la conductividad eléctrica (κ), el índice de refracción (n_D) y la tensión superficial (σ). Por otro lado, el estudio electroquímico se ha centrado en la determinación del intervalo entre los límites de potencial, denominado ventana de potencial electroquímico (EPW), así como la detección de reacciones redox en el sistema, mediante la técnica de voltamperometría. Parte del estudio electroquímico se llevó a cabo durante una estancia en el Laboratorio de Electroanálisis y (Bio)Sensores de la Universidade de Vigo (UVigo), bajo la tutoría de Elisa González Romero, que sirvió de punto de partida para la implementación de la técnica en el laboratorio de Física del Grupo Mesturas de la Universidade da Coruña (UDC), donde se ha llevado a cabo fundamentalmente el trabajo de esta memoria. La caracterización de los electrolitos se ha realizado a 25 °C, extendiendo el intervalo en ρ , η y κ de 5 a 95 °C.

Adicionalmente, se ha trabajado con un tercer LI de la familia de los líquidos iónicos apróticos (ALI) basado en un catión de imidazolio, el 1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato (EMImOS). Este ALI y sus mezclas, con agua y sulfato de magnesio, han sido caracterizados previamente por el grupo de investigación ²⁸, en el que se presenta su capacidad para formar geles. En el trabajo de la presente memoria, se ha ampliado la caracterización de este ALI puro y sus mezclas óptimas mediante el estudio electroquímico. Las mezclas óptimas se seleccionaron en base a la menor temperatura de gelificación mostrada en el mencionado trabajo, siendo las dos escogidas aquellas con un contenido del 20 %p/p en agua, sin sulfato de magnesio adicionado y saturada.

⁵ Walden P. *Bull. Acad. Imp. Sci. Petersbg.* **1914**, 405–422.

²⁵ Giffin, G. A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 13378–13389.

²⁶ Liu, Z.; Bertram, P.; Endres, F. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, 21, 2021–2027.

²⁷ Gao, X.; Mariani, A.; Jeong, S.; Liu, X.; Dou, X.; Ding, M.; Moretti, A.; Passerini, S. *J. Power Sources* **2019**, 423, 52–59.

²⁸ Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 8724–8736.

INTRODUCCIÓN

De esta forma, y con el objetivo general de caracterizar las mezclas para el estudio futuro de su viabilidad como electrolitos o como base para nuevos, el trabajo de la presente memoria pretende determinar la influencia de las diferentes variables en las propiedades de los líquidos iónicos estudiados. Además, de ser posible, se ha buscado correlacionar todos los parámetros con cada propiedad de manera conjunta.

2. ESTADO DEL ARTE

Previamente al trabajo realizado, se llevó a cabo una extensa búsqueda acerca de las propiedades a caracterizar para los distintos electrolitos propuestos. Los líquidos iónicos próticos seleccionados como base para su preparación, EAN y PAN, poseen una larga historia, siendo el EAN el primer LI sintetizado en 1914. Por ese motivo, se ha esperado desde un comienzo la existencia de una gran cantidad de publicaciones relacionadas con estos líquidos, especialmente el EAN. Asimismo, las propiedades físicas estudiadas (densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, índice de refracción y tensión superficial) se aplican habitualmente en la caracterización de nuevos materiales, habiendo medidas en el estado del arte con frecuencia. La misma situación se aplica para la técnica de voltamperometría dada su relación con las aplicaciones electroquímicas.

Centrándose en los electrolitos preparados, se ha encontrado una extensa cantidad de publicaciones del EAN con agua, como ya se esperaba, siendo más limitada para el PAN y muy escasa para las mezclas con las sales de nitrato de los diferentes cationes metálicos (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}). Por otro lado, durante la búsqueda del estado del arte, se han recopilado trabajos de EMImOS y las cinco propiedades físicas mencionadas. Sin embargo, no se ha encontrado ninguna referencia relativa a estudios voltamperométricos de este ALI. Las publicaciones encontradas se muestran a continuación, divididas según la propiedad y para cada sistema.

Tabla 2.1. Referencias con valores de densidad para EAN y sus mezclas acuosas.

DENSIDAD EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Allen, M.; Evans, D. F.; Lumry, R. <i>J. Solut. Chem.</i> 1985 , <i>14</i> , 549–560.	29
Anareddy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. <i>ACS Omega</i> 2016 , <i>1</i> , 407–416.	30
Angell, C. A.; Xu, W.; Belieres, J.; Yoshizawa, M. US Patent US 7,867,658 B2; filed 03 May 2004 and issued 11 January 2011.	31
Atkin, R.; Warr, G. G. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2007 , <i>111</i> , 5162–5168.	33
Atkin, R.; Warr, G. G. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2008 , <i>112</i> , 4164–4166.	34
Atkin, R.; Warr, G. G. In <i>Ionic Liquids: From Knowledge to Application</i> ; Plechkova, N. V., Rogers, R. D., Seddon, K. R.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, 2009 ; <i>ACS Symposium Series Volume 1030</i> , pp. 317–333.	35
Barycki, M.; Sosnowska, A.; Gajewicz, A.; Bobrowski, M.; Wileńska, D.; Skurski, P. <i>et al. Fluid Ph. Equilibria</i> 2016 , <i>427</i> , 9–17.	37
Benhlila, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. <i>J. Chim. Phys.</i> 1998 , <i>95</i> , 25–44.	39
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , <i>1184</i> , 6–18.	40
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 11302–11312.	42
Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , <i>120</i> , 2397–2406.	46
Frost, D. S.; Ngan, M.; Dai, L. L. <i>Langmuir</i> 2013 , <i>29</i> , 9310–9315.	52
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006 , <i>110</i> , 22479–22487.	57
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , <i>108</i> , 206–237.	59
Hadded, M.; Biquard, M.; Letellier, P. Schaal, R. <i>Can. J. Chem.</i> 1985 , <i>63</i> , 565–570.	61
Hadded, M.; Mayaffre, A.; Letellier, P. <i>J. Chim. Phys.</i> 1989 , <i>86</i> , 525–537.	63
Kaneko, K.; Izumi, Y.; Kitawaki, K.; Hattori, S.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , <i>329</i> , 115610.	68

ESTADO DEL ARTE

Kanzaki, R.; Uchida, K.; Song, X.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. <i>Anal. Sci.</i> 2008 , <i>24</i> , 1347–1349.	69
López-Barrón, C. R.; Wagner, N. J. <i>Langmuir</i> 2012 , <i>28</i> , 12722–12730.	73
Malham, I. B.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2007 , <i>39</i> , 1132–1143.	75
Mariani, A.; Russina, O.; Caminiti, R.; Triolo, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2015 , <i>212</i> , 947–956.	76
Mariani, A.; Caminiti, R.; Ramondo, F.; Salvitti, G.; Mocci, F.; Gontrani, L. <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2017 , <i>8</i> , 3512–3522.	77
Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; and Varela, L. M. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2014 , <i>118</i> , 761–770.	79
Perlt, E.; Ray, P.; Hansen, A.; Malberg, F.; Grimme, S.; Kirchner, B. <i>J. Chem. Phys.</i> 2018 , <i>148</i> , 193835.	84
Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. <i>J. Solution Chem.</i> 1993 , <i>22</i> , 1159–1178.	85
Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , <i>352</i> , 407–425.	86
Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , <i>1037</i> , 49–82.	87
Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. <i>J. Therm. Anal. Calorim.</i> 2011 , <i>103</i> , 29–33.	88
Russina, O.; Mariani, A.; Caminiti, R.; Triolo, A. <i>J. Solution Chem.</i> 2015 , <i>44</i> , 669–685.	94
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , <i>222</i> , 663–670.	95
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , <i>411</i> , 61–79.	96
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , <i>117</i> , 13930–13935.	98
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 2014 , <i>430</i> , 56–60.	99
Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 2801–2813.	101
Sonnleitner, T.; Nikitina, V.; Nazet, A.; Buchner, R. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2013 , <i>15</i> , 18445–18452.	102
Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2015 , <i>119</i> , 8826–8841.	103
Sugden, S.; Wilkins, H. <i>J. Chem. Soc.</i> 1929 , 1291–1298.	104
Thater, J. C.; Gérard, V.; Stubenrauch, C. <i>Langmuir</i> 2014 , <i>30</i> , 8283–8289.	106
Usula, M.; Matteoli, E.; Leonelli, F.; Mocci, F.; Marincola, F. C.; Gontrani, L.; Porcedda, S. <i>Fluid Ph. Equilibria</i> 2014 , <i>383</i> , 49–54.	108
Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G., Atkin, R. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2011 , <i>13</i> , 20828–20835.	109
Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatze, U. <i>J. Phys. Chem. A</i> 2001 , <i>105</i> , 8646–8650.	112
Yalcin, D.; Drummond, C. J.; Greaves, T. L. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2019 , <i>21</i> , 6810–6827.	113
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. <i>J. Solution Chem.</i> 2010 , <i>39</i> , 1531–1548.	114
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. <i>J. Solut. Chem.</i> 2015 , <i>44</i> , 686–702.	116

Tabla 2.2. Referencias con valores de densidad para PAN y sus mezclas acuosas.

DENSIDAD PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Atkin, R.; Warr, G. G. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2007 , <i>111</i> , 5162–5168	33
Atkin, R.; Warr, G. G. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2008 , <i>112</i> , 4164–4166.	34
Atkin, R.; Warr, G. G. In <i>Ionic Liquids: From Knowledge to Application</i> ; Plechkova, N. V., Rogers, R. D., Seddon, K. R.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, 2009 ; <i>ACS Symposium Series Volume 1030</i> , pp. 317–333.	35
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , <i>1184</i> , 6–18.	40

Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 11302–11312.	42
Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , <i>120</i> , 2397–2406.	46
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , <i>108</i> , 206–237.	59
Kaneko, K.; Izumi, Y.; Kitawaki, K.; Hattori, S.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , <i>329</i> , 115610.	68
Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , <i>352</i> , 407–425.	86
Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , <i>1037</i> , 49–82.	87
Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. <i>J. Therm. Anal. Calorim.</i> 2011 , <i>103</i> , 29–33.	88
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , <i>222</i> , 663–670.	95
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , <i>411</i> , 61–79.	96
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , <i>117</i> , 13930–13935.	98
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 2014 , <i>430</i> , 56–60.	99
Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 2801–2813.	101
Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2015 , <i>119</i> , 8826–8841.	103
Usula, M.; Matteoli, E.; Leonelli, F.; Mocci, F.; Marincola, F. C.; Gontrani, L.; Porcedda, S. <i>Fluid Ph. Equilibria</i> 2014 , <i>383</i> , 49–54.	108
Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2011 , <i>13</i> , 20828–20835.	109

Tabla 2.3. Referencias con valores de densidad para mezclas de EAN con sales.

DENSIDAD EAN + LiNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ o Al(NO ₃) ₃	
Referencia	Nº
Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. <i>J. Chem. Phys.</i> 2015 , <i>143</i> , 124507.	55
Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. <i>et al. Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2018 , <i>20</i> , 19071–19081.	56
Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2014 , <i>118</i> , 761–770.	79

Tabla 2.4. Referencias con valores de densidad para mezclas de PAN con sales.

DENSIDAD PAN + LiNO ₃	
Referencia	Nº
Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2015 , <i>17</i> , 5298–5307.	80

Tabla 2.5. Referencias con valores de densidad para EMImOS y sus mezclas.

DENSIDAD EMImOS	
Referencia	Nº
Bahadur, I.; Naidoo, M.; Naidoo, P.; Ramdath, S.; Ramjugernath, D.; Ebenso, E. E. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2016 , <i>92</i> , 35–42.	36
Cabeza, O.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Otero-Cemadas, L.; López-Lago, E. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2014 , <i>75</i> , 52–57.	43

ESTADO DEL ARTE

Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Ausín, D. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2017 , <i>112</i> , 267–275.	44
Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A. <i>et al. Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2018 , <i>20</i> , 8724–8736.	28
Costa, A. J. L.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2011 , <i>56</i> , 3433–3441.	48
García-Garabal, S.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Segade, L.; Tojo, E. <i>et al. Electrochim. Acta</i> 2017 , <i>231</i> , 94–102.	54
Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2009 , <i>54</i> , 2576–2583.	64
Rilo, E.; Varela, L. M.; Cabeza, O. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2012 , <i>57</i> , 2136–2142.	91
Rilo, E.; Vila, J.; García-Garabal, S.; Varela, L. M.; Cabeza, O. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , <i>117</i> , 1411–1418.	92
Russina, O.; Gontrani, L.; Fazio, B.; Lombardo, D.; Triolo, A.; Caminiti, R. <i>Chem. Phys. Lett.</i> 2010 , <i>493</i> , 259–262.	93

Tabla 2.6. Referencias con valores de viscosidad para EAN y sus mezclas acuosas.

VISCOSIDAD EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Anaredy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. <i>ACS Omega</i> 2016 , <i>1</i> , 407–416.	30
Angell, C. A.; Xu, W.; Belieres, J.; Yoshizawa, M. US Patent US 7,867,658 B2; filed 03 May 2004 and issued 11 January 2011.	31
Barycki, M.; Sosnowska, A.; Gajewicz, A.; Bobrowski, M.; Wileńska, D.; Skurski, P. <i>et al. Fluid Ph. Equilibria</i> 2016 , <i>427</i> , 9–17.	37
Benhlila, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. <i>J. Chim. Phys.</i> 1998 , <i>95</i> , 25–44.	39
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , <i>1184</i> , 6–18.	40
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 11302–11312.	42
Canongia Lopes, J. N. C.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , <i>120</i> , 2397–2406.	46
Chagnes, A.; Tougui, A.; Carré, B.; Ranganathan, N.; Lemordant, D. <i>J. Solut. Chem.</i> 2004 , <i>33</i> , 247–255.	47
Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Roman, R.; Casassa, E. Z. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 1982 , <i>88</i> , 89–96.	49
Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. <i>J. Phys. Chem.</i> 1983 , <i>87</i> , 3537–3541.	50
Frost, D. S.; Ngan, M.; Dai, L. L. <i>Langmuir</i> 2013 , <i>29</i> , 9310–9315.	52
Frost, D. S.; Machas, M.; Perea, B.; Dai, L. L. <i>Langmuir</i> 2013 , <i>29</i> , 10159–10165	53
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006 , <i>110</i> , 22479–22487.	57
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2007 , <i>111</i> , 4082–4088.	58
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , <i>108</i> , 206–237.	59
Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2016 , <i>120</i> , 26960–26967.	65
Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2016 , <i>18</i> , 9232–9239.	66
Kaneko, K.; Izumi, Y.; Kitawaki, K.; Hattori, S.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , <i>329</i> , 115610.	68
Kundu, N.; Roy, A.; Dutta, R.; Sarkar, N. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2016 , <i>120</i> , 5481–5490.	72
López-Barrón, C. R.; Wagner, N. J. <i>Langmuir</i> 2012 , <i>28</i> , 12722–12730.	73
Mariani, A.; Bonomo, M.; Wu, B.; Centrella, B.; Dini, D.; Castner Jr., E. W.; Gontrani, L. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2017 , <i>19</i> , 27212–27220.	78
Oleinkova, A.; Bonetti, M. <i>J. Sol. Chem.</i> 2002 , <i>31</i> , 397–413.	83
Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. <i>J. Solution Chem.</i> 1993 , <i>22</i> , 1159–1178.	85

Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , 352, 407–425.	86
Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , 1037, 49–82.	87
Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2015 , 119, 6311–6316.	89
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , 411, 61–79.	96
Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. <i>Electroanalysis</i> 2000 , 12, 223–226.	97
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , 117, 13930–13935.	98
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 2014 , 430, 56–60.	99
Sonnleitner, T.; Nikitina, V.; Nazet, A.; Buchner, R. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2013 , 15, 18445–18452.	102
Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2015 , 119, 8826–8841.	103
Turton, D. A.; Sonnleitner, T.; Ortner, A.; Walther, M.; Hefter, G.; Seddon, K. R. <i>et al. Faraday Discuss.</i> 2012 , 154, 145–153.	107
Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatze, U. <i>J. Phys. Chem. A</i> 2001 , 105, 8646–8650.	112
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. <i>J. Electroanal. Chem.</i> 2014 , 717–718, 189–195.	115
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. <i>J. Solut. Chem.</i> 2015 , 44, 686–702.	116

Tabla 2.7. Referencias con valores de viscosidad para PAN y sus mezclas acuosas.

VISCOSIDAD PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , 1184, 6–18.	40
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , 116, 11302–11312.	42
Campetella, M.; Mariani, A.; Sadun, C.; Wu, E.; Castner, E. W.; Gontrani, L. <i>J. Chem. Phys.</i> 2018 , 148, 134507.	45
Canongia Lopes, J. N. C.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , 120, 2397–2406.	46
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , 108, 206–237.	59
Kaneko, K.; Izumi, Y.; Kitawaki, K.; Hattori, S.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , 329, 115610.	68
Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , 352, 407–425.	86
Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , 1037, 49–82.	87
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , 411, 61–79.	96
Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. <i>Electroanalysis</i> 2000 , 12, 223–226.	97
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , 117, 13930–13935.	98
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 2014 , 430, 56–60.	99
Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2015 , 119, 8826–8841.	103

Tabla 2.8. Referencias con valores de viscosidad para mezclas de EAN con sales.

VISCOSIDAD EAN + LiNO ₃	
Referencia	Nº
Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2016 , 120, 26960–26967.	65
Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2015 , 119, 6311–6316.	89

Tabla 2.9. Referencias con valores de viscosidad para EMImOS y sus mezclas.

VISCOSIDAD EMImOS	
Referencia	Nº
Bahadur, I.; Naidoo, M.; Naidoo, P.; Ramdath, S.; Ramjugernath, D.; Ebenso, E. E. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2016 , <i>92</i> , 35–42.	36
Cabeza, O.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Otero-Cemadas, L.; López-Lago, E. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2014 , <i>75</i> , 52–57.	43
Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Ausín, D. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2017 , <i>112</i> , 267–275.	44
Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A. <i>et al. Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2018 , <i>20</i> , 8724–8736.	28
Costa, A. J. L.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2011 , <i>56</i> , 3433–3441.	48
García-Garabal, S.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Segade, L.; Tojo, E. <i>et al. Electrochim. Acta</i> 2017 , <i>231</i> , 94–102	54
Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2009 , <i>54</i> , 2576–2583.	64
Kawada, S.; Watanabe, S.; Tadokoro, C.; Sasaki, S. <i>Tribology Letters</i> 2018 , <i>66</i> , 8.	70

Tabla 2.10. Referencias con valores de conductividad eléctrica para EAN y sus mezclas acuosas.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Angell, C. A.; Xu, W.; Belieres, J.; Yoshizawa, M. US Patent US 7,867,658 B2; filed 03 May 2004 and issued 11 January 2011.	31
Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Dridi, Y.; Galiano, H.; Lemordant, D. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2008 , <i>112</i> , 13335–13343.	32
Belieres, J.; Gervasio, D.; Angell, A. <i>Chem. Commun.</i> 2006 , 4799–4801.	38
Benhlila, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. <i>J. Chim. Phys.</i> 1998 , <i>95</i> , 25–44.	39
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 11302–11312.	42
Canongia Lopes, J. N. C.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , <i>120</i> , 2397–2406.	46
Filippov, A.; Alexandrov, A. S.; Gimatdinov, R.; Ullah Shah, F. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , <i>340</i> , 116841.	51
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006 , <i>110</i> , 22479–22487.	57
Krueger, M.; Bründermann, E.; Funkner, S.; Weingärtner, H.; Havenith, M. <i>J. Chem. Phys.</i> 2010 , <i>132</i> , 101101.	71
López-Barrón, C. R.; Wagner, N. J. <i>Langmuir</i> 2012 , <i>28</i> , 12722–12730.	73
Mariani, A.; Bonomo, M.; Wu, B.; Centrella, B.; Dini, D.; Castner Jr., E. W.; Gontrani, L. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2017 , <i>19</i> , 27212–27220.	78
Nancarrow, P.; Al-Othman, A.; Kumar Mital, D.; Döpking, S. <i>Energy</i> 2021 , <i>220</i> , 119761.	82
Oleinikova, A.; Bonetti, M. <i>J. Solut. Chem.</i> 2002 , <i>31</i> , 397–413.	83
Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. <i>J. Solution Chem.</i> 1993 , <i>22</i> , 1159–1178.	85
Sonnleitner, T.; Nikitina, V.; Nazet, A.; Buchner, R. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2013 , <i>15</i> , 18445–18452.	102
Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2015 , <i>119</i> , 8826–8841.	103
Weingärtner, H.; Merkel, T.; Këshammer, S.; Schröer, W.; Wiegand, S. <i>Ber. Bunsenges. Phys. Chem.</i> 1993 , <i>97</i> , 970–975.	111
Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatze, U. <i>J. Phys. Chem. A</i> 2001 , <i>105</i> , 8646–8650.	112

Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. <i>J. Electroanal. Chem.</i> 2014 , 717–718, 189–195.	115
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. <i>J. Solut. Chem.</i> 2015 , 44, 686–702.	116

Tabla 2.11. Referencias con valores de conductividad eléctrica para PAN y sus mezclas acuosas.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , 116, 11302–11312.	42
Canongia Lopes, J. N. C.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2016 , 120, 2397–2406.	46

Tabla 2.12. Referencias con valores de conductividad eléctrica para mezclas de EAN con sales.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EAN + LiNO ₃	
Referencia	Nº
Filippov, A.; Alexandrov, A. S.; Gimatdinov, R.; Ullah Shah, F. <i>J. Mol. Liq.</i> 2021 , 340, 116841.	51

Tabla 2.13. Referencias con valores de conductividad eléctrica para EMImOS y sus mezclas.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EMImOS	
Referencia	Nº
Cabeza, O.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Otero-Cemadas, L.; López-Lago, E. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2014 , 75, 52–57.	43
Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Ausín, D. <i>et al. J. Chem. Thermodynamics</i> 2017 , 112, 267–275.	44
Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A. <i>et al. Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2018 , 20, 8724–8736.	28
García-Garabal, S.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Segade, L.; Tojo, E. <i>et al. Electrochim. Acta</i> 2017 , 231, 94–102.	54
Nancarrow, P.; Al-Othman, A.; Kumar Mital, D.; Döpking, S. <i>Energy</i> 2021 , 220, 119761.	82
Rilo, E.; Vila, J.; García-Garabal, S.; Varela, L. M.; Cabeza, O. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , 117, 1411–1418.	92

Tabla 2.14. Referencias con valores de índice de refracción para EAN y sus mezclas acuosas.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , 1184, 6–18.	40
Bonetti, M.; Oleinikova, A.; Bervillier, C. <i>J. Phys. Chem. B</i> 1997 , 101, 2164–2173.	41
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , 116, 11302–11312.	42
Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. <i>J. Phys. Chem.</i> 1983 , 87, 3537–3541.	50
Frost, D. S.; Machas, M.; Perea, B.; Dai, L. L. <i>Langmuir</i> 2013 , 29, 10159–10165.	53
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006 , 110, 22479–22487.	57
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , 108, 206–237.	59
Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2018 , 250, 283–286.	67
Moore, L. J.; Summers, M. D.; Ritchie, A. D. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2013 , 15, 13489–13498.	81
Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , 352, 407–425.	86

ESTADO DEL ARTE

Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , 1037, 49–82.	87
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , 222, 663–670.	95
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , 411, 61–79.	96
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , 117, 13930–13935.	98
Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatz, U. <i>J. Phys. Chem. A</i> 2001 , 105, 8646–8650.	112

Tabla 2.15. Referencias con valores de índice de refracción para PAN y sus mezclas acuosas.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. <i>J. Chromatogr. A</i> 2008 , 1184, 6–18.	40
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , 116, 11302–11312.	42
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , 108, 206–237.	59
Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. <i>J. Mol. Liq.</i> 2018 , 250, 283–286.	67
Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. <i>J. Chromatogr. A</i> 1986 , 352, 407–425.	86
Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 2004 , 1037, 49–82.	87
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , 222, 663–670.	95
Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. <i>J. Chromatogr. A</i> 1987 , 411, 61–79.	96
Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2013 , 117, 13930–13935.	98

Tabla 2.16. Referencias con valores de índice de refracción para EMImOS y sus mezclas.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN EMImOS	
Referencia	Nº
Bahadur, I.; Naidoo, M.; Naidoo, P.; Ramdath, S.; Ramjugernath, D.; Ebenso, E. E. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2016 , 92, 35–42.	36
Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2009 , 54, 2576–2583.	64
Russina, O.; Gontrani, L.; Fazio, B.; Lombardo, D.; Triolo, A.; Caminiti, R. <i>Chem. Phys. Lett.</i> 2010 , 493, 259–262.	93

Tabla 2.17. Referencias con valores de tensión superficial para EAN y sus mezclas acuosas.

TENSIÓN SUPERFICIAL EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Benhlila, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. <i>J. Chim. Phys.</i> 1998 , 95, 25–44.	39
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , 116, 11302–11312.	42
Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Roman, R.; Casassa, E. Z. <i>J. Colloid Interface Sci</i> 1982 , 88, 89–96.	49
Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. <i>J. Phys. Chem.</i> 1983 , 87, 3537–3541.	50
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodziewska, I.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006 , 110, 22479–22487.	57
Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2007 , 111, 4082–4088.	58

Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , <i>108</i> , 206–237.	59
Greaves, T. L.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2011 , <i>13</i> , 20441–20452.	60
Hadded, M.; Bahri, H.; Letellier, P. <i>J. Chim. Phys.</i> 1986 , <i>83</i> , 419–426.	62
Hadded, M.; Mayaffre, A.; Letellier, P. <i>J. Chim. Phys.</i> 1989 , <i>86</i> , 525–537.	63
Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2017 , <i>8</i> , 4264–4267.	90
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , <i>222</i> , 663–670.	95
Sugden, S.; Wilkins, H. <i>J. Chem. Soc.</i> 1929 , 1291–1298.	104
Wakeham, D.; Eschebach, D.; Webber, G. B.; Atkin, R.; Warr, G. G. <i>Aust. J. Chem.</i> 2012 , <i>65</i> , 1554–1556.	110
Yalcin, D.; Drummond, C. J.; Greaves, T. L. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2019 , <i>21</i> , 6810–6827.	113

Tabla 2.18. Referencias con valores de tensión superficial para PAN y sus mezclas acuosas.

TENSIÓN SUPERFICIAL PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. <i>et al. J. Phys. Chem. B</i> 2012 , <i>116</i> , 11302–11312.	42
Greaves, T. L.; Drummond, C. J. <i>Chem. Rev.</i> 2008 , <i>108</i> , 206–237.	59
Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2017 , <i>8</i> , 4264–4267.	90
Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. <i>et al. J. Mol. Liq.</i> 2016 , <i>222</i> , 663–670.	95

Tabla 2.19. Referencias con valores de tensión superficial para EMImOS y sus mezclas.

TENSIÓN SUPERFICIAL EMImOS	
Referencia	Nº
Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. <i>P. J. Chem. Eng. Data</i> 2009 , <i>54</i> , 2576–2583.	64

Tabla 2.20. Referencias con estudios voltamperométricos para EAN y sus mezclas acuosas.

VOLTAMPEROMETRÍA EAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Anaredy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. <i>ACS Omega</i> 2016 , <i>1</i> , 407–416.	30
Benhlila, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. <i>J. Chim. Phys.</i> 1998 , <i>95</i> , 25–44.	39
Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. <i>Electroanalysis</i> 2000 , <i>12</i> , 223–226.	97
Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. <i>J. Mater. Chem.</i> 2011 , <i>21</i> , 7622–7629.	100
Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. <i>Electrochim. Acta</i> 2012 , <i>81</i> , 98–105.	105
Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. <i>J. Electroanal. Chem.</i> 2014 , <i>717–718</i> , 189–195.	115

Tabla 2.21. Referencias con estudios voltamperométricos para PAN y sus mezclas acuosas.

VOLTAMPEROMETRÍA PAN + H ₂ O	
Referencia	Nº
Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2018 , <i>122</i> , 11777–11788.	74
Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. <i>Electroanalysis</i> 2000 , <i>12</i> , 223–226.	97

3. OBJETIVOS

El trabajo presentado en esta memoria pretende investigar mezclas basadas en LIs, con el propósito de su estudio futuro como sustitutos de los actuales electrolitos en baterías. De esta forma, el objetivo general de la investigación realizada se puede establecer como el siguiente:

-Presentar información acerca de mezclas basadas en LIs para futuros estudios de su viabilidad como electrolitos en baterías.

Con este fin, se ha realizado la caracterización de los hipotéticos electrolitos propuestos mediante la determinación de varias propiedades físicas, así como con un estudio electroquímico. Estos electrolitos se basan en diferentes LIs y sus mezclas con un cosolvente o con sales inorgánicas de cationes metálicos. Algunas de las propiedades físicas medidas se han realizado en un intervalo amplio de temperatura. En base a esto, se definen dos objetivos principales que apoyan el objetivo general:

-Caracterización física y electroquímica de los electrolitos propuestos.

-Estudio de la influencia de la temperatura y los compuestos adicionados.

La caracterización física de los electrolitos propuestos ha abordado cinco propiedades físicas: densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, índice de refracción y tensión superficial. De estas propiedades, las tres primeras se han estudiado en un amplio intervalo de temperaturas, entre 5 y 95 °C, mientras que las dos propiedades restantes se limitaron a 25 °C. Por otro lado, el estudio electroquímico se ha centrado en la determinación de la ventana de potencial electroquímico y la detección de reacciones redox a 25 °C mediante la voltamperometría.

Acerca de los electrolitos propuestos, estos se prepararon empleando dos líquidos iónicos próticos como base, EAN y PAN, a los cuales se adicionó agua (H₂O) o sales de nitrato de litio (LiNO₃), calcio (Ca(NO₃)₂), magnesio (Mg(NO₃)₂) y aluminio (Al(NO₃)₃). Asimismo, se ha incluido en el estudio electroquímico un líquido iónico aprótico, EMImOS, y sus dos mezclas con un contenido del 20 %p/p en agua, sin sulfato de magnesio (MgSO₄) adicionado y en saturación. En conjunto, en el trabajo presentado se definen los siguientes objetivos específicos:

-Medida de la densidad, la viscosidad y la conductividad eléctrica de los electrolitos propuestos, basados en EAN y PAN, en función de la temperatura.

-Medida del índice de refracción y la tensión superficial a 25 °C de los electrolitos propuestos, basados en EAN y PAN.

-Determinación de la ventana de potencial electroquímico y detección de las reacciones redox en los electrolitos propuestos a 25 °C mediante voltamperometría.

-Estudio de la influencia de la temperatura en la densidad, la viscosidad y la conductividad eléctrica de los electrolitos basados en EAN y PAN.

-Estudio de la influencia de la adición de agua y/o sales en las diferentes propiedades.

4. METODOLOGÍA

4.0. Preparación de muestras.

La capacidad de muchos líquidos iónicos de incorporar grandes cantidades de agua, cuando entran en contacto con la atmósfera ¹¹⁷⁻¹¹⁸, requiere que se tomen grandes precauciones para evitar su contaminación. Consecuentemente, la manipulación de los compuestos de partida y la preparación de las muestras estudiadas en este trabajo, se realizó en una cámara hermética de humedad reducida mediante sílica-gel (Figura 4.0.1). Dicha humedad se controla regularmente de manera que no supera en ningún momento el 15 % de humedad relativa. Adicionalmente, se preservaron todas las muestras en tubos herméticos para líquidos con doble sellado de Parafilm y teflón. En la Tabla 4.0.1, se muestra una lista de los compuestos de partida empleados en este trabajo, junto su procedencia y pureza correspondientes.

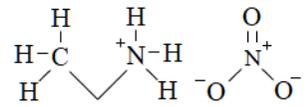
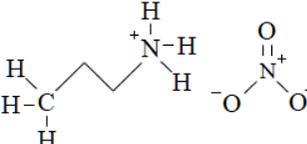
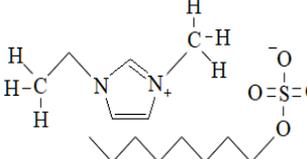
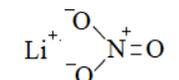
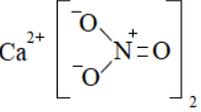
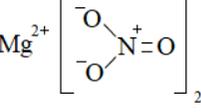
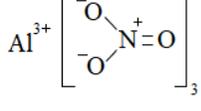


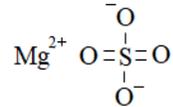
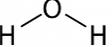
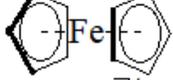
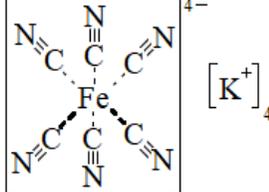
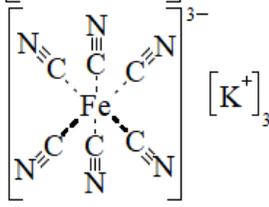
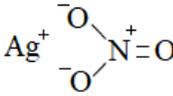
Figura 4.0.1. Cámara hermética con atmósfera de humedad controlada.

¹¹⁷ Chen, Y.; Cao, Y.; Lu, X.; Zhao, C.; Yan, C.; Mu, T. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1959–1967.

¹¹⁸ Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Franjo, C.; Cabeza, O. *Fluid Ph. Equilibria* **2009**, *278*, 36–40.

Tabla 4.0.1. Compuestos de partida empleados en este trabajo con su masa molar, procedencia y pureza.

Compuesto	Fórmula química	Masa molar (mol·g ⁻¹) *	Estructura	Fórmula comercial	Casa comercial	Pureza
Nitrato de etilamonio (EAN)	C ₂ NH ₈ NO ₃	108.097		C ₂ NH ₈ NO ₃	Io-li-tec	>97%
Nitrato de propilamonio (PAN)	C ₃ NH ₁₀ NO ₃	122.124		C ₃ NH ₁₀ NO ₃	Io-li-tec	>97%
1-etil-3-metilimidazolio octilsulfato (EMImOS)	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	320.453		C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	Merck	99.8%
Nitrato de litio	LiNO ₃	68.946		LiNO ₃	Alfa Aesar	99.8%
Nitrato de calcio	Ca(NO ₃) ₂	164.088		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	PanReac AppliChem	99.7%
Nitrato de magnesio	Mg(NO ₃) ₂	148.315		Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fluka (Sigma- Aldrich)	≥98.0%
Nitrato de aluminio	Al(NO ₃) ₃	212.9964		Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sigma-Aldrich	99.7%

Sulfato de magnesio	MgSO ₄	120.369		MgSO ₄	PanReac AppliChem	99.5%
Agua	H ₂ O	18.0153		H ₂ O	UDC	Tipo I
Ferroceno (Fc)	Fe(C ₅ H ₅) ₂	186.036		Fe(C ₅ H ₅) ₂	Sigma-Aldrich	99.9%
Ferrocianuro potásico (FerroCN)	K ₄ Fe(CN) ₆	368.347		K ₄ Fe(CN) ₆	Sigma-Aldrich	>99%
Ferricianuro potásico (FerriCN)	K ₃ Fe(CN) ₆	329.248		K ₃ Fe(CN) ₆	Sigma-Aldrich	≥99.0%
Nitrato de plata	AgNO ₃	169.8731		AgNO ₃	PanReac AppliChem	99.8%

*Ref. 119

¹¹⁹ Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 4^a ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, 1996.

METODOLOGÍA

La preparación de las muestras se inició sometiendo los líquidos iónicos a un proceso de secado. Como paso previo, los LIs se analizaron mediante la realización de análisis termogravimétricos (Figuras 4.0.2-4.0.4) para comprobar la estabilidad térmica de cada uno de ellos. Estos experimentos se llevaron a cabo por los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC, empleando una rampa de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bajo condiciones de atmósfera abierta. A continuación, se procedió a la eliminación del agua, dentro de su estabilidad térmica, mediante el empleo de un rotavapor BUCHI R-210 al que va acoplado una bomba de vacío BUCHI V-700 y un baño térmico BUCHI B-491 (Figura 4.0.5).

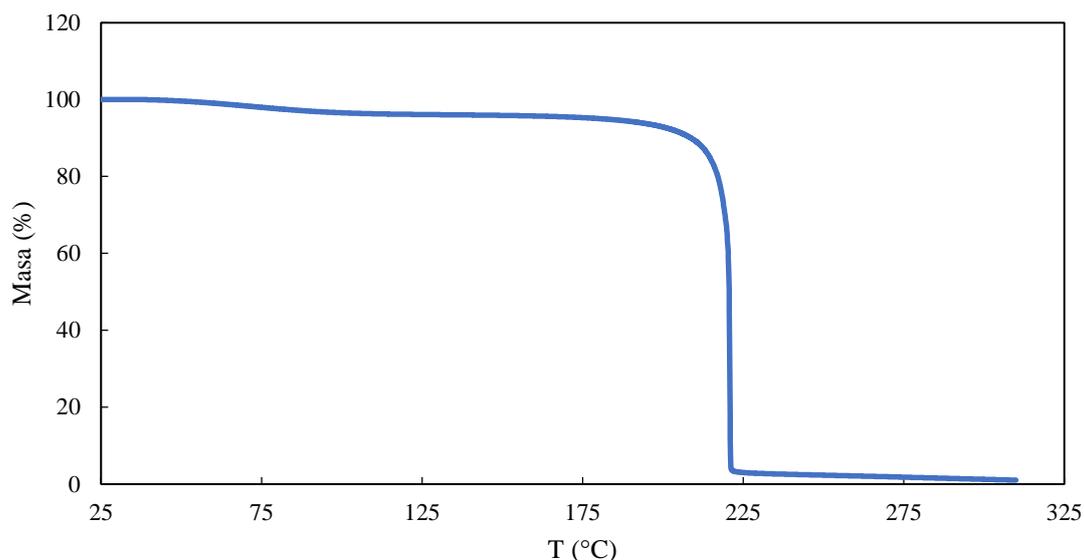


Figura 4.0.2. Curva termogravimétrica del EAN comercial.

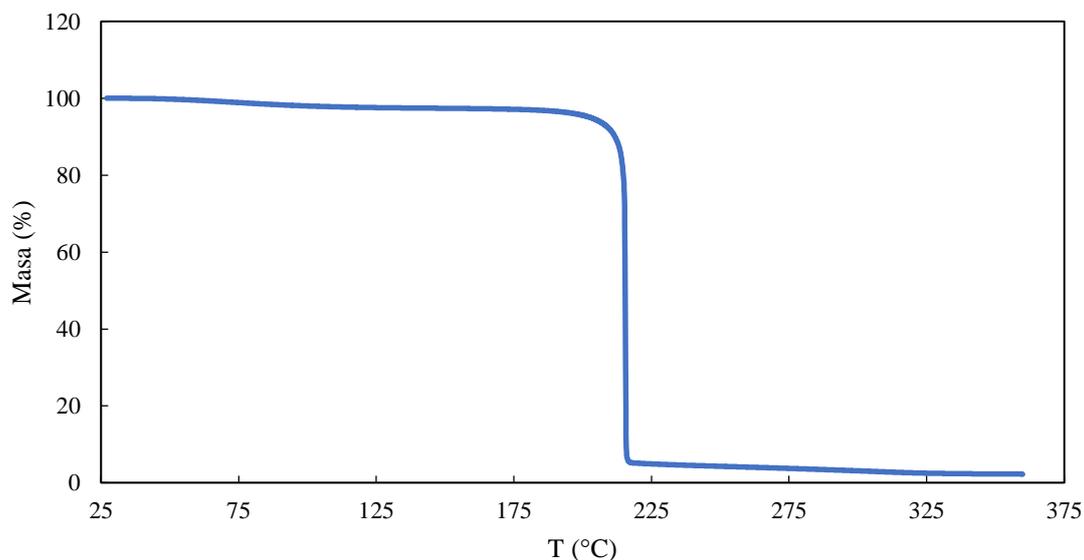


Figura 4.0.3. Curva termogravimétrica del PAN comercial.

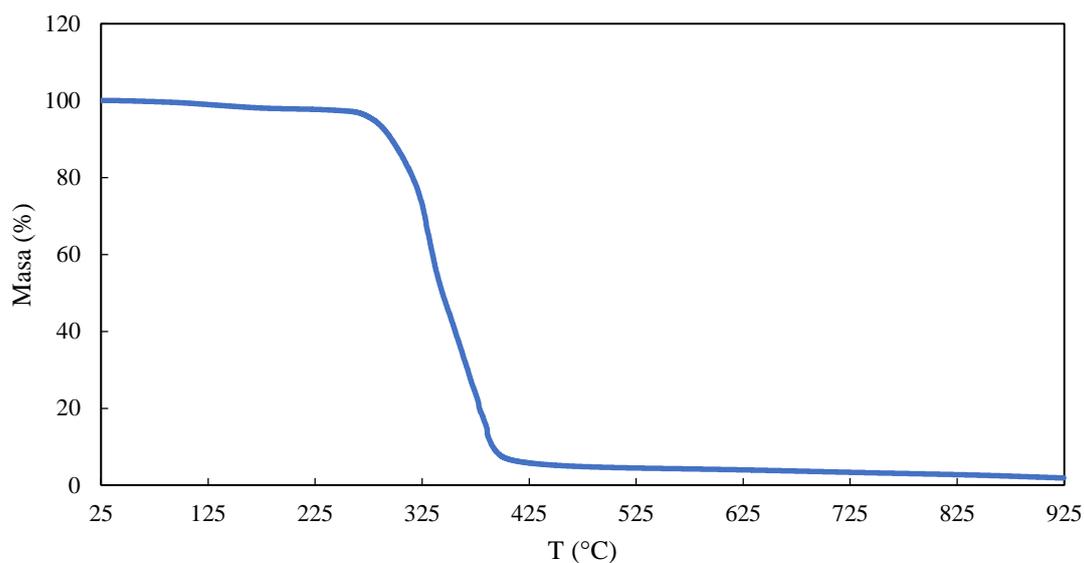


Figura 4.0.4. Curva termogravimétrica del EMIImOS comercial.



Figura 4.0.5. Equipo de secado con Rotavapor R-210 BUCHI.

El procedimiento de secado consiste en someter un volumen de 20 mL de líquido iónico a una presión de 10 mbar y a una temperatura de 120 °C, entre 8 y 10 h. Al final del proceso, el líquido se conserva en un matraz sellado herméticamente con atmósfera interna de argón, suministrado por la casa comercial Air Liquide.

La eficacia del proceso de secado no es constante, pero, en términos generales, los LIs puros rebajaron su contenido en agua hasta valores en torno a 1000 y 1300 ppm. Estas cantidades son adecuadas para la mayor parte del estudio realizado, pero no para todo. Específicamente, en los estudios de líquidos iónicos con agua, se ha trabajado con muestras que contienen cantidades de esta por debajo de 1000 ppm. Estas muestras fueron sometidas a un proceso de secado diferente, realizado en el laboratorio del Grupo

NAFOMAT de la Universidad de Santiago de Compostela (USC), con el que el Grupo Mesturas mantiene una colaboración muy estrecha. En este procedimiento de secado los líquidos iónicos se someten a presiones de 10^{-3} mbar con una bomba de vacío EDWARDS E2M28 durante al menos 48 h. Los LIs tratados de esta forma se enviaron posteriormente a nuestro laboratorio donde se midieron sin ningún tratamiento adicional.

Por su parte, la preparación de las mezclas se realizó en dos etapas principales: la mezcla de los componentes y la homogeneización. El proceso de adición requiere del manejo de las sustancias abiertas a la atmósfera. Consecuentemente, toda esta etapa se realizó dentro de la cámara hermética anteriormente descrita (Figura 4.0.1). Dentro de la cámara se encuentra una balanza Gram ST-510 cuya resolución de medida alcanza 10^{-3} g. Los componentes de la correspondiente muestra se añadieron por pesada, tarando inicialmente el tubo con el tapón en el platillo de la balanza y, luego, entre cada una de las sustancias añadidas. Para la mezcla ternaria del líquido iónico EMImOS con agua y sulfato de magnesio, se preparó inicialmente la disolución acuosa saturada de sulfato de magnesio, la cual se añadió posteriormente al líquido iónico. Las mezclas salinas estudiadas se basan en la adición de 4 cationes metálicos diferentes cuyas características se muestran en la Tabla 4.0.2, entre las que se encuentran la carga (z), el radio iónico (r_{ion}), la densidad superficial de carga (σ_{ion}) y el campo electrostático en la superficie del ion ($U(r_{ion})$).

Tabla 4.0.2. Cationes metálicos adicionados durante el estudio y sus características de masa atómica, carga (z), radio iónico (r_{ion}), densidad superficial de carga (σ_{ion}) y campo electrostático en la superficie ($U(r_{ion})$).

Metal	Masa atómica**	Catión metálico	z	r_{ion} (Å)*	σ_{ion} ($e \cdot nm^{-2}$)*	$U(r_{ion})$ ($e \cdot nm^{-1}$)*
Litio	6.941	Li ⁺	1+	0.59	22.9	1.35
Calcio	40.078	Ca ²⁺	2+	1.0	15.9	1.59
Magnesio	24.305	Mg ²⁺	2+	0.72	30.7	2.21
Aluminio	26.981539	Al ³⁺	3+	0.54	81.9	4.42

*Ref. 56

**Ref. 119

Como se menciona al principio de esta sección, los tubos se cerraron sellándolos con Parafilm y teflón, tras lo cual se extrajeron de la cámara para proceder con la disolución y homogeneización del contenido. Ambos procesos se realizaron simultáneamente mediante 3 minutos de fuerte agitación, empleando un agitador vórtex 2x3 VELT SCIENTIFICA. Sin embargo, este paso es insuficiente para asegurar una disolución óptima de las sales metálicas en los LIs. Por este motivo, estas mezclas se trataron además en un baño de ultrasonidos H-D P SELECTA durante un intervalo entre 30 y 60 min a 80 °C. Tras esta etapa se agitó fuertemente 3 minutos de nuevo en el vórtex con la muestra en caliente.

Después del proceso explicado anteriormente, las mezclas se dejaron reposar dentro de una estufa P Selecta a 65 °C durante 48 h, tras lo cual, en caso de no observar la completa disolución, se volvió a realizar una vez más todo el proceso. Las muestras se mantuvieron

⁵⁶ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.

¹¹⁹ Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 4ª ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, **1996**.

a temperatura ambiente 48 h, sometiéndolas a un paso de decantación cuando se observaba un precipitado al acabar este intervalo.

Debido a que la mayoría de las sales de nitrato presentan agua estructural en su forma comercial, tal como se aprecia en la Tabla 4.0.1, la adición de estos compuestos a los PLIs implica un incremento no deseado del contenido en agua. Por este motivo, estas mezclas se sometieron al proceso de secado general descrito previamente para los líquidos iónicos puros, dejándolas reposar a continuación en la estufa y a temperatura ambiente como se explica en el párrafo anterior.

Los contenidos en agua se miden en el laboratorio empleando un valorador coulométrico Karl Fischer C10S, de la casa comercial Mettler Toledo (Figura 4.0.6). Este equipo ha sido adquirido durante la duración de este trabajo, habiendo sido las medidas previas de los contenidos de agua realizadas en equipos de características semejantes en laboratorios externos. La técnica de valoración Karl-Fischer se basa en el consumo irreversible de iodo (I_2) siguiendo la siguiente reacción química ¹²⁰:



donde el alcohol ROH suele ser metanol o etanol y B es una base orgánica.

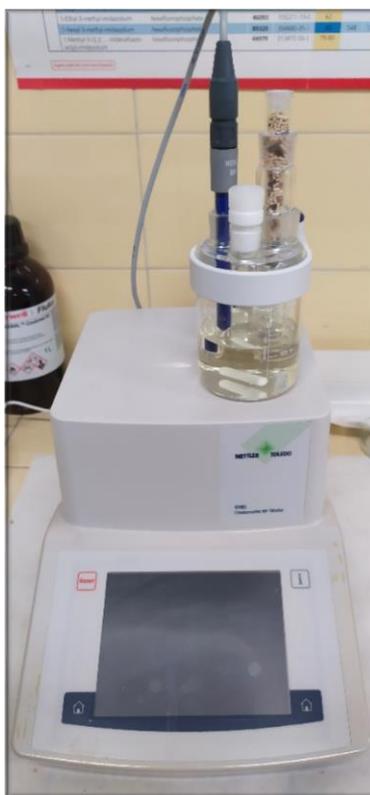


Figura 4.0.6. Equipo de valoración Karl-Fischer C10S.

En la técnica coulométrica, que se recomienda para contenidos de agua inferiores a 50000 ppm, el iodo se genera electroquímicamente *in situ*. El equipo empleado posee una celda de electrodos para la generación de iodo con diafragma, con el fin de evitar el contacto

¹²⁰ De Caro, C. A.; Aichert, A. Coulometric Karl Fischer Titration. Presentación. Mettler-Toledo GmbH, Analytical **2017**.

METODOLOGÍA

entre los electrodos y los componentes de las muestras, y una resolución de medida de 0.1 µg de agua. El buen funcionamiento del equipo se controla mediante la medida de un patrón de 1000 ppm, cuyo conjunto de medidas permite determinar empíricamente la incertidumbre presentada por el equipo, que es de 50 ppm. Tanto los reactivos de Karl Fischer, Hydranal AG e Hydranal CG, como el patrón, Hydranal water standard 1.0, fueron suministrados por Honeywell Fluka.

Para evitar la contaminación de la muestra con la humedad atmosférica del laboratorio, la alícuota se toma dentro de la cámara hermética previamente descrita (Figura 4.0.1) y la cantidad analizada se determina mediante pesada, previa y posteriormente a su inyección en el equipo, en una balanza Baxtran HZ 2201 la cual tiene una incertidumbre de $2 \cdot 10^{-4}$ g. La incertidumbre final de cada medida se proporciona junto el correspondiente resultado en los capítulos posteriores.

Por otro lado, en las mezclas donde se adicionó alguno de los compuestos de partida con cationes metálicos, se comprobó su concentración final mediante el envío de una alícuota a los SAI de la UDC, donde los miembros del correspondiente departamento determinan el contenido del catión metálico empleando la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Las concentraciones en molalidad ($m = \text{mol} \cdot \text{kg LI}^{-1}$) se calcularon a partir de los resultados del ICP-MS, del KF y los datos de las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

4.1. Densidad.

La densidad es una de las magnitudes más esenciales cuando se han de caracterizar nuevos compuestos, siendo además necesaria para la determinación de otras magnitudes físicas como la tensión superficial, la cual se explica en la sección correspondiente, o la viscosidad cinemática, que se menciona en la sección de viscosidad. Por otro lado, la densidad también está relacionada con la composición de una sustancia. En este sentido, una de sus aplicaciones más útiles es la determinación de concentraciones de los componentes incluidos en una mezcla.

Dentro del campo de las baterías, la medida de la densidad del electrolito de una celda electroquímica se emplea como medio para obtener información acerca del estado de carga de una batería, o bien del desgaste que ha sufrido¹²¹⁻¹²³. Esta aplicación se basa en el movimiento, entre el electrolito y los electrodos, del responsable de acumular la energía química al reducirse y oxidarse. De esta forma, según la carga restante o degradación de la batería, varía la composición del electrolito y, consecuentemente, su densidad.

En el área de los líquidos iónicos, además de ser un medio para conocer concentraciones de las sustancias en una mezcla, como se menciona previamente, la densidad es un indicativo de otra información relevante como la presencia de huecos en la estructura del LI y de sus mezclas. A la hora de caracterizar nuevas sustancias, la comparación entre un

¹²¹ Piller, S.; Perrin, M.; Jossen, A. Methods for state-of-charge determination and their applications. *J. Power Sources* **2001**, *96*, 113–120.

¹²² Popp, H.; Koller, M.; Jahn, M.; Bergmann, A. Mechanical methods for state determination of Lithium-Ion secondary batteries: A review. *J. Energy Storage* **2020**, *32*, 101859.

¹²³ Cao-Paz, A. M.; Marcos-Acevedo, J.; del Río-Vázquez, A.; Martínez-Peñalver, C.; Lago-Ferreiro, A.; Nogueiras-Meléndez, A. A.; Doval-Gandoy, J. A Multi-Point Sensor Based on Optical Fiber for the Measurement of Electrolyte Density in Lead-Acid Batteries. *Sensors* **2010**, *10*, 2587–2608.

compuesto puro y sus mezclas puede aportar información acerca de cómo los componentes adicionados se incorporan, en el líquido iónico correspondiente, y qué cambios producen en la estructura.

4.1.1. Fundamento teórico.

La densidad se define como la masa de una sustancia por su unidad de volumen ($\rho = m/V$) de manera que sus unidades en el sistema internacional son $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Asimismo, la propia descripción de la densidad señala su relación con el grado de empaquetamiento de una sustancia, el cual es generalmente diferente en los distintos estados físicos de la materia. Debido a la gran diferencia de rangos de densidad, entre los estados sólido, líquido y gaseoso, múltiples equipos y métodos han sido desarrollados a lo largo de la historia enfocados a la medida de la densidad.

Para el estudio de líquidos, se suelen emplear un densímetro, un picnómetro o una balanza de Mohr. En nuestro caso, se empleó un densímetro digital, basado en el tubo en U oscilante. Esta técnica emplea el principio de que la frecuencia de oscilación (ω_R) depende de la masa que oscila (m).

El movimiento de oscilación en estos sistemas viene definido por la siguiente ecuación¹²⁴,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = F_0 \sin \omega t \quad (4.1.1)$$

donde b es la constante de amortiguamiento del oscilador, K es su constante elástica, F_0 es la amplitud de la fuerza de oscilación externa y ω la frecuencia angular.

Dicha ecuación deriva a la siguiente fórmula cuando el sistema alcanza el equilibrio.

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m} - \left(\frac{b}{2m}\right)^2 \quad (4.1.2)$$

De tal manera que, al introducir un líquido, m es igual a la suma de la masa de la celda (m_0) más la del líquido introducido (m_L). Aplicando también la definición de la densidad ($m_L = \rho_L V_L$), se obtiene

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m_0 + \rho_L V_L} - \frac{b^2}{4(m_0 + \rho_L V_L)^2} \quad (4.1.3)$$

Además, para líquidos de viscosidad relativamente baja, b es un término despreciable, pudiendo establecerse la relación de la frecuencia de oscilación y la densidad como¹²⁵⁻¹²⁶

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m_0 + \rho_L V_L} \quad (4.1.4)$$

Debido al diseño de este tipo de equipos automáticos, es más sencilla la determinación del periodo de oscilación ($\tau = 2\pi/\omega$). Considerando que m_0 y V_L están determinados por

¹²⁴ Tipler, P. A.; Mosca, G. *Física para la ciencia y la tecnología. I: Mecánica, oscilaciones y ondas, termodinámica*, 6ª ed., Vol. 1; Reverté, Barcelona, España, **2010**.

¹²⁵ Creus Solé, A. *Instrumentación Industrial*, 7ª ed.; Marcombo, Barcelona, España, **2005**.

¹²⁶ Webster, J. G. *Mechanical Variables Measurement - Solid, Fluid, and Thermal*, 1ª ed.; CRC Press, USA, **1999**.

METODOLOGÍA

el diseño de la celda y K es una constante, se puede relacionar el periodo de oscilación con la densidad ¹²⁵⁻¹²⁷ a través de la siguiente expresión, donde A y B son constantes determinadas en la calibración del equipo.

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (4.1.5)$$

4.1.2. Equipo

El equipo empleado fue un viscodensímetro Anton-Paar Stabinger VTM 3000, el cual se muestra en la Figura 4.1.1. Este equipo está diseñado para la medida simultánea de la densidad y la viscosidad. De tal manera que el cilindro interno para la medida de la viscosidad se emplea como oscilador. Así, el periodo de oscilación depende de la masa del mencionado cilindro junto con la parte del líquido en contacto con el mismo ¹²⁶.



Figura 4.1.1. Viscodensímetro Anton-Paar Stabinger VTM 3000.

Este método de medida, con el cilindro, genera un sistema con cero coeficientes de presión, pero lo hace más sensible a efectos de viscosidad, de forma que al aplicarlo en líquidos con viscosidades muy altas puede haber desviaciones al ser la constante b no despreciable. Si bien se ha tomado en cuenta, las muestras medidas se encuentran lejos del rango de viscosidad máximo aconsejado por la casa comercial, por lo que no se espera que haya influencia de esta naturaleza en las medidas de densidad.

El control de la temperatura en este dispositivo se lleva a cabo por efecto Peltier, permitiendo el control de la temperatura entre 5 y 105 °C con una incertidumbre de 0.02 °C. Por otra parte, su calibrado lo realiza la casa comercial, mientras que en el laboratorio se verifica periódicamente su buen estado y funcionamiento mediante la medida de etanol puro y los fluidos de referencia de SH Calibration Service GmbH M114 y C117. La resolución para la densidad es de $1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con una incertidumbre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

¹²⁵ Creus Solé, A. *Instrumentación Industrial*, 7ª ed.; Marcombo, Barcelona, España, **2005**.

¹²⁶ Webster, J. G. *Mechanical Variables Measurement - Solid, Fluid, and Thermal*, 1ª ed.; CRC Press, USA, **1999**.

¹²⁷ Tropea, C.; Yarin, A. L.; Foss, J. F. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*; Springer, Berlín, Alemania, **2007**.

4.1.3. Procedimiento de medida

La medida de la densidad se realiza tomando una alícuota de la muestra, dentro de la cámara hermética donde se manejan las muestras (Figura 4.0.1), que se inyecta en el equipo. El volumen mínimo necesario para llenar la celda de medida en el equipo es de 3 mL, pero se suele tomar una alícuota de 5 mL por seguridad. La alícuota se inyecta en el equipo por el tubo de entrada, a una temperatura interna de llenado de 25 °C, asegurándose de que la celda de medida se llene completamente sin que queden burbujas de aire. Si la muestra presenta dificultades para el llenado de la celda del equipo, la muestra se calienta unos minutos en una mufla a 65 °C para incrementar su fluidez, inyectándola con una temperatura interna de la celda de 45 °C.

De manera general, se mide en un intervalo de temperatura general desde una mínima de 5 °C hasta una máxima de 95 °C, realizando medidas cada 5 °C. La rampa de temperatura real aplicada está limitada por las características de la muestra correspondiente, principalmente en base a la viscosidad máxima permitida por el equipo o la formación de burbujas dentro de la celda de medida.

El lavado del equipo se lleva a cabo tras retirar la muestra correspondiente, enjuagando con etanol puro (>96 %) y secando mediante el paso de una corriente de aire con la ayuda de una bomba externa. El proceso se repite hasta obtener un valor para la densidad del aire inferior a $0.0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en la pantalla del equipo cuando está en su modo de llenado.

4.2. Viscosidad.

La cinética física es la rama de la ciencia que estudia las velocidades y mecanismos de los denominados fenómenos de transporte. Estos fenómenos ocurren cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio porque la materia o la energía presentan un transporte dentro del propio sistema o entre este y sus alrededores ¹²⁸.

Dentro de la parte de transporte de masa, las fuerzas intermoleculares son responsables de la atracción que unas moléculas ejercen sobre otras, de tal manera que al ejercer una fuerza estas presentan una resistencia a su movimiento respecto a las otras. La viscosidad es la magnitud que representa esta resistencia la cual, a su vez, tiene una relación inversa con la fluidez que presenta una sustancia.

En casos ideales, donde la viscosidad es 0, la fluidez de las moléculas de la sustancia es absoluta no habiendo resistencia, siendo el de los gases el caso más cercano. Mientras que, en el extremo opuesto, se encuentran los sólidos en los cuales la rigidez de la estructura restringe el movimiento individual de las moléculas.

Por lo tanto, el estudio de la viscosidad en líquidos permite la obtención de información tanto de su comportamiento al ejercer una fuerza externa como de las fuerzas intermoleculares que existen en él, las cuales son responsables de la fluidez observada. Todos estos factores son importantes a la hora de caracterizar sustancias, como es el caso de los líquidos iónicos estudiados en este trabajo.

¹²⁸ Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 5ª ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, 2004.

METODOLOGÍA

4.2.1. Fundamento teórico

Cuando se aplica un esfuerzo en la superficie de un fluido, denominado esfuerzo tangencial o de cizalla (τ), se genera un desplazamiento en la lámina de moléculas superior que a su vez provoca el movimiento de la siguiente capa (Figura 4.2.1). Debido a la resistencia de cada capa al movimiento inducido por la anterior, la velocidad de movimiento disminuye a medida que se avanza en el material generándose un gradiente de velocidad (dv/dy).

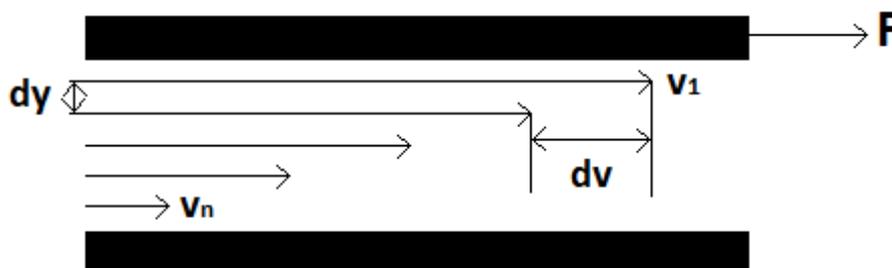


Figura 4.2.1. Velocidad (v) de desplazamiento estratificado en un fluido al aplicar una fuerza F en su superficie.

La viscosidad dinámica (η) está definida matemáticamente como la relación entre el gradiente de velocidad y el esfuerzo aplicado, donde el esfuerzo es la fuerza aplicada por unidad de área ($\tau = F/A$), de tal manera que la fuerza se relaciona con la viscosidad siguiendo la siguiente expresión, en la cual las unidades de la viscosidad en el SI son $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ¹²⁹:

$$F = A\eta \frac{dv}{dy} \quad (4.2.1)$$

La medida de la viscosidad de los líquidos newtonianos, que son aquellos donde la viscosidad no depende de la velocidad, se puede realizar mediante el uso de viscosímetros de los cuales existen tres grandes grupos principales:

- Viscosímetros capilares.
- Viscosímetros de cuerpo móvil.
- Viscosímetros rotacionales.

La técnica de medida que se ha empleado se encuentra dentro del tipo rotacional y está basada en el Flujo de Couette. En ella se emplean dos cilindros concéntricos, entre los cuales se ubica el fluido que se está analizando. El cilindro exterior, de radio r_2 , se hace girar a una velocidad angular ω_2 de manera que el movimiento se transmitirá por el fluido hasta el cilindro interior de radio r_1 , el cual adquirirá una velocidad angular ω_1 . El módulo del momento (M) de la fuerza que se ejerce perpendicularmente a una distancia r del eje central viene definido por la ecuación

$$M = Fr \quad (4.2.2)$$

¹²⁹ Collieau, A. M.; Powney, D. J. *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*; Reverté, Barcelona, 1977.

donde al aplicar la definición matemática de la viscosidad se obtiene que

$$M = A\eta \frac{dv}{dy} r \quad (4.2.3)$$

Transformando las coordenadas geométricas a las de un cilindro de longitud L, de tal manera que $A = 2\pi rL$ y $\frac{dv}{dy} = r \frac{d\omega}{dr}$, e integrando entre los valores de r y ω de los cilindros concéntricos, se llega a la siguiente expresión para la viscosidad:

$$\eta = \frac{M}{4\pi L(\omega_2 - \omega_1)} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2 * r_2^2} \right) \quad (4.3.4)$$

donde todos los parámetros de los que depende η se fijan en la fabricación del equipo, por lo que son constantes y conocidos, a excepción de la velocidad del cilindro interno ω_1 , cuya medida permite al equipo calcular la viscosidad del material a estudiar con la ecuación simplificada:

$$\eta = \frac{cte}{(\omega_2 - \omega_1)} \quad (4.2.5)$$

Existen diversos factores que afectan a la medida de la viscosidad, como los cambios de temperatura zonales debido a la fricción del cilindro externo al moverse, pudiendo generar un gradiente de temperatura dentro de la muestra, la cual generaría a su vez un gradiente de viscosidad, debido a la relación entre ambas magnitudes ¹³⁰.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (4.2.6)$$

donde A y B son los parámetros de la regresión lineal $\ln \eta$ vs $\frac{1}{T}$ y T es temperatura.

4.2.2. Equipo

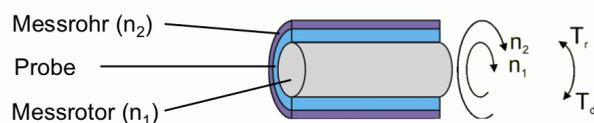
El equipo empleado fue el viscodensímetro Anton Paar Stabinger VTM 3000, previamente mostrado en la sección de densidad (Figura 4.1.1). Este equipo está diseñado para la medida simultánea de la viscosidad y la densidad, donde la medida de la viscosidad se realiza mediante un sistema de cilindros concéntricos, basándose en el Flujo de Couette. Adicionalmente, el viscodensímetro calcula la viscosidad cinemática, mencionada anteriormente, la cual es el cociente entre la viscosidad y la densidad.

La casa comercial Stabinger ha aplicado, desde su fundación, cambios en la estructura de la celda de medida original con el fin de solucionar problemas o evitar factores de error en la medida. El factor más relevante solucionado es el error en la velocidad del cilindro interno por fricción de este con su soporte. En el equipo empleado, el cilindro interno está diseñado con una muy baja densidad para que flote en el fluido introducido, a la vez que se mantiene centrado en la muestra por fuerzas centrífugas. Aplicando un campo magnético que hace resistencia con el movimiento del rotor del cilindro interno, es posible calcular la velocidad del cilindro interno una vez alcance el equilibrio durante la medida y, de ahí, la viscosidad de la muestra (Figura 4.2.2) ¹³¹.

¹³⁰ Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases & liquids*, 4ª ed.; McGraw-Hill, Nueva York, USA, 1987.

¹³¹ Página web Stabinger: <http://www.lab-stabinger.at/en/das-stabinger-viskosimeter/> (fecha de acceso 16/01/2022)

Stabinger Viskosimeter Prinzip



$$T_d = \eta \cdot A \cdot \gamma \cdot r_1 = K_d \cdot \eta \cdot (n_2 - n_1) \dots \text{Antreibendes Moment}$$

$$T_r = K_r \cdot n_1 \dots \text{Bremsendes Moment}$$

Gleichgewicht: $T_d = T_r$

$$\eta = \frac{K}{n_2/n_1 - 1}$$

Figura 4.2.2. Esquema del sistema de medida de viscosidad por el equipo de Stabinger ¹³¹.

Por otro lado, la utilización de un campo magnético provoca que las medidas de muestras con propiedades magnéticas puedan ser afectadas. Sin embargo, el uso de este campo magnético no genera un efecto significativo en este trabajo, en el cual no se han estudiado muestras con propiedades paramagnéticas.

Como se describe previamente en la subsección de la densidad, el control de la temperatura en este dispositivo se lleva a cabo por efecto Peltier, permitiendo el control de la temperatura entre 5 y 105 °C con una incertidumbre de 0.02 °C. Por otra parte, su calibrado lo realiza la casa comercial, realizando en el laboratorio comprobaciones periódicas de su buen estado y funcionamiento, mediante la medida de etanol puro y los fluidos de referencia de SH Calibration Service GmbH M114 y C117. El equipo empleado permite la medida de fluidos con una viscosidad máxima de 20 Pa·s⁻¹ con una incertidumbre de medida final del 0.4 %.

4.2.3. Procedimiento de medida

La medida de la viscosidad y la densidad se realiza simultáneamente con la misma alícuota de muestra en el viscodensímetro empleado. Por lo tanto, la medida de la viscosidad y la limpieza del equipo se realiza siguiendo exactamente el mismo procedimiento que se encuentra descrito previamente en la sección 4.1.3 de densidad.

4.3. Conductividad eléctrica.

Como es sabido, los dispositivos electroquímicos están formados básicamente por dos tipos de materiales conductores, aquellos que actúan como electro-conductores y aquellos en los que los portadores de carga son iones. Centrándonos en este último tipo, parece evidente que uno de los aspectos más importantes del estudio de un electrolito es el movimiento de iones en su seno, particularmente cuando este se realiza en una determinada dirección originando un transporte de materia y un flujo de carga, que pertenecen al ámbito de los fenómenos de transporte. De forma general, este flujo atiende a diferentes causas: a un gradiente de concentración de iones que da lugar al fenómeno

¹³¹ Página web Stabinger: <http://www.lab-stabinger.at/en/das-stabinger-viskosimeter/> (fecha de acceso 16/01/2022)

de la difusión, a la existencia de un campo eléctrico que produce una migración o conducción y, por último, a un gradiente de temperatura, presión o densidad que genera un movimiento por convección.

Cuando un electrolito se encuentra en presencia de un campo eléctrico, la dirección del movimiento de las especies cargadas, depende de la naturaleza de su carga. Así, cationes y aniones se dirigen en diferentes sentidos, coincidiendo con la dirección del campo los primeros y en sentido opuesto los segundos. Como resultado, la densidad de corriente tiene siempre la misma dirección, es decir, la del vector campo eléctrico, y la conductividad de cada especie, propiedad que sirve para evaluar la migración, es siempre positiva y contribuye a la conductividad de la disolución.

En los electrolitos convencionales, los iones se encuentran rodeados de moléculas de disolvente que los acompañan y afectan a su movimiento. Sin embargo, si el electrolito lo constituye un líquido iónico, al estar formado por iones, se abre la posibilidad de prescindir de disolventes y de los inconvenientes que acarrear. Será objeto de este capítulo el estudio de la conducción eléctrica en el interior de un electrolito constituido por un líquido iónico.

4.3.1. Fundamento teórico

Como se ha indicado, la conducción en un electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico es el resultado del movimiento de todos los iones presentes en la disolución, tanto cationes como aniones ¹³²⁻¹³³. Para llegar a una expresión matemática que la describa, podemos partir de la suposición de que el comportamiento del electrolito en presencia de campos eléctricos moderados o pequeños es comparable al de una resistencia eléctrica (R) en un circuito, cuya forma matemática viene dada por ¹³⁴:

$$R = \frac{l}{\kappa A} \quad (4.3.1)$$

donde l es la distancia entre los electrodos y A su área media, tal y como se muestra en Figura 4.3.1. Finalmente, despejando la conductividad resulta:

$$\kappa = \frac{l}{RA} \quad (4.3.2)$$

donde las unidades de κ es la conductividad eléctrica en el sistema internacional (SI) son $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ o $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

¹³² Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*; Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, **1993**.

¹³³ Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C. *Electrochemistry: The Basics, with examples*; Springer, Berlín, Alemania, **2012**.

¹³⁴ Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry: Ionics*, 2nd ed., Vol. 1; Plenum, Nueva York, USA, **1998**.

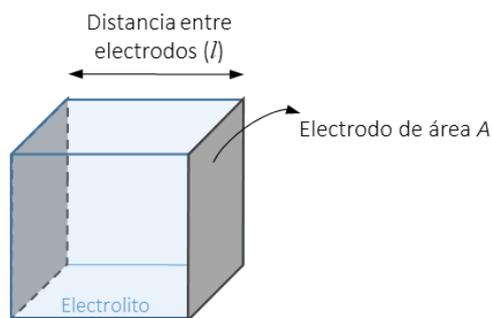


Figura 4.3.1. Imagen de una celda de medida de conductividad y sus parámetros.

Los instrumentos de medida de la conductividad se pueden clasificar en dos tipos fundamentales: aquellos en los que se establece un contacto directo con el electrolito y aquellos en los que el contacto no es necesario ¹³⁵. El elemento esencial de estos dispositivos es la célula de medida, cuyo principio de funcionamiento se basa en un método de medida conductivo o bien en un método inductivo. A continuación, se relacionan los métodos más empleados ¹³⁶:

- método de contacto basado en 2 electrodos: utiliza corriente alterna a una frecuencia lo suficientemente alta para evitar efectos de polarización;
- método de contacto basado en 4 electrodos: cada par de electrodos mide de forma independiente el transporte de corriente y el potencial, utilizando CC o CA;
- método inductivo sin contacto: los electrodos son reemplazados por dos bobinas, de tal manera que la primera utiliza CA para generar un campo eléctrico en la disolución, y como consecuencia la segunda experimenta una corriente inducida.

En el trabajo expuesto en esta memoria, se presentan medidas de conductividad basadas en el primero de los métodos. Así, el dispositivo utilizado emplea una celda o célula electroquímica en la cual se establece un campo eléctrico, aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos y generando una corriente eléctrica que pasa de uno a otro atravesando la muestra. Aplicando el sistema de medida a la ecuación presentada de conductividad eléctrica, L equivale a la separación entre los electrodos y S a su superficie. En una celda perfectamente definida, L y S son constantes que puede agruparse en la llamada constante de celda ($C = L/S$) ¹³⁷. En la práctica, C se establece mediante el calibrado de la celda con disoluciones patrón, habitualmente acuosas de KCl como recomienda la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ¹³⁶.

Por otro lado, se pueden encontrar varios sistemas para la medida de la determinación de la resistencia que presenta una sustancia líquida. Una de las más comunes, y que se emplea en la celda de medida de este trabajo, se basa en el puente de Wheatstone ¹³⁸, cuyo circuito eléctrico se puede ver representado en la Figura 4.3.2.

¹³⁵ Klug, O.; Lopatin, B. A. *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*; Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, **1988**.

¹³⁶ Marsh, K.N. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*; Blackwell, Oxford, Reino Unido, **1987**.

¹³⁷ Jones, G.; Bradshaw, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1780–1800.

¹³⁸ Pallás Aredy, R. *Sensores y Acondicionadores de Señal*, 4ª ed.; Marcombo, Barcelona, España, **2003**.

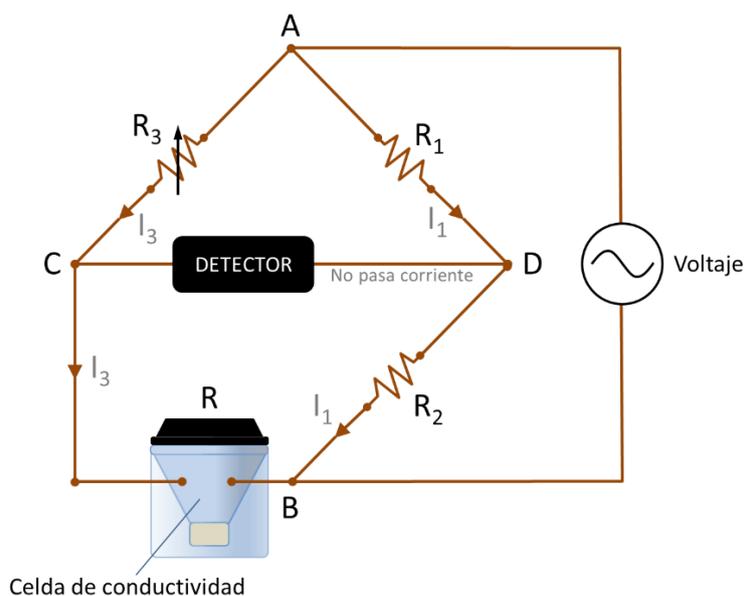


Figura 4.3.2. Puente de Wheatstone.

El principio de este sistema se basa en la ley de Ohm, la cual relaciona la diferencia de potencial (ΔE) con la resistencia (R) y la intensidad de corriente (I), de tal manera que:

$$\Delta E = RI \tag{4.3.3}$$

Sabiendo que $\Delta E_{CD} = 0$, mientras que $\Delta E_{AC} = \Delta E_{AD}$ y $\Delta E_{BC} = \Delta E_{BD}$, se puede formar una serie de ecuaciones dentro del puente de Wheatstone, de las que se deriva la siguiente fórmula para calcular R independientemente del potencial aplicado.

$$\frac{R}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \tag{4.3.4}$$

En esta ecuación R representa la resistencia del líquido problema, mientras que R_1 , R_2 y R_3 son resistencias sin autoinducción ni capacidad, dado que en el caso contrario ocurrirían efectos debido a corrientes parásitas, que son conocidas por el fabricante para la celda empleada. Habitualmente, $R_1/R_3 \approx 1$, siendo el valor al que el aparato proporciona una mayor precisión para la medida de R .

De esta manera, una vez sustituida C en la ecuación dada previamente para la conductividad, el equipo puede calcular κ tomando la medida de resistencia de la muestra ante la corriente eléctrica que se genera en la celda.

$$\kappa = \frac{C}{R} \tag{4.3.5}$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta diversos factores que afectan a la medida. Principalmente, estos pueden dividirse en electroquímicos y eléctricos. Las variables electroquímicas surgen por la generación del diferencial de potencial. Al introducir dos electrodos en la muestra, estos se cubrirán de una capa de iones del signo contrario generando una resistencia en paralelo, la cual podría estar provocando un desplazamiento en ΔE ¹³⁵. Además, debido al paso de la corriente, se generan resistencias de polarización

¹³⁵ Klug, O.; Lopatin, B. A. *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*; Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, **1988**.

METODOLOGÍA

(R_S). Estos efectos debido a la polarización son menores cuando se emplean determinados metales como material para los electrodos, entre los que destaca el platino por su alta capacidad de polarización, siendo posible reducir más R_S si son sometidos a un proceso de platinización, dada la casi nula R_S que presenta el Pt-negro, que solo puede aplicarse si el Pt no funciona como catalizador de alguna reacción de la muestra. Al mismo tiempo, los efectos de polarización son menores cuando se aplica corriente alterna en lugar de continua y, a su vez, el uso de una alta frecuencia de corriente alterna (ω) implica una menor R_S siguiendo la fórmula mostrada a continuación; siendo la resistencia de polarización despreciable cuando $\omega > 1000\text{Hz}$.

$$R_S = \frac{\beta}{\sqrt{\omega}} \quad (4.3.6)$$

donde β es una constante dependiente de los coeficientes de difusión de los iones y, consecuentemente, de la temperatura ¹³⁹.

Por otra parte, los factores eléctricos implican los propios parámetros de la corriente generada y la celda empleada, así como desviaciones debido a corrientes parásitas y el calor generado durante el proceso. La utilización de un líquido termostático con alta permitividad reduce los errores por corrientes parásitas, las cuales se transmiten a la celda tras generarse en el líquido termostático por el efecto del campo eléctrico, y cuyo error oscila alrededor del 0.3 % ¹⁴⁰. La generación de calor, en cambio, es debida al paso de corriente por la muestra, pudiendo alterar ligeramente la temperatura de la cual es dependiente la conductividad. Para disminuir en lo posible la cantidad de calor producida, se puede tanto reducir el tiempo de medida como aplicar un menor potencial ¹³⁵.

4.3.2. Equipo

La conductividad eléctrica de las muestras se midió mediante un conductímetro GLP 31 Crison (Figura 4.3.3 A), que funciona con una corriente alterna de 500 Hz y un voltaje de 4.5 V. Acoplada a él, y en contacto con la muestra, se empleó una célula de medida 52 92 Hach en la cual los dos electrodos de medida se encuentran colocados a una distancia fija, siendo ambos electrodos láminas de platino. Este modelo de célula permite la medida de la conductividad en un rango de $0.2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ hasta $100 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Asimismo, permite un rango de temperaturas de trabajo de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$, siendo posible medir a mayores temperaturas siempre que estas sean muy estables.

¹³⁵ Klug, O.; Lopatin, B. A. *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*; Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, **1988**.

¹³⁹ Jones, G.; Christian, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 272–280.

¹⁴⁰ Jones, G.; Bollinger, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 411–451.

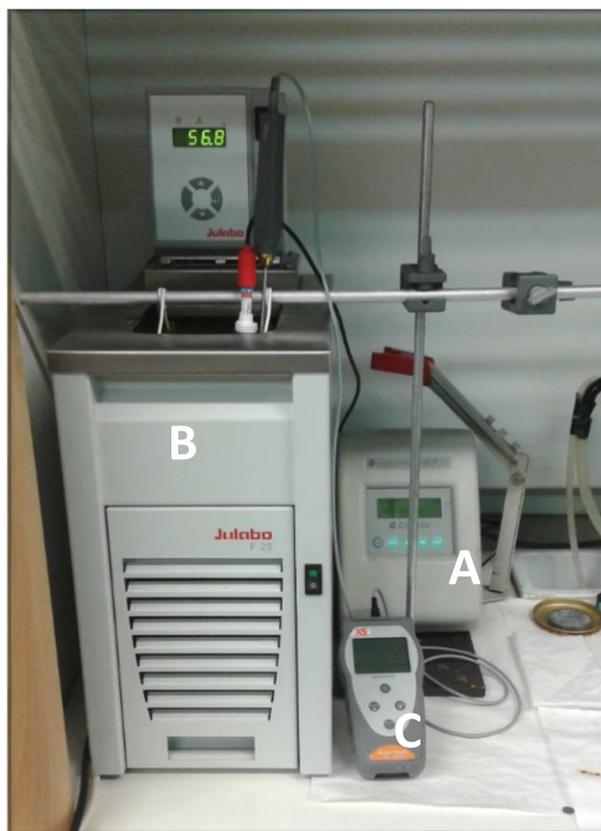


Figura 4.3.3. Conductivímetro (A), baño termostático (B) y termómetro externo (C)

Para asegurar la precisa fijación y la correcta homogeneización de la temperatura en las muestras, se empleó un baño termostático Julabo F25 (Figura 4.3.3 B), que posee una incertidumbre de 0.1 °C, con un termómetro externo Temp7PT100 XS colocado al lado del tubo de mezcla (Figura 4.3.3 C), por lo que nos dará un valor más exacto que el termómetro propio del baño termostático, el cual también posee una incertidumbre de 0.1 °C. La reproducibilidad de las medidas de conductividad es de 5 % con un error asociado a ellas del 0.5 %.

El calibrado de la célula se realiza de manera general una vez al mes como mínimo, siendo óptima su realización cada 15 días. Durante este trabajo se ha realizado el calibrado antes de la medida de cada serie de muestras, correspondientes a un mismo estudio, para asegurar el uso de un mismo calibrado del equipo en el conjunto de los datos. El calibrado se realiza mediante el empleo de disoluciones de cloruro de potasio que, como se menciona previamente, se recomiendan por la IUPAC. Específicamente, se utilizan dos mezclas patrón, procedentes de CRISON, de concentraciones de 0.0100 y 0.0010 molar con un margen de error del 1%. Estos patrones primarios poseen respectivamente conductividades de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y de $147 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25.0 °C. El procedimiento de calibrado se lleva a cabo siguiendo las instrucciones del equipo, mediante la medida de las disoluciones patrones mencionadas previamente comenzando por la de mayor concentración. Cada disolución se coloca en un tubo y se sella con Parafilm y teflón, con el fin de evitar posible contaminación durante los 30 minutos que se deja termostatar en el baño antes de su medida.

METODOLOGÍA

4.3.3. Procedimiento de medida

La célula de medida se coloca en el tubo con la correspondiente mezcla, de tal manera que la muestra cubra los electrodos, para lo que se requiere de un volumen mínimo de 3 mL. Este proceso requiere la exposición de la muestra a la atmósfera, por lo que se realiza dentro de la cámara hermética descrita en el subapartado de preparación de muestras (Figura 4.0.1). El conjunto se sella con Parafilm y teflón para minimizar el contacto de la muestra con el aire una vez se extraiga de la cámara.

La muestra se deja termostatar en el baño 30 minutos a 25 °C antes de comenzar la etapa de medida. Esta temperatura, a la cual se mide tres veces (al inicio, durante la serie y al finalizar), funciona como punto de control. Una vez termostatizada y medido el primer punto de control, se realizan las medidas de conductividad en un rango de temperaturas descendente desde 95 °C hasta 5 °C cada 10 °C. En cada temperatura, se termostatiza hasta que la medida es estable, siendo el tiempo de estabilización un mínimo de 20 minutos. Tras cada medida, se observa el estado de la mezcla (sólido, gel o líquido) y si la celda se encuentra en condiciones óptimas (formación de burbujas entre las placas o depósito de metal en las mismas). Una vez finalizada la serie y tomado el último punto de control se verifica que los valores a 25 °C no tengan diferencias significativas. En caso de medir una misma muestra en días separados, se realizan medidas adicionales en el punto de control al final e inicio de los correspondientes días.

Una vez terminada la medida y el punto de control final, se deshace el montaje para la limpieza de la celda. Este proceso requiere de nuevo la exposición de la muestra al ambiente, por lo que se realiza en la cámara hermética al igual que el paso inicial.

La limpieza de la celda se realiza con agua y etanol y se seca con un secador de mano; dicho proceso se repetirá hasta que el valor de conductividad de la celda al aire libre sea inferior a $0.04 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En caso de que no vaya a ser usada dentro del intervalo de tres días, la celda se introducirá en un tubo, con los electrodos totalmente sumergidos en etanol, y sellada con Parafilm.

4.4. Índice de refracción.

Los cambios que experimenta un haz de luz que se propaga en un medio al atravesar otro diferente, son una fuente de información relevante que contribuye a la caracterización de las sustancias que los constituyen. En este apartado se abordará el estudio del índice de refracción, que es una propiedad física que depende de la naturaleza del medio por el que se propaga el haz de luz, y que está directamente relacionada con sus características electromagnéticas.

Al tratarse de una magnitud característica de cada sustancia, el índice de refracción se ha mostrado de especial utilidad en multitud de campos de trabajo como la óptica, la tecnología de alimentos, la química orgánica, ciencia de materiales, etc. Así, dentro de los campos de estudio relacionados con nuevos materiales el índice de refracción se puede

relacionar con otras propiedades físicas, como la constante dieléctrica ¹⁴¹ o la densidad ¹⁴².

Por otra parte, el índice de refracción se emplea como parámetro de caracterización de sustancias ¹⁴³ o para determinar su grado de pureza, mientras que en mezclas puede usarse para conocer la concentración de los diferentes componentes ¹⁴⁴. Algunas de estas aplicaciones provienen del hecho de que, a mayor número de moléculas en un volumen fijo de muestra, mayor cantidad de interferencias tendrá la luz para atravesarla, por lo que se puede establecer una relación entre la variación de velocidad y la densidad ¹⁴⁵, la cual a su vez se encuentra vinculada en mezclas a la concentración de los diferentes compuestos disueltos en la matriz.

Por otro lado, en áreas de trabajo como las que conciernen al desarrollo de las baterías, el índice de refracción puede relacionarse con la polarizabilidad de un líquido ¹⁴⁵⁻¹⁴⁶, ya que la polarización supone un cambio en la distribución electrónica cuando se aplica un campo eléctrico y, consecuentemente, un cambio en su estructura interna. Como se ha mencionado anteriormente en el apartado de conductividad eléctrica, existen interferencias en la medida debido a efectos de polarización. Por esta razón, si bien no se ha llevado a cabo, el índice de refracción podría ser un punto de partida para la realización de un estudio más profundo de los materiales y su interacción con campos eléctricos.

4.4.1. Fundamento teórico.

Es conocido que las ondas electromagnéticas viajan en el vacío a velocidad constante, c , y que cuando se propagan en otro medio la velocidad depende de su frecuencia. Esta dependencia también afecta al índice de refracción (n_D), cuya definición viene dada por el cociente entre la velocidad de propagación en el vacío (c) y en otro medio (v):

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (4.4.1)$$

El origen de este fenómeno se encuentra, por una parte, en la relación estrecha de esta magnitud con la constante dieléctrica del medio, y en la capacidad de los componentes de este de cambiar su orientación en presencia de un campo eléctrico variable. Por otro lado, existe una influencia de la absorción de la luz por parte del propio material, que se produce fundamentalmente al coincidir la frecuencia de la onda con la frecuencia propia de sus constituyentes dando lugar a fenómenos de resonancia. Los electrones oscilantes actúan posteriormente como emisores secundarios de la onda.

A partir de la ecuación del índice de refracción, se desprende que es un parámetro físico sin unidades y que su valor absoluto es superior a 1, dado que la velocidad en el vacío siempre será mayor que en un medio donde haya interferencias. Esto último no debe

¹⁴¹ Booth, F. J. *Chem. Phys.* **1951**, *19*, 391–394.

¹⁴² Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Vila, J.; Segade, L.; García, M.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *J. Chem. Thermodynamics* **2012**, *47*, 219–222.

¹⁴³ Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverté, Barcelona, España, **1990**.

¹⁴⁴ Root, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 850–851.

¹⁴⁵ Findlay, A. *Química-física practica de Findlay*, 9a ed.; Reverte, Barcelona, España, **1979**.

¹⁴⁶ Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*, 2ª ed.; Elsevier, Londres, Reino Unido, **1992**.

confundirse con n_D mayor que 1 puesto que, aunque sea inusual y bajo condiciones específicas, se ha demostrado la existencia de índices negativos ¹⁴⁷.

Por otra parte, al pasar un haz de luz de un medio a otro, el cambio de su velocidad produce un cambio en la dirección del rayo de luz (Figura 4.4.1). Este suceso, el cual viene definido por la ley de refracción de Snell ^{143, 145, 148}, se emplea como base para la medida del índice de refracción en la mayoría de los equipos dedicados a este trabajo. La ley de Snell establece que, cuando un haz de luz cambia de un medio 1 a otro medio 2 (Figura 4.4.1), la proporción entre el seno del ángulo de incidencia (Θ_1) con el seno del ángulo de refracción (Θ_2) es equivalente a la relación de los índices de refracción de los medios 2 (n_{D2}) y 1 (n_{D1}).

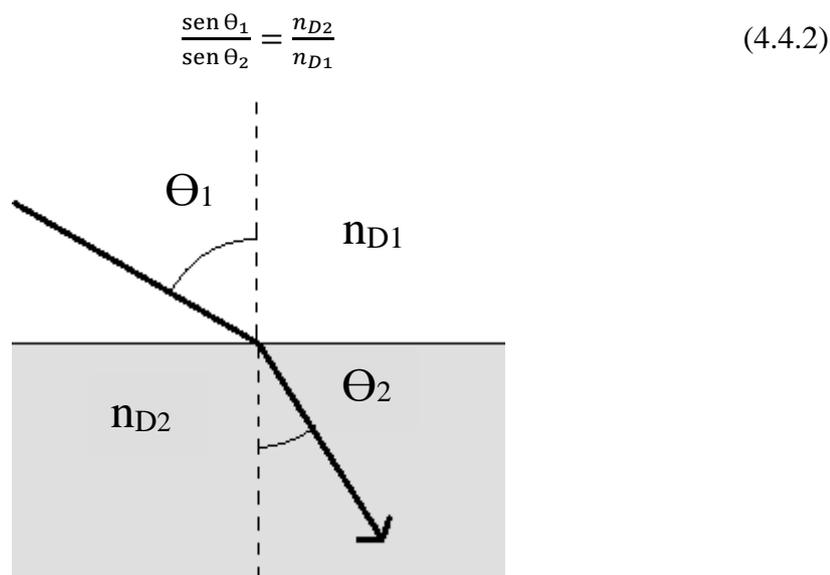


Figura 4.4.1. Cambio de dirección de un haz de luz al cambiar de medio.

Existen dos técnicas analíticas principales a la hora de medir el índice de refracción de un material líquido ¹⁴³. El primero de ellos, la refractometría, mide directamente el índice de refracción de la muestra, mientras que la interferometría realiza la medida comparando la muestra con un patrón. Este segundo método es más complejo, pero permite una medida mucho más precisa ¹⁴⁹.

Los equipos que emplean la técnica de la refractometría se denominan como refractómetros y pueden dividirse en dos tipos principales: refractómetros de ángulo límite y refractómetros de desplazamiento de imagen. Como bien describen sus propios nombres, los primeros miden el ángulo límite ^{143, 149}, al contrario que los refractómetros de desplazamiento de imagen que miden el desplazamiento del rayo refractado respecto al rayo incidente al pasar por el prisma de la muestra ¹⁴³.

¹⁴³ Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverte, Barcelona, España, **1990**.

¹⁴⁵ Findlay, A. *Química-física practica de Findlay*, 9a ed.; Reverte, Barcelona, España, **1979**.

¹⁴⁷ Smith, D. R.; Kroll, N. Negative Refractive Index in Left-Handed Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2933–2936.

¹⁴⁸ Velasco Aparicio, F. *Analizadores de proceso en línea: Introducción a sus técnicas analíticas*; Ediciones Díaz de Santos, Madrid, España, **2015**.

¹⁴⁹ Albella, J. M.; Cintas, A. M.; Miranda, T.; Serratos, J. M. *Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización*; Editorial CSIC - CSIC Press, Madrid, España, **1993**.

Los refractómetros de ángulo límite son los más comunes y buscan aumentar el ángulo de incidencia hasta que la cantidad de luz transmitida es 0. De esta manera, n_D puede calcularse a partir del ángulo de reflexión total, al relacionarse el índice de refracción del material con el ángulo crítico o límite (Θ_c), que es el ángulo de incidencia mínimo para que la luz transmitida sea 0. Aplicando este principio a la ecuación previa, se cumple que cuando $\Theta_1 = \Theta_c$, $\Theta_2 = 90^\circ$ y $\text{sen}\Theta_2 = 1$; obteniendo que para un material con índice de refracción n_{D2} :

$$n_{D2} = n_{D1} \text{sen } \Theta_c \quad (4.4.3)$$

En el mercado hay diversos tipos de refractómetros de ángulo límite según su diseño ¹⁴³. Entre ellos, destacan el de Abbe, el de precisión de Abbe, el de Pulfrich y los de inmersión. El equipo empleado en este trabajo es un refractómetro cuyo diseño deriva del refractómetro de Abbe siguiendo el esquema de la Figura 4.4.2.

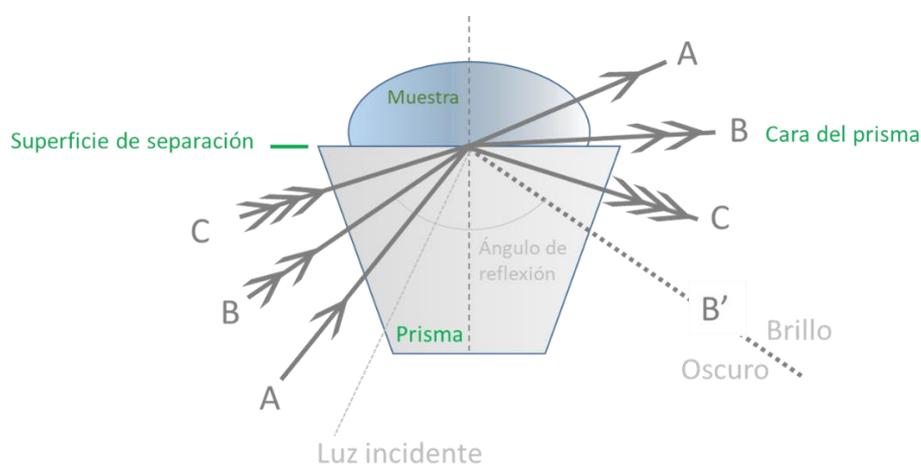


Figura 4.4.2. Esquema de la incidencia de luz en el refractómetro empleado.

El índice de refracción es un parámetro físico bastante estable que, bajo las mismas condiciones de medida, raramente muestra el mismo valor para dos sustancias distintas. Este hecho permite que pueda ser empleado, aunque no absolutamente, como parámetro de caracterización como se ha mencionado previamente. Sin embargo, a su vez requiere que los factores que afectan al índice y puedan producir errores en la medida estén muy bien definidos.

Los dos factores más relevantes dentro de esta definición son la longitud de onda de la radiación aplicada y la temperatura. Como es ampliamente conocido, cuando una luz blanca se hace pasar por un prisma, la luz se descompone en haces de diferentes colores. Este suceso ocurre por la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda, de manera que, al cambiar la variación de velocidad en las diferentes longitudes, cada longitud se refracta en ángulos diferentes generándose la dispersión. En los refractómetros este problema se soluciona mediante la aplicación de un haz de luz monocromático, usando habitualmente la línea D del sodio ($\lambda = 589 \text{ nm}$) ¹⁴³.

Por otro lado, la temperatura es un factor que señala la dependencia del índice con la estructura interna del material. Si bien la temperatura es el más relevante como

¹⁴³ Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverte, Barcelona, España, 1990.

METODOLOGÍA

interferencia^{143, 148}, dado que siempre está presente, otros como la densidad y la polarización permiten aplicaciones para el índice de refracción interesantes como se ha comentado con anterioridad. El control de la temperatura es, consecuentemente, esencial y se suele llevar a cabo mediante algún tipo de sistema de termostatación.

Otro factor significativo, si bien que no siempre aplicable dado que depende del diseño del equipo, es el medio a través del que se aplica el rayo de luz incidente. Dependiendo del equipo, este rayo de luz puede ser incidido a través del aire, en cuyo caso es habitual que la configuración original considere $n_1 = 1$ ya que no hay una variación significativa entre la velocidad de la luz en el vacío y en el aire. Sin embargo, este factor se vuelve importante en medidas de muy alta precisión o cuando se cambia el medio¹⁴³. En nuestro caso, dado que el rayo incidente se aplica a través del prisma, este factor no es aplicable.

Un último factor a considerar, específicamente dada la alta capacidad hidrocópica que tienen las muestras analizadas, es el cambio de contenido en agua durante el proceso de medida. Acerca de este problema, a diferencia de en la conductividad eléctrica, cuya medida se puede realizar bajo atmósfera de argón, la medida de n_D tiene que hacerse en contacto con la atmósfera. Sin embargo, al mismo tiempo, no es una celda abierta como la de la tensión superficial, de manera que la cantidad de aire es pequeña y sólo está en contacto con la parte superior de la muestra, que es la parte más alejada de la zona de medida. Consecuentemente, al emplear una cantidad de muestra cerca del límite superior de la capacidad de la celda (alrededor a 5 mL), se considera que la interacción con el agua no debería alcanzar la zona de medida de la muestra o bien lo harían de una manera poco significativa. El procedimiento aplicado registrando datos durante el periodo de 1 hora, como se explica más abajo, permite en parte analizar el intercambio de agua en la muestra al comparar los datos tempranos y los finales, dado que n_D es muy sensible a los cambios de composición, pero muy estable si estos no suceden.

4.4.2. Equipo.

El índice de refracción de las muestras fue medido con un refractómetro Anton Paar Abbemat-WR (Figura 4.4.3), que proporciona medidas con una incertidumbre de $1 \cdot 10^{-5}$ y posee un sistema interno de termostatación Peltier, con una incertidumbre menor a $0.03 \text{ }^\circ\text{C}$, para el control de la temperatura. Como se ha mencionado previamente, este equipo está diseñado en base a un refractómetro de Abbe y sigue el principio del ángulo crítico.

¹⁴³ Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverte, Barcelona, España, **1990**.

¹⁴⁸ Velasco Aparicio, F. *Analizadores de proceso en línea: Introducción a sus técnicas analíticas*; Ediciones Díaz de Santos, Madrid, España, **2015**.



Figura 4.4.3. Refractómetro Anton Paar Abbemat-WR.

Las medidas de índice de refracción se han realizado a una temperatura fija de 25 °C. Cada día antes de medir, se ha realizado el calibrado del equipo en dos puntos, a la temperatura fijada de 25 °C, empleando sustancias de índice de refracción estable y bien conocido que funcionan como patrones. Las sustancias empleadas han sido agua tipo I y ciclohexano.

4.4.3. Procedimiento de medida.

Tras el calibrado, se procede a medir el índice de la muestra, para lo cual se coloca en la celda de medida una alícuota de 5 mL y se registran los datos obtenidos en medición continua, junto con el tiempo, proporcionados por el equipo. Por regla general, se apuntó una medición por minuto hasta los 10 min y luego cada 5 min hasta cumplir el periodo de 1 hora desde el inicio de la medida.

Teniendo en consideración la necesidad de un tiempo para termostatación de la muestra, así como la entrada de humedad en la misma con el paso del tiempo, se ha considerado el valor tomado a los 5 min el válido por defecto. Sin embargo, para la decisión final, se tomaron en cuenta la tendencia de todos los datos registrados, considerando especialmente los valores en los que se haya observado una estabilidad del valor del índice de refracción durante un periodo relativamente largo de tiempo.

4.5. Tensión superficial.

Como se ha tratado en apartados anteriores, la viscosidad y la densidad son propiedades físicas que nos pueden proporcionar información acerca de la estructura interna e interacciones moleculares de los nuevos materiales a estudiar. En esta línea de estudio, otro parámetro íntimamente relacionado con las interacciones moleculares en un líquido es la tensión superficial.

Las fuerzas que tienen lugar entre las moléculas de la superficie de un líquido son de la misma naturaleza que las que mantienen unidas las moléculas en el seno del líquido. Aunque sean de corto alcance, estas fuerzas son responsables de fenómenos macroscópicos como la forma que adquieren las gotas o la capilaridad, entre otros ¹⁵⁰.

¹⁵⁰ Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 3ª ed.; Elsevier, USA, 2011.

METODOLOGÍA

Por todo ello, la medida del coeficiente de tensión superficial, o simplemente tensión superficial, resulta de especial interés por la información que potencialmente se pueda obtener acerca de las fuerzas intermoleculares que actúan en los materiales aquí estudiados, así como la influencia que pueda tener en ellos la adición de otras sustancias como agua o sales inorgánicas.

4.5.1. Fundamento teórico

Todas las moléculas que componen un material líquido homogéneo ejercen una fuerza de cohesión sobre las moléculas que las rodean, además de estar sometidas a otras interacciones con las moléculas en su entorno. Las moléculas que están en el interior del líquido están completamente rodeadas, sufriendo la misma fuerza de atracción desde todas las direcciones. Consecuentemente, la fuerza neta que soportan las moléculas internas del material es nula. Sin embargo, si se analizan las moléculas situadas en la superficie se puede observar que experimentan fuerzas de atracción laterales y hacia el interior por parte de las moléculas del líquido que las rodean, y una menor atracción en dirección a la fase gaseosa. Como resultado de este desequilibrio de fuerzas, se genera una fuerza neta hacia el interior que provoca que el líquido tienda a reducir al mínimo su superficie y adquirir forma esférica ¹⁴⁵ (Figura 4.5.1).

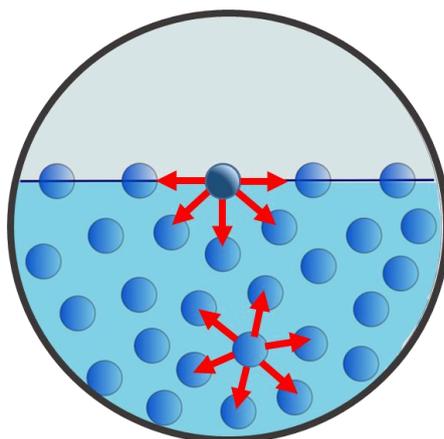


Figura 4.5.1. Fuerzas de atracción entre las moléculas de un líquido.

De este modo, si se quiere mover una molécula desde interior hasta la superficie, es necesario realizar un trabajo contra la diferencia de fuerza neta sobre las moléculas. El trabajo (W) necesario para ampliar el área de la superficie (A) de un material líquido se define a través del coeficiente de tensión superficial (σ), siendo sus unidades en el S.I. $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ o $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ¹⁵¹:

$$dW = \sigma dA \quad (4.5.1)$$

Existen múltiples métodos para la medida de la tensión superficial, los cuales poseen diferentes clasificaciones en base a la renovación de la superficie (estáticos o dinámicos) o el parámetro medido sobre el que se basan (fuerza, presión o propiedad geométrica). De entre todos, destacan los métodos del anillo de du Noüy, la placa de Wilhelmy, el

¹⁴⁵ Findlay, A. *Química-física practica de Findlay*, 9a ed.; Reverte, Barcelona, España, **1979**.

¹⁵¹ Burbano de Ercilla, S.; Burbano García, E.; Gracia Muñoz, C. *Física General*, 32ª ed.; Editorial Tébar, Madrid, España, **2003**.

ascenso capilar, la presión de burbuja y la gota colgante¹⁴⁵. La técnica de medida empleada en este trabajo fue el de la gota colgante, que es un método muy empleado dada su sencillez, rapidez, fiabilidad y exactitud¹⁵².

El método de la gota colgante, también denominado de peso o volumen de gota, consiste en usar un capilar, dispuesto verticalmente, por el cual se hace caer un líquido. Dicho líquido va formando una gota en la punta del capilar hasta que, debido a su propio peso, la gota cae (Figura 4.5.2). De esta manera, la gota colgante es una técnica dinámica donde la superficie del líquido se renueva constantemente con cada gota.

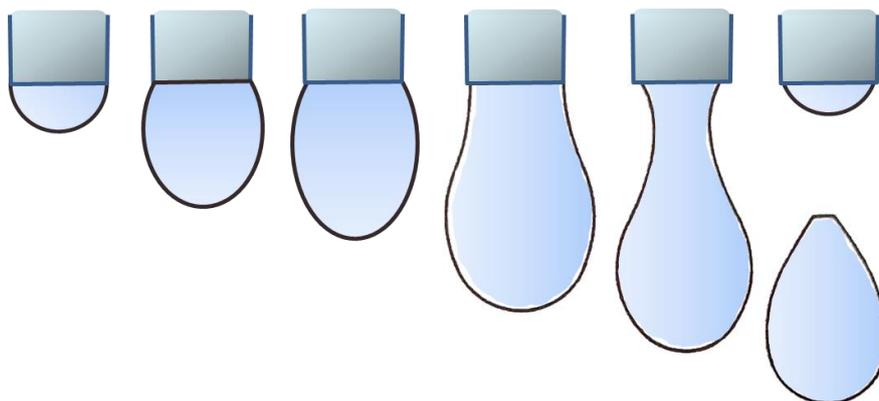


Figura 4.5.2. Caída de la muestra en el método de la gota.

La fuerza máxima capaz de contrarrestar el peso de la gota viene dada por la fuerza de la tensión superficial que actúa a lo largo de la circunferencia del capilar. Este balance de fuerzas fue establecido por Tate en 1894 y es conocido como la ley de Tate¹⁵³:

$$P = 2\pi r_{cap} \sigma \quad (4.5.2)$$

donde P es el peso de la gota desprendida, r_{cap} el radio del extremo del capilar donde se forma la gota y σ el coeficiente de tensión superficial del líquido o simplemente tensión superficial.

¹⁴⁵ Findlay, A. *Química-física practica de Findlay*, 9a ed.; Reverte, Barcelona, España, **1979**.

¹⁵² Fuentes, J.; López de Ramos, A. Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante. *Información Tecnológica* **2001**, *12*, 181–188.

¹⁵³ Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **1997**.

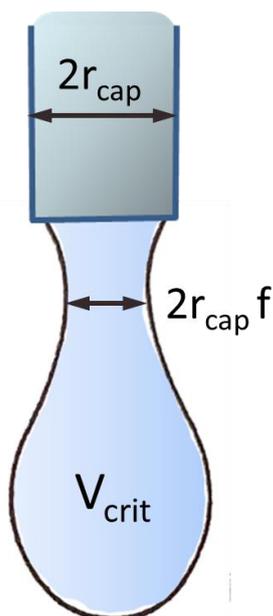


Figura 4.5.3. Parámetros de la gota antes de caer durante el método de la gota.

Sin embargo, si se mira con detalle la formación de la gota en la Figura 4.5.3, puede observarse que esta no se desprende exactamente del extremo del capilar sino de su cuello, por lo que la circunferencia ($2\pi r_{cap}$) ha de corregirse mediante un factor f . De esta forma, la tensión superficial expresada en función del volumen resultará:

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}f} \quad (4.5.3)$$

donde V simboliza el volumen de la gota y $\Delta\rho$ la diferencia de densidades de las dos fases en contacto, puesto que la tensión superficial no sólo dependerá de las interacciones que se establecen entre las moléculas de la capa superficial del líquido y las del interior, sino también entre las moléculas de la superficie y las del medio externo.

Inicialmente, el factor f fue determinado teóricamente por Lohnstein¹⁵⁴⁻¹⁵⁸ como una función dependiente del radio del capilar y del parámetro a denominado constante del capilar:

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}f\left(\frac{r_{cap}}{a}\right)} \quad (4.5.4)$$

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{\Delta\rho g}} \quad (4.5.5)$$

¹⁵⁴ Lohnstein, T. *Ann. Physik* **1906**, *20*, 237–269.

¹⁵⁵ Lohnstein, T. *Ann. Physik* **1906**, *20*, 606–618.

¹⁵⁶ Lohnstein, T. *Ann. Physik* **1907**, *21*, 1030–1048.

¹⁵⁷ Lohnstein, T. *Z. Phys. Chem.* **1908**, *64*, 686–692.

¹⁵⁸ Lohnstein, T. *Z. Phys. Chem.* **1913**, *84*, 410–418.

Posteriores trabajos teóricos y experimentales ^{153, 159} confirmaron y optimizaron los cálculos de Lohnstein, estableciendo que $\frac{r_{cap}}{a} = f\left(\frac{r_{cap}}{V^{1/3}}\right)$. Finalmente, Wilkinson se basó en datos experimentales ¹⁶⁰⁻¹⁶¹ para establecer una relación polinómica para $\frac{r_{cap}}{a}$:

$$\frac{r_{cap}}{a} = \frac{r_{cap}}{V^{1/3}} \left\{ A + \frac{r_{cap}}{V^{1/3}} \left[B + \frac{r_{cap}}{V^{1/3}} \left(C + \frac{r_{cap}}{V^{1/3}} D \right) \right] \right\} \quad (4.5.6)$$

en la que los coeficientes de ajuste toman los siguientes valores: A = 0.50832, B = 1.5257, C = -1.2462, D = 0.60642 y E = -0.0115. La comparación de esta ecuación con los datos experimentales presentó como resultado una buena correlación, probando así su validez.

Llegado a este punto, el cálculo del coeficiente de tensión superficial ya es posible mediante la ecuación, en la que la densidad del aire se considera despreciable frente a la del líquido ($\Delta\rho \approx \rho_L$):

$$\sigma = \frac{a^2 \rho_L g}{2} \quad (4.5.7)$$

La incertidumbre final asociada a la medida de la tensión superficial no sólo depende de factores como la incertidumbre de la medida del volumen de la gota o del radio del capilar, sino también de otros relacionados con las condiciones ambientales del recinto en el que se forma la gota. En este sentido, dado que la tensión superficial está íntimamente relacionada con las fuerzas intermoleculares en un líquido y estas se ven afectadas por la agitación térmica, se hace necesario realizar un control de la temperatura riguroso.

4.5.2. Equipo

La tensión superficial fue medida con un tensiómetro automático Lauda TVT1, el cual proporciona medidas con una incertidumbre menor a $0.02 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y cuyo principio de funcionamiento, como se ha indicado, se basa en el método de la gota colgante. El equipo está constituido por varios elementos representados esquemáticamente en la Figura 4.5.4.

¹⁵³ Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **1997**.

¹⁵⁹ Miller, R.; Hofmann, A.; Hartmann, R.; Halbig, A.; Schano, K.-H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 370–374.

¹⁶⁰ Wilkinson, M. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 14–26.

¹⁶¹ Harkins, W. D.; Brown, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 499–524.

METODOLOGÍA

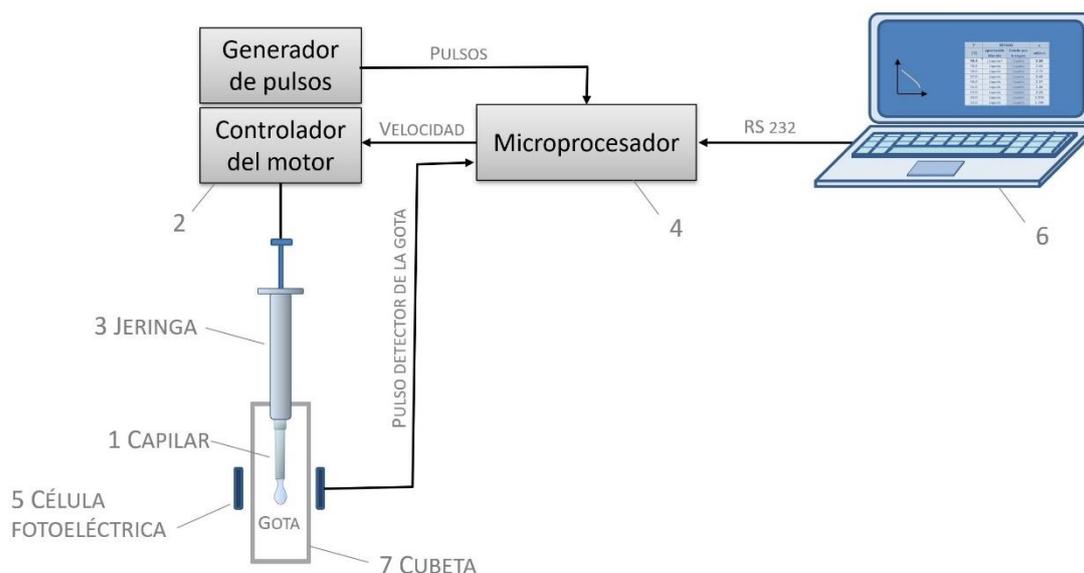


Figura 4.5.4. Esquema de los elementos del tensiómetro Lauda TVT1.

Se emplea un ordenador con el software Lauda TVT (6) para controlar el procesador del equipo (4), que regula el motor (2) responsable de la bajada del émbolo. Cuando a través de una célula fotoeléctrica (5) se detecta que cae una gota en la cubeta (7), el software registra el volumen de dicha gota en función de la posición del émbolo y el tiempo del proceso. El software sigue un programa designado por el operador permitiendo seleccionar la cantidad de gotas que componen un ciclo y la cantidad de ciclos que incluye una medida.

El equipo empleado tiene asociada una jeringa de vidrio específica (3), con una capilar de acero (1), para tomar una alícuota de la muestra correspondiente. Esta jeringa posee una camisa termostática, de tal manera que al colocar la jeringa en el tensiómetro (Figura 4.5.5A), la camisa se conecta con un baño termostático Lauda RC6 CP (Figura 4.5.5B), que asegura una incertidumbre mejor de 0.2 °C y permite el control de la temperatura en el sistema.

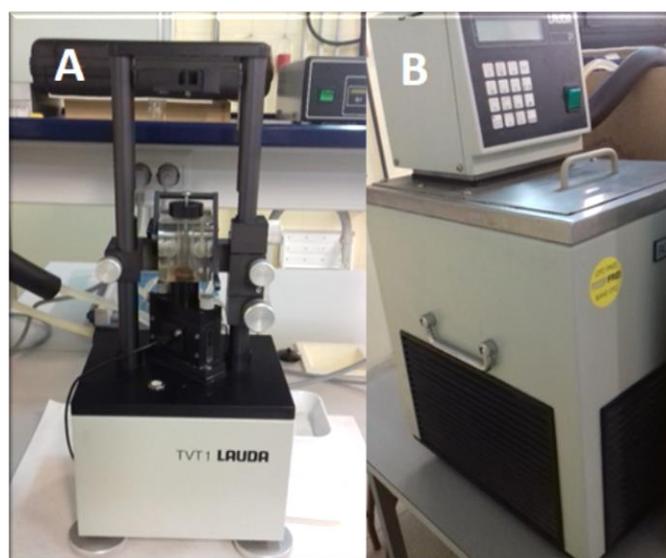


Figura 4.5.5. Equipo Lauda TVT (A) y baño termostático Lauda RC6 CP (B).

4.5.3. Procedimiento de medida

Se carga el líquido en la jeringa reduciendo al mínimo el tiempo de exposición a la atmósfera y sin que queden burbujas. Al mismo tiempo, la manipulación de la jeringa se realiza cuidadosamente, dado que cualquier golpe en la punta de la aguja puede alterar sus características geométricas.

La jeringa se coloca en el equipo, conectándola al baño para su termostatación a 25.0 °C, donde se dejó durante un periodo mínimo de 30 minutos para que alcance y estabilice a la temperatura adecuada. Durante este intervalo de tiempo se considera que, dada las características hidrosópicas de las muestras estudiadas, se podría producir una interacción con intercambio de agua entre la atmósfera y la parte de la alícuota ubicada en la punta de la aguja. Debido a esto, antes de la medida, se descartaron manualmente las 5 primeras gotas de la alícuota.

Se realiza la medida de la tensión superficial llevando a cabo 7 ciclos de 3 gotas cada uno. Esto implica que cada medida requiere de 21 gotas, además de las iniciales que el propio equipo descarta para regular la velocidad del émbolo.

Una vez finalizado el programa de medida, el software registra los valores de volumen promedio y calcula primero la relación $\frac{r_{cap}}{V^{1/3}}$ y, posteriormente, a partir de la ecuación (4.5.6) halla la constante del capilar, a . Conocido este parámetro, el software del equipo proporciona la tensión superficial calculada a partir de la ecuación (4.5.7). Posteriormente, se vuelve a iniciar el proceso con la cantidad restante de muestra, la cual habitualmente permite una nueva medida de tensión superficial con 6 ó 7 ciclos.

Tras medir, se limpia concienzudamente con etanol la jeringa, la aguja, el émbolo y la cubeta, secando posteriormente cada pieza con una corriente de aire seco.

4.6. Voltamperometría.

Las reacciones de reducción y oxidación, denominadas en conjunto redox, conforman una parte básica del funcionamiento de las baterías. Específicamente, la carga y descarga de dichas baterías ocurre mediante un ciclo de reducciones y oxidaciones en electrodos dentro de un electrolito, tradicionalmente de un metal o sal de litio o plomo. Es por ello que a la hora de estudiar nuevos electrolitos se deben considerar las reacciones redox de sus componentes, las cuales pueden generar interferencias en la sustancia responsable del almacenamiento de carga, al mismo tiempo que, el electrolito debe ser estable en un rango que incluya los potenciales a los cuales ocurren las reacciones redox necesarias para el ciclo de carga y descarga ¹⁶². Este intervalo entre la oxidación y reducción del electrolito se denomina ventana de estabilidad electroquímica o ventana de potencial electroquímico (EPW).

4.6.1. Fundamento teórico

El método que se ha empleado para el estudio electroquímico fue la voltamperometría. Esta técnica se basa en la aplicación de un potencial/intensidad a una muestra para observar la intensidad de corriente/potencial generada sobre un electrodo de trabajo como

¹⁶² Marchiori, C. F. N.; Carvalho, R. P.; Ebadi, M.; Brandell, D.; Araujo, C. M. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7237–7246.

respuesta. La medida de las EPW mediante esta técnica se realiza aplicando un intervalo entre un potencial mínimo ($E_{\text{mín}}$) y uno máximo ($E_{\text{máx}}$), donde los extremos de la ventana se establecen en base a un criterio para la señal de respuesta.

Existen dos tipos principales de voltamperometría, dependiendo de la forma de aplicación del potencial (E) frente al tiempo, diferenciando entre voltamperometría lineal (LSV) o voltamperometría cíclica (CV). En el primer tipo, el potencial se aplica en un único sentido, como el caso mostrado en la Figura 4.6.1A, mientras que en el segundo se emplea una onda triangular, en la que una vez alcanzado un extremo del intervalo se cambia el sentido el potencial aplicado, como puede observarse en la Figura 4.6.1B ¹⁶³.

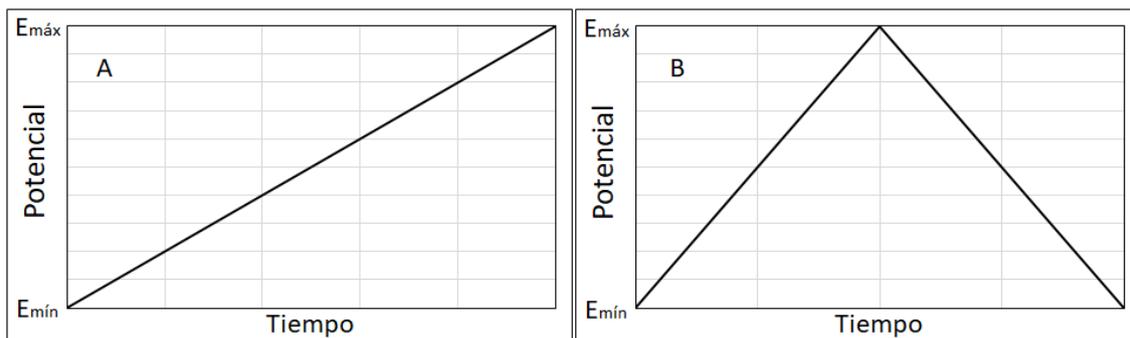


Figura 4.6.1. Aplicación de potencial frente al tiempo en la voltamperometría lineal (A) y cíclica (B).

La intensidad de corriente registrada durante este proceso (I) es teóricamente constante formando una línea base, salvo cuando se produce una reacción redox. Consecuentemente, las reacciones redox se manifiestan como picos gaussianos en las curvas voltamperométricas o voltamperogramas. Siguiendo el convenio más habitual, el establecido por la IUPAC, los picos positivos se corresponden con reacciones de oxidación y los negativos con reducciones, mientras que si se emplea el criterio de los Estados Unidos de América (USA) se observaría el mismo voltamperograma invertido, con los picos de reducción positivos y los de oxidación negativos (Figura 4.6.2) ¹⁶⁴.

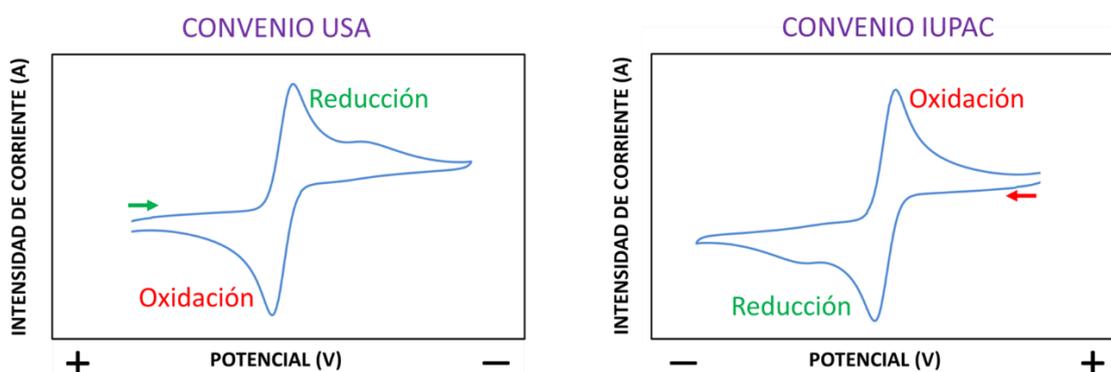


Figura 4.6.2. Ejemplo de un voltamperograma según el convenio de USA y de la IUPAC.

¹⁶³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2ª ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

La intensidad de los picos obedece, en situaciones ideales, a la ecuación formulada por Randles-Sevcik ¹⁶³⁻¹⁶⁴, la cual relaciona la intensidad de los picos (i_p) con el n° de electrones intercambiados en el proceso redox (n), la constante de los gases ideales (R) en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, la constante de Faraday (F) en $C \cdot mol^{-1}$, la velocidad de barrido (v) en $V \cdot s^{-1}$, la temperatura (T) en K , la concentración (C) en $mol \cdot cm^{-3}$ y el coeficiente de difusión (D) en $cm^2 \cdot s^{-1}$ de la especie electroquímica que reacciona.

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (4.6.1)$$

Esta ecuación parte de la suposición de que la difusión es unidireccional, de la muestra a un electrodo de trabajo con una superficie idealmente plana ¹⁶⁵. A 25 °C, queda de la siguiente forma,

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 nAC(nDv)^{1/2} \quad (4.6.2)$$

Los límites de la ventana de potencial electroquímico de un compuesto vienen dados por los potenciales en los que la intensidad no detiene su aumento, dado que está consumiendo la propia muestra. Sin embargo, no es experimentalmente viable continuar la medida hasta el consumo total de la muestra, siendo necesario establecer un criterio en el que ubicar el límite. Este aspecto es uno de los que presenta mayor variabilidad, no habiendo un criterio único y dificultando en gran medida las comparaciones de resultados. Clásicamente, se establecía el límite cuando la intensidad de corriente se empezaba a alejar de la línea base ¹⁶³ o alcanzaba un valor de respuesta suficientemente alejado de la misma, el cual se establecía habitualmente como 0.5 mA ó 1.0 mA. Sin embargo, recientemente ha surgido una unificación, hasta cierto punto, del método de análisis de las curvas ¹⁶⁶. Esta homogeneización se basa en el empleo de la densidad de corriente (J) en lugar de la intensidad, de tal forma que se tiene en cuenta el área efectiva del electrodo de trabajo, estableciendo el límite entre 1 y 5 $mA \cdot cm^{-2}$.

Existen diferentes celdas electroquímicas que se pueden emplear para la realización de los estudios voltamperométricos. El tipo de celda electroquímica más ampliamente utilizada es la compuesta por tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia (Figura 4.6.3). Estas celdas añaden el electrodo auxiliar respecto a las de dos electrodos, de manera que la corriente es aplicada por él en lugar de a través del electrodo de referencia, lo cual evita la resistencia en el electrodo de referencia reduciendo el gasto de energía que se requiere y no producir variaciones en el potencial del electrodo de referencia ¹⁶³. Para poder cumplir correctamente su función, el área del electrodo auxiliar debe ser mayor que la del de trabajo ¹⁶³⁻¹⁶⁴.

¹⁶³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

¹⁶⁵ Eftekhari, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3434.

¹⁶⁶ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884–2891.

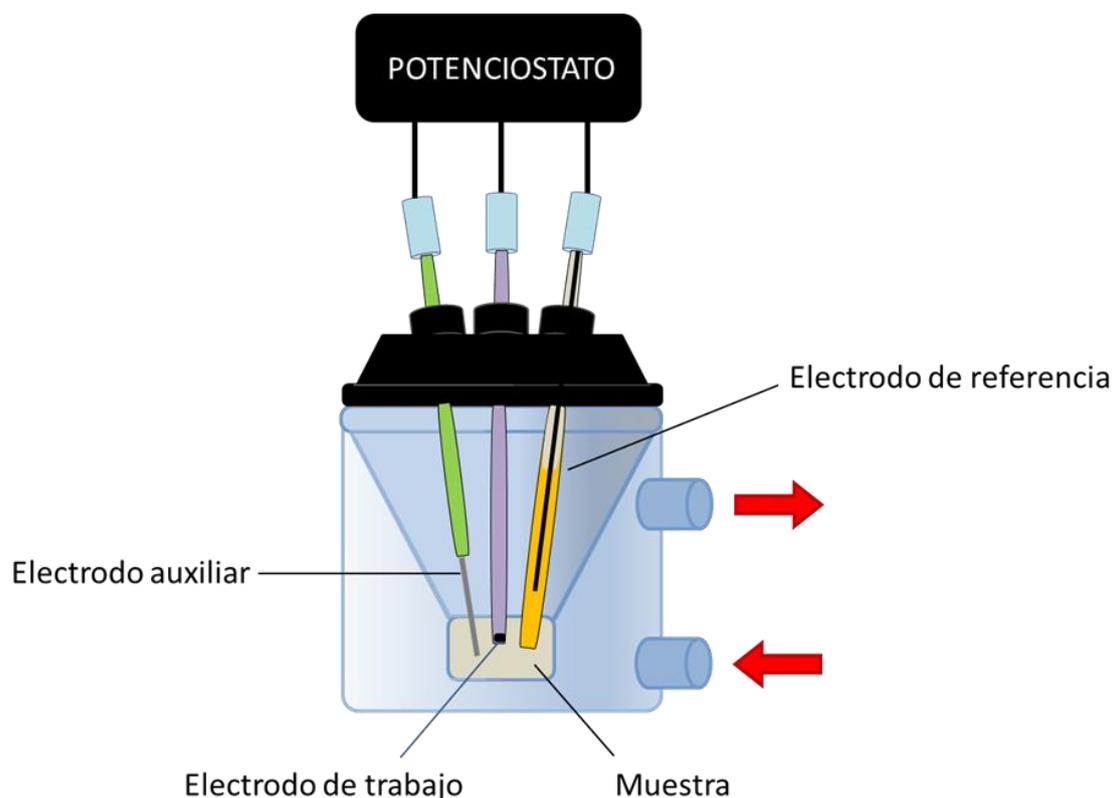


Figura 4.6.3. Celda electroquímica de 3 electrodos.

Entre los muchos factores que afectan a los resultados de la voltamperometría, uno de los más relevantes es el material del que está hecho el electrodo de trabajo. El empleo de un material u otro en el electrodo de trabajo altera enormemente los potenciales a los que ocurren las reacciones y, consecuentemente, la amplitud de la ventana de potencial electroquímico de un compuesto^{105, 167}. Un ejemplo es la reducción del hidrógeno, que ocurre a un potencial más cercano a 0 V al emplear un electrodo de platino, cuyo material funciona como catalizador de la reacción¹⁶⁷⁻¹⁶⁸, en comparación con uno de carbono.

Asimismo, la composición del electrodo de referencia varía su potencial y, por lo tanto, la posición global de las curvas¹⁶³⁻¹⁶⁴. Este factor es especialmente resaltable cuando se desean realizar comparaciones entre resultados, requiriendo escalar las curvas a un electrodo de referencia común como podría ser el electrodo normal/estándar de hidrógeno (NHE). Para determinar el potencial del electrodo de referencia, se emplea la medida del potencial formal de reducción ($E^{0'}$) de un compuesto de referencia frente a dicho electrodo. Estos compuestos forman pares redox estables y ampliamente estudiados en la literatura, cuyo $E^{0'}$ es perfectamente conocido bajo determinadas condiciones (p.ej. vs NHE)¹⁶⁹.

¹⁰⁵ Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.

¹⁶³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

¹⁶⁷ Meng, Y.; Aldous, L.; Belding, S. R.; Compton, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5222–5228.

¹⁶⁸ Tang, Y.; Zeng, X. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2016**, *120*, 23542–23551.

¹⁶⁹ Gagné, R. R.; Koval, C. A.; George C. Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855.

Existe un abanico de sustancias que se pueden emplear como referencia, pero cada una de ellas no es compatible con todos los tipos de muestra. Esto es especialmente significativo en el caso de líquidos iónicos, los cuales se componen enteramente por iones. Por este motivo, pueden generar una alta solvatación de las especies electroquímicas del par redox, alterando su $E^{0'}$. Uno de los compuestos más populares en la medida de los líquidos iónicos es el ferroceno, a pesar de que no presenta un comportamiento totalmente ideal^{164, 169-173}. Una pareja redox ideal presenta un comportamiento totalmente reversible, sin embargo, la reversibilidad de un sistema es difícil de establecer puesto que tiende a depender de la capacidad de detectar el desequilibrio¹⁶³. En general, un sistema totalmente reversible implica que el potencial de sus picos de oxidación y reducción no dependen de la velocidad de barrido aplicada y que reaccione la misma cantidad al oxidarse que al reducirse o, en otras palabras, haya una ratio de valor absoluto igual a 1 entre las intensidades de sus picos. Un compuesto de referencia con sus procesos redox totalmente reversible sigue un comportamiento nernstiano^{163, 174}, de tal forma que el potencial de sus picos (E_p) viene dado por la ecuación de Nernst¹⁶³⁻¹⁶⁴

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (4.6.3)$$

Teóricamente, en un sistema totalmente reversible, el coeficiente de la reacción redox (Q) es independiente de la velocidad de barrido aplicada. Por lo tanto, se ha calculado que, en un caso ideal donde se produce el intercambio de un electrón ($n = 1$), E_p está definido por la ecuación¹⁷⁵

$$E_p = E^{0'} \pm 28.50 \text{ mV} \quad (4.6.4)$$

En otras palabras, la separación teórica entre los potenciales de los picos de oxidación y reducción es 57 mV. Sin embargo, experimentalmente se ha comprobado que este valor no es factible, siendo el valor experimental ideal de 59 mV, aunque en la práctica los picos alcanzan frecuentemente una separación de 70 mV¹⁷⁶. Esta separación de picos se relaciona con el hecho de que los procesos en electrodos raramente son sencillos, de tal manera que se debe considerar el comportamiento I-E de un sistema en su totalidad, apareciendo los sistemas quasirreversibles. Estos sistemas son reversibles químicamente, pero en su mecanismo también hay influencia de factores irreversibles¹⁶³.

En base a lo mencionado previamente, el estudio de la reversibilidad del patrón y de su potencial formal de reducción en un medio es esencial, y se realiza mediante su estudio

¹⁶³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

¹⁶⁹ Gagné, R. R.; Koval, C. A.; George C. Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855.

¹⁷⁰ Frenzel, N.; Hartley, J.; Frisch, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28841–28852.

¹⁷¹ Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Howlett, P. C. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 60–68.

¹⁷² Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Forsyth, M.; Pozo-Gonzalo, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2547–2553.

¹⁷³ Trasatti, S. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955–966.

¹⁷⁴ Bard, A. J. *Electrogenerated Chemiluminescence*; Marcel Dekker, Nueva York, USA, **2004**.

¹⁷⁵ Nicholson, R. S.; Shain, I. *Analytical chemistry* **1964**, *36*, 706–723.

¹⁷⁶ Dickinson, E. J. F.; Limon-Petersen, J. G.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11157–11171.

METODOLOGÍA

electroquímico por CV a una serie de velocidades de barrido. La separación de los picos en un sistema completamente reversible es constante e independiente a la v aplicada. En dicho caso, el potencial formal es equivalente a la media de los potenciales del pico de oxidación (E_{ox}) y reducción (E_{red}).

$$E^{0'} = \frac{E_{ox} - E_{red}}{2} \quad (4.6.5)$$

Sin embargo, como se menciona previamente, la reversibilidad del sistema no siempre es ideal, en cuyo caso se observa que la separación entre los picos aumenta a medida que se incrementa la velocidad de barrido aplicada. Laviron establece que, a altas velocidades de barrido, la relación entre E_p y $\log v$ alcanza un comportamiento lineal separadamente para el conjunto de los picos de oxidación y reducción, de tal manera que las ecuaciones resultantes se cortan en el potencial formal de reducción del par redox^{163, 177}.

Aparte del establecimiento de $E^{0'}$ mediante la representación de Laviron, el estudio de velocidades permite aplicar la ecuación de Randles-Sevcik, expresada arriba, para analizar la relación entre las intensidades de corriente de los picos y la velocidad de barrido. Cuando esta relación presenta un comportamiento lineal, los procesos redox del par redox de referencia dependen exclusivamente de los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida, permitiendo el cálculo de dicho coeficiente de difusión¹⁷⁸⁻¹⁷⁹. Al mismo tiempo, bajo esta situación la ratio entre las pendientes es equivalente a la relación entre los coeficientes de difusión de las especies electroquímicas del par redox.

4.6.2. Equipo.

En este trabajo, se emplearon dos equipos para el estudio electroquímico de las muestras. El primero asociado a la estancia de investigación realizada en el Laboratorio de Electroanálisis y (Bio)sensores de la UVigo y el segundo ubicado en el laboratorio principal ubicado en la UDC, donde se han realizado las medidas de las propiedades físicas.

4.6.2.1. Equipo de la UVigo.

En el laboratorio de Vigo, se realizaron medidas de voltamperometría cíclica, controladas mediante el software GPES 4.9.05, empleando un conector DropSens DSC de electrodos serigrafiados (Figura 4.6.4) conectado a un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302 de la casa Metrohm. Este equipo posee un límite de potencial de trabajo de 30 V, con una precisión del 0.2 % y una resolución de 0.3 μ V, pudiendo trabajar en un intervalo programado máximo de 10 V. Por otro lado, este equipo posee un conjunto de bobinas que le permite trabajar entre rangos de corriente de 1 A a 10 nA, entre las cuales se cambia automáticamente en función de la intensidad de respuesta registrada. El límite máximo de intensidad con la que trabaja este equipo es de 2 A, poseyendo una precisión del 0.2 % y una resolución igual al 0.0003 % del rango de corriente correspondiente a la bobina que está empleando en ese momento.

¹⁶³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

¹⁷⁷ Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19–28.

¹⁷⁸ Neghmouche, N. S.; Khelef, A.; Lanez, T. *J. Fundam. Appl. Sci.* **2009**, *1*, 23–30.

¹⁷⁹ Kumari, M.; Sharma, D. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*, 50–56.



Figura 4.6.4. Conector de electrodos serigrafiados con un SPE.

Previamente al estudio electroquímico de las muestras, se ha realizado el estudio de varios parámetros para su optimización, entre los que se encuentran el material del electrodo de trabajo empleado y el compuesto usado como referencia.

Se han empleado electrodos serigrafiados (SPE) en esta parte del trabajo experimental. Los SPE destacan por contener los electrodos necesarios para la celda de medida impresos en una pequeña área de una única placa. Específicamente, se han empleados SPE de tres electrodos, suministrados por DropSens, los cuales se componen de un electrodo de trabajo circular de 4 mm de diámetro, un electrodo auxiliar del mismo material que el de trabajo y un electrodo de referencia de plata. En este estudio, se ha experimentado con 5 materiales diferentes para los SPE (Figura 4.6.5), entre los cuales uno se selecciona durante el proceso de optimización para el estudio de las muestras: tres con base de carbono y dos de oro. Entre los electrodos de carbono se emplearon el básico de grafito (DRP-C110), grafito activado *in situ* (DRP-C110 ACT) y grafito con nanotubos modificados de carbono (DRP-C110 CNT). Por otro lado, uno de los de oro está tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT) mientras que el otro a baja temperatura (DRP-C220 BT). La activación del SPE de grafito se lleva a cabo en el laboratorio antes de su empleo mediante la aplicación de 5 ciclos de voltamperometría cíclica entre -1.2 y 1.2 V a 0.100 V/s en una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M, lo cual genera grupos quinona funcionales en la superficie del electrodo de trabajo de grafito.



Figura 4.6.5. Electrodo serigrafiado DRP de grafito (C110), grafito activado (C110 ACT), grafito con nanotubos de carbono (C110 CNT) y oro tratado a baja (C220 BT) y alta (C220 AT) temperatura.

Como se explicó anteriormente, los resultados de voltamperometría varían ampliamente dependiendo de los electrodos empleados. Por lo tanto, es necesario estudiar la configuración de la celda electroquímica, con un patrón para poder comparar los resultados con otros publicados.

Inicialmente, se estudiaron tres compuestos como posibles referencias seleccionándose uno durante el proceso de optimización. Dos de ellos se corresponden con las diferentes especies del mismo par redox, ferrocianuro-ferricianuro (Figura 4.6.6), y el tercero con la forma reducida de la pareja ferroceno-ferricinio (Figura 4.6.7). Todos son patrones basados en el hierro (Fe), de tal manera que sus procesos redox ocurren entre las formas oxidadas de valencia 2 y 3 de este metal, habiendo un intercambio de un electrón.

Se emplea una disolución, con el compuesto de referencia seleccionado, específica para cada grupo de muestras con el mismo líquido iónico, de tal manera que esta disolución se compone de esta sustancia disuelta en el mismo líquido iónico que las muestras. La concentración exacta del patrón se verificó por ICP-MS en los SAI de la UDC.

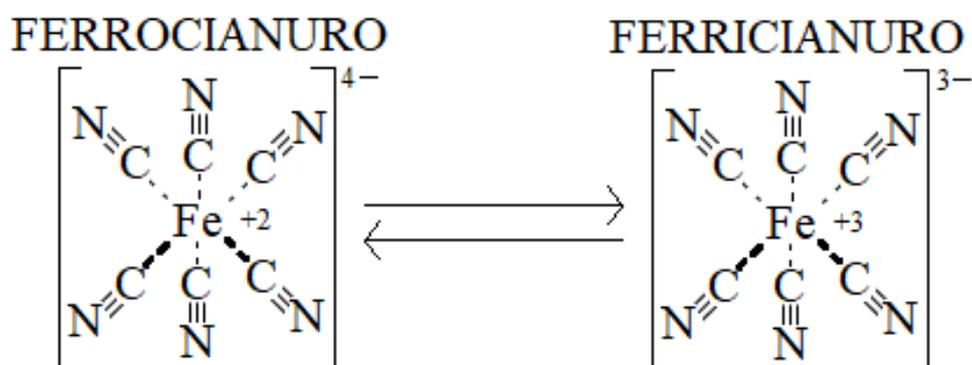


Figura 4.6.6. Par redox ferrocianuro-ferricianuro.

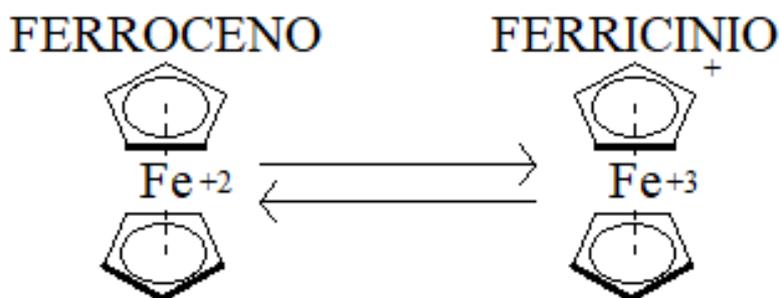


Figura 4.6.7. Par redox ferroceno-ferricinio.

4.6.2.2. Equipo de la UDC.

En el laboratorio principal de la Universidade da Coruña, las medidas de voltamperometría se llevaron a cabo mediante la versión 1.11 del software NOVA, empleando una celda electroquímica con camisa térmica (Figura 4.6.8) conectada a un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 de la casa Metrohm. Este equipo posee un límite de potencial de trabajo de 20 V, con una precisión del 0.2 % y una resolución de 3 μ V, pudiendo trabajar en un intervalo programado máximo de 10 V. Por otro lado, este equipo posee un conjunto de bobinas que le permite trabajar entre rangos de corriente

de 10 nA a 100 mA, entre las cuales se cambia automáticamente en función de la intensidad de respuesta registrada. El límite máximo de intensidad con la que trabaja este equipo es de 400 mA, poseyendo una precisión del 0.2 % y una resolución igual al 0.0003 % del rango de corriente correspondiente a la bobina que está empleando en ese momento. La camisa térmica se encuentra conectada a un baño termostático PolyScience 9101 que regula la temperatura con una incertidumbre de 0.1 °C. Además, el laboratorio dispone de un sistema de gases que permite el control de la atmósfera en contacto con la muestra, así como el burbujeo de la misma. De esta manera, las medidas experimentales pueden realizarse en una atmósfera de aire seco o argón, ambos gases suministrados por la casa comercial Air Liquide, evitando en la medida de lo posible el contacto de las muestras con el ambiente.



Figura 4.6.8. Celda electroquímica del laboratorio en la UDC.

Las muestras en esta parte experimental se han estudiado por voltamperometría lineal, en una celda electroquímica compuesta por tres electrodos. En todos los experimentos, se ha trabajado con una lámina de platino de 1 cm² de Metrohm como electrodo auxiliar, mientras que se han empleado dos puntas de materiales diferentes para el electrodo de trabajo: platino y carbono. Ambas puntas son discos de 3 mm de diámetro proporcionados por la casa comercial Metrohm cuya área real o efectiva se halla experimentalmente para cada líquido iónico.

Antes de la realización de los experimentos, la superficie de los electrodos de trabajo fue pulida. El pulido se realizó de manera mecánica empleando el kit de pulido ofertado por Metrohm, que se compone de un paño de pulido y alúmina. El paño se coloca sobre una superficie lo más plana posible, en este caso una placa Petri invertida, poniendo sobre él una pasta densa compuesta de la alúmina con un poco de agua tipo I. Se sigue un procedimiento de pulido de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía ¹⁶⁴, el cual

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

METODOLOGÍA

consiste en el trazado de figuras en forma de ∞ contra el paño con la pasta. Se hacen los trazos durante 10 s y, a continuación, se realizan otros 10 s girando la figura 90° (en forma de 8) y en el sentido contrario. El electrodo se lava con agua tipo I y etanol, secándolo con una corriente de aire caliente. Al electrodo de carbono, se le aplica un paso más de limpieza antes de secar, introduciéndolo a temperatura ambiente en un baño de ultrasonidos, sumergido en etanol, durante un máximo de 3 s para eliminar restos de alúmina que puedan quedar en los poros del electrodo, habituales en carbón. Este proceso de pulido debería asegurar una superficie constante, pero supone un riesgo para los electrodos, siendo un proceso mecánico no recomendado para el platino y con el riesgo de que el de carbono pierda material en el baño de ultrasonidos.

El electrodo de referencia empleado es casero y se prepara en el laboratorio (Figura 4.6.9) con un diseño de dos capas, específico para cada grupo de muestras con el mismo líquido iónico como base. La primera capa consiste en un hilo de plata sumergido en una disolución saturada, que contiene el líquido iónico correspondiente saturado con nitrato de plata. La segunda capa consiste únicamente en el líquido iónico puro, el cual funciona como intermediario para evitar la contaminación entre la primera capa y la muestra. Otros electrodos de referencia, como barra de acero e hilo de cobre, fueron testeados para comprobar la posibilidad de su uso, pero fueron descartados por la contaminación que transmitían a la muestra.

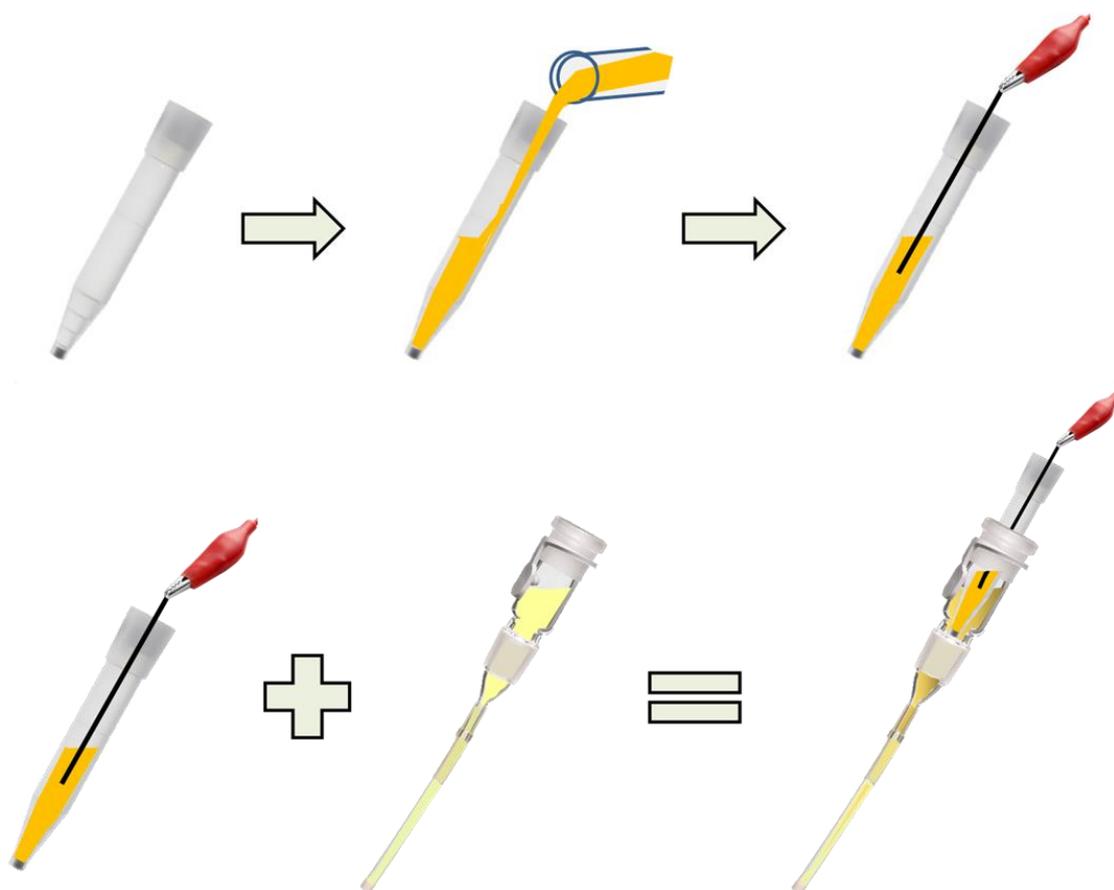


Figura 4.6.9. Proceso de preparación del electrodo de referencia casero.

De la misma manera que para los SPE, se ha llevado a cabo el control del potencial de referencia de cada configuración de celda empleada mediante el estudio por voltamperometría cíclica de determinadas disoluciones. Dichas mezclas contienen el compuesto de referencia, seleccionado en la optimización realizada en la Universidad de Vigo, y el líquido iónico de las muestras correspondientes que también es el que forma parte del electrodo de referencia.

Como se ha mencionado a lo largo de los párrafos anteriores, en el trabajo realizado con el equipo de la Universidade da Coruña se han realizado estudios tanto de voltamperometría cíclica como lineal, cada una de las cuales requiere un programa distinto en el software NOVA (Figura 4.6.10).

Commands	Parameters	Links	Commands	Parameters	Links
Cyclic voltammetry potentiostatic	Cyclic voltammetry potentiostatic	...	Linear sweep voltammetry potentiostat...	Linear sweep voltammetry potentiostat...	...
Autolab control		...	Autolab control		...
Set potential	0.000	...	Set potential	-0.205	...
Set cell	On	...	Set cell	On	...
Wait time (s)	5	...	Wait time (s)	5	...
Repeat n times	5	...	LSV staircase	[-0.205, 9.000, 0.0010000]	...
Number of repetitions	5	...	Start potential (V)	-0.205	...
CV staircase	[0.000, 1.000, -0.500, 0.000, 2, 0.0100000]	...	Stop potential (V)	9.000	...
Start potential (V)	0.000	...	Step potential (V)	0.00500	...
Upper vertex potential (V)	1.000	...	Scan rate (V/s)	0.0010000	...
Lower vertex potential (V)	-0.500	...	Estimated number of points	1839	...
Stop potential (V)	0.000	...	Interval time (s)	5.035400	...
Number of stop crossings	2	...	Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...
Step potential (V)	0.00500	...	Options	1 Options	...
Scan rate (V/s)	0.0100000	...	Potential applied	<.array.> (V)	...
Estimated number of poin...	608	...	Time	<.array.> (s)	...
Interval time (s)	0.503540	...	WE(1).Current	<.array.> (A)	...
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...	WE(1).Potential	<.array.> (V)	...
Options	1 Options	...	Index	<.array.>	...
Potential applied	<.array.> (V)	...	i vs E		...
Time	<.array.> (s)	...	Set cell	On	...
WE(1).Current	<.array.> (A)
Scan	<.array.>
WE(1).Potential	<.array.> (V)
Index	<.array.>
i vs E	
Set cell	On

Figura 4.6.10. Sistemas de comandos de los programas en NOVA para la voltamperometría cíclica (izquierda) y lineal (derecha).

4.6.3. Procedimiento de medida

Como se ha indicado anteriormente, antes de la realización del estudio electroquímico se estudiaron varios parámetros experimentales en la UVigo para su optimización. En total se analizaron 4 variables de las cuales dos, el sentido inicial del barrido y el número de ciclos, se encuentran vinculadas al programa de medida de la voltamperometría cíclica, mientras que las restantes, SPE de trabajo y componente de referencia, se relacionan con los materiales.

El estudio de optimización se realizó con disoluciones de compuestos de referencia empleando, para esta parte del estudio, el procedimiento experimental general que se describe para la UVigo. Los detalles experimentales, junto con los resultados y conclusiones, de este proceso se comentan en el apartado 5.6 de la sección de resultados (al comienzo de la subsección de resultados electroquímicos).

Si bien este estudio se realizó con el procedimiento de la UVigo, las condiciones experimentales optimizadas también se aplican para el de la UDC, con la excepción del

METODOLOGÍA

electrodo de trabajo. De esta forma, se ha empleado el mismo compuesto de referencia para todos los estudios, al mismo tiempo que se aplican programas optimizados para todos los estudios por CV.

El procedimiento de medida en la voltamperometría se divide en dos etapas principales, siguiendo en ambas el convenio definido por la IUPAC. En la primera, se realiza el estudio de velocidades de barrido de las disoluciones con el compuesto de referencia escogido en el proceso de optimización, que se lleva a cabo entre 0.010 y $0.500 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Por otra parte, la segunda consiste en la medida de los líquidos iónicos a estudiar y sus mezclas. Debido a que las disoluciones de referencia son diferentes para cada grupo de muestras, este procedimiento se realiza para cada líquido iónico estudiado y configuración de celda.

4.6.3.1. Procedimiento en la UVigo.

El programa empleado está diseñado para realizar medidas cada 0.005 V , con una espera inicial de 1 s , aplicando la bobina adecuada para el registro de la intensidad de corriente de respuesta. El intervalo de bobinas que el equipo puede aplicar no se limitó en GPES, siendo este entre 10 nA y 1 A . Asimismo, se aplican los parámetros optimizados experimentalmente, así como un intervalo de trabajo de potencial fijo entre -0.6 y 0.8 V para la medida de las disoluciones patrón y entre -2 y 2 V para las muestras.

Establecido el programa, se incorporan $50 \mu\text{L}$ de líquido al SPE seleccionado en la optimización, asegurando que todos los electrodos se encuentren cubiertos, tras lo que se inicia la medida en la mayor brevedad posible. Para mezclas sólidas a temperatura ambiente se realiza la incorporación en caliente, dejando 1 minuto para que atempere. Las características de la celda no permiten el control de la temperatura ni de la atmósfera, considerando la primera a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por la climatización del laboratorio y la segunda como abierta.

Durante el estudio de las disoluciones patrón, cada velocidad de barrido aplicada supone una nueva alícuota de la disolución, entre las que se limpia el SPE con agua Milli-Q y se seca con un papel. Al final del proceso se verifica la nula adsorción del compuesto de referencia en el SPE midiendo una alícuota del LI puro. Posteriormente, se mide el correspondiente grupo de muestras, aplicando una velocidad de barrido de $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Cada mezcla, incluyendo el puro, se mide en un nuevo SPE, todos del mismo tipo.

4.6.3.2. Procedimiento en la UDC.

Los programas empleados están diseñados para realizar medidas cada 0.005 V , con una espera inicial de 5 s , aplicando la bobina adecuada para el registro de la intensidad de corriente de respuesta. Las bobinas que el equipo puede aplicar se limitaron en NOVA, seleccionando las correspondientes con el intervalo entre 100 nA y 1 mA . Además, se selecciona el programa dependiendo del tipo de voltamperometría que se va a emplear, aplicando los parámetros optimizados experimentalmente. También se preparan los componentes, puliendo los electrodos de trabajo a utilizar e insuflando en la celda el gas correspondiente a la atmósfera de medida: argón para todos los experimentos con líquidos iónicos próticos y las muestras de los apróticos, mientras que se usa aire seco para las disoluciones de referencia del EMImOS.

Finalizadas las preparaciones, se incorporan 5 mL de líquido a la celda, procediendo a burbujear la muestra con el gas seleccionado si se trabaja con los líquidos iónicos próticos. Para mezclas sólidas a temperatura ambiente se realiza la incorporación en caliente, no realizando el burbujeo. Se cierra la tapa de la celda, colocando los electrodos y el sistema de gases seleccionado. La muestra se termostatiza durante 5 min en agitación con una barra magnética, tras lo que se deja reposar hasta la estabilización de su potencial base, que se mide con el potencióstato. Todas las medidas electroquímicas se realizan sin tener activada la agitación mecánica.

Como se menciona anteriormente, las disoluciones con el componente de referencia se estudian mediante voltamperometría cíclica, empleando un intervalo de trabajo adecuado en el que los picos redox sean reproducibles. Durante este estudio, entre las velocidades de barrido aplicadas se homogeneiza la mezcla agitando 5 min, tras lo que se deja reposar la disolución 5 min. Asimismo, se limpia el electrodo de trabajo con agua tipo I, secándolo con una corriente caliente de aire antes de iniciar una nueva medida.

Tras rematar el estudio de velocidad con el primer electrodo de trabajo, habitualmente el de platino, se cambia dicho electrodo realizando el estudio de velocidades de barrido para el segundo material con la misma disolución de referencia. En el intervalo del cambio de electrodos de trabajo se homogeneiza la mezcla durante 10 minutos y se deja reposar. Una vez estabilizado su potencial base, se realiza el mismo procedimiento que con el primer electrodo de trabajo empleado.

La medida de las muestras se realiza mediante voltamperometría lineal, realizando la curva voltamperométrica en dos fases: una para la reducción y otra para la oxidación. Cada par de fases se realiza a las velocidades de barrido de 0.100, 0.010 y 0.001 $V \cdot s^{-1}$ en ese orden. Las curvas se realizan alternado entre las dos fases de manera que, dentro de una misma velocidad, habitualmente ocurre primero la reducción.

Las medidas se inician, preferentemente, en el potencial base de la muestra correspondiente que puede medirse con el equipo. Sin embargo, si este potencial para la segunda fase no permite abarcar todo el intervalo de medida, se establece como potencial inicial el de la primera fase.

Aunque el programa empleado permite marcar un potencial de parada, este se ubica en un extremo muy alejado de -9 V para reducción y 9 V para oxidación. De este modo, se asegura prácticamente la finalización manual de la medida. Salvo casos específicos, la conclusión de la medida se establece en base a dos posibles situaciones: la aparición de burbujas en el electrodo de trabajo, que bloquean su superficie e impedirían la continuación de la medida, o el alcance de un valor absoluto de respuesta de corriente de 1 mA, salvo para 1 $mV \cdot s^{-1}$ que es de 0.5 mA.

De manera equivalente a la medida de las disoluciones con el compuesto de referencia, se realiza una homogeneización de la muestra por agitación entre las fases, independientemente de si ocurre un cambio de la velocidad de barrido o no. Esta agitación se realiza durante 5 min, dejando reposar la muestra posteriormente hasta la estabilización de su potencial base. Además, mientras se homogeneiza se lava el electrodo de trabajo con agua tipo I, secándolo con papel y una corriente de aire caliente.

METODOLOGÍA

Asimismo, tras rematar las medidas con el primer electrodo de trabajo, habitualmente el de platino, se cambia dicho electrodo realizando el estudio con el segundo electrodo de trabajo con la misma muestra, salvo en el caso de la mezcla de PAN con nitrato de magnesio que para cada electrodo se emplea una alícuota distinta de la misma muestra. En el intervalo del cambio de electrodos de trabajo se homogeneiza la mezcla durante 10 minutos y se deja reposar. Una vez estabilizado su potencial base, se realiza el mismo procedimiento que con el primer electrodo de trabajo empleado.

Durante el procedimiento en la Universidade da Coruña, tanto de las disoluciones con el compuesto de referencia como de las muestras, se ha realizado un seguimiento del contenido en agua durante las medidas mediante la valoración de Karl-Fischer descrita en la sección 4.0 de preparación de muestras. Este control se lleva a cabo haciendo, de ser posible, determinaciones de la cantidad de agua antes de la incorporación de la disolución a la celda electroquímica, durante el intercambio de los electrodos de trabajo y a la finalización del experimento electroquímico.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se van a exponer los datos experimentales medidos con los diferentes equipos. Como se ha mencionado en capítulos anteriores, se han estudiado las mezclas acuosas y salinas de dos líquidos iónicos próticos (EAN y PAN) y uno aprótico (EMIM-OS), centrando este trabajo en el estudio de cinco propiedades físicas (ρ , η , κ , σ , n_D) y la ventana de potencial electroquímico. El ALI ya ha sido estudiado previamente por el grupo de investigación ²⁸, buscando en este caso ampliar su estudio electroquímico y el de sus mezclas óptimas.

En primer lugar, se muestran los resultados experimentales correspondientes a las propiedades físicas, seguido del estudio electroquímico. Dentro de las propiedades físicas, se comienza por la densidad, que es una de las propiedades más extendidas en la caracterización de sustancias. A continuación, se muestran los datos de viscosidad, cuya metodología y equipo son idénticos al de la densidad. La viscosidad es una propiedad relacionada con los fenómenos de transporte, por este motivo se sigue con la otra propiedad involucrada en estos procesos, la conductividad eléctrica. Se rematan las propiedades físicas con el índice de refracción, la tensión superficial, que se llevan a cabo solo a 25 °C. Finalmente, se presenta la sección del estudio electroquímico por voltamperometría, que posee una parte dedicada al proceso de optimización de la técnica, mencionado previamente en el apartado 4.6.

Los resultados para las propiedades físicas se exponen primero en forma de tabla, donde se muestran los valores de las medidas experimentales, y luego de forma gráfica. Por otro lado, los resultados de los estudios electroquímicos se muestran solo gráficamente, mostrando en tablas los datos correspondientes a picos de interés. Esto es debido a la masiva cantidad de puntos que forma cada curva voltamperométrica.

5.1. Densidad.

A continuación, se exponen los resultados experimentales de densidad en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, comenzando por la Tabla 5.1.1 que contiene los valores cuantitativos correspondientes a las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas se estudiaron en un intervalo de temperaturas entre 5 y 95 °C, con contenidos de agua inferiores a 30000 ppm. Específicamente, este trabajo incluye el estudio experimental de las disoluciones acuosas de EAN entre contenidos de 1140 y 16070 ppm, mientras que el sistema de PAN-agua comprende desde 1300 hasta 29190 ppm. Cada concentración de agua se corresponde con una mezcla distinta que es medida en todo el rango de temperaturas. Por este motivo, después de la Tabla 5.1.1, se representan gráficamente frente a la temperatura las medidas experimentales vinculando cada serie con una disolución acuosa. Se muestran primero los correspondientes al EAN en la Figura 5.1.1, seguidos por el PAN en la Figura 5.1.2.

²⁸ Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8724–8736.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.1.1. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).

PLIs	w (ppm)	ρ (g·cm ⁻³)																		
		T (°C)																		
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
EAN	1140 ± 50	1.2232	1.2201	1.2169	1.2138	1.2106	1.2076	1.2045	1.2014	1.1984	1.1955	1.1925	1.1896	1.1867	1.1838	1.1809	1.1781	1.1753	1.1725	1.1696
	1320 ± 50	1.2233	1.2201	1.2169	1.2138	1.2106	1.2075	1.2045	1.2014	1.1984	1.1954	1.1925	1.1896	1.1865	1.1836	1.1808	1.1780	1.1752	1.1724	1.1697
	1760 ± 50	1.2231	1.2199	1.2168	1.2136	1.2105	1.2074	1.2043	1.2013	1.1983	1.1953	1.1923	1.1894	1.1865	1.1836	1.1808	1.1779	1.1751	1.1723	1.1694
	2110 ± 50				1.2137	1.2105	1.2074	1.2044	1.2013	1.1983	1.1953	1.1924	1.1894	1.1865	1.1836	1.1808	1.1779	1.1751	1.1723	1.1695
	2120 ± 50	1.2231	1.2199	1.2167																
	2490 ± 50	1.2231	1.2199	1.2167	1.2136	1.2104	1.2073	1.2042	1.2012	1.1982	1.1952	1.1923	1.1893	1.1865	1.1837	1.1809	1.1780	1.1752	1.1723	1.1694
	2930 ± 50	1.2230	1.2198	1.2166	1.2134	1.2103	1.2072	1.2041	1.2011	1.1981	1.1951	1.1921	1.1892	1.1863	1.1834	1.1807	1.1779	1.1750	1.1722	1.1693
	3660 ± 50	1.2229	1.2197	1.2165	1.2134	1.2102	1.2071	1.2040	1.2010	1.1980	1.1950	1.1920	1.1891	1.1862	1.1833	1.1804	1.1776	1.1748	1.1719	1.1691
	4580 ± 60	1.2228	1.2196	1.2164	1.2133	1.2101	1.2070	1.2040	1.2009	1.1979	1.1949	1.1920	1.1890	1.1861	1.1832	1.1803	1.1775	1.1747	1.1718	1.1689
	5290 ± 50	1.2227	1.2195	1.2163	1.2132	1.2100	1.2069	1.2038	1.2008	1.1978	1.1948	1.1918	1.1889	1.1860	1.1831	1.1802	1.1774	1.1746	1.1717	1.1689
11790 ± 60	1.2217	1.2185	1.2153	1.2122	1.2090	1.2059	1.2028	1.1997	1.1967	1.1937	1.1907	1.1878	1.1848	1.1819	1.1790	1.1762	1.1733	1.1704	1.1675	
16070 ± 90	1.2211	1.2179	1.2147	1.2115	1.2083	1.2052	1.2021	1.1990	1.1960	1.1929	1.1900	1.1870	1.1840	1.1811	1.1782	1.1753	1.1725	1.1696	1.1667	
PAN	1300 ± 50	1.1639	1.1607	1.1576	1.1546	1.1515	1.1485	1.1455	1.1425	1.1396	1.1366	1.1337	1.1308							
	1430 ± 50	1.1638	1.1607	1.1576	1.1545	1.1514	1.1484	1.1454	1.1424	1.1394	1.1365	1.1336	1.1307	1.1278	1.1249	1.1220	1.1191	1.1163	1.1135	1.1105
	6240 ± 60	1.1635	1.1603	1.1572	1.1541	1.1511	1.1480	1.1450	1.1420	1.1390	1.1360	1.1331	1.1302	1.1273	1.1244	1.1215	1.1186	1.1157	1.1128	1.1098
	9890 ± 80	1.1632	1.1601	1.1570	1.1538	1.1508	1.1477	1.1447	1.1416	1.1387	1.1357	1.1327	1.1298	1.1269	1.1240	1.1211	1.1182	1.1153	1.1124	1.1094
	15460 ± 70	1.1628	1.1597	1.1565	1.1534	1.1503	1.1472	1.1442	1.1411	1.1381	1.1351	1.1322	1.1292	1.1263	1.1234	1.1205	1.1176	1.1147	1.1117	1.1087
	20580 ± 120	1.1626	1.1595	1.1563	1.1532	1.1501	1.1470	1.1440	1.1409	1.1379	1.1349	1.1319	1.1289	1.1259	1.1230	1.1200	1.1171	1.1142	1.1113	1.1084
	23990 ± 140	1.1623	1.1591	1.1560	1.1528	1.1497	1.1466	1.1435	1.1405	1.1374	1.1344	1.1314	1.1284	1.1255	1.1225	1.1196	1.1167	1.1138	1.1109	1.1079
	29190 ± 170	1.1620	1.1588	1.1556	1.1525	1.1493	1.1462	1.1431	1.1401	1.1370	1.1340	1.1309	1.1279	1.1250	1.1220	1.1190	1.1161	1.1131	1.1102	1.1073

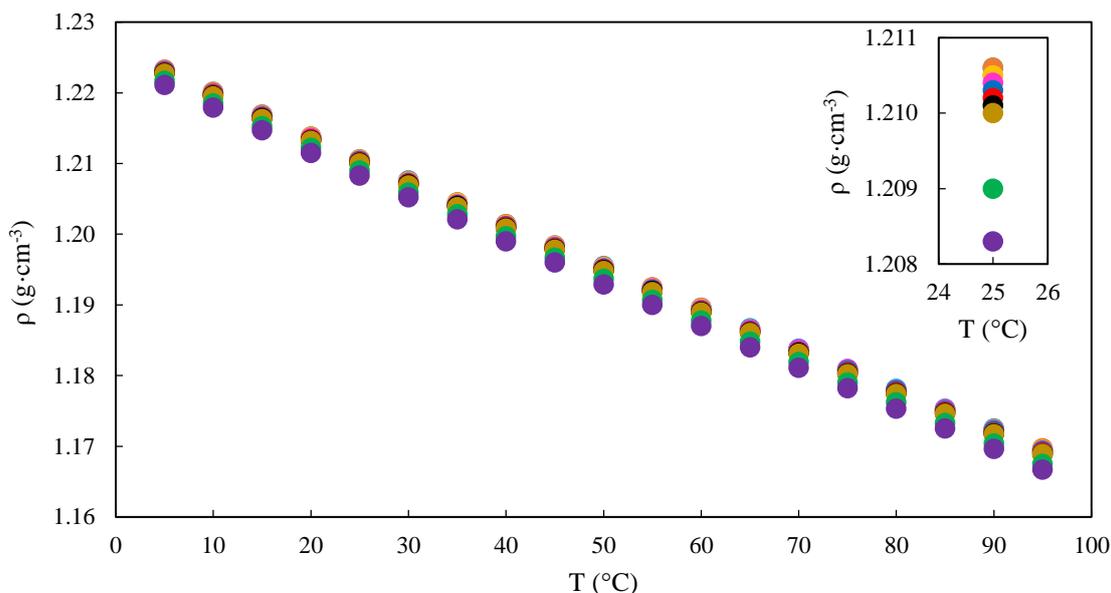


Figura 5.1.1. Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) en de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 1140 ppm (azul claro), 1320 ppm (naranja), 1760 ppm (gris), 2110 ppm (amarillo), 2120 ppm (verde claro), 2490 ppm (rosa), 2930 ppm (azul), 3660 ppm (rojo), 4580 ppm (negro), 5290 ppm (marrón), 11790 ppm (verde) y 16070 ppm (malva). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C.

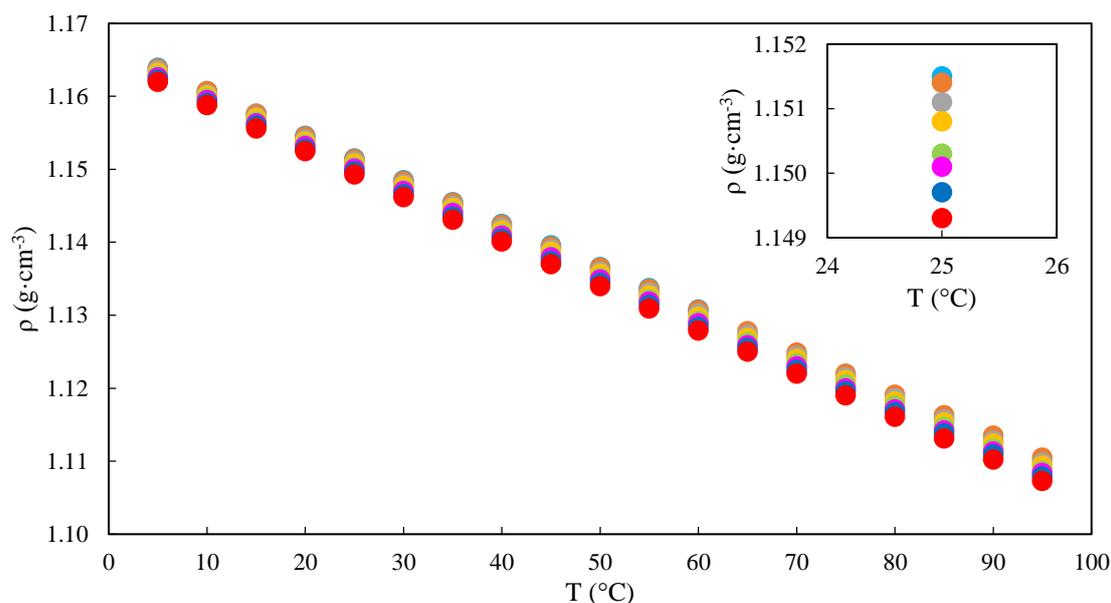


Figura 5.1.2. Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 1300 ppm (azul claro), 1430 ppm (naranja), 6240 ppm (gris), 9890 ppm (amarillo), 15460 ppm (verde claro), 20580 ppm (rosa), 23990 ppm (azul) y 29190 ppm (rojo). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C.

Se continúa con los resultados experimentales de densidad de las mezclas salinas de ambos líquidos iónicos práticos. Se estudió la adición de tres sales de nitrato en EAN con cationes de diferente carga (Li^+ , Mg^{2+} y Al^{3+}), mientras que se estudió la adición de dos sales en PAN (Li^+ y Al^{3+}). El estado sólido de las mezclas con la sal de calcio, así como la alta viscosidad del PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, imposibilitó su introducción en el equipo de medida. Además, se trabajó con varias mezclas del sistema binario EAN+ LiNO_3 , cuya

RESULTADOS EXPERIMENTALES

concentración abarca entre 0.49 y 1.59 m. La rampa de temperaturas aplicada en la medida de la densidad cubre un intervalo entre 5 y 95 °C. Sin embargo, las formaciones de burbujas durante la medida de las mezclas salinas de PAN limitan el rango de temperaturas para el que se obtuvieron resultados.

Todas las mezclas se consideran ternarias, controlando el contenido de agua (w) dada la imposibilidad de la ausencia de este componente. Los valores experimentales para cada mezcla se muestran en la Tabla 5.1.2 junto con su composición. Se representa posteriormente de forma gráfica los datos de EAN (Figura 5.1.3) y PAN (Figura 5.1.4) frente a la temperatura, correspondiendo cada serie de puntos a una mezcla.

Tabla 5.1.2. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) y su contenido en agua (w).

		ρ (g·cm ⁻³)							
PLI		EAN					PAN		
Sal		LiNO ₃	LiNO ₃	LiNO ₃	LiNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	LiNO ₃	Al(NO ₃) ₃
ICP-MS (mg·g ⁻¹)		3.3 ± 0.1	6.5 ± 0.3	8.2 ± 0.4	9.9 ± 0.6	32 ± 1	28 ± 1	8.8 ± 0.1	31 ± 2
[Me ⁿ⁺] (m)*		0.49	1.00	1.29	1.59	1.68	1.40	1.40	1.53
w (ppm)		4730 ± 50	3430 ± 50	3270 ± 50	4300 ± 50	19320 ± 60	40050 ± 70	3890 ± 50	1960 ± 50
T (°C)	95	1.1862	1.2019	1.2059	1.2162	1.2901	1.2824		
	90	1.1892	1.2048	1.2070	1.2189	1.2936	1.2852		
	85	1.1918	1.2077	1.2092	1.2218	1.2970	1.2885		
	80	1.1946	1.2106	1.2133	1.2248	1.3004	1.2919		
	75	1.1974	1.2135	1.2162	1.2278	1.3037	1.2951		
	70	1.2003	1.2165	1.2192	1.2308	1.3071	1.2985		
	65	1.2033	1.2195	1.2222	1.2338	1.3105	1.3020		
	60	1.2062	1.2225	1.2252	1.2368	1.3139	1.3055		
	55	1.2092	1.2255	1.2284	1.2399	1.3173	1.3090	1.1823	
	50	1.2122	1.2285	1.2315	1.2429	1.3208	1.3123	1.1855	
	45	1.2153	1.2316	1.2347	1.2460	1.3242	1.3160	1.1883	
	40	1.2183	1.2347	1.2379	1.2492	1.3277	1.3197	1.1917	
	35	1.2214	1.2378	1.2411	1.2523	1.3312	1.3234	1.1948	
	30	1.2245	1.2410	1.2452	1.2555	1.3347	1.3271	1.1981	
	25	1.2277	1.2442	1.2483	1.2587	1.3382	1.3308	1.2014	1.2418
	20	1.2308	1.2473	1.2516	1.2619	1.3418	1.3346	1.2045	
	15	1.2340	1.2506	1.2548	1.2651	1.3455	1.3384	1.2077	
10	1.2372	1.2538	1.2581	1.2683	1.3492	1.3422	1.2110		
5	1.2405	1.2570	1.2614	1.2716	1.3531	1.3461	1.2143		

*Calculado a partir de los datos de la presente Tabla y las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

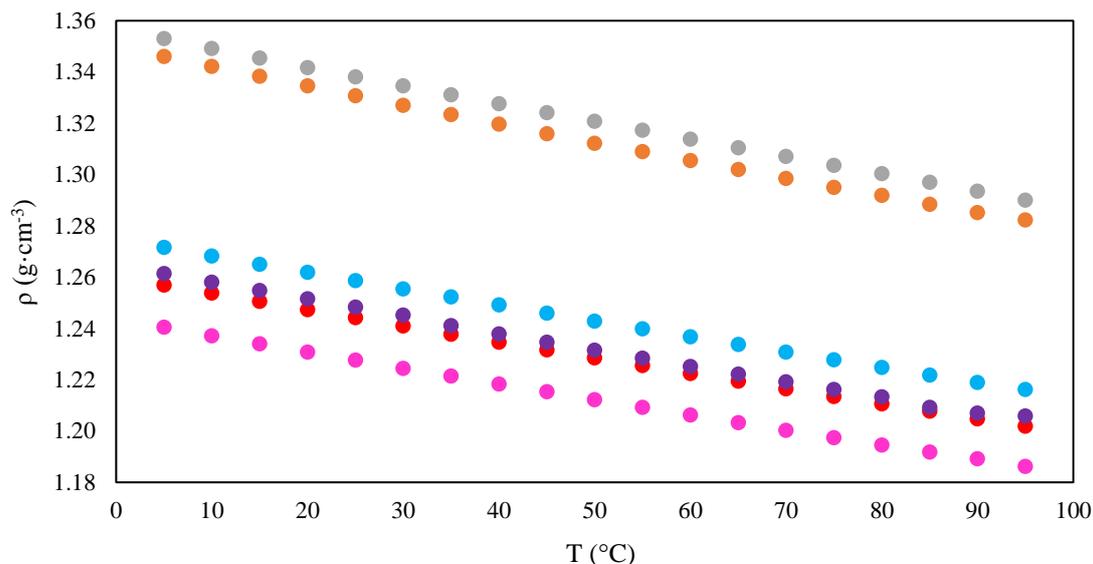


Figura 5.1.3. Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro).

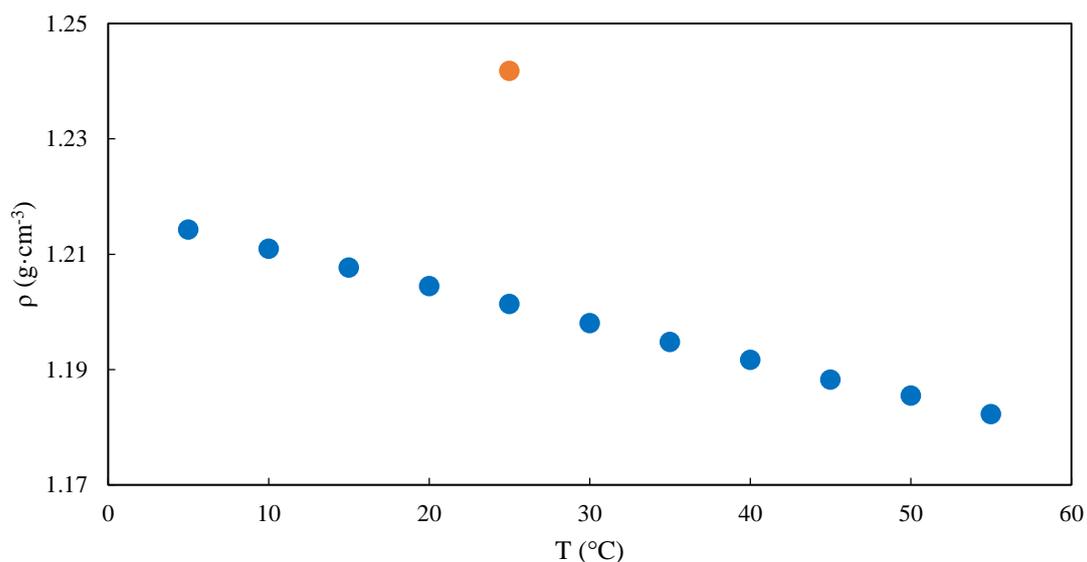


Figura 5.1.4. Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul) y $Al(NO_3)_3$ (naranja).

5.2. Viscosidad.

En este apartado, se exponen los resultados experimentales de viscosidad en mPa·s, empezando por la Tabla 5.2.1 que contiene los valores experimentales de las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas se estudiaron en un intervalo de temperaturas entre 5 y 95 °C, con contenidos de agua inferiores a 30000 ppm. Específicamente, las disoluciones de EAN engloban contenidos de agua entre 660 y 16070 ppm, mientras que las de PAN comprenden desde 370 hasta 29190 ppm. Después de la tabla 5.2.1, se representan gráficamente frente a la temperatura las medidas experimentales, correspondiendo cada serie de puntos a una disolución acuosa. Se muestran primero las correspondientes a EAN en la Figura 5.2.1, seguidos por las de PAN en la Figura 5.2.2.

Tabla 5.2.1. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).

PLIs	w (ppm)	η (mPa·s)																			
		T (°C)																			
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	
EAN	660 ± 50	85.7	68.8	55.9	46.0	38.4	32.4	27.7	23.85												
	1480 ± 50	84.5	67.5	54.9	45.2	37.8	31.9	27.3	23.53	20.48	17.96	15.87	14.12	12.64	11.38	10.30	9.36	8.55	7.84	7.22	
	1680 ± 50	83.8	67.4	54.8	45.2	37.8	31.9	27.3	23.54	20.48	17.96	15.87	14.12	12.64	11.37	10.29	9.36	8.55	7.84	7.22	
	1760 ± 50	83.8	67.4	54.8	45.2	37.7	31.9	27.3	23.52	20.47	17.95	15.86	14.11	12.63	11.37	10.29	9.35	8.54	7.84	7.22	
	2110 ± 50		66.6	54.1	44.7	37.4	31.6	27.0	23.31	20.29	17.80	15.74	14.00	12.54	11.29	10.22	9.29	8.48	7.78	7.17	
	3660 ± 50	80.6	64.6	52.6	43.4	36.3	30.8	26.3	22.72	19.80	17.38	15.38	13.69	12.26	11.05	10.01	9.10	8.32	7.64	7.03	
	4580 ± 60	78.8	63.5	51.8	42.8	35.8	30.3	25.9	22.41	19.54	17.16	15.19	13.53	12.12	10.93	9.89	9.01	8.23	7.56	6.97	
	5290 ± 50	78.0	62.7	51.1	42.3	35.4	30.0	25.7	22.24	19.40	17.05	15.08	13.44	12.05	10.86	9.84	8.96	8.19	7.52	6.93	
	11790 ± 60	67.6	54.7	44.8	37.3	31.4	26.7	22.95	19.91	17.42	15.36	13.64	12.19	10.96	9.90	8.99	8.21	7.52	6.92	6.39	
	16070 ± 90	61.9	50.2	41.3	34.4	29.1	24.82	21.40	18.61	16.32	14.42	12.83	11.49	10.34	9.36	8.52	7.79	7.15	6.58	6.08	
PAN	370 ± 50	200.5	153.1	119.2	94.4	76.1	62.1	51.4	43.1	36.4	31.2	26.9	23.39	20.50	18.09	16.05	14.34	12.88	11.63	10.54	
	870 ± 50	198.6	151.5	118.2	93.8	75.5	61.7	51.1	42.9	36.3	31.0	26.8	23.29	20.41	18.01	15.99	14.28	12.81	11.55	10.46	
	1300 ± 50	194.5	148.6	115.8	91.9	74.1	60.5	50.1	41.9	35.4	30.3	26.0	22.56								
	1430 ± 50	193.1	147.5	114.9	91.1	73.4	60.0	49.7	41.7	35.3	30.2	26.1	22.75	19.97	17.65	15.70	14.05	12.64	11.43	10.38	
	1600 ± 50	191.9	146.6	114.2	90.6	73.0	59.7	49.5	41.5	35.2	30.1	26.0	22.65	19.88	17.58	15.64	13.99	12.59	11.39	10.35	
	3890 ± 50	179.1	137.3	107.3	85.4	69.0	56.5	46.9	39.4	33.5	28.7	24.86	21.70	19.08	16.89	15.04	13.48	12.14	11.01	10.01	
	6240 ± 60	167.3	128.7	100.9	80.4	65.2	53.6	44.6	37.5	31.9	27.4	23.76	20.76	18.28	16.21	14.47	12.98	11.70	10.60	9.65	
	9890 ± 80	150.3	116.2	91.5	73.3	59.6	49.1	41.0	34.6	29.6	25.5	22.14	19.41	17.13	15.23	13.62	12.25	11.07	10.05	9.17	
	15460 ± 70	130.7	101.7	80.5	64.8	53.0	43.9	36.8	31.2	26.7	23.12	20.16	17.71	15.67	13.96	12.52	11.28	10.22	9.30	8.50	
	20580 ± 120	115.1	90.0	71.6	57.9	47.6	39.6	33.3	28.4	24.37	21.14	18.48	16.28	14.46	12.91	11.60	10.48	9.51	8.67	7.94	
	23990 ± 140	106.1	83.2	66.5	53.9	44.4	37.0	31.3	26.7	22.96	19.96	17.48	15.44	13.73	12.27	11.04	9.99	9.08	8.29	7.59	
	29190 ± 170	93.1	73.4	59.0	48.1	39.7	33.3	28.2	24.14	20.87	18.19	15.98	14.16	12.61	11.31	10.21	9.25	8.42	7.71	7.08	

RESULTADOS EXPERIMENTALES

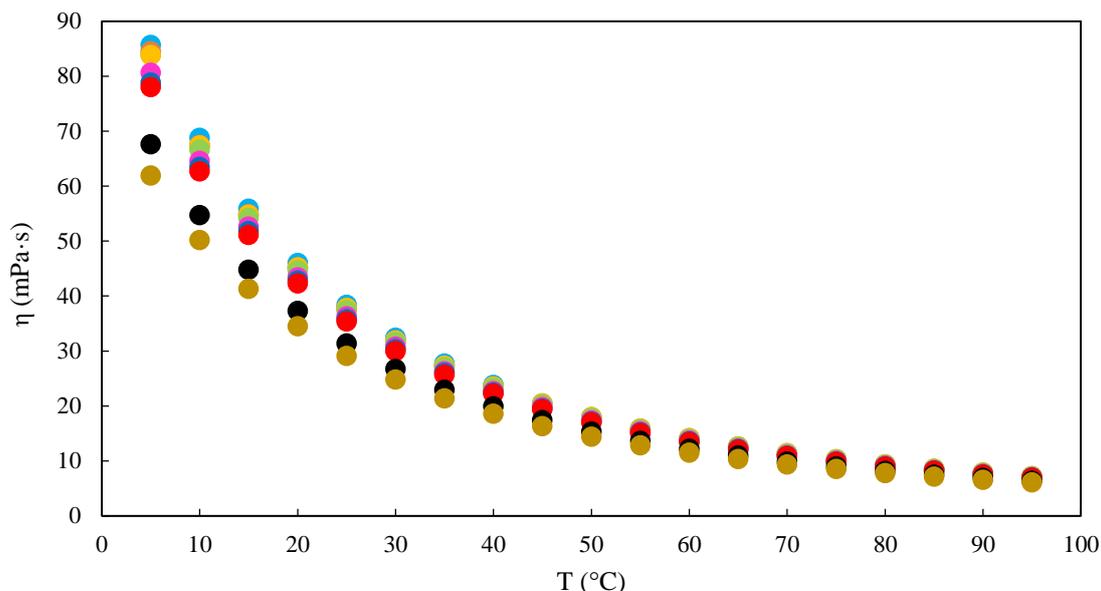


Figura 5.2.1. Datos experimentales de viscosidad (η) en mPa·s frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 660 ppm (azul claro), 1480 ppm (naranja), 1680 ppm (gris), 1760 ppm (amarillo), 2110 ppm (verde claro), 3660 ppm (rosa), 4580 ppm (azul), 5290 ppm (rojo), 11790 ppm (negro) y 16070 ppm (marrón).

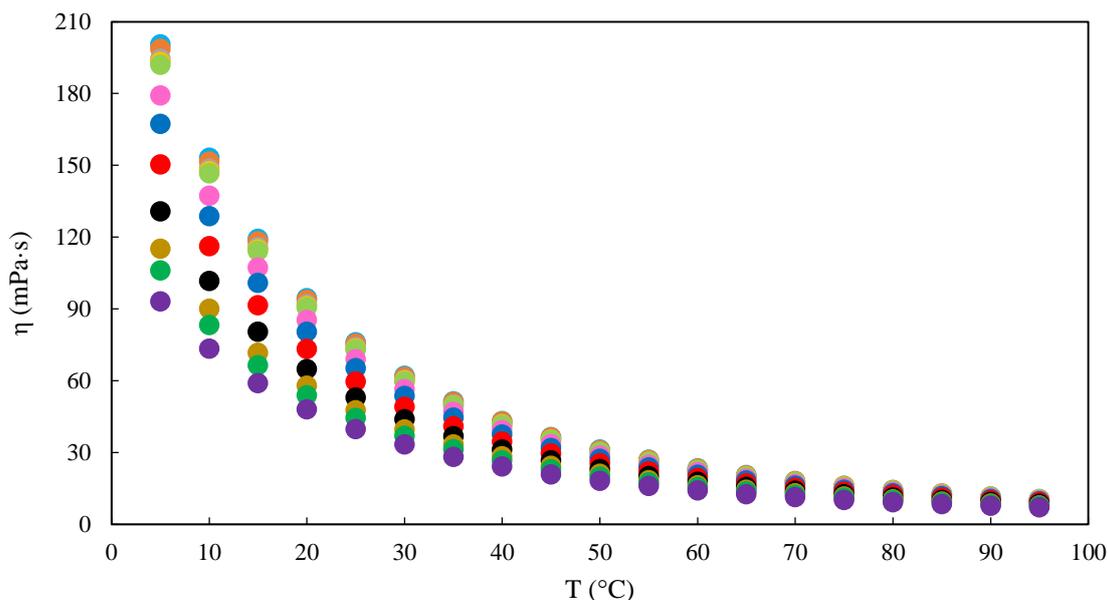


Figura 5.2.2. Datos experimentales de viscosidad (η) en mPa·s frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 370 ppm (azul claro), 870 ppm (naranja), 1300 ppm (gris), 1430 ppm (amarillo), 1600 ppm (verde claro), 3890 ppm (rosa), 6240 ppm (azul), 9890 ppm (rojo), 15460 ppm (negro), 20580 ppm (marrón), 23990 ppm (verde) y 29190 ppm (malva).

Se prosigue con los resultados experimentales de viscosidad de las mezclas salinas de ambos líquidos iónicos próticos. Se estudiaron las mismas mezclas que en la densidad, las cuales engloban tres sales de nitrato en EAN (Li^+ , Mg^{2+} y Al^{3+}) y dos en PAN (Li^+ y Al^{3+}), incluyendo cuatro concentraciones del sistema binario EAN+ LiNO_3 entre 0.49 y 1.59 m. Como se ha explicado anteriormente en la sección 5.1 de densidad, el estado sólido de las mezclas con la sal de calcio, así como la alta viscosidad del PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, imposibilitó su introducción en el equipo de medida.

La rampa de temperaturas aplicada en la medida de la viscosidad cubre, al igual que en densidad, un intervalo de temperaturas entre 5 y 95 °C. Sin embargo, como se ha explicado, la formación de burbujas durante la medida de las mezclas salinas de PAN limita el rango de temperaturas para el que se obtuvieron resultados.

Todas las mezclas se consideran ternarias, controlando el contenido de agua debido a la imposibilidad de la ausencia de este componente. Los valores experimentales para cada mezcla se muestran en la Tabla 5.2.2 junto con su composición. Se representa posteriormente la forma gráfica de los datos de EAN (Figura 5.2.3) y PAN (Figura 5.2.4) frente a la temperatura, correspondiendo cada serie a una mezcla.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.2.2. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) y su contenido en agua (w).

		η (mPa·s)							
PLI		EAN					PAN		
Sal		LiNO ₃	LiNO ₃	LiNO ₃	LiNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	LiNO ₃	Al(NO ₃) ₃
ICP-MS (mg·g ⁻¹)		3.3 ± 0.1	6.5 ± 0.3	8.2 ± 0.4	9.9 ± 0.6	32 ± 1	28 ± 1	8.8 ± 0.1	31 ± 2
[Me ⁿ⁺] (m)*		0.49	1.00	1.29	1.59	1.68	1.40	1.40	1.53
w (ppm)		4730 ± 50	3430 ± 50	3270 ± 50	4300 ± 50	19320 ± 60	40050 ± 70	3890 ± 50	1960 ± 50
T (°C)	95	7.99	8.62	9.27	9.33	17.13	11.13		
	90	8.77	9.47	10.11	10.26	18.94	12.07		
	85	9.59	10.44	11.10	11.31	21.09	13.62		
	80	10.55	11.47	12.23	12.50	23.69	15.32		
	75	11.65	12.71	13.41	13.88	26.8	17.14		
	70	12.92	14.16	14.94	15.47	30.6	19.48		
	65	14.42	15.86	16.74	17.36	35.3	22.34		
	60	16.17	17.88	18.88	19.61	41.0	25.8		
	55	18.25	20.28	21.43	22.29	48.1	29.9	34.0	
	50	20.74	23.17	24.51	25.5	57.0	35.1	40.0	
	45	23.75	26.7	28.3	29.5	68.5	41.6	47.1	
	40	27.4	31.0	32.9	34.4	83.3	49.7	56.7	
	35	32.0	36.4	38.7	40.6	102.8	60.2	69.2	
	30	37.7	43.2	46.0	48.4	128.9	73.8	85.0	
	25	44.9	51.8	55.3	58.5	164.6	91.9	105.9	213.3
	20	54.1	63.1	67.5	71.6	214.4	116.2	134.1	
	15	66.2	77.9	83.6	89.0	286	149.8	173.5	
10	82.3	97.8	105.3	112.7	390	197.0	229.2		
5	104.0	125.0	135.1	145.4	549	265	310		

*Calculado a partir de los datos de la presente Tabla y las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

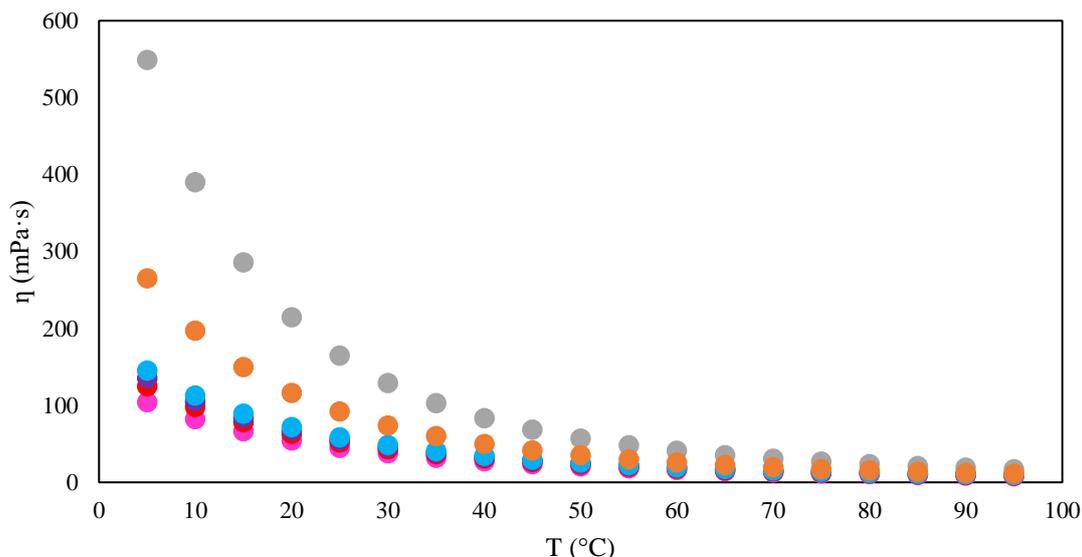


Figura 5.2.3. Datos experimentales viscosidad (η) de frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro).

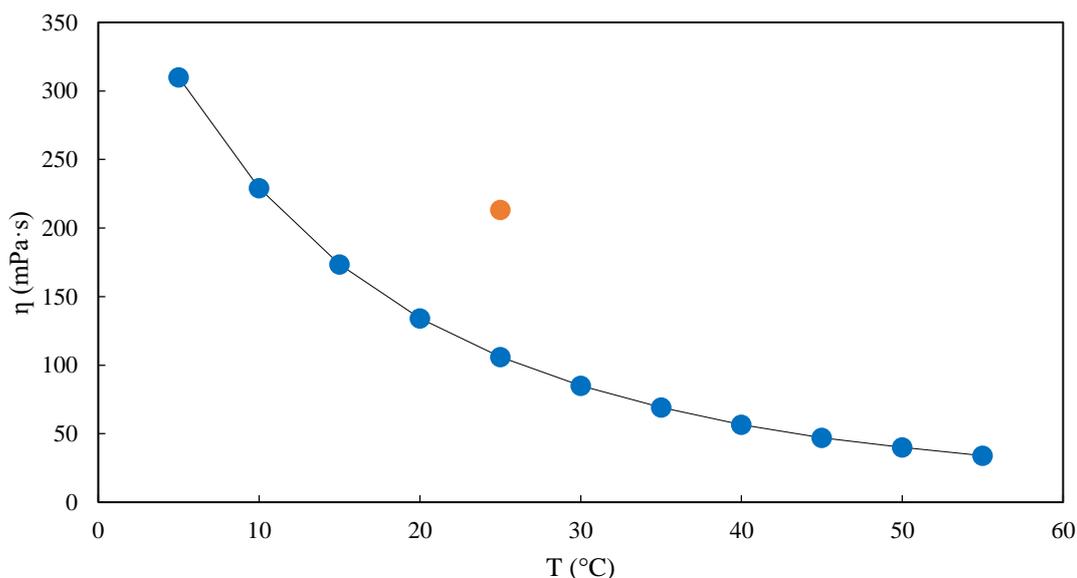


Figura 5.2.4. Datos experimentales de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ 1.58 m (azul), y $Al(NO_3)_3$ (naranja).

5.3. Conductividad eléctrica.

Más abajo, se exponen los resultados de conductividad eléctrica en $mS \cdot cm^{-1}$, comenzando por la Tabla 5.3.1 que contiene los de las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas se estudiaron en un intervalo de temperaturas entre 5 y 95 °C, con contenidos de agua inferiores a 30000 ppm. Específicamente, este trabajo incluye el estudio experimental de las disoluciones acuosas de EAN entre contenidos de 580 y 16170 ppm, mientras que el sistema de PAN-agua comprende desde 310 hasta 21340 ppm. Después de la Tabla 5.3.1, se representan gráficamente frente a la temperatura las medidas experimentales vinculando cada serie con una disolución acuosa. Se muestran primero los correspondientes al EAN en la Figura 5.3.1, seguidos por el PAN en la Figura 5.3.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.3.1. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).

PLI	w (ppm)	κ (mS·cm ⁻¹)									
		T (°C)									
		5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
EAN	580 ± 50	10.70	15.24	20.6	27.2	33.9	41.2	48.4	56.3	64.9	73.1
	1020 ± 50	10.70	15.27	20.7	27.4	34.3	41.6	49.3	57.0	65.3	74.2
	1320 ± 50			20.9							
	1620 ± 50	10.92	15.57	21.0	27.7	34.7	41.9	49.8	57.3	65.7	74.4
	1640 ± 50	10.86	15.52	21.1	27.9	34.6	41.9	49.6	57.5	65.6	74.1
	2120 ± 50			21.2							
	2530 ± 50			21.3							
	2930 ± 50			21.4							
	3660 ± 50			21.7							
	4540 ± 60	11.44	16.30	22.0	28.9	36.0	43.8	51.8	59.8	68.5	76.8
	5310 ± 50	11.64	16.49	22.2	29.2	36.3	43.8	51.8	59.8	68.1	76.8
	11750 ± 70	12.87	18.08	24.3	31.6	39.0	47.0	55.4	64.0	72.7	81.7
	16170 ± 70	13.78	19.25	26.1	33.3	41.1	49.4	57.9	66.7	75.5	84.4
PAN	310 ± 50	3.54	5.58	8.19	11.39	15.18	19.55	24.4	29.9	35.5	41.7
	1630 ± 50	3.69	5.77	8.42	11.76	15.54	19.93	24.8	30.5	36.1	42.2
	3350 ± 60	3.86	6.02	8.78	12.18	16.11	20.6	25.5	31.4	37.0	43.0
	5050 ± 50	4.01	6.23	9.04	12.51	16.52	21.0	26.5	32.0	37.6	43.9
	6540 ± 50	4.19	6.48	9.38	12.87	16.99	21.7	27.3	32.6	38.4	44.7
	10570 ± 60	4.59	7.05	10.11	13.90	18.20	23.0	28.8	34.4	40.3	46.7
	16430 ± 80	5.17	7.83	11.12	15.09	19.64	24.7	30.5	36.5	42.4	48.8
	21340 ± 80	5.80	8.68	12.23	16.47	21.2	27.0	32.6	38.9	44.8	51.3

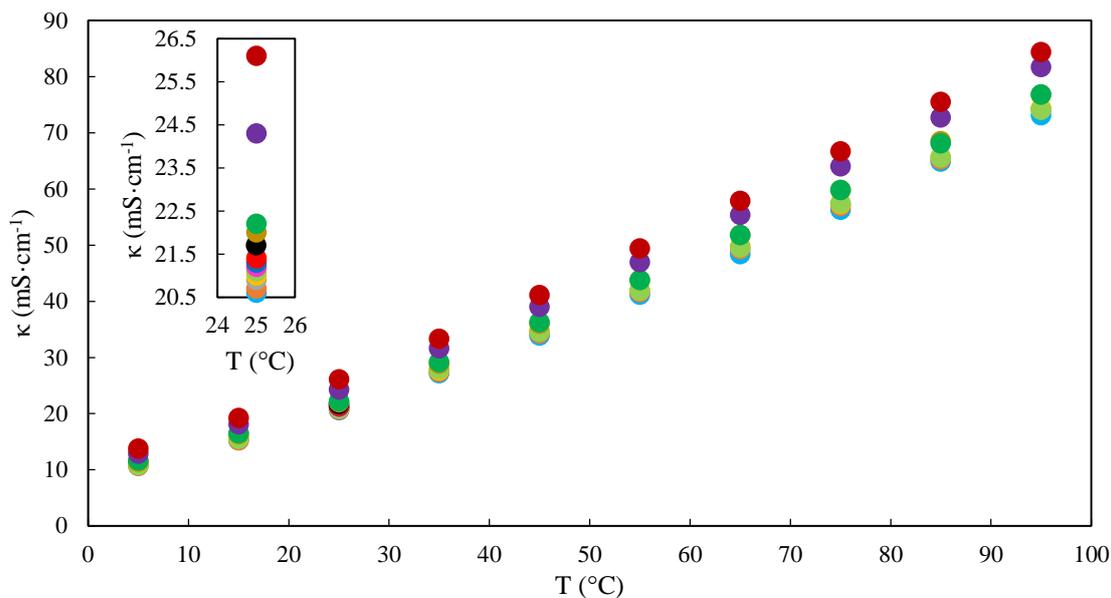


Figura 5.3.1. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 580 ppm (azul claro), 1020 ppm (naranja), 1320 ppm (gris), 1620 ppm (amarillo), 1640 ppm (verde claro), 2120 ppm (rosa), 2530 ppm (azul), 2930 ppm (rojo), 3660 ppm (negro), 4540 ppm (marrón), 5310 ppm (verde), 11750 ppm (malva) y 16170 ppm (rojo oscuro). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C.

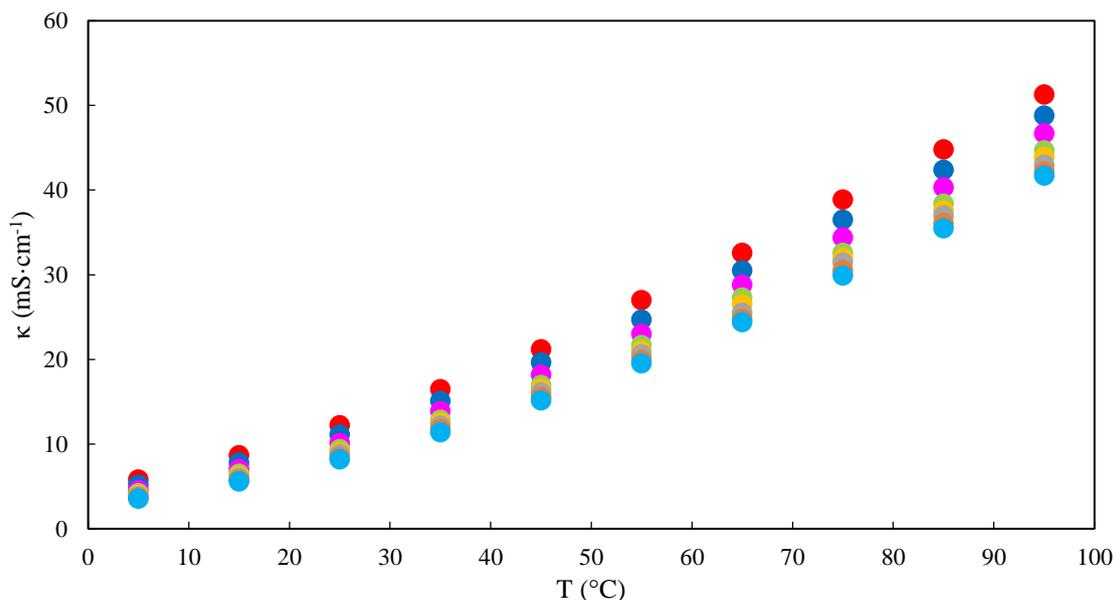


Figura 5.3.2. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 310 ppm (azul claro), 1630 ppm (naranja), 3350 ppm (gris), 5050 ppm (amarillo), 6540 ppm (verde claro), 10570 ppm (rosa), 16430 ppm (azul) y 21340 ppm (rojo).

Se continúa con los resultados experimentales de conductividad eléctrica de las mezclas salinas de ambos líquidos iónicos práticos. Se estudió la adición de cuatro sales de nitrato (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}), ampliando el sistema $\text{EAN}+\text{LiNO}_3$ con la medida de seis concentraciones entre 0.49 y 2.01 m. Se realizaron medidas entre 5 y 95 °C, un rango en el que todas las mezclas se mantuvieron en un estado no rígido, con la excepción de las correspondientes al catión calcio cuyas mezclas son sólidas a temperatura ambiente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Específicamente, el sistema EAN+Ca(NO₃)₂ presenta un cambio de estado muy lento, debido a lo cual, al medirlo desde 95 a 5 °C, mantiene el estado líquido durante todo el intervalo. Por otro lado, al iniciar en 5 °C, este sistema conserva su estado sólido hasta casi los 65 °C. Respecto a la mezcla de PAN con esta sal, los cambios de temperatura durante la medida generan una división de la disolución en dos fases.

Todas las mezclas se consideran ternarias, controlando el contenido de agua debido a la imposibilidad de la ausencia de este componente. Los valores experimentales para cada mezcla se muestran en la Tabla 5.3.2 junto con su composición. Se representa posteriormente de forma gráfica los datos de EAN (Figura 5.3.3) y PAN (Figura 5.3.4) frente a la temperatura, correspondiendo cada serie a una mezcla.

Tabla 5.3.2. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) y su contenido en agua (w).

PLI	Sal	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)*	w (ppm)	κ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)									
					T ($^{\circ}\text{C}$)									
					5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
EAN	LiNO ₃	3.3 ± 0.1	0.49	4730 ± 50	9.77	14.16	19.40	25.4	32.2	39.0	46.4	54.1	61.9	70.7
	LiNO ₃	6.5 ± 0.3	1.00	3430 ± 50	8.16	12.13	16.87	22.5	29.1	35.9	42.9	50.4	57.4	66.0
	LiNO ₃	8.2 ± 0.4	1.29	3270 ± 50	7.69	11.48	16.13	21.6	28.0	34.6	41.7	48.8	56.5	64.6
	LiNO ₃	9.9 ± 0.6	1.59	4300 ± 50	7.00	10.63	15.14	20.4	27.0	33.7	40.8	48.2	56.4	64.5
	LiNO ₃	10.8 ± 0.1	1.77	14840 ± 50	6.33	9.75	14.04	19.22	25.4	32.1	39.4	47.2	55.2	64.2
	LiNO ₃	12.2 ± 0.4	2.01	2800 ± 50	4.89	7.76	11.39	15.87	21.0	27.1	33.4	40.2	46.7	54.5
	Ca(NO ₃) ₂ (líquido)	49 ± 1	1.54	6600 ± 120	1.965	3.66	5.935	8.86	12.53	16.62	21.4	27.3	32.7	39.1
	Ca(NO ₃) ₂ (sólido)	49 ± 1	1.54	6600 ± 120	2.37	3.82	5.59	7.75	9.49	13.67	20.5			
	Mg(NO ₃) ₂	32 ± 1	1.68	19320 ± 60	2.28	4.2	6.59	9.79	13.59	18.13	23.4	29.4	35.2	42.1
	Al(NO ₃) ₃	28 ± 1	1.40	38870 ± 70	5.35	8.3	12.075	16.69	21.9	28.3	34.8	41.5	49.1	57.1
PAN	LiNO ₃	8.8 ± 0.1	1.40	3890 ± 50	2.49	4.37	6.685	9.64	13.14	17.16	21.7	26.7	32.4	37.8
	Ca(NO ₃) ₂	62 ± 1	2.09	4870 ± 50			0.647							
	Mg(NO ₃) ₂	77 ± 1	6.11	11350 ± 70	0.00058	0.00491	0.02525	0.0927	0.265	0.615	1.200	2.10	3.55	5.28
	Al(NO ₃) ₃	31 ± 2	1.53	1960 ± 50	1.961	3.38	5.13	7.31	9.95	13.06	16.54	20.4	24.7	29.6

*Calculado a partir de los datos de la presente Tabla y las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

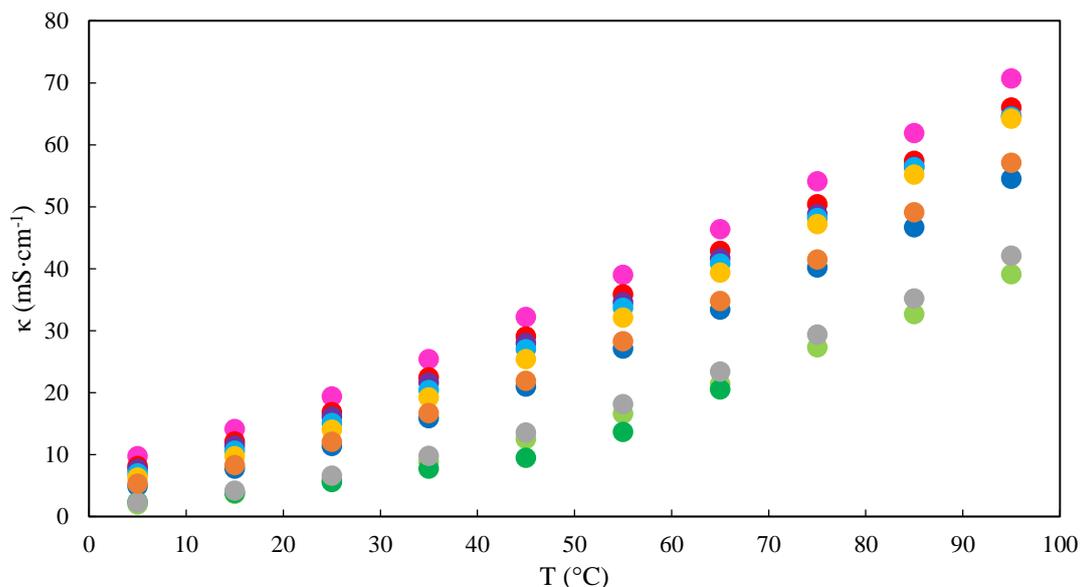


Figura 5.3.3. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro)) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul oscuro).

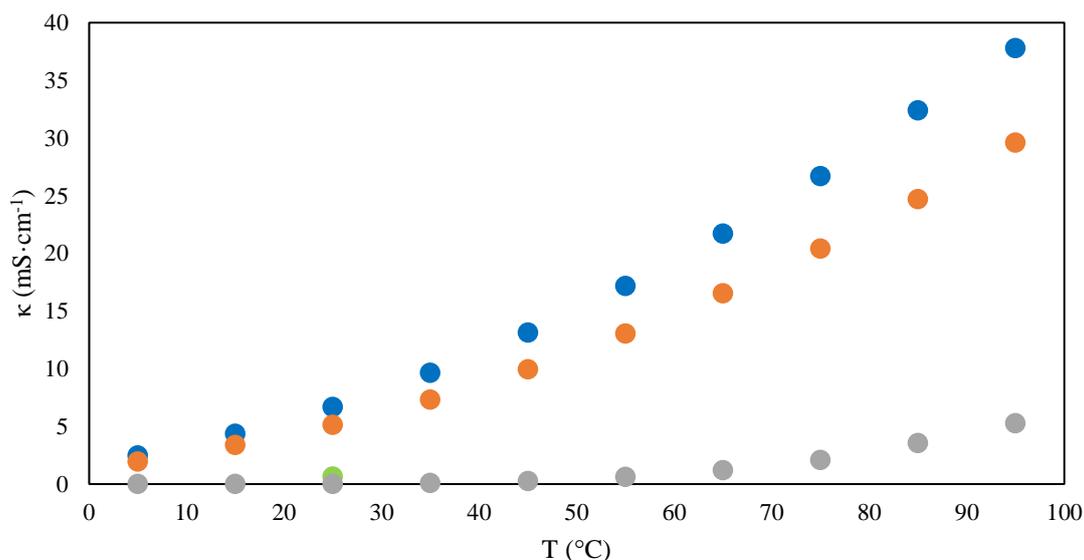


Figura 5.3.4. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja).

5.4. Índice de refracción.

Seguidamente, se exponen los resultados experimentales de índice de refracción, empezando por la Tabla 5.4.1 que contiene los valores cuantitativos correspondientes a las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas se estudiaron a 25 °C, con contenidos de agua inferiores a 30000 ppm. Específicamente, este trabajo incluye el estudio experimental de las disoluciones acuosas de EAN entre contenidos de 660 y 16070 ppm, mientras que el sistema de PAN-agua comprende desde 370 hasta 29190

ppm. Después de la Tabla 5.4.1, se representan los resultados gráficamente frente a w en la Figura 5.4.1 de manera conjunta, correspondiendo cada serie a uno de los líquidos iónicos.

Tabla 5.4.1. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con agua (w) a 25 °C.

25 °C			
EAN		PAN	
w (ppm)	n_D	w (ppm)	n_D
660 ± 50	1.45394	370 ± 50	1.45535
1140 ± 50	1.45388	870 ± 50	1.45523
1480 ± 50	1.45383	1600 ± 50	1.45519
1740 ± 50	1.45383	1620 ± 50	1.45511
2110 ± 50	1.45381	2560 ± 50	1.45508
2120 ± 50	1.45384	3560 ± 50	1.45500
2530 ± 50	1.45382	3890 ± 50	1.45489
2930 ± 50	1.45380	5080 ± 60	1.45486
4580 ± 60	1.45367	6240 ± 60	1.45468
5290 ± 50	1.45360	6550 ± 60	1.45472
11790 ± 60	1.45290	9890 ± 80	1.45426
16070 ± 90	1.45236	10820 ± 60	1.45425
		15460 ± 70	1.45368
		16730 ± 70	1.45351
		20580 ± 120	1.45313
		22370 ± 60	1.45288
		23990 ± 140	1.45283
		29190 ± 170	1.45220

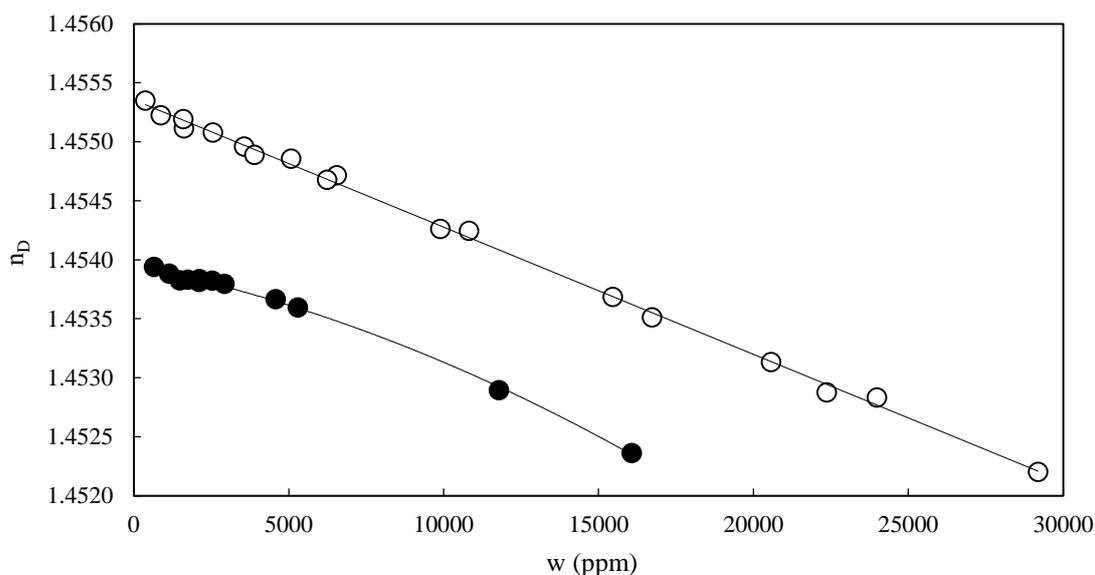


Figura 5.4.1. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las mezclas acuosas de líquidos iónicos próticos EAN (sólidos) y PAN (abiertos) frente al contenido en agua (w).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se sigue con los resultados experimentales para el índice de refracción de las mezclas salinas de ambos líquidos iónicos próticos a 25 °C. Se estudió la adición de tres sales de nitrato en el EAN con cationes de diferente carga (Li^+ , Mg^{2+} y Al^{3+}), mientras que solo fue posible el estudio de dos de ellos en el PAN (Li^+ y Al^{3+}). Como se ha explicado anteriormente en la sección 5.1 y 5.2, el estado sólido de las mezclas con la sal de calcio, así como la alta viscosidad del PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, imposibilitó su introducción en el equipo de medida. Por otro lado, se trabajó con varias mezclas del sistema binario EAN+ LiNO_3 cuya concentración comprende entre 0.49 y 1.59 m.

Todas las mezclas se consideran ternarias, siendo necesario el control del contenido de agua dada la imposibilidad de la ausencia de este componente. Los valores experimentales para cada mezcla con sales se muestran en la Tabla 5.4.2, junto con su composición. Se representa posteriormente de forma gráfica los datos correspondientes a las mezclas salinas de EAN en la Figura 5.4.2 frente a la concentración del catión metálico incorporado ($[\text{Me}^{n+}]$) en molalidad.

Tabla 5.4.2. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con sales de nitrato a 25 °C, la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) y su contenido en agua (w).

25 °C				
EAN				
Sal	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)*	w (ppm)	n_D
LiNO_3	3.3 ± 0.1	0.49	4730 ± 50	1.45549
LiNO_3	6.5 ± 0.3	1.00	3430 ± 50	1.45677
LiNO_3	8.2 ± 0.4	1.29	3270 ± 50	1.45768
LiNO_3	9.9 ± 0.6	1.59	4300 ± 50	1.45848
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	32 ± 1	1.68	19320 ± 60	1.46218
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	28 ± 1	1.40	40050 ± 70	1.45960
PAN				
Sal	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)*	w (ppm)	n_D
LiNO_3	8.8 ± 0.1	1.40	3890 ± 50	1.45910
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	31 ± 2	1.53	1960 ± 50	1.46246

*Calculado a partir de los datos de la presente Tabla y las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

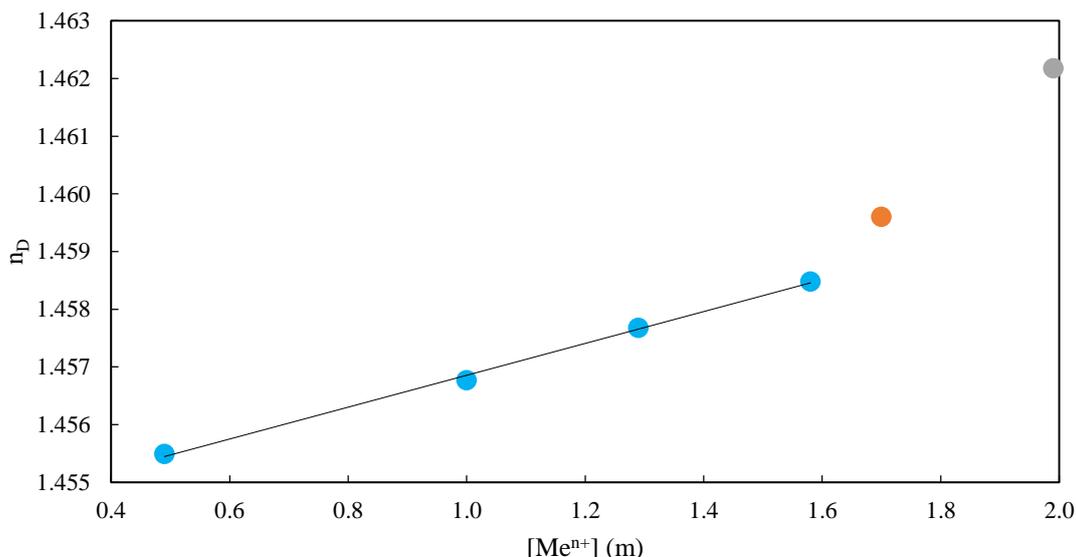


Figura 5.4.2. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) frente a la concentración del catión metálico ($[Me^{n+}]$) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul claro), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja).

5.5. Tensión superficial.

Seguidamente, se exponen los resultados experimentales de la tensión superficial en $mN \cdot m^{-1}$, comenzando por la Tabla 5.5.1 que contiene los valores cuantitativos correspondientes a las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas se estudiaron a 25 °C, con contenidos de agua inferiores a 30000 ppm. Específicamente, este trabajo incluye el estudio experimental de las disoluciones acuosas de EAN entre contenidos de 740 y 16550 ppm, mientras que el sistema de PAN-agua comprende desde 370 hasta 29190 ppm. Después de la Tabla 5.5.1, se representan los resultados gráficamente de manera conjunta frente a w en la Figura 5.5.1, correspondiendo cada serie a uno de los líquidos iónicos.

Tabla 5.5.1. Datos experimentales de tensión superficial (σ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con agua (w) a 25 °C.

25 °C			
EAN		PAN	
w (ppm)	σ (mN·m ⁻¹)	w (ppm)	σ (mN·m ⁻¹)
740 ± 50	47.76	370 ± 50	38.70
900 ± 50	47.77	1300 ± 50	38.76
1680 ± 50	47.79	1430 ± 50	38.73
1740 ± 50	47.80	1600 ± 50	38.77
1760 ± 50	47.79	1620 ± 50	38.77
1940 ± 50	47.79	2560 ± 50	38.79
2110 ± 50	47.78	3560 ± 50	38.78
3660 ± 50	47.83	3890 ± 50	38.82
5290 ± 50	47.87	5080 ± 60	38.81
16070 ± 90	48.08	6240 ± 60	38.84
16550 ± 60	48.08	9890 ± 80	38.93

RESULTADOS EXPERIMENTALES

13230 ± 70	39.03
15460 ± 70	39.04
20580 ± 120	39.16
22370 ± 60	39.22
29190 ± 170	39.36

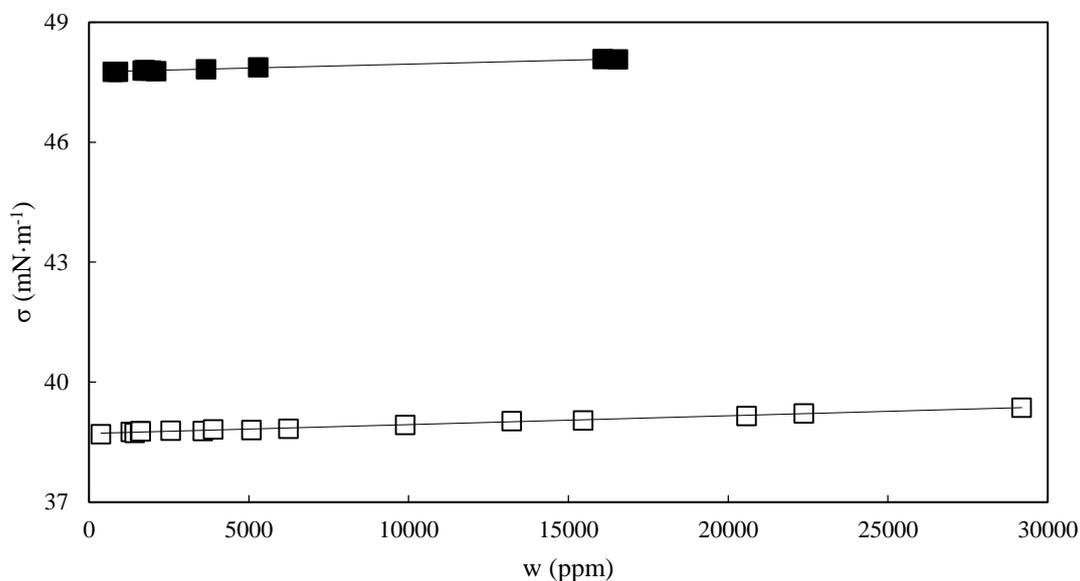


Figura 5.5.1. Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25 °C de las mezclas acuosas de líquidos iónicos próticos EAN (sólidos) y PAN (abiertos) frente al contenido en agua (w).

Se presentan posteriormente los resultados experimentales para la tensión superficial en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ de las mezclas salinas de ambos líquidos iónicos próticos a 25 °C. Se estudió la adición de tres sales de nitrato en el EAN con cationes de diferente carga (Li^+ , Mg^{2+} y Al^{3+}), mientras que solo fue posible el estudio de dos de ellos en el PAN (Li^+ y Al^{3+}). Al igual que las propiedades físicas anteriores, con excepción de la conductividad eléctrica, el estado sólido de las mezclas con la sal de calcio, así como la alta viscosidad del PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, imposibilitó su introducción en el equipo de medida. Por otro lado, se trabajó con varias mezclas del sistema binario $\text{EAN}+\text{LiNO}_3$ cuya concentración abarca entre 0.49 y 1.59 m.

Todas las mezclas se consideran ternarias, siendo necesario el control del contenido de agua dada la imposibilidad de la ausencia de este componente. Los valores experimentales para cada mezcla se muestran en la Tabla 5.5.2 junto con su composición. Se representa posteriormente la forma gráfica de los datos correspondientes a las mezclas salinas de EAN en la Figura 5.5.2 frente a la concentración molal del catión metálico incorporado.

Tabla 5.5.2. Datos experimentales de tensión superficial (σ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con sales de nitrato a 25 °C, la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) y su contenido en agua (w).

25 °C				
EAN				
Sal	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)*	w (ppm)	σ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
LiNO ₃	3.3 ± 0.1	0.49	4730 ± 50	48.15
LiNO ₃	6.5 ± 0.3	1.00	3430 ± 50	48.20
LiNO ₃	8.2 ± 0.4	1.29	3270 ± 50	48.22
LiNO ₃	9.9 ± 0.6	1.59	4300 ± 50	48.70
Mg(NO ₃) ₂	32 ± 1	1.68	19320 ± 60	49.65
Al(NO ₃) ₃	28 ± 1	1.40	40050 ± 70	45.86
PAN				
Sal	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)*	w (ppm)	σ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
LiNO ₃	8.8 ± 0.1	1.40	3890 ± 50	39.06
Al(NO ₃) ₃	31 ± 2	1.53	1960 ± 50	37.76

*Calculado a partir de los datos de la presente Tabla y las Tablas 4.0.1 y 4.0.2.

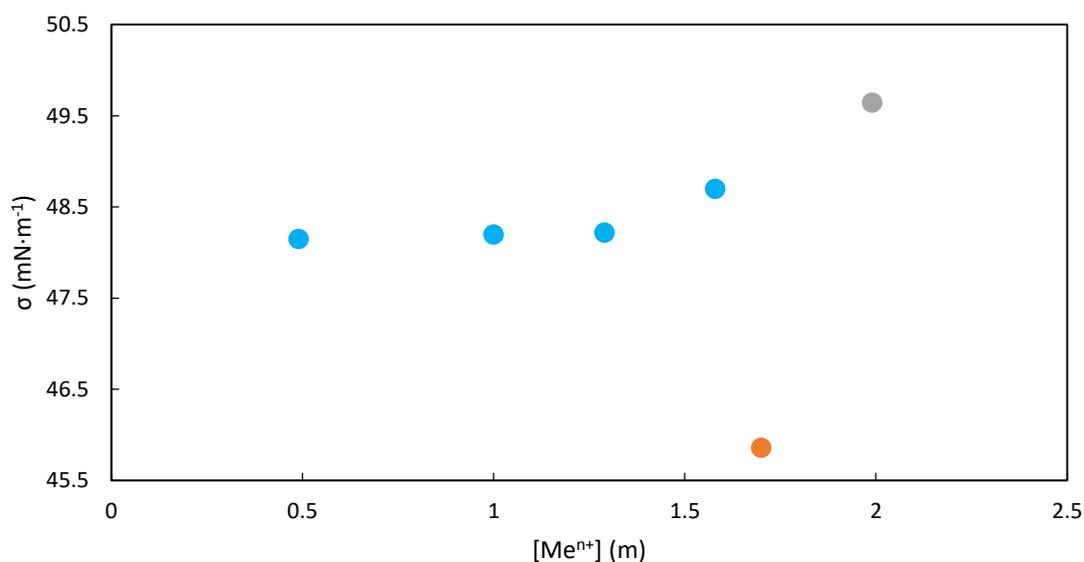


Figura 5.5.2. Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25 °C frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Me}^{n+}]$) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes sales de nitrato: LiNO₃ (azul claro), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja).

5.6. Voltamperometría.

A continuación, se muestran los resultados relacionados con los estudios electroquímicos realizados a 25 °C. Tal como se ha mencionado en el apartado 4.6, se ha llevado a cabo una optimización de varios parámetros de la metodología de forma previa a su aplicación en las muestras estudiadas. Por lo tanto, se presenta primero la optimización del método, tras el que se presentan, en subapartados separados, los resultados experimentales correspondientes a los diferentes líquidos iónicos y sus mezclas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.6.0. Optimización.

El proceso de optimización se llevó a cabo en el Laboratorio de Electroanálisis y (Bio)Sensores de la UVigo, mediante el empleo del potenciostato Autolab PGSTAT302 y los electrodos serigrafiados. Primeramente, se estudiaron los parámetros vinculados al programa de medida, sentido del barrido y número de ciclos, seguido por los factores relacionados con los materiales aplicados, donde se engloba la composición de los electrodos serigrafiados y la sustancia empleada como referencia del sistema.

A la hora de optimizar los parámetros relacionados tanto con el programa como los materiales, se buscan los mejores resultados en base a los criterios generales de reversibilidad de los picos de un compuesto conocido de referencia. Como se ha mencionado en el apartado 4.6, el proceso redox de un compuesto ideal reversible cumple que la ratio en valor absoluto entre las intensidades de respuesta de sus picos de oxidación y reducción ($|i_{pa}/i_{pc}|$) sea de 1, mientras que la diferencia entre el potencial del pico anódico (E_{pa}) y el catódico (E_{pc}) sea lo más cercano posible a 0.059 V, para el intercambio de 1 electrón, independientemente de la velocidad de barrido. Otro factor añadido que se ha tenido en cuenta es la intensidad de respuesta al ocurrir los procesos redox del compuesto de referencia aplicado, dado que un mayor valor de esta implica una mayor sensibilidad. Lo descrito previamente implica que el estudio de estos factores se realiza mediante medidas de mezclas con compuestos de referencia, siguiendo de manera general el procedimiento experimental descrito en el subapartado 4.6.3, aplicando algunas variaciones específicas para cada estudio de optimización.

El estudio de optimización de los parámetros vinculados al programa de medida, sentido del barrido y número de ciclos, se realizó simultáneamente mediante la medida por ciclovoltamperometría (CV) de una mezcla $0.33 \pm 0.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0059 m) de ferroceno (Fc) en EAN con el electrodo serigrafiado de carbono con nanotubos (DRP-C110 CNT). Esta medida se llevó a cabo a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ realizando tres ciclos de cada barrido, el cual se inició primero en el extremo inferior del intervalo de potencial aplicado (-0.6 V) para posteriormente repetir otros tres ciclos con una nueva alícuota empezando en el extremo superior (0.8 V) (Figura 5.6.1).

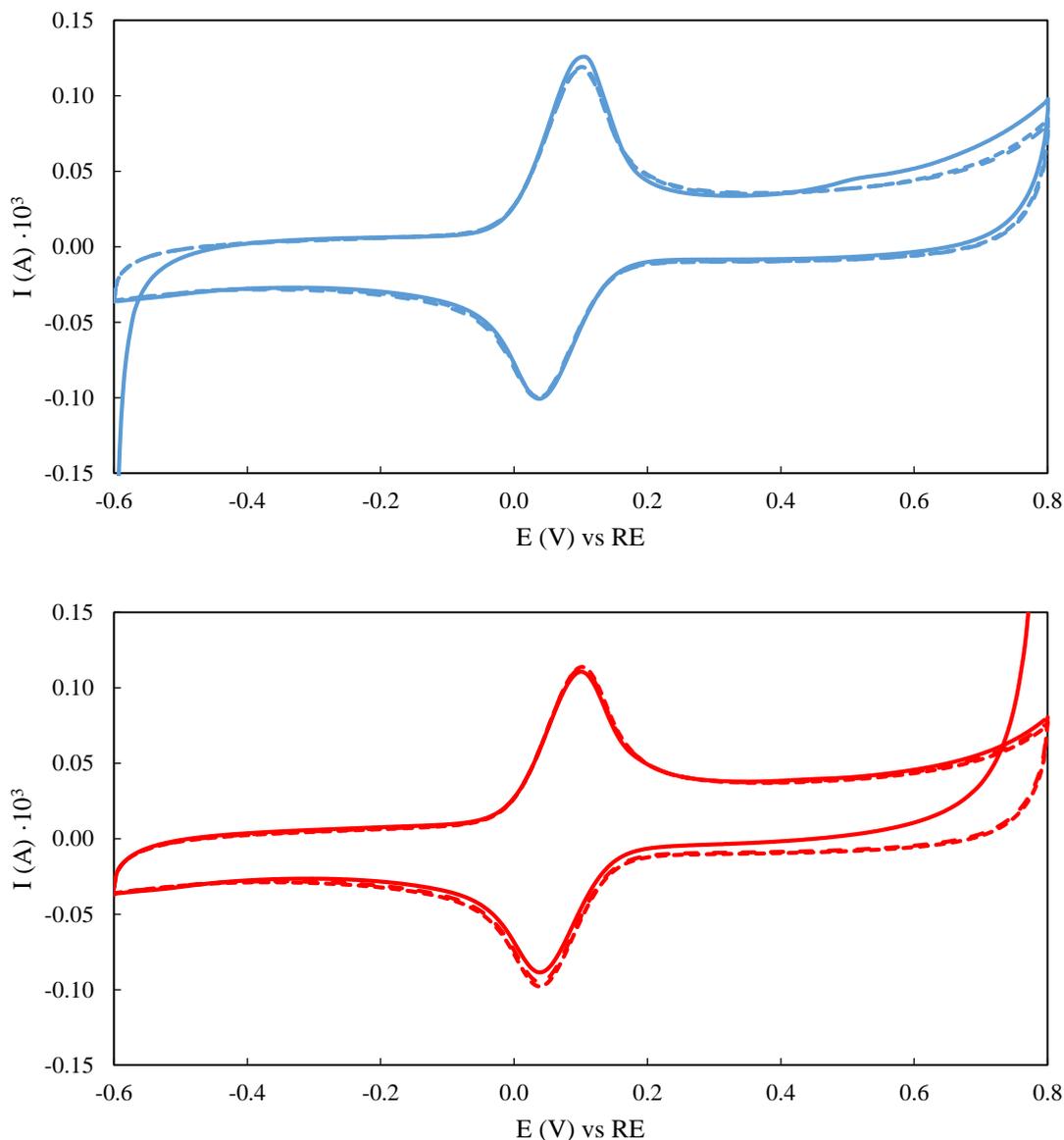


Figura 5.6.1. Voltamperogramas de ferroceno en EAN a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ con DRP-C110 CNT del 1^{er} ciclo (continua) y 2^o and 3^{er} ciclos (discontinua), empezando desde el potencial más bajo (azul) y el más alto (rojo).

Los datos asociados a los picos que se pueden ver en la Figura 5.6.1 se muestran en la Tabla 5.6.1. En dicha tabla, se puede observar que el valor de la diferencia de potencial ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$) entre los picos se mantiene de manera casi constante independientemente del ciclo o del sentido del barrido, estando ligeramente por encima de los 0.059 V ideales. Por otro lado, la ratio entre las intensidades de respuestas es algo superior a 1 en todos los casos, aunque las diferencias observadas no se consideran significativas. Estos valores se asocian a la presencia únicamente del Fc como especie iniciadora del par redox usado como referencia, siendo este la especie reducida de la pareja que requiere como primer proceso redox su oxidación. Asimismo, tampoco se ha encontrado una diferencia importante entre las intensidades de respuesta, siendo ligeramente superiores cuando se inicia el barrido desde el extremo inferior del intervalo.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.1. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con DRP-C110 CNT, en diferentes ciclos, comenzando el barrido en potenciales iniciales (E_i) opuestos.

E_i (V)	Nº ciclo	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
-0.6	1	0.103	0.1138	0.040	-0.09082	0.063	1.25
-0.6	2	0.103	0.1102	0.040	-0.08709	0.063	1.27
-0.6	3	0.098	0.1010	0.035	-0.08857	0.063	1.14
0.8	1	0.102	0.09432	0.038	-0.08004	0.064	1.18
0.8	2	0.102	0.09970	0.038	-0.08259	0.064	1.21
0.8	3	0.102	0.1007	0.038	-0.08467	0.064	1.19

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en el párrafo anterior, es posible la elección de cualquier combinación como óptimo, puesto que no se encuentran diferencias significativas entre los datos. Dado este resultado, se decide iniciar el barrido en CV desde el extremo que permita ocurrir en un pico el primer proceso redox del compuesto de referencia, y no en los primeros momentos del experimento. Poniendo como ejemplo el sistema mostrado en la Figura 5.6.1, el ferroceno es la forma reducida del par redox siendo necesario como primer proceso su oxidación. Esta oxidación ocurre en el pico anódico al comenzar en el menor potencial, mientras que sucede bruscamente al principio cuando se inicia la medida a 0.8 V. Por otro lado, se opta por aplicar 1 solo ciclo, lo cual también se apoya en que el primero suele ser el que muestra una mayor intensidad de respuesta en este tipo de experimentos. Esto puede verse en los valores de intensidad de pico (i_{pa} e i_{pc}) de la Tabla 5.6.1 en el sentido de -0.6 a 0.8 V, donde los procesos redox del Fc ocurren exclusivamente en los picos, mientras que en el sentido opuesto no ocurre por la brusquedad del proceso redox inicial, que oxida en el primer ciclo una cantidad más limitada de Fc.

El siguiente factor que se ha optimizado es el electrodo serigrafiado a emplear. Los cinco electrodos disponibles se han empleado para medir disoluciones de Fc en los tres líquidos iónicos (EAN, PAN y EMImOS con 20 %p/p de agua) por CV a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, aplicando los parámetros previamente optimizados. De esta manera, los voltamperogramas obtenidos con los electrodos de grafito (DRP-C110), grafito con nanotubos de carbón (DRP-110 CNT), grafito activado (DRP-C110 act), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT) se muestran en las Figuras 5.6.2-5.6.4 para las disoluciones de Fc en cada líquido iónico. Por otro lado, los datos con cada electrodo de trabajo de los picos redox, correspondientes a la disolución de ferroceno en EAN empleada para el estudio anterior y unas de $0.59 \pm 0.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0106 m) en PAN y $0.48 \pm 0.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0108 m) en EMImOS con 20 %p/p de contenido en agua, pueden verse en las Tablas 5.6.2-5.6.4.

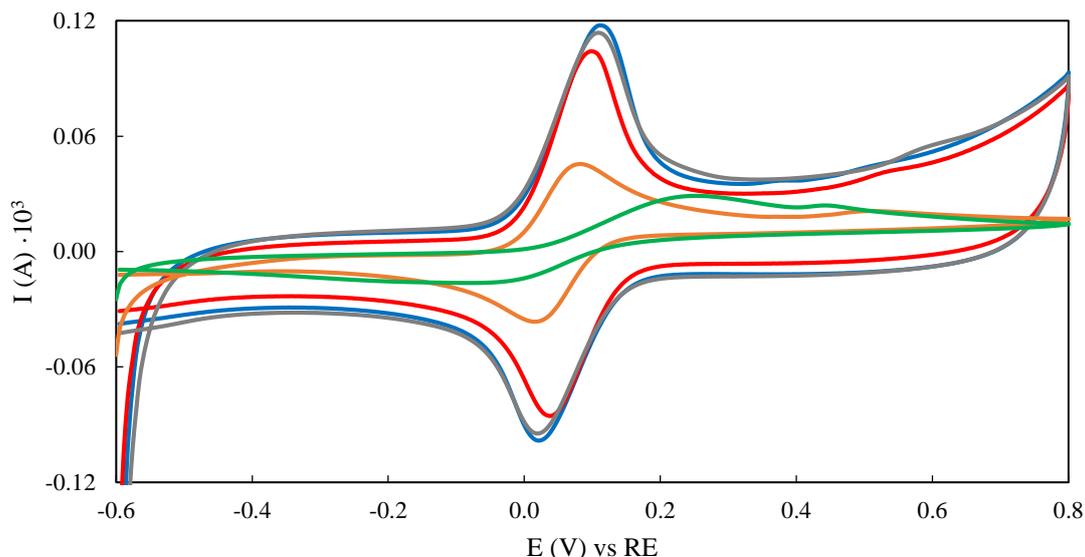


Figura 5.6.2. Voltamperogramas de ferroceno en EAN a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).

Tabla 5.6.2. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ con diferentes SPE DRP.

SPE DRP	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) · 10^3	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) · 10^3	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
C110	0.113	0.1015	0.020	-0.08319	0.093	1.22
C110 act	0.108	0.09516	0.020	-0.07707	0.088	1.23
C110 CNT	0.098	0.09399	0.040	-0.07646	0.058	1.23
C220 BT	0.084	0.04590	0.015	-0.04349	0.069	1.06
C220 AT	0.250	0.02710	-0.058	-0.02054	0.308	1.32

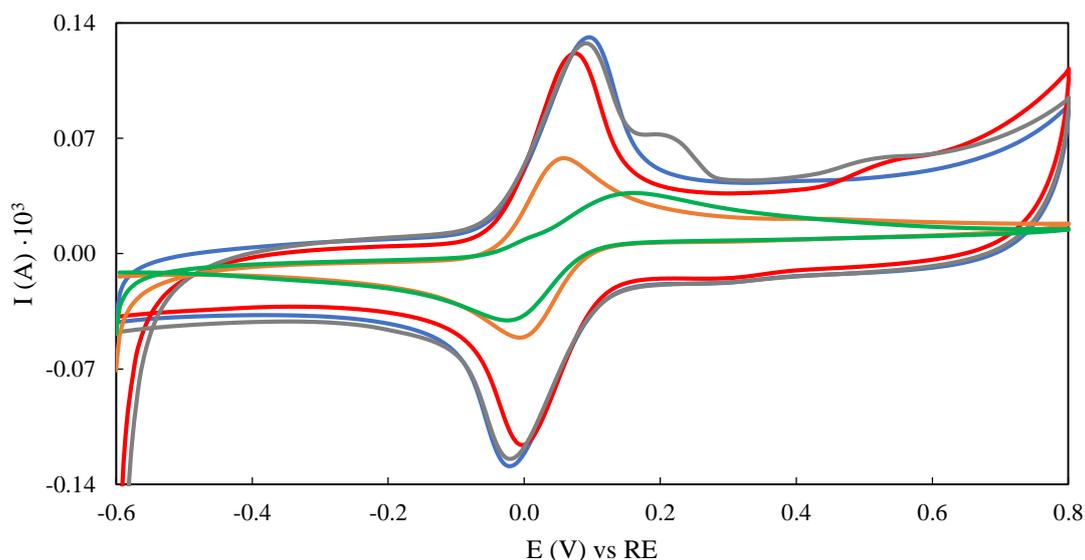


Figura 5.6.3. Voltamperogramas de ferroceno en PAN a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.3. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con diferentes SPE DRP.

SPE DRP	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
C110	0.093	0.1113	-0.019	-0.09763	0.112	1.14
C110 act	0.089	0.1087	-0.019	-0.1006	0.108	1.08
C110 CNT	0.074	0.1100	-0.004	-0.09596	0.078	1.15
C220 BT	0.059	0.05920	-0.004	-0.05533	0.063	1.07
C220 AT	0.157	0.03666	-0.024	-0.04544	0.181	0.81

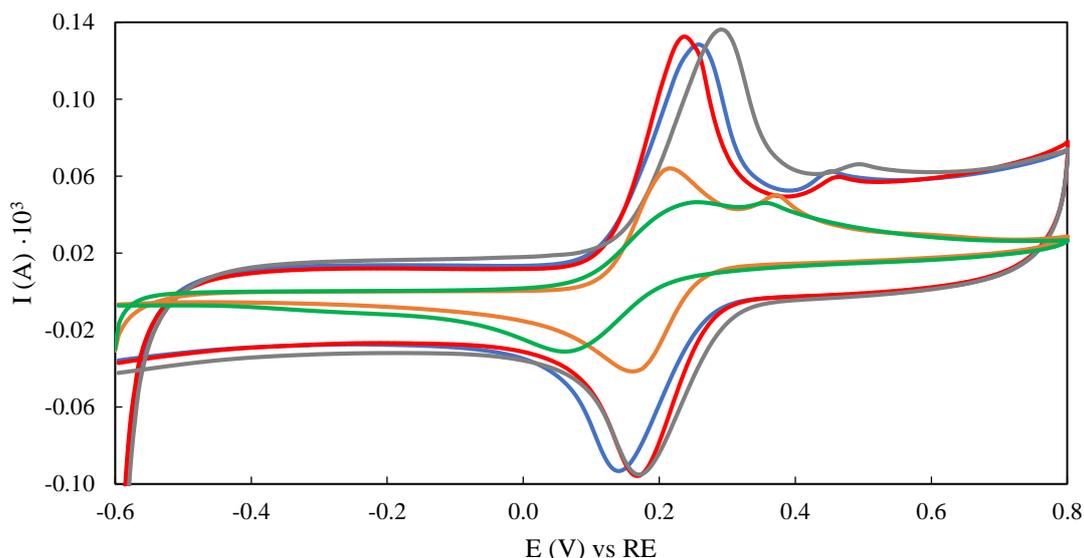


Figura 5.6.4. Voltamperogramas de ferroceno en EMImOS con 20 %p/p de agua a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).

Tabla 5.6.4. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS con 20 %p/p de agua y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con diferentes SPE DRP.

SPE DRP	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
C110	0.259	0.1124	0.142	-0.08654	0.117	1.30
C110 act	0.289	0.1135	0.172	-0.08296	0.117	1.37
C110 CNT	0.235	0.1169	0.167	-0.08802	0.068	1.33
C220 BT	0.215	0.06273	0.162	-0.05257	0.054	1.19
C220 AT	0.255	0.04386	0.064	-0.03944	0.191	1.11

Como puede observarse en las figuras y tablas anteriores, solo el SPE DRP-C220 AT presenta una ΔE excesivamente lejana a la ideal de 0.059 V derivada de la ley de Nernst, siendo descartado entre los posibles electrodos. Entre el resto de electrodos, se aprecia una tendencia definida donde los electrodos DRP-C220 BT y DRP-C110 CNT muestran las ΔE más cercanas a la idealidad, mientras el electrodo de grafito DRP-C110 muestra ΔE un poco más altos sin notar diferencias significativas entre su uso directo o tras ser activado. Por otro lado, el electrodo de oro no descartado, DRP-C220 BT, muestra en cada líquido iónico la ratio entre intensidades de pico más cercano a 1, a la vez que los tres electrodos de grafito tienden a mostrar unos resultados similares para este valor en cada mezcla. En contraste con los excelentes resultados del electrodo DRP-C220 BT en

estos dos parámetros, este SPE muestra la menor sensibilidad al sistema, pudiendo verse intensidades de respuesta de casi la mitad respecto a los de grafito. De igual forma, el electrodo DRP-C110 CNT presenta una intensidad de respuesta inferior al resto de los SPE de grafito en los líquidos iónicos próticos estudiados. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se selecciona para su aplicación en las muestras el electrodo DRP-C110, cuyos resultados mostraron la adecuación de este SPE para realizar las medidas electroquímicas, a la vez que presenta ventajas presupuestarias y de adquisición, siendo el más básico de los planteados inicialmente para la optimización. Asociado a la selección de este SPE, se escoge el carbono vítreo como material del electrodo de trabajo en el procedimiento aplicado en la Universidade da Coruña, donde también se emplea un electrodo de trabajo de platino, material para el que no se disponía un SPE equivalente.

Una vez seleccionados los parámetros de medida anteriores, se procede a seleccionar el compuesto más adecuado para su uso como referencia de los sistemas. Con este objetivo, se incluye como criterios para la realización de este paso los estudios de Laviron y Randles-Sevcik, descritos en el apartado 4.6 y de los que se puede obtener respectivamente información acerca del potencial formal de reducción ($E^{0'}$) del par redox en el correspondiente sistema y de los coeficientes de difusión de sus especies electroquímicas.

Se han estudiado tres posibles sustancias como compuestos de referencia: Fc, del par redox ferroceno-ferricinio, y las sales potásicas de ferrocianuro (FerroCN) y ferricianuro (FerriCN) cuyos aniones forman parte del mismo par redox. Este estudio se realiza mediante la medida de disoluciones de estos en EAN por voltamperometría cíclica siguiendo el procedimiento general para la medida de compuestos de referencia descrito en el capítulo de procedimiento experimental, aplicando los parámetros ya optimizados. Se recuerda que el sentido del barrido depende del compuesto de referencia, iniciando en el extremo inferior del intervalo para Fc y FerroCN, debido a que son las especies reducidas de sus respectivos pares redox, mientras que para FerriCN se empieza en el extremo superior, siendo esta la especie oxidada de su correspondiente par redox.

Los resultados para la disolución $0.33 \pm 0.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0059 m) en EAN de Fc se muestran en la Figura 5.6.5, mientras que los de la mezcla $0.33 \pm 0.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0059 m) de FerroCN y $0.59 \pm 0.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0106 m) FerriCN en el mismo líquido iónico se pueden observar en las Figuras 5.6.6 y 5.6.7 respectivamente. Dentro de cada una de estas figuras, se presentan los voltamperogramas a las distintas velocidades de barrido (a), la representación de Randles-Sevcik (b) y la representación de Laviron (c).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

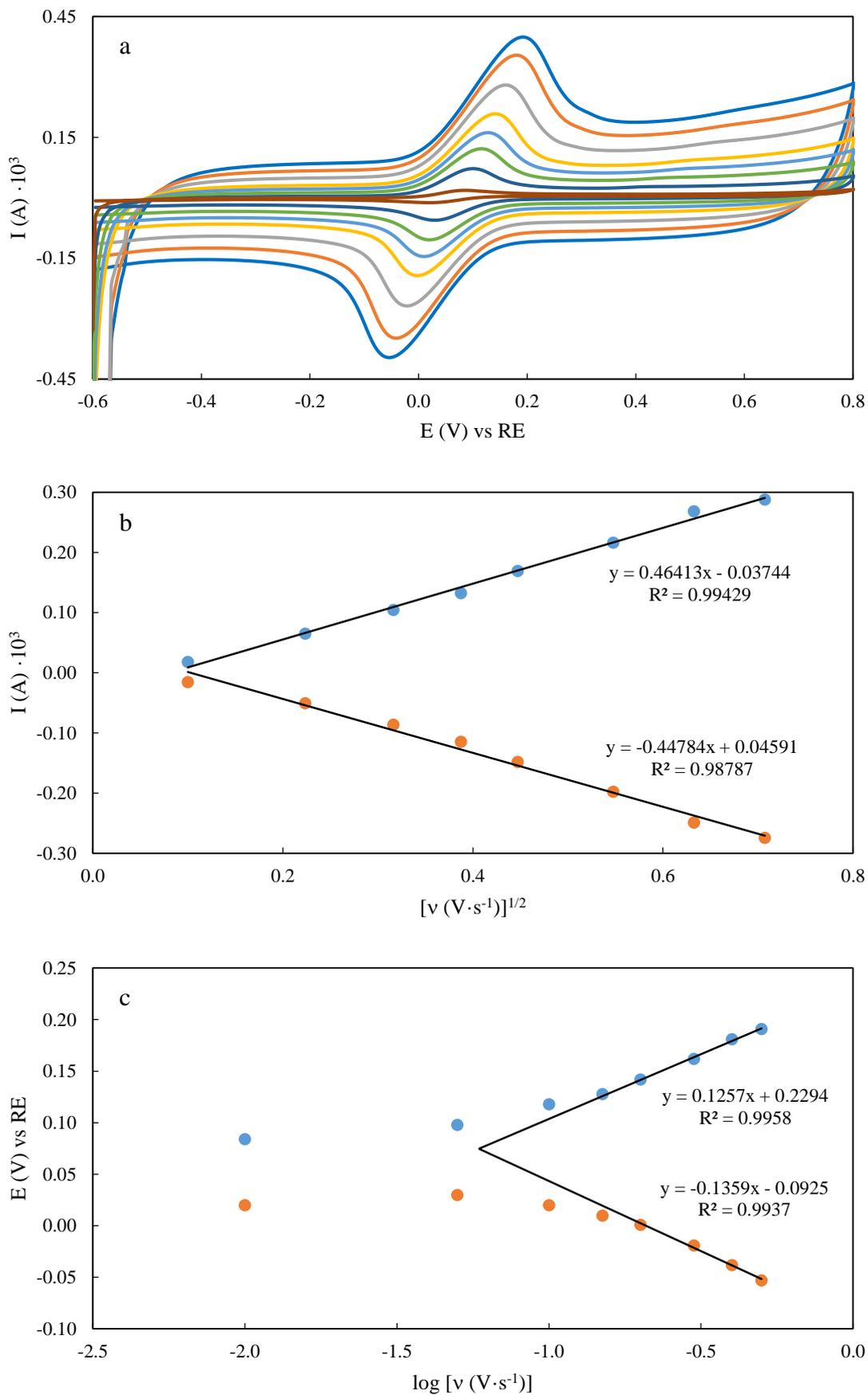


Figura 5.6.5. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del ferroceno en EAN con DRP-C110.

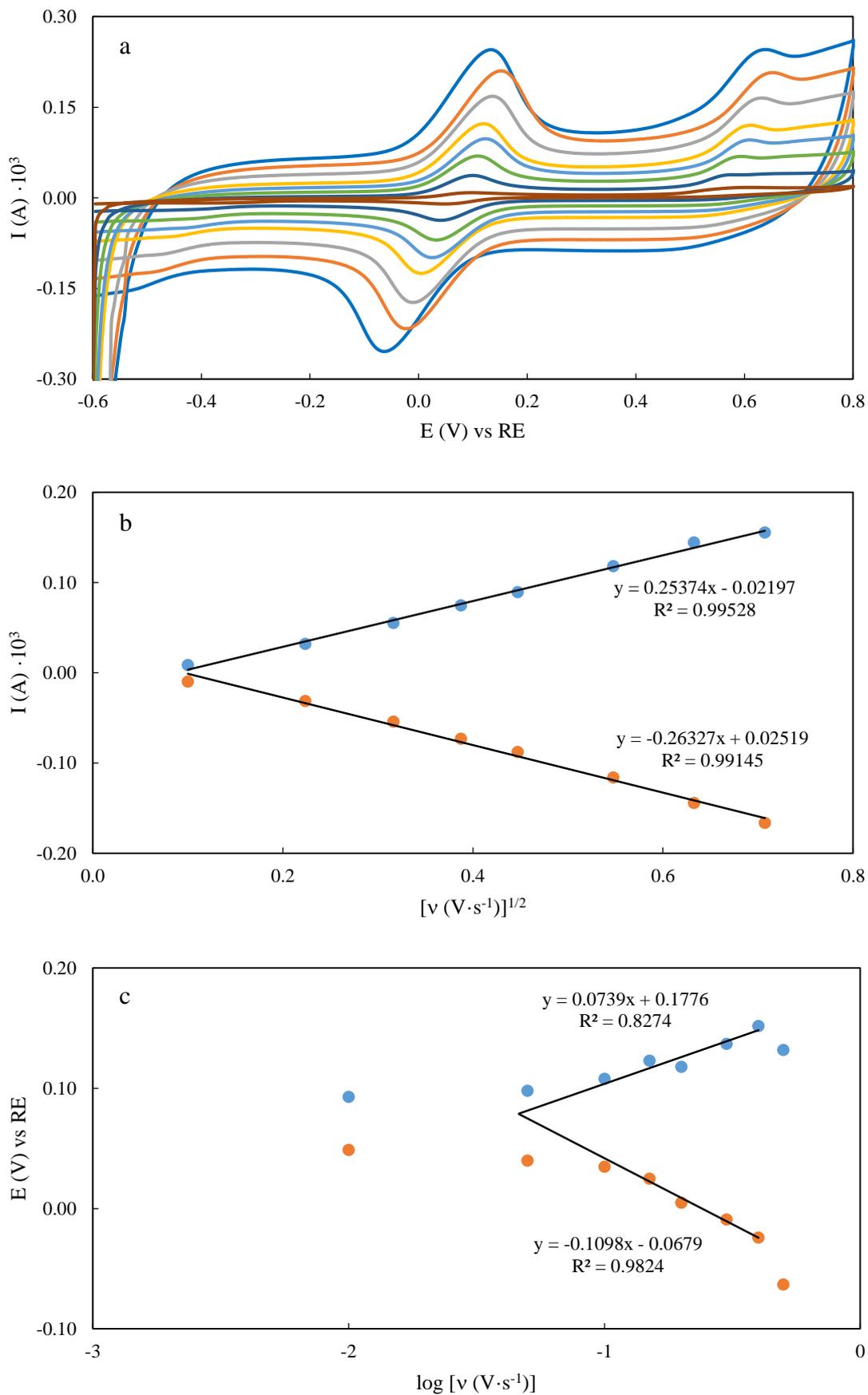


Figure 5.6.6. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del anión ferrocianuro en EAN con DRP-C110.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

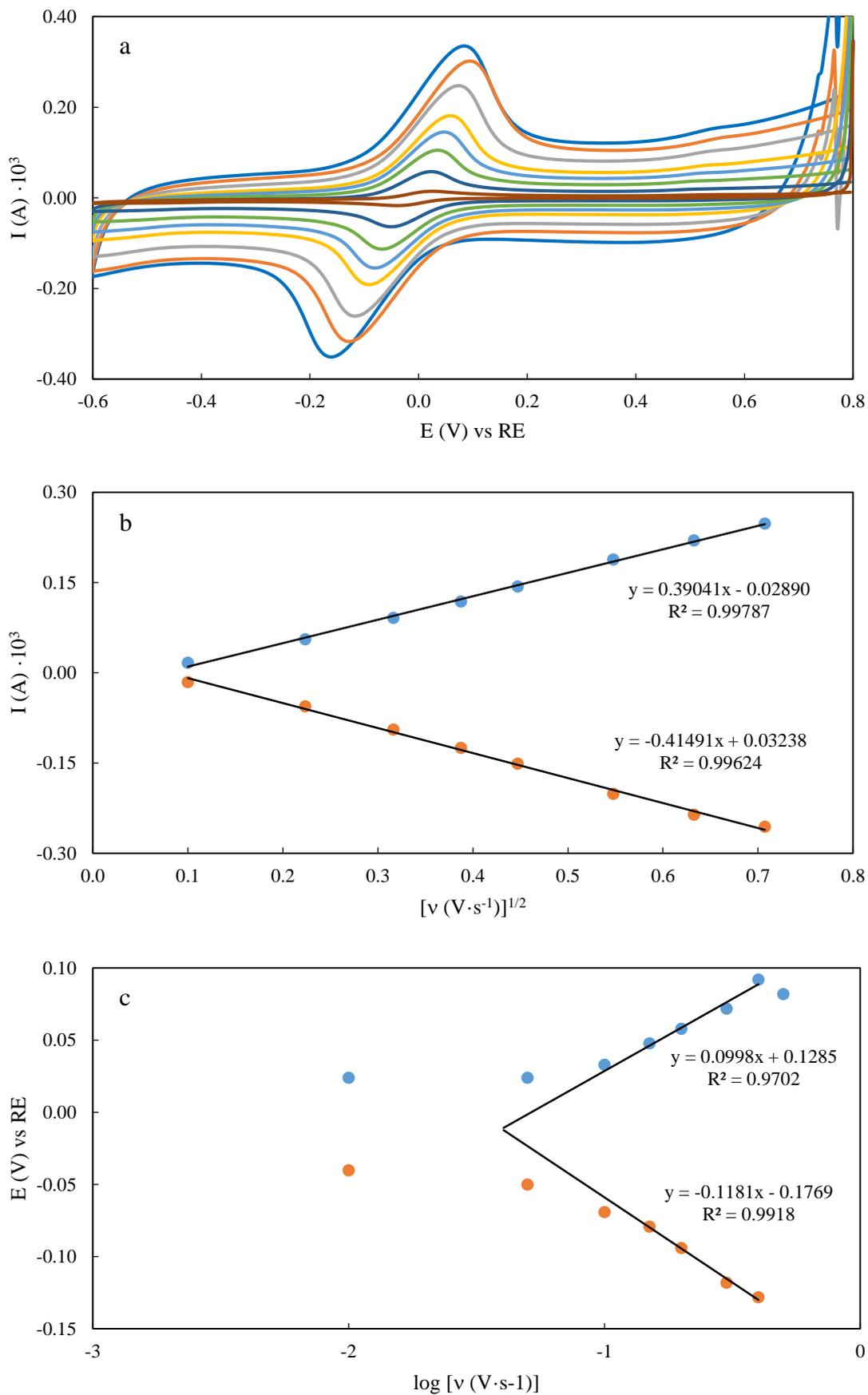


Figure 5.6.7. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del anión ferricianuro en EAN con DRP-C110.

En las Figuras 5.6.5a, 5.6.6a y 5.6.7a se pueden observar los voltamperogramas resultantes de las medidas electroquímicas. En estas figuras se aprecia como la intensidad de respuesta disminuye a medida que se aplica una menor velocidad de barrido. Este suceso se encuentra relacionado con la ecuación de Randles-Sevcik, la cual relaciona la intensidad de un pico con varios factores entre los que se encuentra la velocidad de barrido.

Por su lado, las Figuras 5.6.5b, 5.6.6b y 5.6.7b muestran que los tres compuestos de referencia presentan en EAN un comportamiento lineal para la ecuación de Randles-Sevcik con coeficientes de correlación de 0.99. Este tipo de comportamiento implica que los procesos redox dependen únicamente de la difusión de las especies redox involucradas. Además, el cociente de las pendientes correspondientes al proceso de oxidación entre las del proceso de reducción se encuentra en torno a 1.0 para todos los sistemas, por lo que los coeficientes de difusión de las especies oxidadas y reducidas son muy parecidos.

Por otra parte, los estudios de Laviron de las Figuras 5.6.5c, 5.6.6c y 5.6.7c muestran que el potencial de los picos no se mantiene constante, aumentando exponencialmente la distancia entre los picos a medida que se incrementa la velocidad de barrido. Este tipo de comportamientos se dan cuando los procesos redox no son completamente reversibles, de tal manera que el $E^{0'}$ de la pareja redox se halla en el punto de corte de las tendencias lineales alcanzadas a altas velocidades de barrido, como se ha explicado anteriormente en el apartado 4.6. Los datos de los picos para los tres compuestos de referencia se muestran en la Tabla 5.6.5, recogiendo los correspondientes a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en detalle al final de la tabla, en donde también se incluye el $E^{0'}$ calculado por Laviron.

Tabla 5.6.5. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de diferentes compuestos de referencia (CR) en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110. Los datos a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ se recogen de nuevo al final, junto el potencial formal de reducción ($E^{0'}$) de su par redox.

CR	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
Fc	0.010	0.084	0.01788	0.020	-0.01566	0.064	1.14
Fc	0.050	0.098	0.06477	0.030	-0.05077	0.068	1.28
Fc	0.100	0.118	0.1041	0.020	-0.08666	0.098	1.20
Fc	0.150	0.128	0.1323	0.010	-0.1147	0.118	1.15
Fc	0.200	0.142	0.1692	0.001	-0.1484	0.141	1.14
Fc	0.300	0.162	0.2164	-0.019	-0.1981	0.181	1.09
Fc	0.400	0.181	0.2683	-0.038	-0.2491	0.219	1.08
Fc	0.500	0.191	0.2878	-0.053	-0.2748	0.244	1.05
FerroCN	0.010	0.093	0.008495	0.049	-0.009777	0.044	0.87
FerroCN	0.050	0.098	0.03189	0.040	-0.03127	0.058	1.02
FerroCN	0.100	0.108	0.05515	0.035	-0.05414	0.073	1.02
FerroCN	0.150	0.123	0.07475	0.025	-0.07319	0.098	1.02
FerroCN	0.200	0.118	0.08924	0.005	-0.08801	0.113	1.01
FerroCN	0.300	0.137	0.1181	-0.009	-0.1162	0.146	1.02
FerroCN	0.400	0.152	0.1443	-0.024	-0.1443	0.176	1.00
FerroCN	0.500	0.132	0.1553	-0.063	-0.1666	0.195	0.93
FerriCN	0.010	0.024	0.01646	-0.040	-0.01548	0.064	1.06
FerriCN	0.050	0.024	0.05567	-0.050	-0.05582	0.074	1.00

RESULTADOS EXPERIMENTALES

FerriCN	0.100	0.033	0.09127	-0.069	-0.09454	0.102	0.97
FerriCN	0.150	0.048	0.1183	-0.079	-0.1252	0.127	0.94
FerriCN	0.200	0.058	0.1432	-0.094	-0.1515	0.152	0.95
FerriCN	0.300	0.072	0.1884	-0.118	-0.2012	0.190	0.94
FerriCN	0.400	0.092	0.2199	-0.128	-0.2360	0.220	0.93
FerriCN	0.500	0.082	0.2480	-0.162	-0.2560	0.244	0.97
0.100 V·s⁻¹							
CR	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) ·10³	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) ·10³	ΔE (V)	 i_{pa}/i_{pc} 	E^{0'} (V)
Fc	0.118	0.1041	0.020	-0.08666	0.098	1.20	0.075
FerroCN	0.108	0.05515	0.035	-0.05414	0.073	1.02	0.079
FerriCN	0.033	0.09127	-0.069	-0.09454	0.102	0.97	-0.011

La información contenida en la Tabla 5.6.5 permite observar que, a pesar de basarse todos los compuestos estudiados en el proceso redox Fe²⁺-Fe³⁺, los resultados varían ampliamente dependiendo del iniciador empleado. Acerca de la diferencia entre los potenciales de los picos redox a 0.100 V·s⁻¹, el ferrocianuro presenta el resultado más cercano al ideal de 0.059 V, mientras que el ferroceno y el ferricianuro presentan valores muy parecidos. Por otro lado, el E^{0'} de compuestos que inicialmente se encuentran en la forma reducida es muy similar, en contraste con el E^{0'} del ferricianuro que es mucho más bajo debido a que sus picos se encuentran a potenciales inferiores que los otros dos. Cuando se trata de sensibilidad, el ferrocianuro presenta picos a 0.100 V·s⁻¹ con una intensidad de respuesta significativamente menor que el resto. Sin embargo, la ratio entre las intensidades de pico a esta velocidad de barrido es más cercano a 1 para los dos compuestos de cianuro.

No se ha podido establecer una relación que explique esta ordenación de los valores en la que, para cada parámetro, uno de los compuestos difiere de los otros dos. Tras la observación de todos los valores en conjunto y los resultados de los estudios de Randles-Sevcik y Laviron, se escoge como compuesto de referencia a emplear el ferroceno, el cual es un compuesto de referencia ampliamente estudiado y que se emplea en estudios de otros autores para líquidos iónicos, incluyendo algunos de los tratados en este trabajo^{30, 74, 97, 100, 115, 164, 169-172, 180}. El E^{0'} del par redox Fc/Fc⁺ iniciado con ferroceno es de 0.400 V vs NHE¹⁶⁹.

³⁰ Anareddy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416.

⁷⁴ Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹¹⁵ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718*, 189–195.

¹⁶⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.

¹⁶⁹ Gagné, R. R.; Koval, C. A.; George C. Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855.

¹⁷⁰ Frenzel, N.; Hartley, J.; Frisch, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28841–28852.

¹⁷¹ Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Howlett, P. C. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 60–68.

¹⁷² Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Forsyth, M.; Pozo-Gonzalo, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2547–2553.

¹⁸⁰ Zhao, C.; Burrell, G.; Torriero, A. A. J.; Separovic, F.; Dunlop, N. F.; MacFarlane, D. R.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6923–6936.

5.6.2. EAN.

A continuación, se muestran los resultados para las muestras que emplean como base el líquido iónico EAN. En primer lugar, se presentan los datos obtenidos en la UVigo con los SPE para, posteriormente, mostrar los adquiridos con el electrodo de trabajo de platino y con el electrodo de carbono en la UDC. Encabezando cada sistema se sitúan los voltamperogramas correspondientes a cada estudio con la respectiva mezcla EAN + Fc que funciona como referencia.

El estudio de velocidades en el SPE DRP-C110 de la mezcla $0.33 \pm 0.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0059 m) de ferroceno en EAN se ha realizado previamente para la selección del compuesto de referencia en el proceso de selección, mostrando los resultados correspondientes en la Figura 5.6.5a y la Tabla 5.6.5. En la Figura 5.6.9, se recogen separadamente los voltamperogramas del estudio de velocidad de esta mezcla, mostrando los datos de los correspondientes picos asociados al Fc en la Tabla 5.6.6.

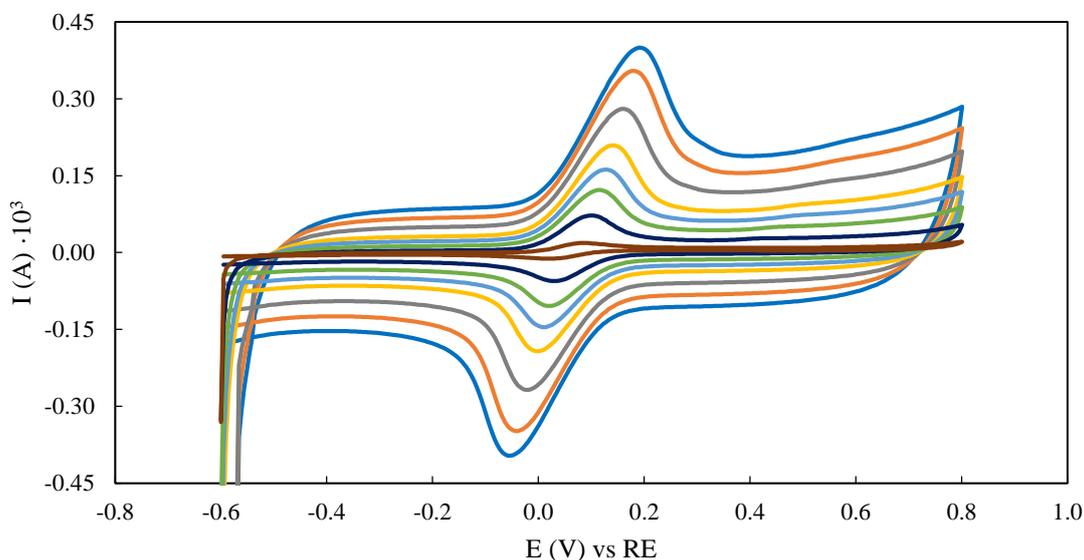


Figura 5.6.9. Voltamperogramas, tomados de la Figura 5.6.5a, del ferroceno en EAN con DRP-C110 aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 5.6.6. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110, tomados de la Tabla 5.6.5.

v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) · 10^3	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) · 10^3	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	0.084	0.01788	0.020	-0.01566	0.064	1.14
0.050	0.098	0.06477	0.030	-0.05077	0.068	1.28
0.100	0.118	0.1041	0.020	-0.08666	0.098	1.20
0.150	0.128	0.1323	0.010	-0.1147	0.118	1.15
0.200	0.142	0.1692	0.001	-0.1484	0.141	1.14
0.300	0.162	0.2164	-0.019	-0.1981	0.181	1.09
0.400	0.181	0.2683	-0.038	-0.2491	0.219	1.08
0.500	0.191	0.2878	-0.053	-0.2748	0.244	1.05

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el SPE correspondientes al EAN puro y sus mezclas con las sales de nitrato de litio, calcio, magnesio y aluminio. Cada sistema binario con sal adicionada consiste en una única mezcla, cuyas concentraciones se describen en la Tabla 5.6.7 y sus correspondientes voltamperogramas medidos junto el del LI puro, únicamente a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, se representan en la Figura 5.6.10.

Tabla 5.6.7. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[\text{Me}^{n+}]$) en las mezclas de EAN con diferentes sales para su estudio voltamperométrico con DRP-C110.

MUESTRA	ICP-MS ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)
EAN+LiNO ₃	10.8 ± 0.2	1.75
EAN+Ca(NO ₃) ₂	57.9 ± 1.0	1.91
EAN+Mg(NO ₃) ₂	33.1 ± 0.2	1.72
EAN+Al(NO ₃) ₃	21.5 ± 0.8	0.98

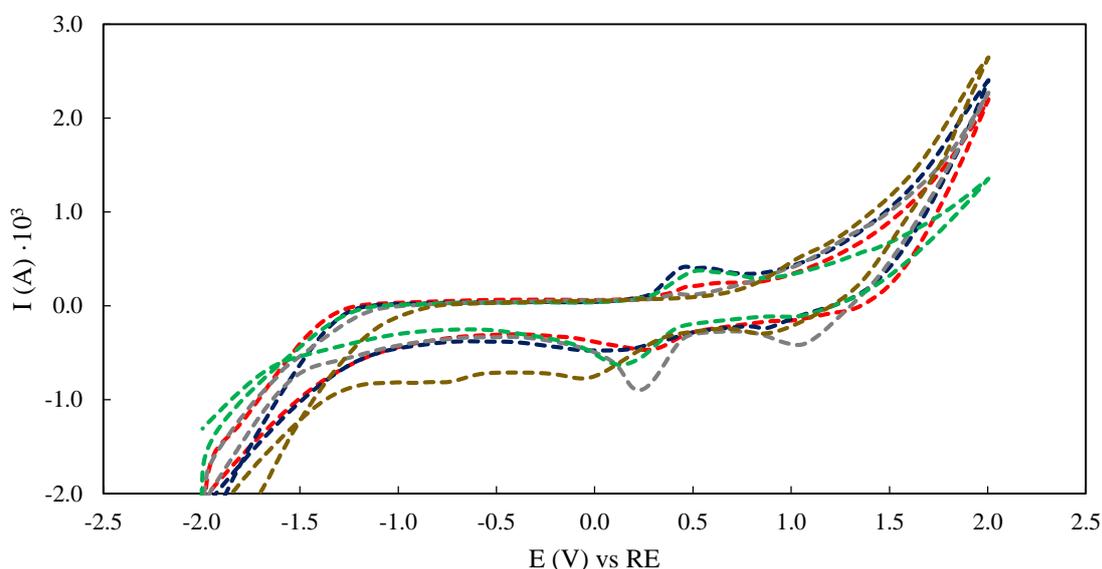


Figura 5.6.10. Voltamperogramas del sistema EAN medidos a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo) y con la adición de LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (marrón).

Por otro lado, los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DPt de una mezcla $0.89 \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.0163 m) de Fc en EAN se muestran en la Figura 5.6.11, donde los datos de los picos asociados al ferroceno se encuentran en la Tabla 5.6.8. La mezcla de EAN con Fc se introdujo en la celda electroquímica con un contenido en agua de $17460 \pm 70 \text{ ppm}$, que descendió a $12660 \pm 60 \text{ ppm}$ durante el proceso de medida, y se midió en un intervalo entre -1.0 y 0.3 V , salvo las dos v más bajas donde se redujo en el extremo inferior a -0.8 V .

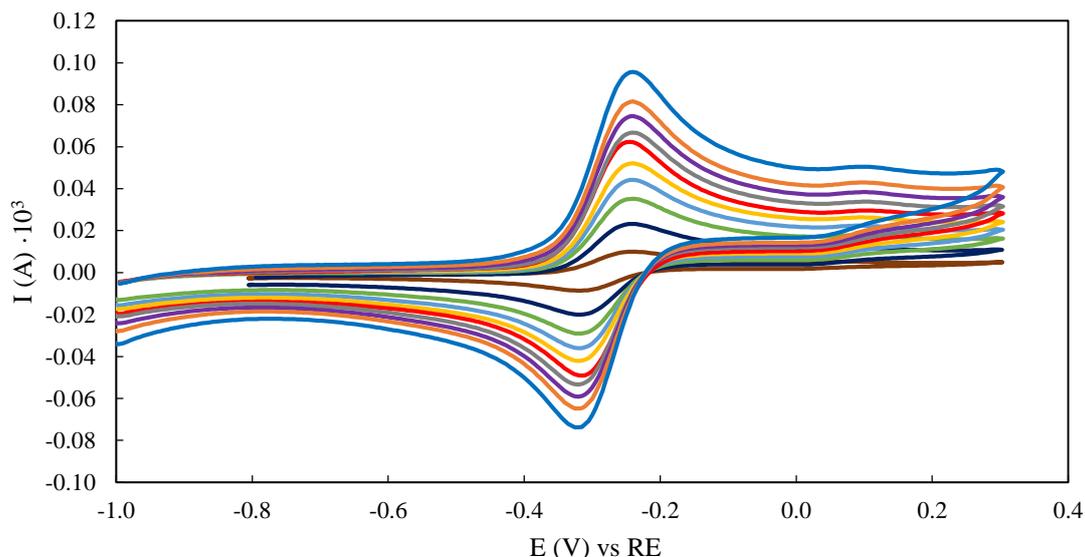


Figura 5.6.11. Voltamperogramas del ferroceno en EAN medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$.

Tabla 5.6.8. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPt.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	-0.24612	0.010143	-0.31662	-0.010152	0.07050	1.00
0.050	-0.24612	0.023444	-0.31662	-0.023827	0.07050	0.98
0.100	-0.24475	0.034690	-0.31525	-0.034394	0.07050	1.01
0.150	-0.24475	0.043183	-0.32028	-0.043272	0.07553	1.00
0.200	-0.24475	0.050809	-0.32028	-0.050800	0.07553	1.00
0.250	-0.24979	0.059270	-0.31525	-0.058144	0.06546	1.02
0.300	-0.24475	0.063877	-0.32028	-0.064154	0.07553	1.00
0.350	-0.24475	0.070452	-0.32028	-0.071023	0.07553	0.99
0.400	-0.24475	0.076774	-0.32028	-0.078305	0.07553	0.98
0.500	-0.24475	0.089437	-0.32028	-0.088261	0.07553	1.01

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes a las mezclas de EAN con agua y sales. Las características de las muestras y sus concentraciones de agua al inicio (w inicial) y al final (w final) de la medida se muestran en la Tabla 5.6.9, tras la que se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada concentración de agua en las Figuras 5.6.12-5.6.15 y para cada sal adicionada en las Figuras 5.6.16-5.6.19.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.9. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y variación del contenido de agua (w) en las mezclas de EAN durante su estudio con DPt.

MUESTRA	ICP-MS ($mg \cdot g^{-1}$)	$[Me^{n+}]$ (m)	w inicial (ppm)	w final (ppm)
EAN 0	-	-	2380 ± 50	5420 ± 50
EAN 0.5	-	-	6310 ± 60	3760 ± 50
EAN 1	-	-	28190 ± 70	20650 ± 70
EAN 2	-	-	68100 ± 130	32410 ± 90
EAN+LiNO ₃	12.2 ± 0.4	2.01	2800 ± 50	-
EAN+Ca(NO ₃) ₂	49 ± 1	1.54	6600 ± 120	12970 ± 60
EAN+Mg(NO ₃) ₂	32 ± 1	1.68	19320 ± 60	-
EAN+Al(NO ₃) ₃	28 ± 1	1.40	38870 ± 70	41350 ± 110

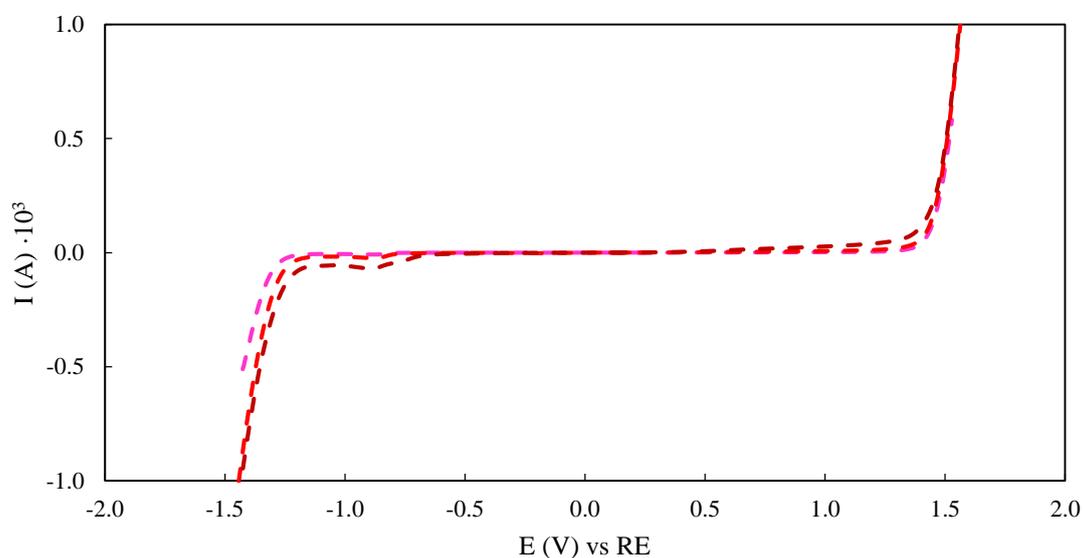


Figura 5.6.12. Voltamperogramas con DPt de EAN 0 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

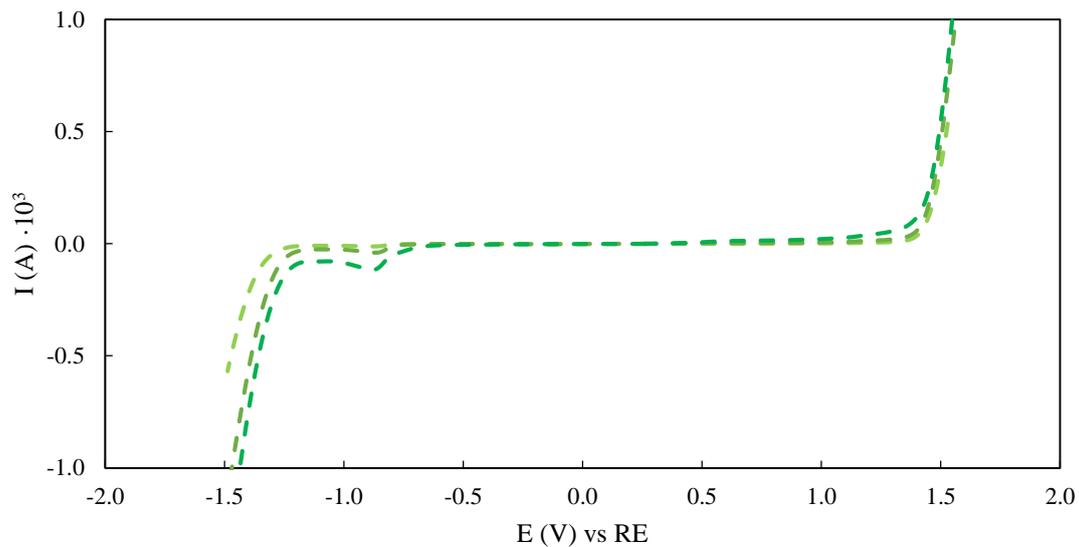


Figura 5.6.13. Voltamperogramas con DPt de EAN 0.5 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

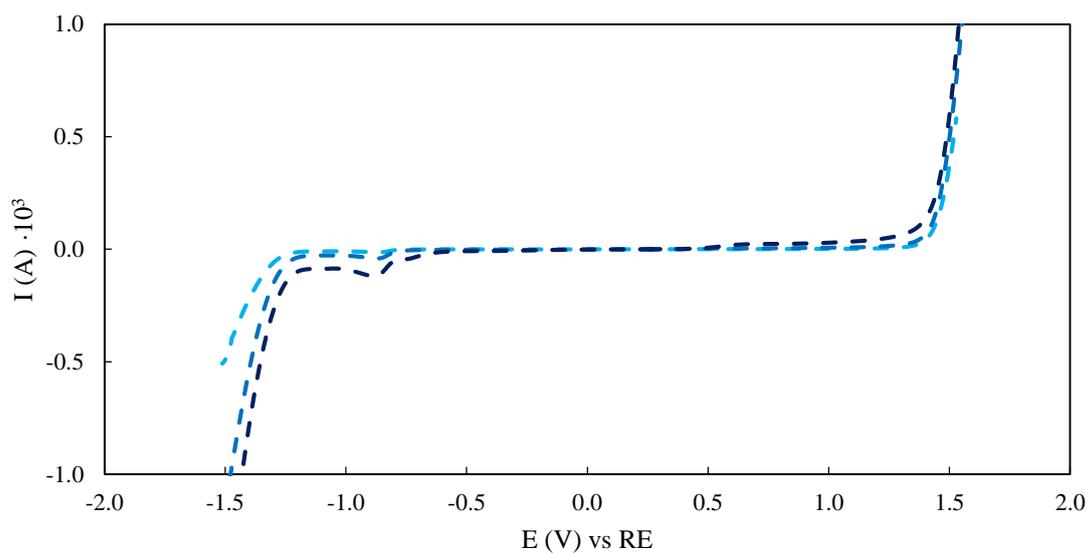


Figura 5.6.14. Voltamperogramas con DPt de EAN 1 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

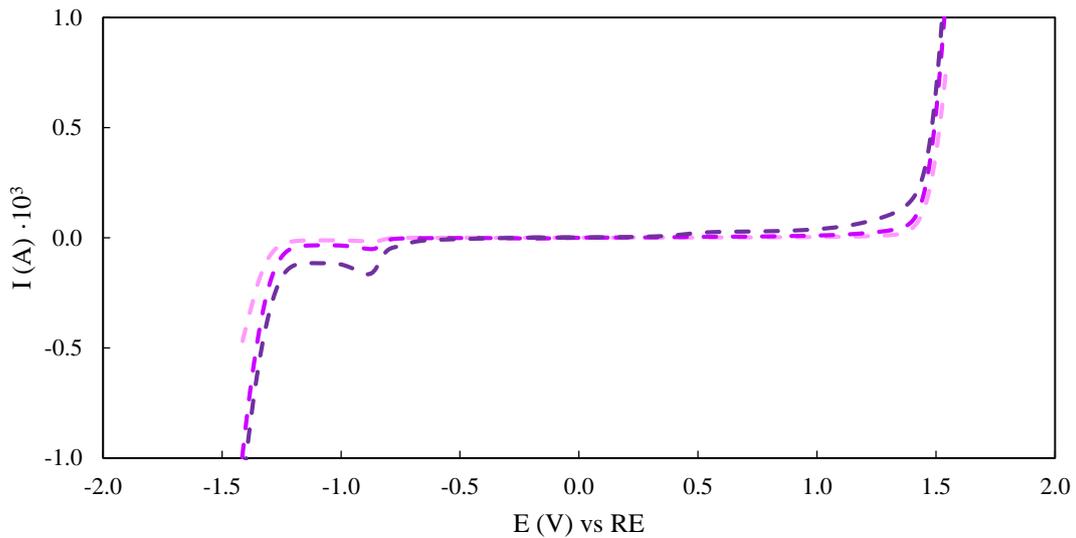


Figura 5.6.15. Voltamperogramas con DPt de EAN 2 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (lila), 0.010 (malva) y 0.100 (púrpura) V·s⁻¹.

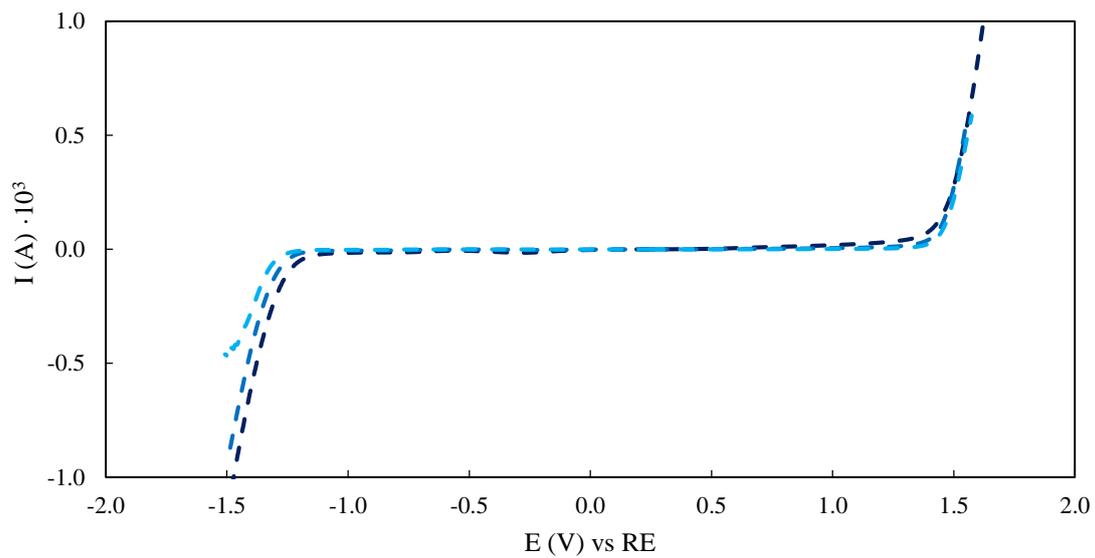


Figura 5.6.16. Voltamperogramas con DPt de EAN con LiNO₃ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) V·s⁻¹.

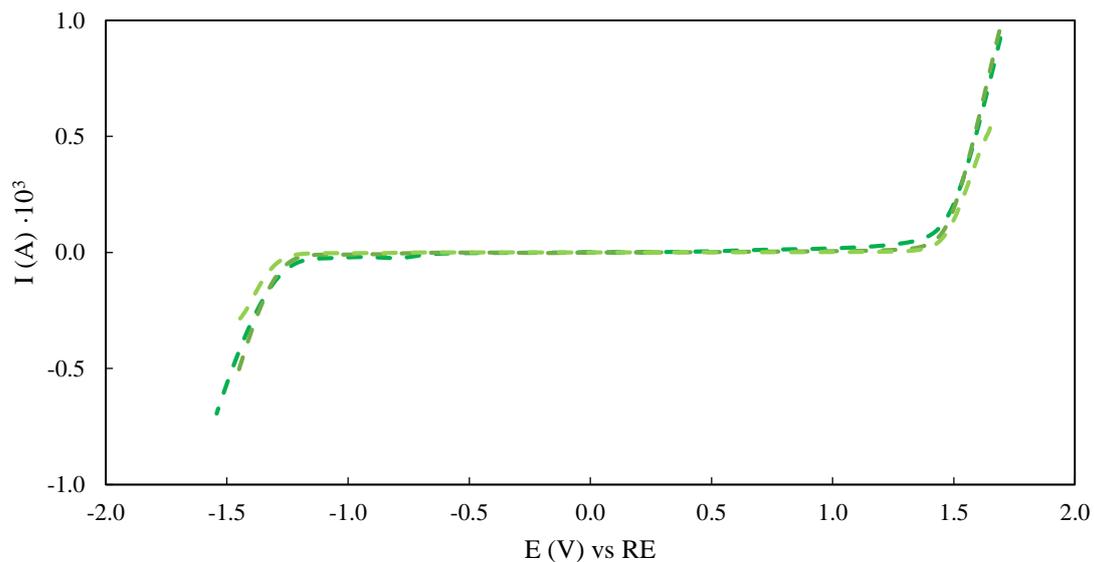


Figura 5.6.17. Voltamperogramas con DPT de EAN con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

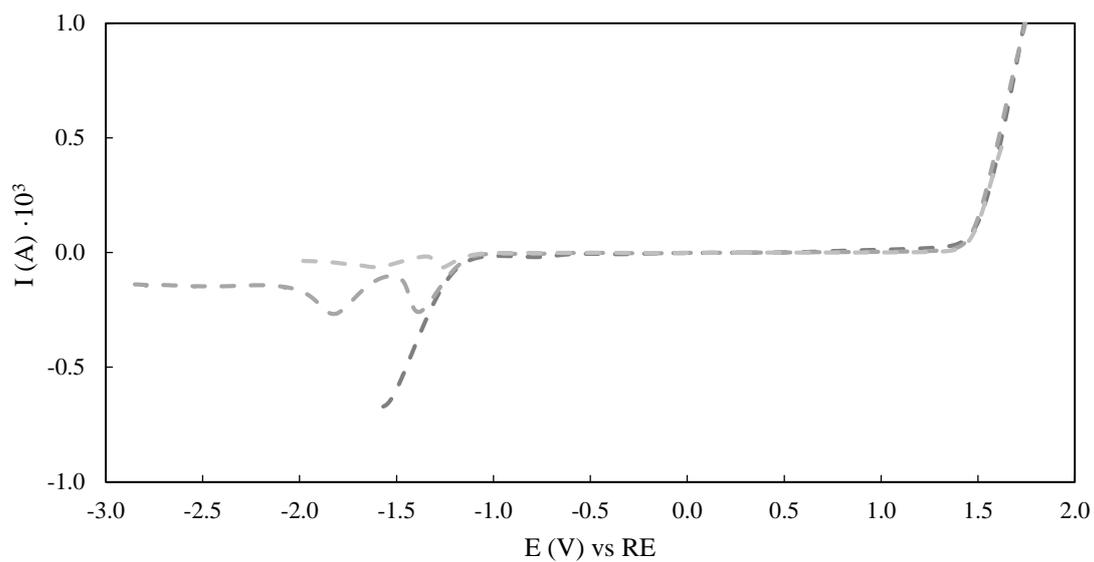


Figura 5.6.18. Voltamperogramas con DPT de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

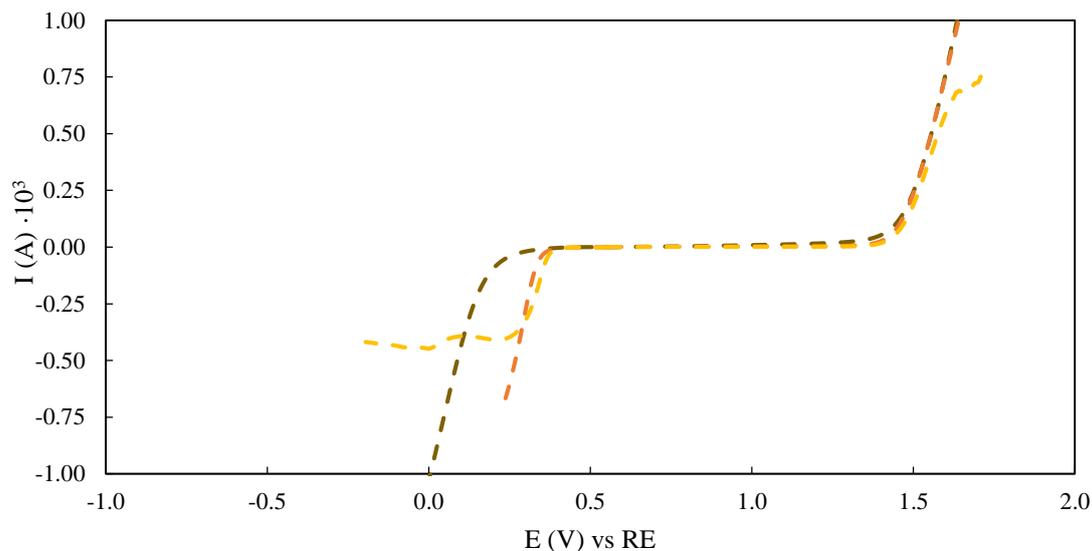


Figura 5.6.19. Voltamperogramas con DPt de EAN con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para cerrar esta subsección del EAN, se presentan los resultados correspondientes a las medidas de este LI y sus mezclas con el electrodo de trabajo de carbono DGC. Los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DGC de la mezcla de Fc en EAN, empleada en el electrodo de disco anterior, se muestran en la Figura 5.6.20, donde los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.10. Esta mezcla de EAN con Fc se introdujo en la celda electroquímica con un w de 12660 ± 60 ppm, que descendió a 4570 ± 50 ppm durante el proceso de medida, y se estudió desde -1 V hasta 0.50 V para v superior a $0.250 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras se redujo hasta 0.30 V para el resto.

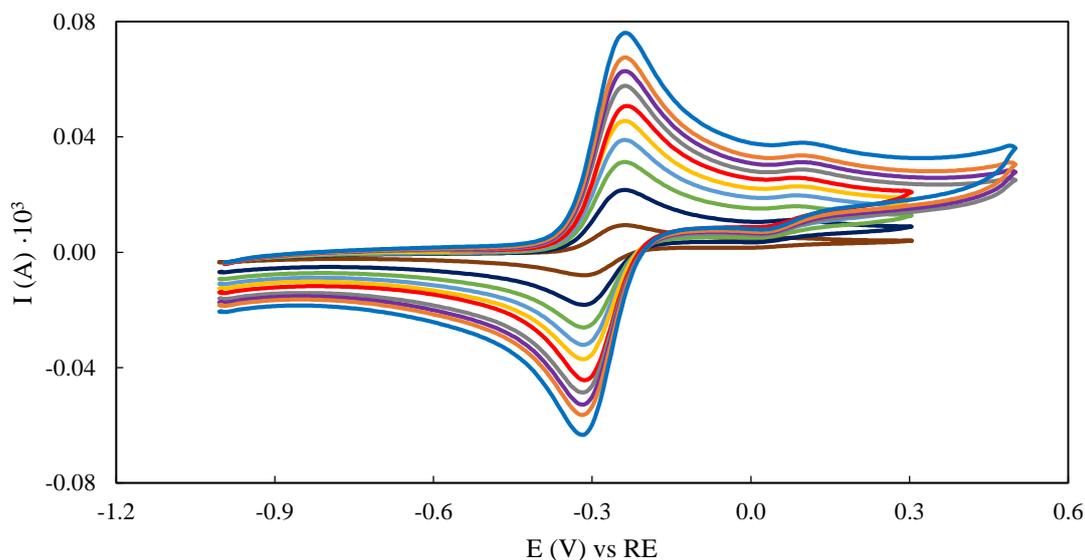


Figura 5.6.20. Voltamperogramas del ferroceno en EAN medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 5.6.10. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	-0.24475	0.0093873	-0.31525	-0.0095396	0.07050	0.98
0.050	-0.24475	0.021316	-0.31525	-0.021617	0.07050	0.99
0.100	-0.24475	0.030709	-0.31525	-0.030894	0.07050	0.99
0.150	-0.24475	0.038415	-0.31525	-0.038481	0.07050	1.00
0.200	-0.24475	0.044141	-0.31525	-0.043655	0.07050	1.01
0.250	-0.23972	0.049620	-0.31525	-0.051285	0.07553	0.97
0.300	-0.24475	0.055340	-0.31525	-0.054932	0.07050	1.01
0.350	-0.24475	0.059995	-0.32028	-0.059863	0.07553	1.00
0.400	-0.24475	0.064127	-0.32028	-0.063876	0.07553	1.00
0.500	-0.24475	0.071922	-0.32028	-0.071400	0.07553	1.01

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes a las mezclas de EAN con agua y sales. Las muestras medidas son las mismas que las usadas con el electrodo DPt, habiendo descrito sus características de concentración de las sales adicionadas previamente en la Tabla 5.6.9. Al igual que en el electrodo anterior, se llevó a cabo un control del agua durante el proceso de medida con el DGC. Los w al inicio y al final de la medida de cada muestra se indican en la Tabla 5.6.11, tras la que se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada concentración de agua en las Figuras 5.6.21-5.6.24 y para cada sal adicionada en las Figuras 5.6.25-5.6.28.

Tabla 5.6.11. Variación del contenido de agua (w) en las mezclas de EAN durante su estudio con DGC.

MUESTRA	w inicial (ppm)	w final (ppm)
EAN 0	5420 \pm 50	3490 \pm 50
EAN 0.5	16390 \pm 60	6310 \pm 60
EAN 1	20650 \pm 70	14160 \pm 60
EAN 2	32410 \pm 90	15870 \pm 60
EAN+LiNO₃	-	5590 \pm 50
EAN+Ca(NO₃)₂	12970 \pm 60	13710 \pm 60
EAN+Mg(NO₃)₂	-	25820 \pm 70
EAN+Al(NO₃)₃	41350 \pm 110	45120 \pm 80

RESULTADOS EXPERIMENTALES

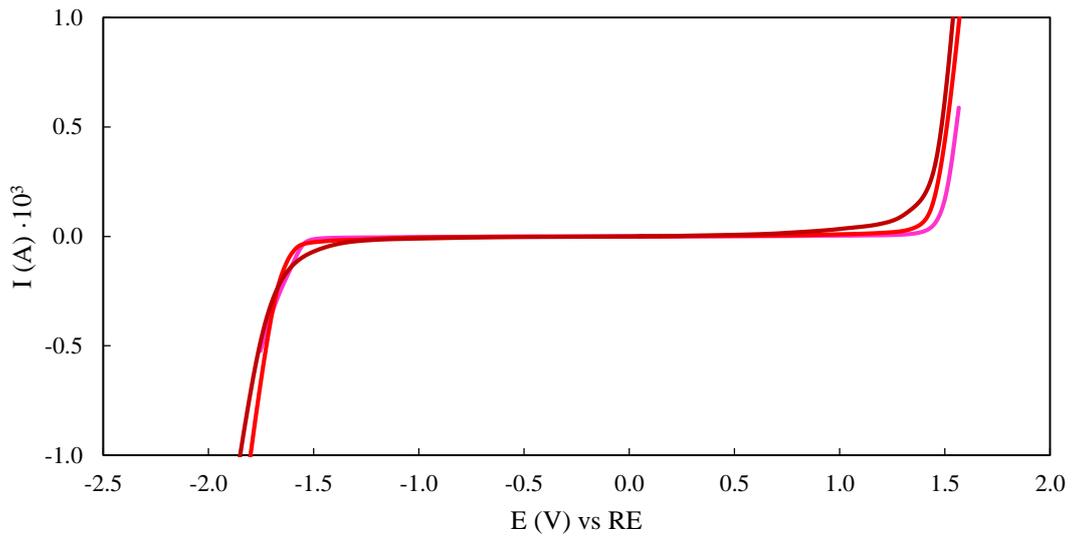


Figura 5.6.21. Voltamperogramas con DGC de EAN 0 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

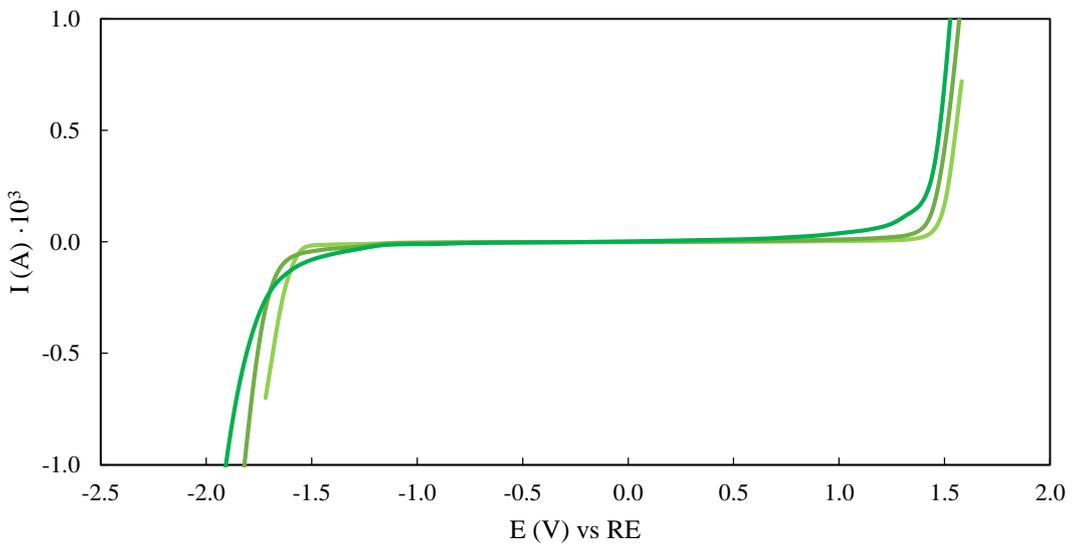


Figura 5.6.22. Voltamperogramas con DGC de EAN 0.5 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

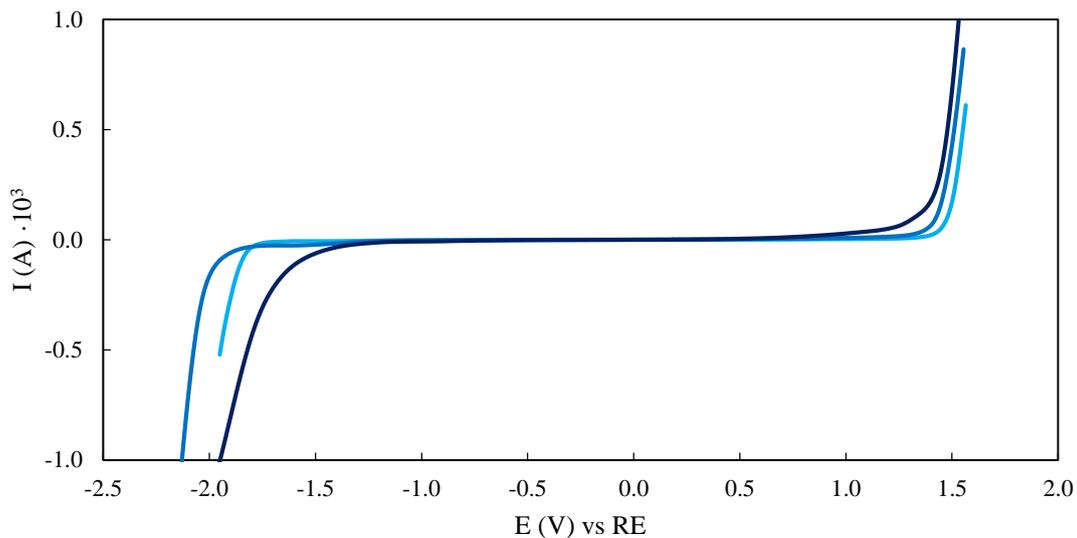


Figura 5.6.23. Voltamperogramas con DGC de EAN 1 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

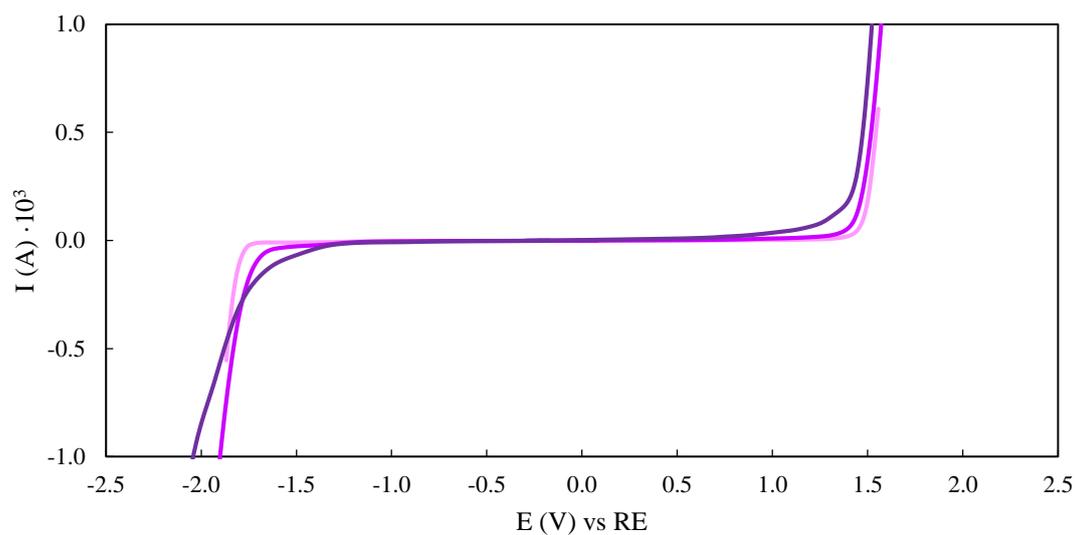


Figura 5.6.24. Voltamperogramas con DGC de EAN 2 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (lila), 0.010 (malva) y 0.100 (púrpura) $V \cdot s^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

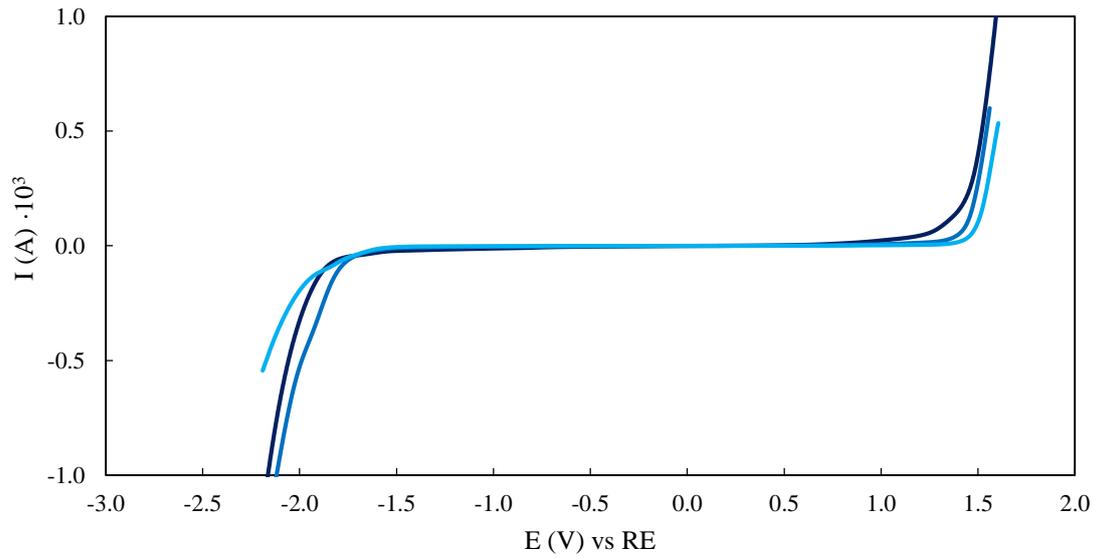


Figura 5.6.25. Voltamperogramas con DGC de EAN con LiNO₃ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) V·s⁻¹.

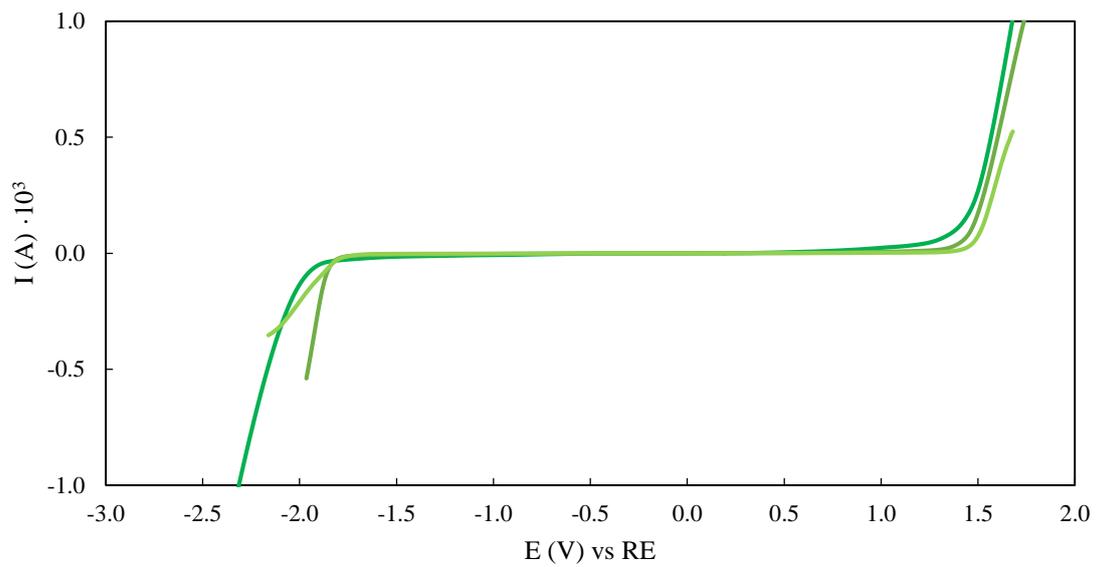


Figura 5.6.26. Voltamperogramas con DGC de EAN con Ca(NO₃)₂ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) V·s⁻¹.

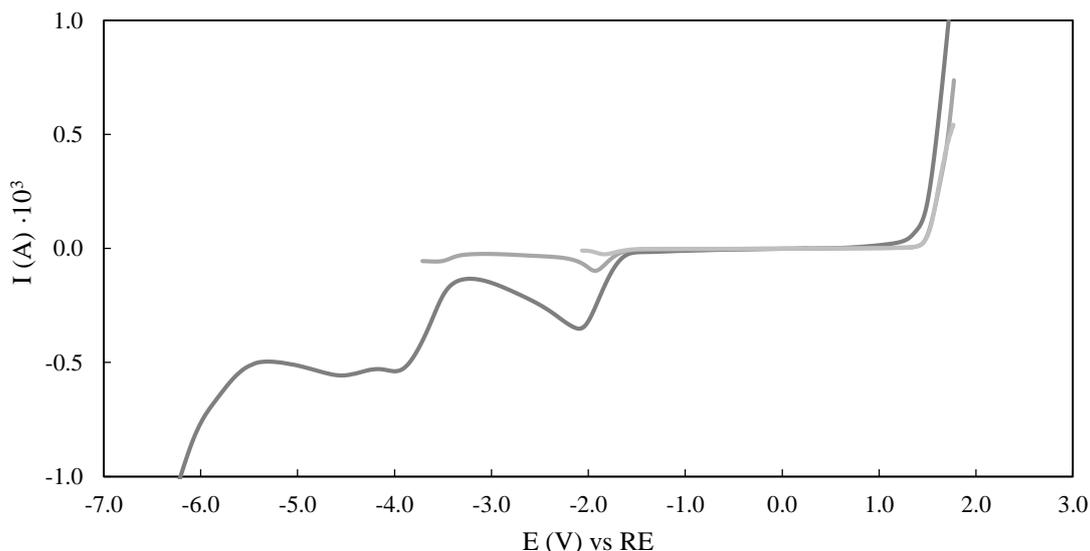


Figura 5.6.27. Voltamperogramas con DGC de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

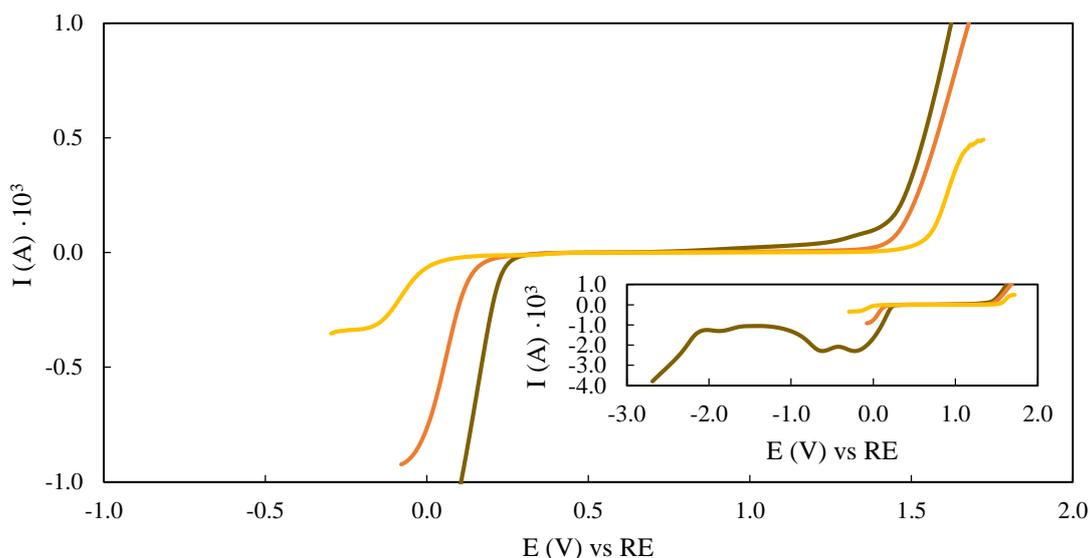


Figura 5.6.28. Voltamperogramas ampliados con DGC de EAN con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. En el recuadro interno se muestra la gráfica completa.

5.6.3. PAN.

Del mismo modo que anteriormente se hizo para el EAN, en este apartado se presentan los resultados electroquímicos para las muestras que emplean como base el líquido iónico PAN, comenzando por el SPE empleado en la UVigo tras el que se procede con los dos electrodos aplicados en la UDC. Al igual que para EAN, se preceden los resultados, con cada electrodo de trabajo empleado, con los obtenidos para la mezcla de referencia del líquido iónico con ferroceno.

Los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el SPE DRP-C110 de la mezcla de Fc en PAN, previamente empleada en la optimización del procedimiento,

RESULTADOS EXPERIMENTALES

se muestra en la Figura 5.6.29 mientras que los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.12.

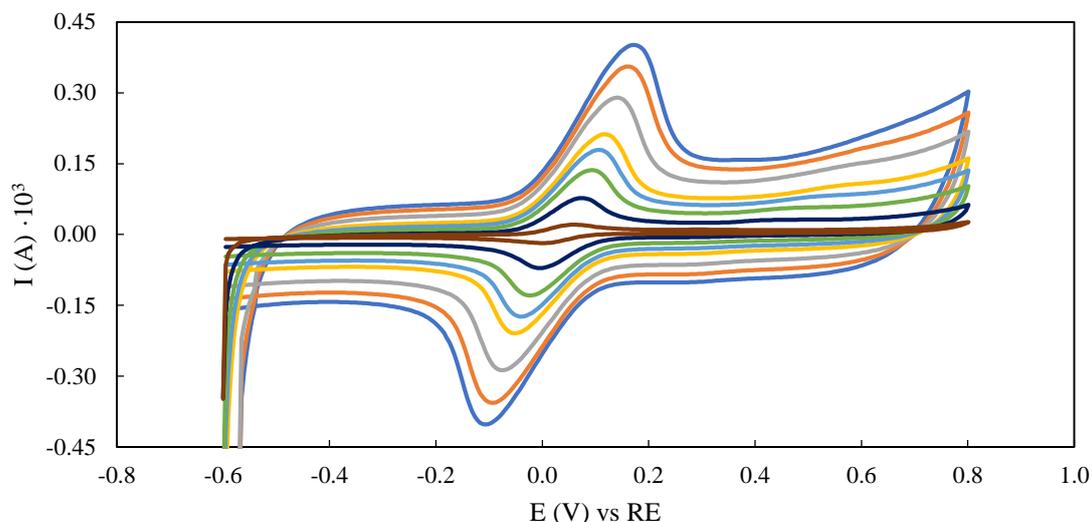


Figura 5.6.29. Voltamperogramas del ferroceno en PAN con el SPE DRP-C110 aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$.

Tabla 5.6.12. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.01	0.059	0.02043	0.001	-0.01873	0.058	1.09
0.05	0.074	0.07013	-0.004	-0.06094	0.078	1.15
0.10	0.093	0.1184	-0.024	-0.1034	0.117	1.15
0.15	0.108	0.1501	-0.038	-0.1350	0.146	1.11
0.20	0.118	0.1720	-0.048	-0.1563	0.166	1.10
0.30	0.142	0.2322	-0.073	-0.2082	0.215	1.12
0.40	0.162	0.2769	-0.092	-0.2545	0.254	1.09
0.50	0.172	0.3008	-0.107	-0.2703	0.279	1.11

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el SPE correspondientes al PAN puro y sus mezclas con las sales de nitrato de litio, calcio, magnesio y aluminio. Cada sistema binario con sal adicionada consiste en una única mezcla, cuyas concentraciones se describen en la Tabla 5.6.13 y sus correspondientes voltamperogramas, medidos junto el del LI puro únicamente a $0.100 V \cdot s^{-1}$, se representan en la Figura 5.6.30.

Tabla 5.6.13. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) en las mezclas de PAN con diferentes sales para su estudio voltamperométrico con DRP-C110.

MUESTRA	ICP-MS ($mg \cdot g^{-1}$)	$[Me^{n+}]$ (m)
PAN + $LiNO_3$	7.7 ± 0.5	1.20
PAN + $Ca(NO_3)_2$	105 ± 1	4.60
PAN + $Mg(NO_3)_2$	66 ± 4	4.5
PAN + $Al(NO_3)_3$	21.7 ± 0.4	0.97

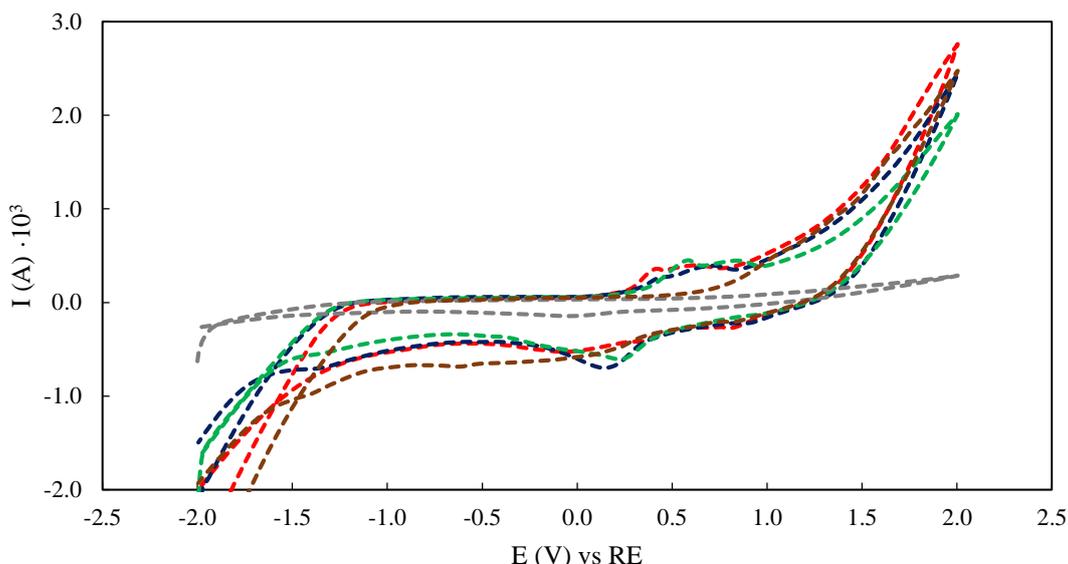


Figura 5.6.30. Voltamperogramas del sistema PAN medido a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo) y con la adición de LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).

Por otro lado, los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DPt de una mezcla $1.44 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.0263 m) de Fc en PAN se muestra en la Figura 5.6.31, donde los datos de los picos asociados al ferroceno se encuentran en la Tabla 5.6.14. La mezcla de PAN con Fc se introduce en la celda electroquímica con un w inicial de $14940 \pm 60 \text{ ppm}$, que desciende a $9880 \pm 60 \text{ ppm}$ durante el proceso de medida, y se estudia en un intervalo de potencial entre -1 y 0.5 V .

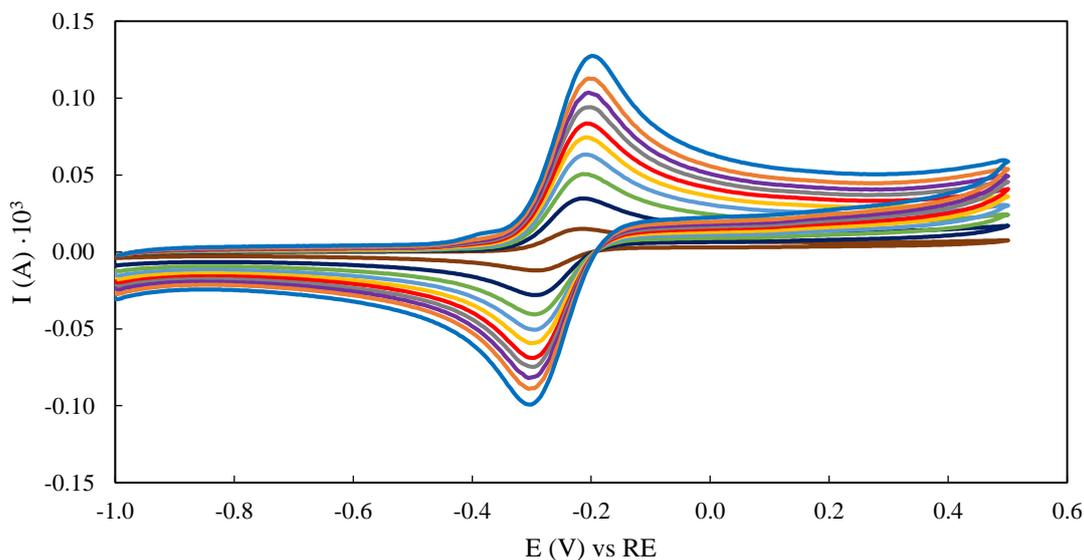


Figura 5.6.31. Voltamperogramas del ferroceno en PAN medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.14. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPt.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	-0.21957	0.014537	-0.29007	-0.014518	0.07050	1.00
0.050	-0.21957	0.033512	-0.29510	-0.033243	0.07553	1.01
0.100	-0.21454	0.049011	-0.29510	-0.047920	0.08056	1.02
0.150	-0.21454	0.060992	-0.29510	-0.059548	0.08056	1.02
0.200	-0.21454	0.071410	-0.30014	-0.069830	0.08560	1.02
0.250	-0.20950	0.079640	-0.30014	-0.079789	0.09064	1.00
0.300	-0.20950	0.090123	-0.29510	-0.087843	0.08560	1.03
0.350	-0.20950	0.098946	-0.30518	-0.096123	0.09568	1.03
0.400	-0.20447	0.10766	-0.30518	-0.10435	0.10071	1.03
0.500	-0.20447	0.12035	-0.30014	-0.11627	0.09567	1.04

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes al PAN puro y sus mezclas con las sales de nitrato de litio, calcio, magnesio y aluminio. Las características de las muestras y sus concentraciones de agua al inicio y al final de la medida se muestran en la Tabla 5.6.15, tras la que se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada muestra, salvo la muestra con la sal de magnesio, en las Figuras 5.6.32-5.6.36. La mezcla PAN+Mg(NO₃)₂, cuyos voltamperogramas se encuentran representados en la Figura 5.6.35, solo se hicieron a la velocidad de barrido más alta, 0.100 $V \cdot s^{-1}$ debido a su baja intensidad de respuesta.

Tabla 5.6.15. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y [Meⁿ⁺]) y variación del contenido de agua (w) en el PAN y sus mezclas con sales durante su estudio con DPt.

MUESTRA	ICP-MS (mg·g ⁻¹)	[Me ⁿ⁺] (m)	w inicial (ppm)	w final (ppm)
PAN	-	-	1300 ± 50	2530 ± 50
PAN+LiNO ₃	8.8 ± 0.1	1.40	3890 ± 50	7350 ± 60
PAN+Ca(NO ₃) ₂	62 ± 1	2.09	4870 ± 50	21620 ± 80
PAN+Mg(NO ₃) ₂	77 ± 1	6.11	11350 ± 70	17760±100
PAN+Al(NO ₃) ₃	31 ± 2	1.53	8160 ± 60	8560 ± 60

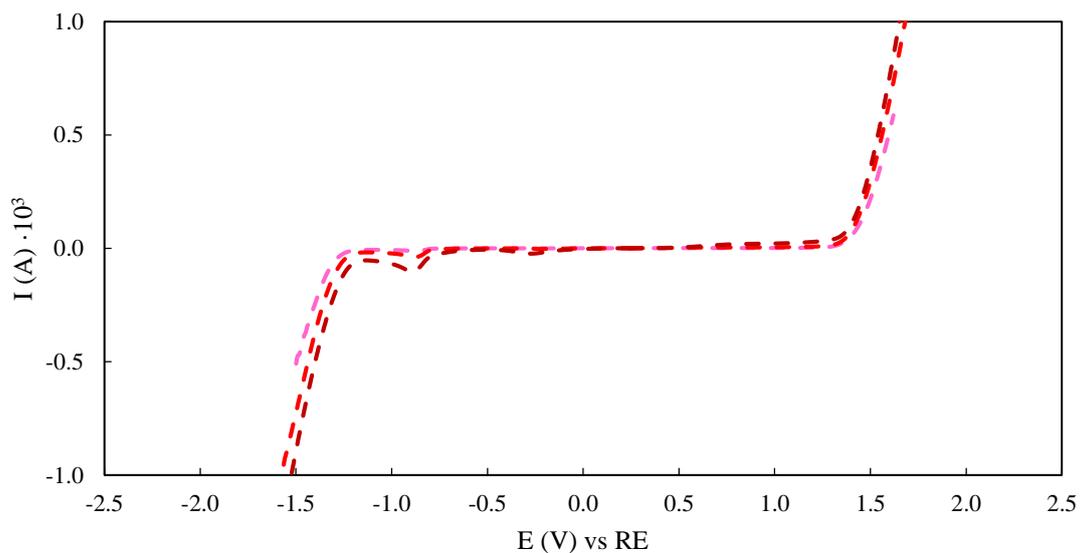


Figura 5.6.32. Voltamperogramas con DPt de PAN puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

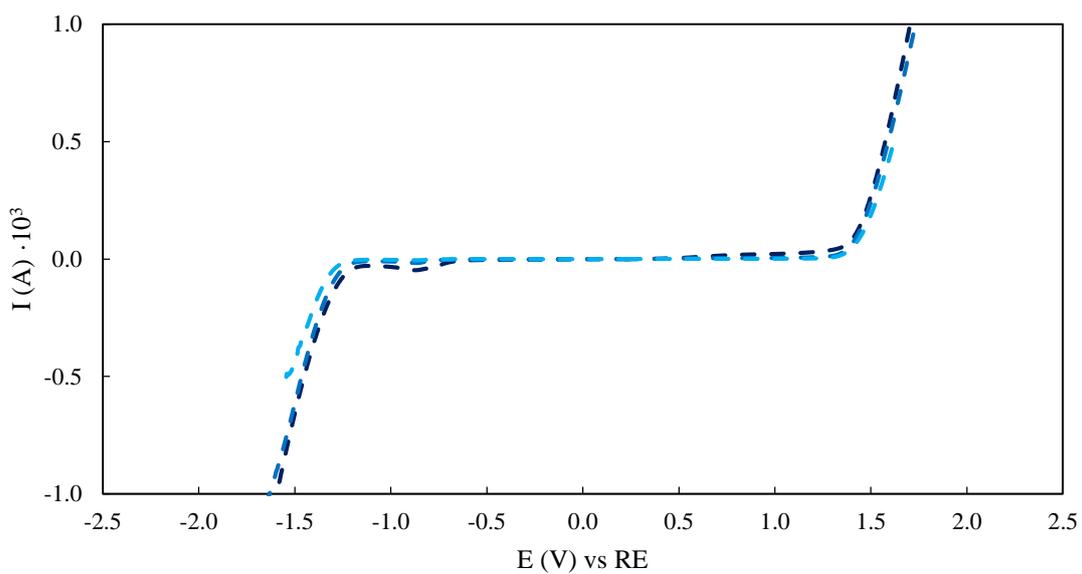


Figura 5.6.33. Voltamperogramas con DPt de PAN con $LiNO_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

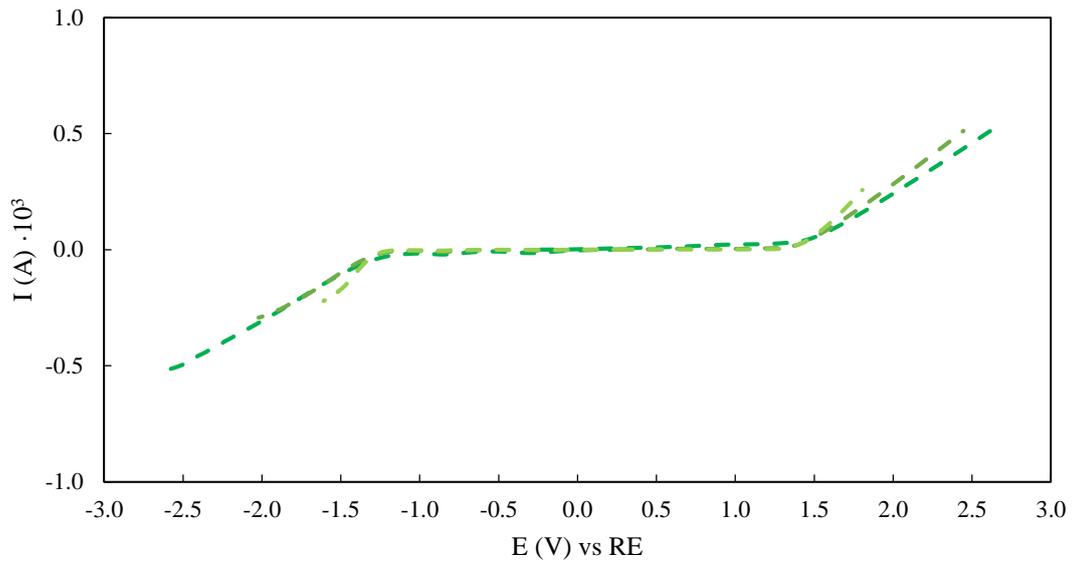


Figura 5.6.34. Voltamperogramas con DPt de PAN con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

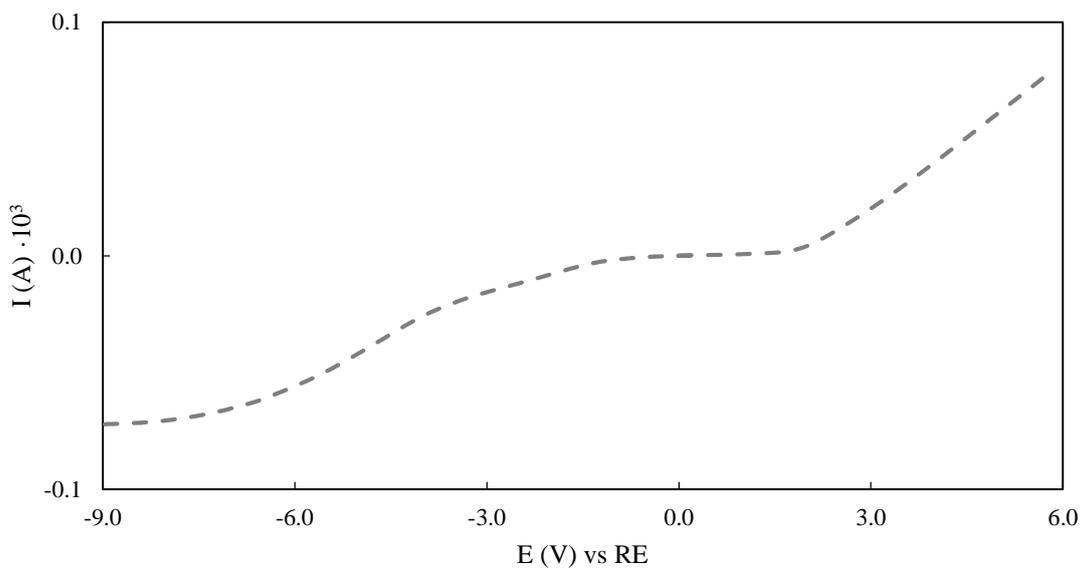


Figura 5.6.35. Voltamperogramas con DPt de PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.100 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

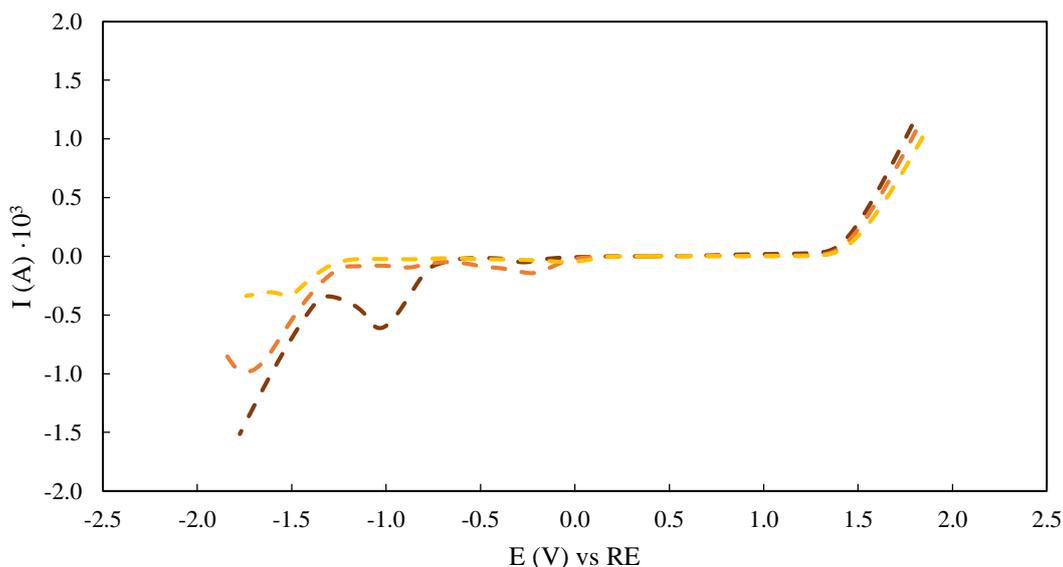


Figura 5.6.36. Voltamperogramas con DPt de PAN con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para cerrar esta subsección del PAN, se presentan los resultados correspondientes a las medidas de este LI y sus mezclas con el electrodo de trabajo de carbono DGC. Los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DGC de la mezcla de Fc en PAN, empleada previamente en el estudio con DPt, se muestran en la Figura 5.6.37 donde los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.16. Esta mezcla de PAN con Fc se introduce en la celda electroquímica con un contenido en agua de 9880 ± 60 ppm, que desciende a 3760 ± 50 ppm durante el proceso de medida, y se estudia en un intervalo de potencial entre -1 y 0.5 V.

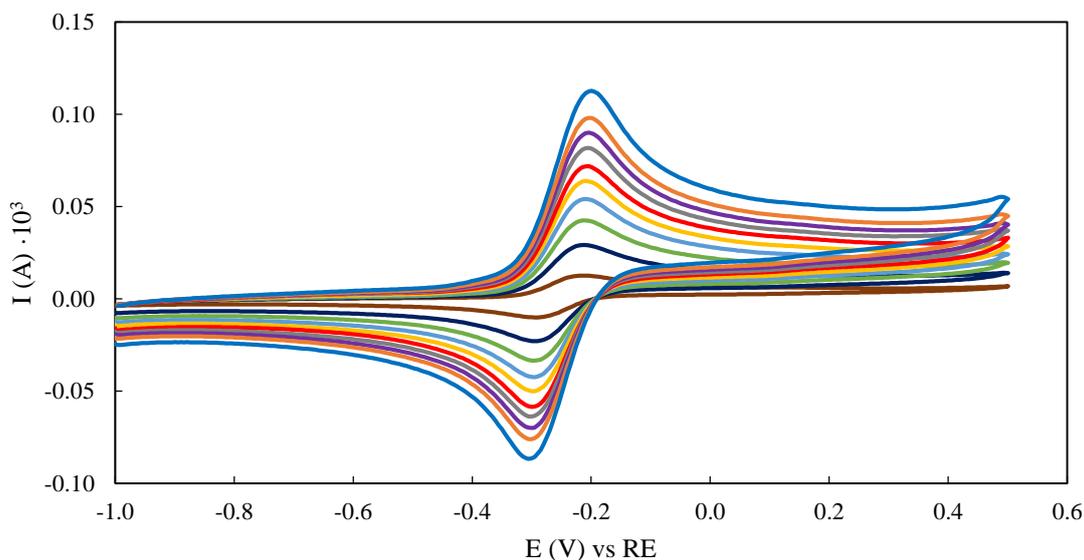


Figura 5.6.37. Voltamperogramas del ferroceno en PAN medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.16. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	-0.21957	0.011369	-0.29510	-0.011571	0.07553	0.98
0.050	-0.21957	0.026831	-0.29510	-0.026994	0.07553	0.99
0.100	-0.21454	0.039430	-0.29510	-0.039307	0.08056	1.00
0.150	-0.21454	0.049911	-0.29510	-0.049882	0.08056	1.00
0.200	-0.21454	0.058977	-0.29510	-0.058153	0.08056	1.01
0.250	-0.20950	0.066370	-0.30014	-0.067111	0.09064	0.99
0.300	-0.20950	0.075144	-0.30014	-0.073867	0.09064	1.02
0.350	-0.20950	0.082684	-0.30014	-0.081179	0.09064	1.02
0.400	-0.20950	0.089577	-0.30014	-0.087998	0.09064	1.02
0.500	-0.20447	0.10274	-0.30518	-0.099940	0.10071	1.03

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes al PAN puro y sus mezclas con sales. Las muestras medidas son las mismas que las usadas con el electrodo DPt, habiendo descrito sus características de concentración de las sales adicionadas previamente en la Tabla 5.6.15. Al igual que en el electrodo anterior, se llevó a cabo un control del agua durante el proceso de medida con el DGC. Los w al inicio y al final de la medida se muestran en la Tabla 5.6.17, tras la que se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada muestra, salvo la muestra con la sal de magnesio, en las Figuras 5.6.38-5.6.42. La mezcla PAN+ $Mg(NO_3)_2$, cuyos voltamperogramas se encuentran representados en la Figura 5.6.41, solo se midieron a la velocidad de barrido más alta, 0.100 $V \cdot s^{-1}$ debido a su baja intensidad de respuesta, como en el DPt.

Tabla 5.6.17. Variación del contenido de agua (w) en el PAN y sus mezclas con sales durante su estudio con DGC.

MUESTRA	w inicial (ppm)	w final (ppm)
PAN	2530 \pm 50	1740 \pm 50
PAN+ $LiNO_3$	7350 \pm 60	3830 \pm 60
PAN+ $Ca(NO_3)_2$	21620 \pm 80	28620 \pm 80
PAN+ $Mg(NO_3)_2$	10830 \pm 70	-
PAN+ $Al(NO_3)_3$	8560 \pm 60	8310 \pm 60

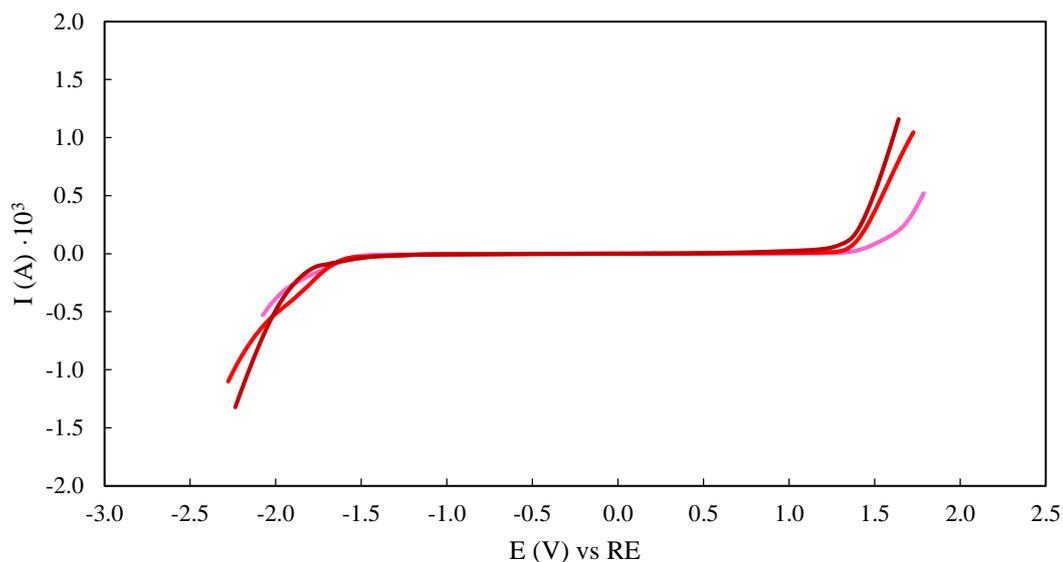


Figura 5.6.38. Voltamperogramas con DGC de PAN puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

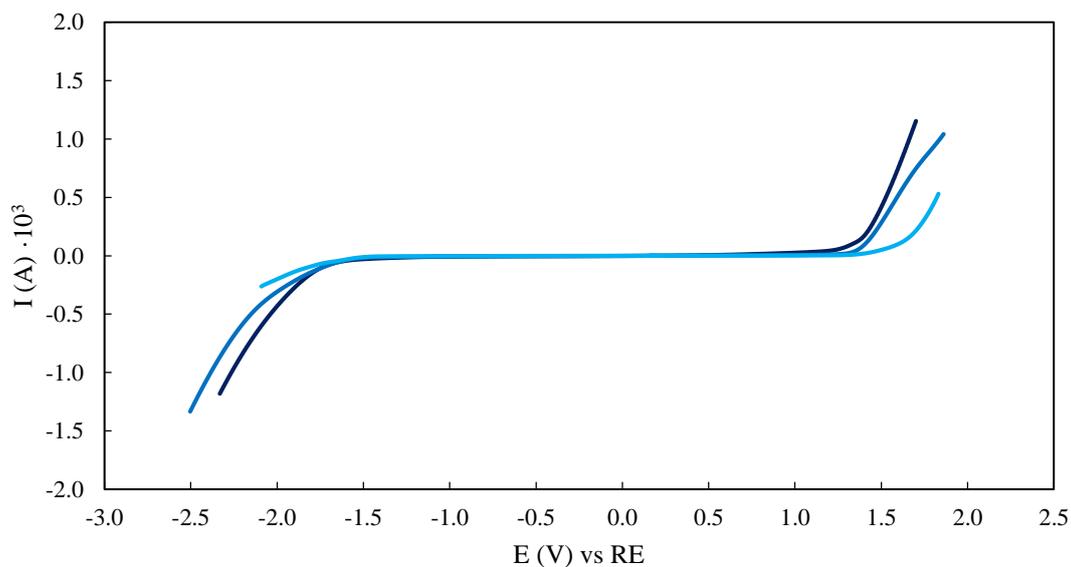


Figura 5.6.39. Voltamperogramas con DGC de PAN con LiNO₃ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

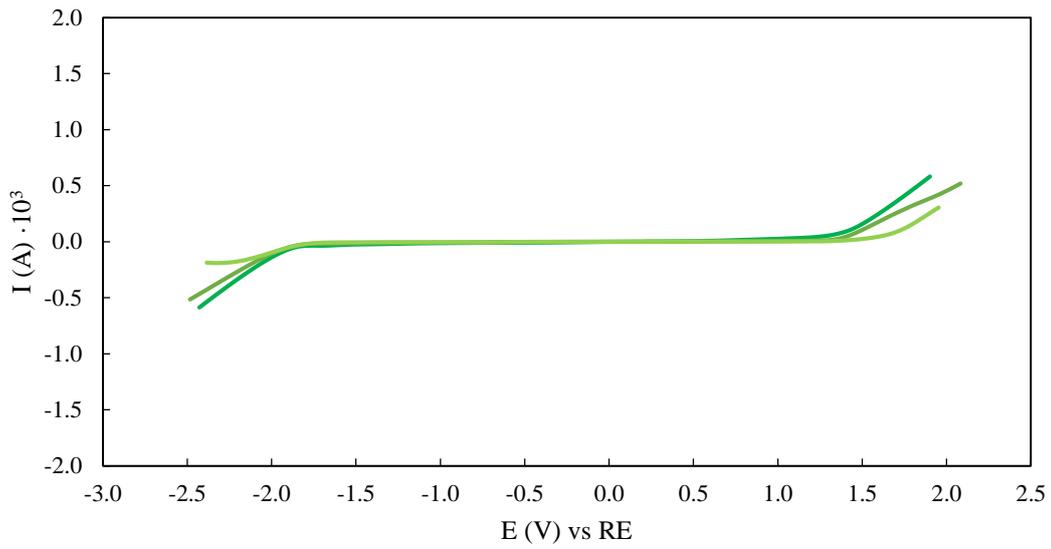


Figura 5.6.40. Voltamperogramas con DGC de PAN con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

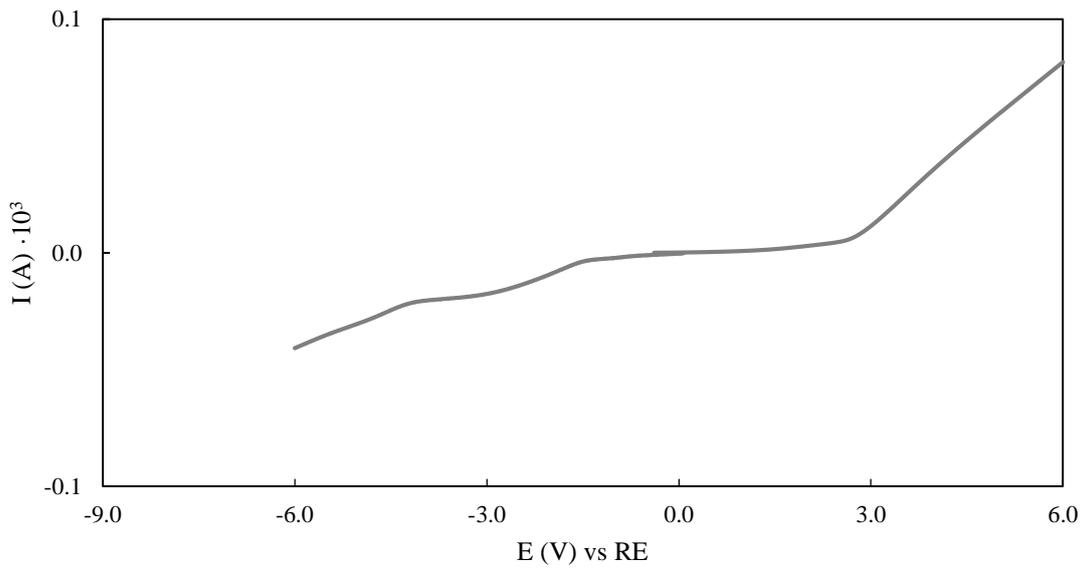


Figura 5.6.41. Voltamperogramas con DGC de PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.100 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

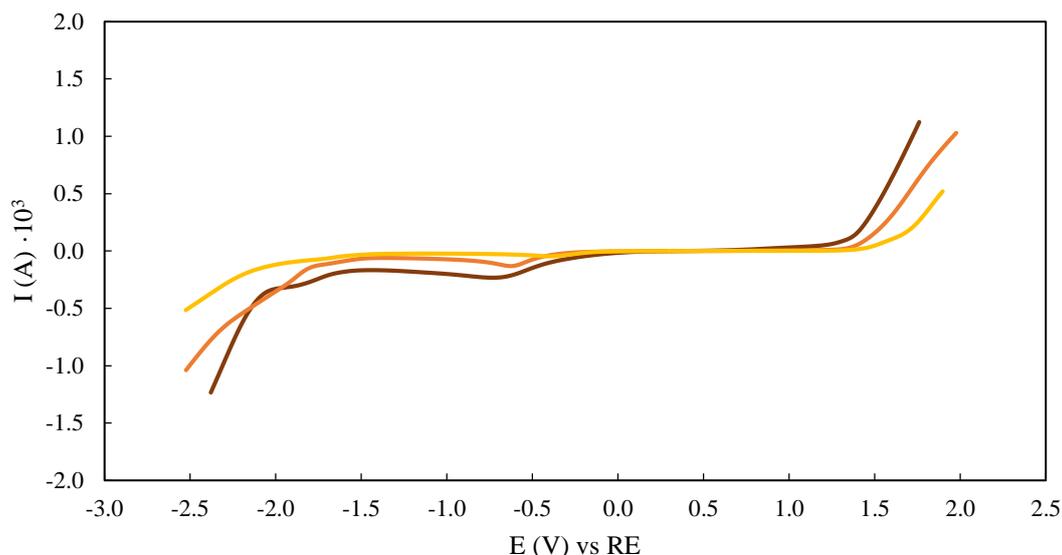


Figura 5.6.42. Voltamperogramas con DGC de PAN con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.6.4. EMIMOS.

En este apartado, se muestran los resultados para las muestras que emplean como base el líquido iónico aprótico EMImOS. Como en los resultados para los estudios electroquímicos de los líquidos iónicos próticos y sus mezclas, se presentan los datos obtenidos en la UVigo con los SPE para, posteriormente, mostrar los adquiridos con el electrodo de trabajo de platino y con el electrodo de carbono en la UDC. Encabezando cada sistema se sitúan los voltamperogramas correspondientes a las medidas de las respectivas mezclas EMImOS+Fc que funcionan como referencia.

Los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el SPE DRP-C110 de la mezcla $0.48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de Fc en EMImOS con un 20 %p/p de agua, empleada previamente en el proceso de optimización, se muestran en la Figura 5.6.43 mientras que los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.18.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

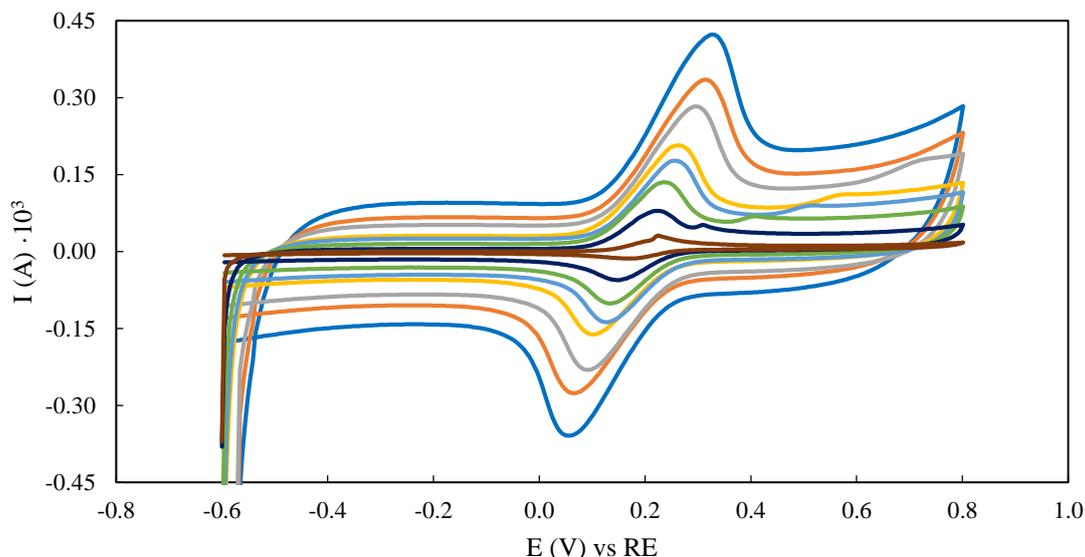


Figura 5.6.43. Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS con 20% p/p de agua empleando el SPE DRP-C110 y aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$.

Tabla 5.6.18. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS con 20% p/p de agua y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	0.225	0.03008	0.172	-0.01666	0.053	1.81
0.050	0.225	0.07286	0.147	-0.05467	0.078	1.33
0.100	0.235	0.1189	0.132	-0.09046	0.103	1.31
0.150	0.255	0.1509	0.128	-0.1174	0.127	1.29
0.200	0.264	0.1743	0.103	-0.1365	0.161	1.28
0.300	0.298	0.2259	0.093	-0.1807	0.205	1.25
0.400	0.313	0.2649	0.064	-0.2055	0.249	1.29
0.500	0.328	0.3243	0.059	-0.2564	0.269	1.26

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el SPE correspondientes al EMImOS puro y sus dos mezclas al con un contenido teórico del 20 %p/p agua, donde una carece de sales adicionadas mientras la otra se encuentra saturada de $MgSO_4$. En el caso de este trabajo, se ha determinado una concentración del metal en saturación de $0.52 \pm 0.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.027 m). Los voltamperogramas, medidos únicamente a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, se representan en la Figura 5.6.44.

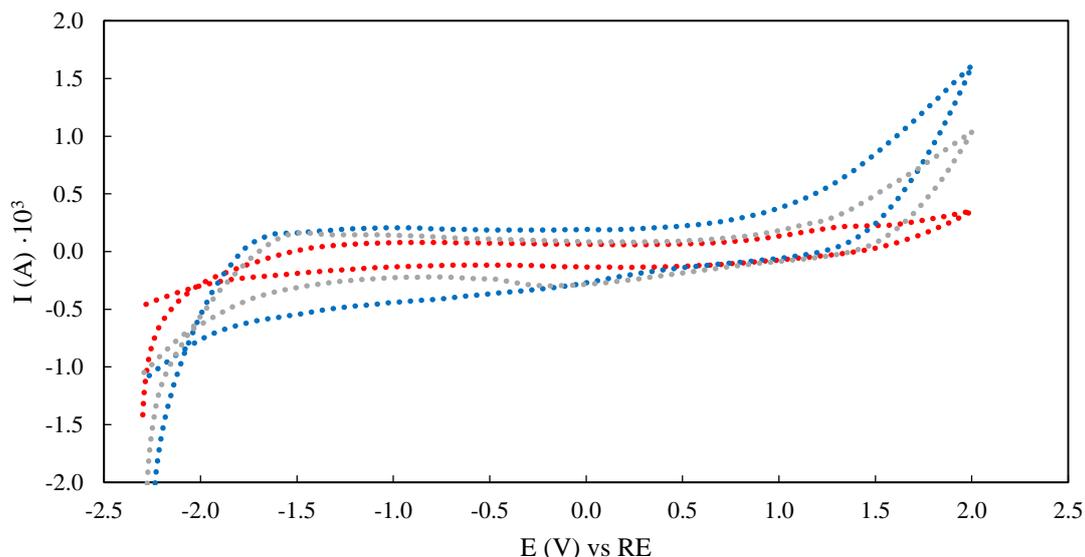


Figura 5.6.44. Voltamperogramas del sistema EMImOS medido a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo), con agua (azul) y con agua saturada de sulfato de magnesio (gris).

Por otro lado, los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DPt de una mezcla $2.0 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.036 m) de Fc en EMImOS puro se muestran en la Figura 5.6.45, donde los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.19. La mezcla de EMImOS poseía en contenido en agua de $4750 \pm 50 \text{ ppm}$ tras el proceso de medida en un intervalo entre -1.5 y 1.5 V .

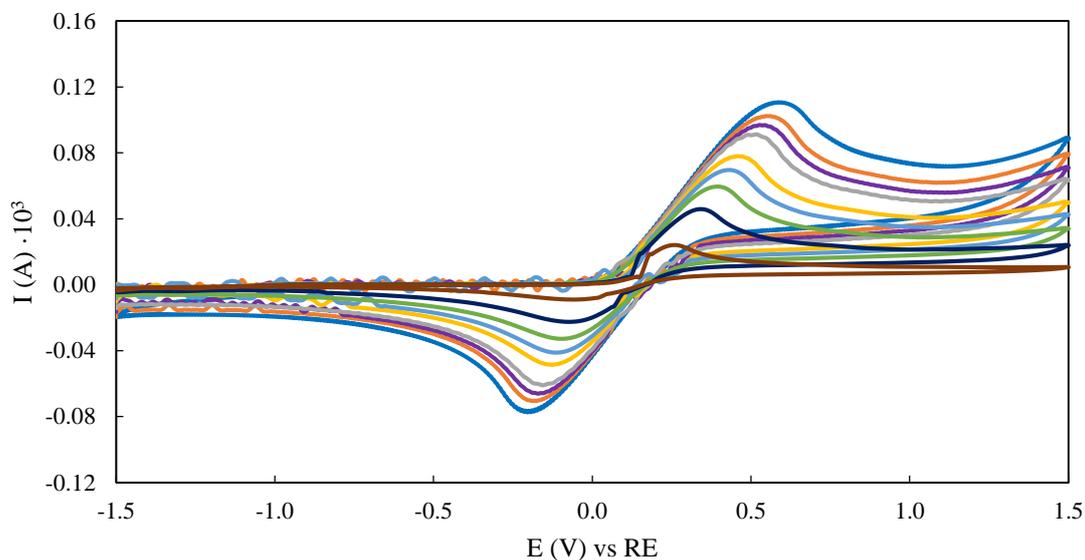


Figura 5.6.45. Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 5.6.19. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPt.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	0.25238	0.023886	-0.054779	-0.013971	0.307159	-1.71
0.050	0.33798	0.045275	-0.069885	-0.031970	0.407865	-1.42
0.100	0.39841	0.059480	-0.090027	-0.044628	0.488437	-1.33
0.150	0.43365	0.070386	-0.111	-0.057796	0.54465	-1.22
0.200	0.45883	0.078407	-0.12527	-0.064073	0.58410	-1.22
0.300	0.50919	0.090810	-0.15549	-0.079431	0.66468	-1.14
0.350	0.52933	0.097124	-0.155	-0.084797	0.68433	-1.15
0.400	0.54947	0.10154	-0.183	-0.090803	0.73247	-1.12
0.500	0.58609	0.11009	-0.19440	-0.099819	0.78049	-1.10

Una vez medida el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes al EMImOS y sus mezclas. Las características de las muestras y sus concentraciones de agua medidas al inicio se muestran en la Tabla 5.6.20, tras la que se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada mezcla en las Figuras 5.6.46-5.6.48.

Tabla 5.6.20. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y el contenido de agua inicial (w inicial) en el EMImOS y sus mezclas para su estudio con DPt.

MUESTRA	ICP-MS ($mg \cdot g^{-1}$)	[Mg] (m)	w inicial (ppm)
EMImOS			720 \pm 50
EMImOS+H₂O			174620 \pm 160
EMImOS+MgSO₄	0.39 \pm 0.02	0.0190	153750 \pm 170

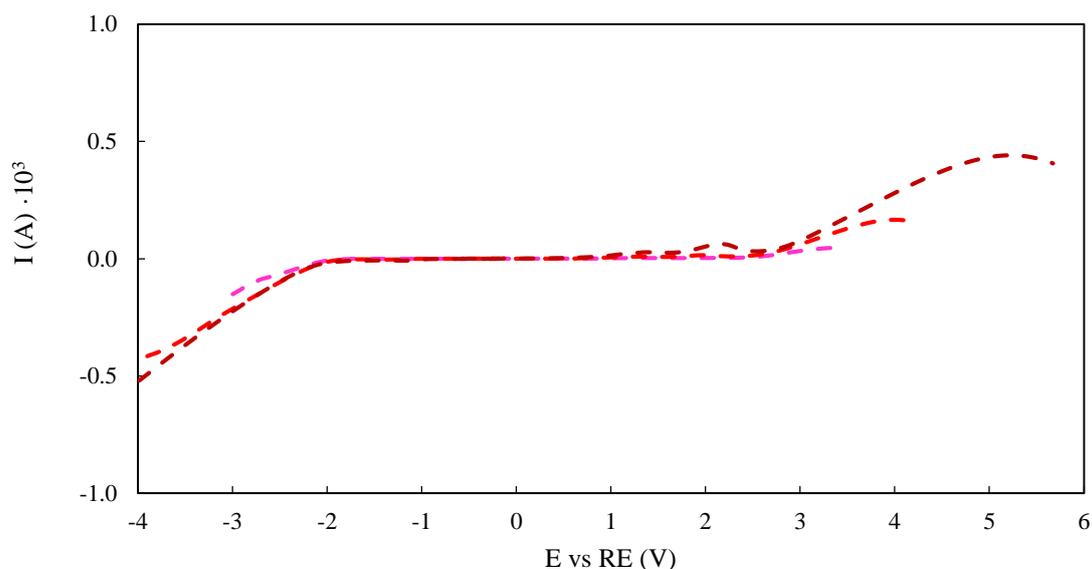


Figura 5.6.46. Voltamperogramas con DPt de EMImOS puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

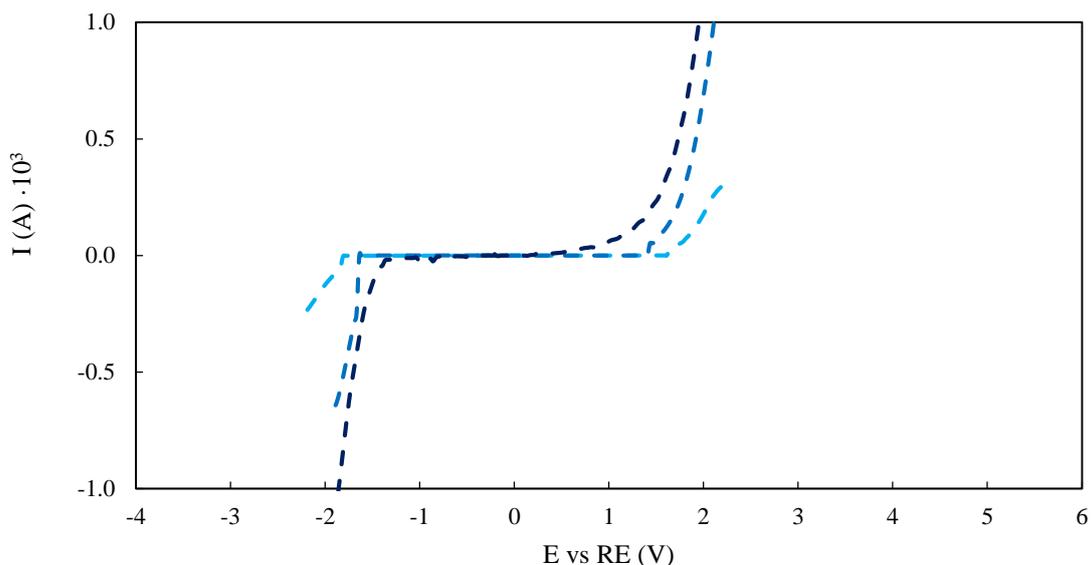


Figura 5.6.47. Voltamperogramas con DPt de EMImOS con agua a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

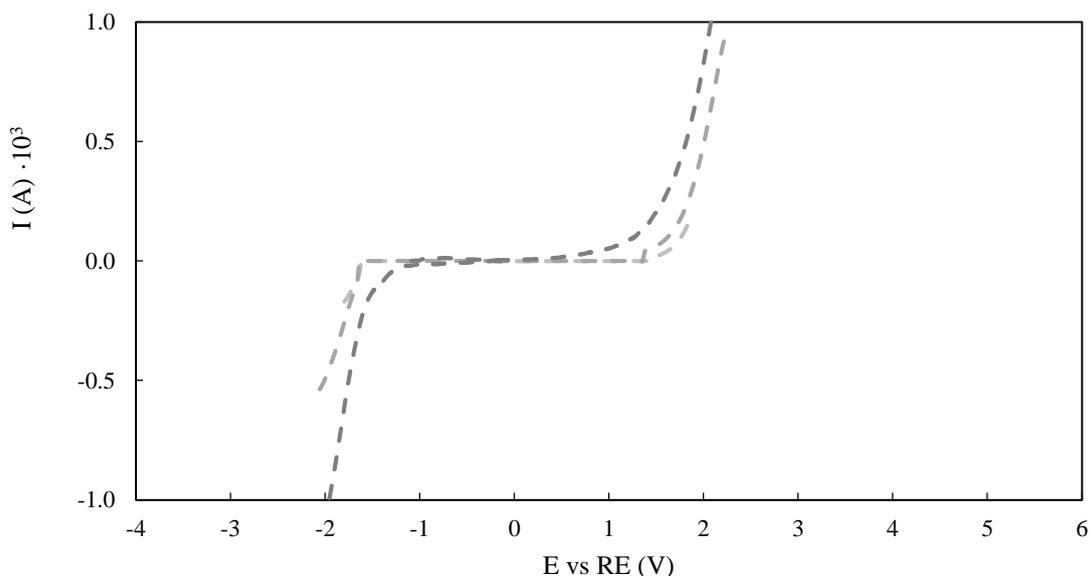


Figura 5.6.48. Voltamperogramas con DPt de EMImOS con agua y sulfato de magnesio a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

Para cerrar esta subsección del EMImOS, se presentan los resultados correspondientes a las medidas de este LI y sus mezclas con el electrodo de trabajo de carbono DGC. Los voltamperogramas correspondientes al estudio de velocidades en el DGC de la mezcla de Fc en EMImOS, previamente empleada para la referencia del DPt, se muestran en la Figura 5.6.49 mientras que los datos de los picos asociados al Fc se encuentran en la Tabla 5.6.21. Esta mezcla de EMImOS con Fc se introdujo en la celda electroquímica con un contenido en agua de 4750 ± 50 ppm, realizando el estudio de velocidades dentro del intervalo de potencial entre -1.5 y 1.5 V, con la excepción de $0.500 V \cdot s^{-1}$ que se amplió hasta -2 V.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

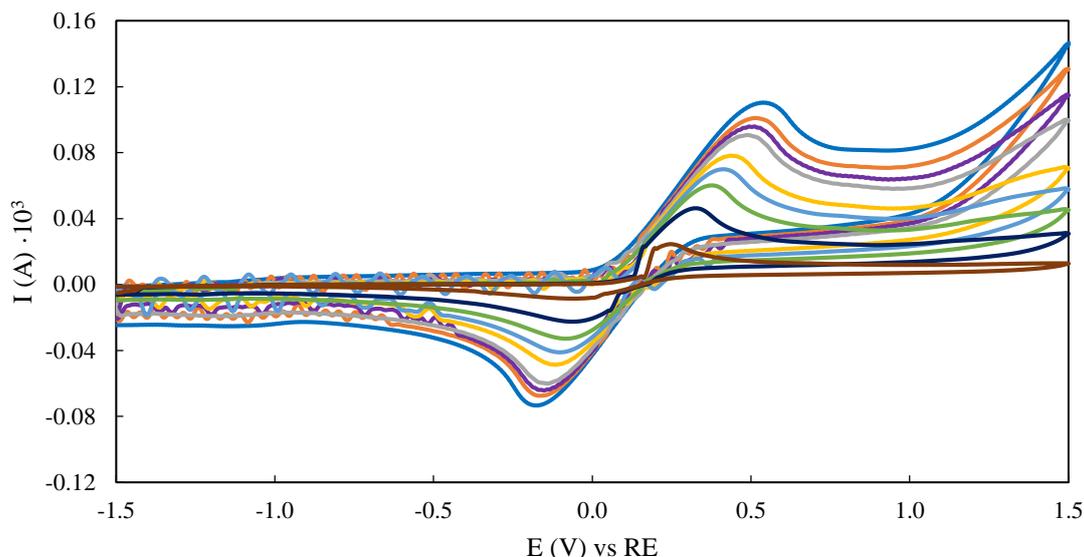


Figura 5.6.49. Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$.

Tabla 5.6.21. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC.

v ($V \cdot s^{-1}$)	E_{pa} (V)	i_{pa} (A) $\cdot 10^3$	E_{pc} (V)	i_{pc} (A) $\cdot 10^3$	ΔE (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
0.010	0.24734	0.024397	-0.049744	-0.012842	0.297084	1.90
0.050	0.32288	0.045587	-0.054779	-0.030462	0.377659	1.50
0.100	0.37827	0.059445	-0.079956	-0.043236	0.458226	1.37
0.150	0.41351	0.068801	-0.10000	-0.051505	0.51351	1.34
0.200	0.43365	0.075825	-0.11550	-0.060860	0.54915	1.25
0.300	0.48904	0.086618	-0.14038	-0.077240	0.62942	1.12
0.350	0.49408	0.093256	-0.145	-0.082012	0.63908	1.14
0.400	0.51422	0.097865	-0.1605	-0.087162	0.67472	1.12
0.500	0.52780	0.10079	-0.17212	-0.096544	0.69992	1.04

Una vez medido el compuesto que realiza la función de referencia, se presentan los resultados en el electrodo de trabajo correspondientes al EMImOS y sus mezclas. El w final de las muestras, que son las mismas que las empleadas con el DPT y cuyas características se muestran en la Tabla 5.6.20, se recogen en la Tabla 5.6.22. Posteriormente a dicha tabla, se presentan individualmente los voltamperogramas obtenidos a 0.001, 0.010 y 0.100 $V \cdot s^{-1}$ para cada mezcla en las Figuras 5.6.50-5.6.52.

Tabla 5.6.22. Contenido de agua final (w final) en el EMImOS y sus mezclas tras su estudio con DGC.

MUESTRA	w final (ppm)
EMImOS	1710 \pm 50
EMImOS+H₂O	9400 \pm 70
EMImOS+MgSO₄	46620 \pm 90

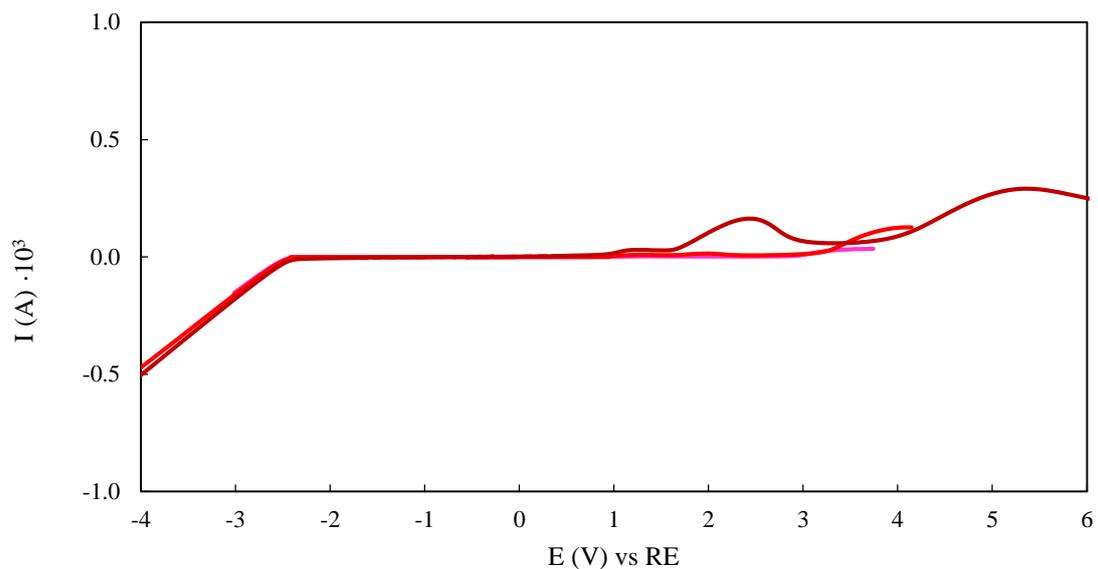


Figura 5.6.50. Voltamperogramas con DGC de EMImOS puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

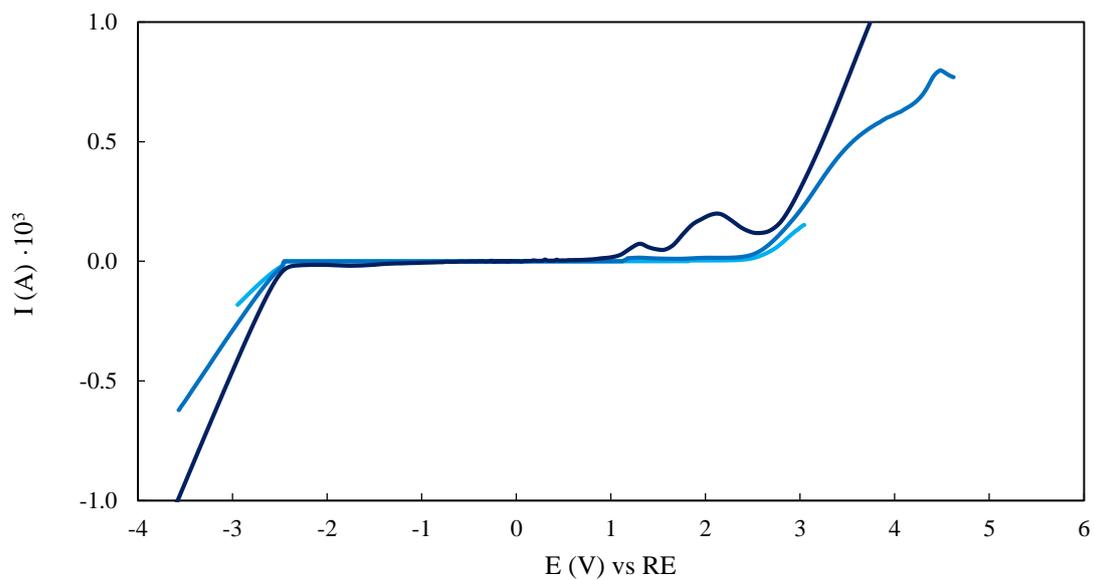


Figura 5.6.51. Voltamperogramas con DGC de EMImOS con agua a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

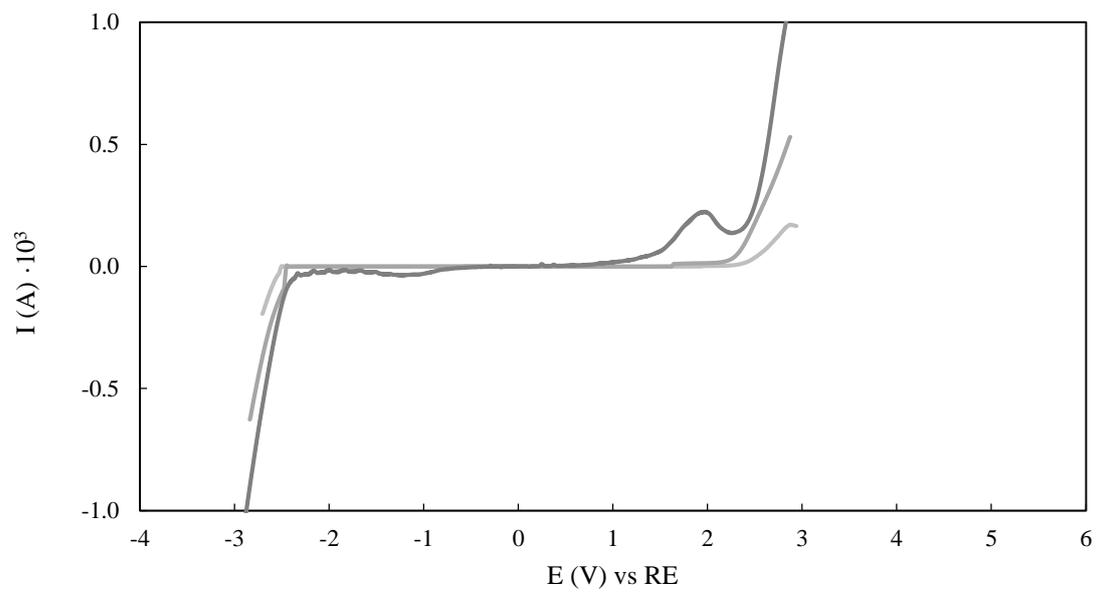


Figura 5.6.52. Voltamperogramas con DGC de EMImOS con agua y sulfato de magnesio a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A lo largo de este apartado, se muestra la información obtenida, el tratamiento y la discusión de los resultados experimentales mostrados en el capítulo 5. Como parte de la discusión, se realiza una comparación de los resultados con los presentes en el estado del arte, cuyas referencias se pueden ver en el capítulo 2.

Con este objetivo, se expone el trabajo realizado siguiendo un orden que facilite la comprensión del estudio realizado. La discusión de los resultados se comienza por aquellos correspondientes a las propiedades físicas, finalizando con los correspondientes al estudio electroquímico. Asimismo, dentro de cada propiedad se comenta primero las disoluciones acuosas y luego las mezclas con sales, puesto que se emplea parte de la discusión de las primeras para el tratamiento de los resultados de las segundas.

Parte de los objetivos en el estudio de las propiedades físicas es observar cómo afecta la presencia de un contenido bajo de agua o de diferentes cationes metálicos en los líquidos iónicos práticos seleccionados. De manera general, la relación de las propiedades físicas estudiadas con la concentración puede ajustarse a una ecuación general como la siguiente, donde X se define en los correspondientes subapartados como el contenido en agua (w) en ppm o la molalidad del catión metálico ($[Me^{n+}]$) en mol·kg de LI⁻¹ (molal o m):

$$Q = Q_{LI} + \sum_{i=1}^N A_{LI,i} X^i \quad (6.1)$$

donde Q es la propiedad física estudiada a una temperatura (T) y concentración dadas, mientras que Q_{LI} se corresponde con el valor de la propiedad para el líquido iónico puro y A_{LI} son los parámetros de ajuste. Asimismo, como parte de la finalidad de este trabajo, se ha explorado la formulación de ecuaciones que correlacionen la propiedad con estos efectos, evaluando su eficacia mediante el cálculo de su desviación estándar (s) o porcentual (s%), dependiendo, respectivamente, de si el error experimental del equipo es absoluto o relativo. Estas desviaciones se calculan siguiendo las ecuaciones (6.2) y (6.3), donde Q_{exp} y Q_{ajuste} se corresponden, respectivamente, con los valores de la propiedad física obtenidos por medida experimental y mediante la ecuación formulada:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_{exp,i} - Q_{ajuste,i})^2}{N-1}} \quad (6.2)$$

$$s\% = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_{exp,i} - Q_{ajuste,i}}{Q_{exp,i}}\right)^2}{N-1}} \quad (6.3)$$

Se inicia la discusión con los resultados obtenidos para la densidad, la cual es una propiedad física básica aplicada para la caracterización de mezclas como se ha explicado previamente en el capítulo 4.1. Se continúa con la viscosidad, cuya medida se realiza simultáneamente con la de la densidad y en el mismo equipo, tras la que se habla de la conductividad eléctrica que comparte el intervalo de temperatura medido con las dos anteriores, además de estar relacionada con fenómenos de transporte al igual que la viscosidad. Las últimas propiedades físicas explicadas son el índice de refracción y la tensión superficial, ambas medidas únicamente a la misma temperatura que el estudio electroquímico realizado, 25 °C, que finaliza esta sección.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. DENSIDAD.

A partir de los resultados obtenidos para el líquido iónico EAN, mostrados en la Tabla 5.1.1, se buscó la relación de la densidad (ρ) con la concentración de agua (w) en ppm, representando sus correspondientes densidades experimentales a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.1.1.

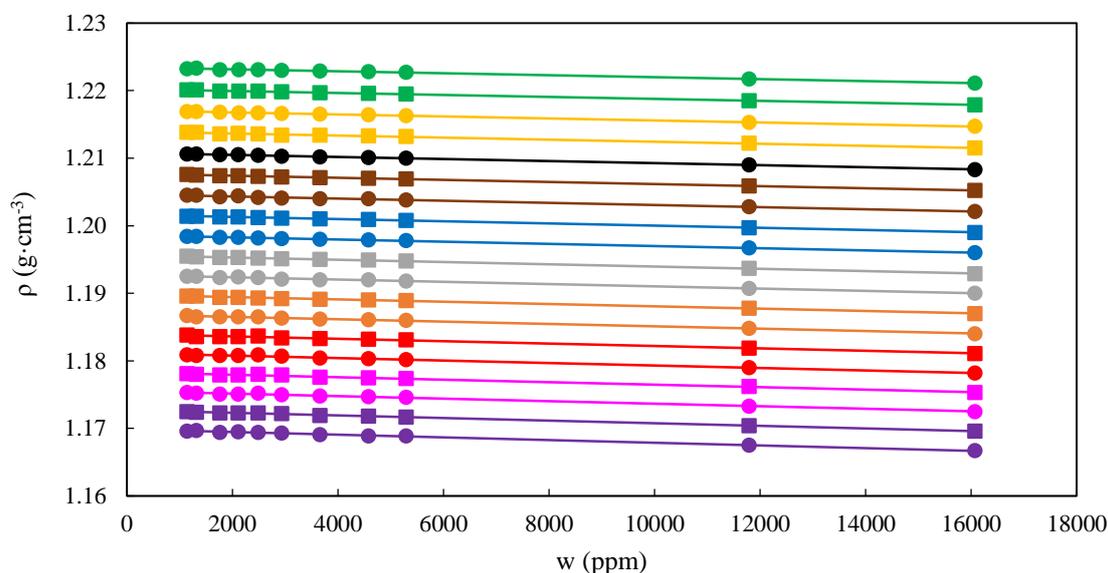


Figura 6.1.1. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Los datos experimentales representados en la Figura 6.1.1 muestran que esta propiedad física disminuye con el aumento de la concentración de agua. El descenso medio de densidad registrado por la diferencia de contenido en agua dentro del intervalo medido es de $0.0025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un descenso del 0.21 % respecto al valor de la concentración más pequeña de agua medida.

La relación entre ρ en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y w en ppm, puede ajustarse de manera general a una ecuación lineal derivada de la ecuación (6.1):

$$\rho_{LI} = \rho_{LI,0} + A_{LI}w \quad (6.1.1)$$

donde, para la densidad de cada líquido iónico (ρ_{LI}) a una temperatura dada, A_{LI} se corresponde con el parámetro de ajuste de la ecuación (pendiente de la recta) y $\rho_{LI,0}$ a la densidad del líquido iónico con un contenido nulo de agua (ordenada en el origen). Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de EAN, visibles en la Figura 6.1.1, se recogen en la Tabla 6.1.1, junto con los respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 6.1.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{EAN,0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\rho_{EAN,0}$ (g·cm ⁻³)	$A_{EAN} \cdot 10^7$ (g·cm ⁻³ ·ppm ⁻¹)	R^2
5	1.2234	-1.4448	0.996
10	1.2202	-1.4610	0.997
15	1.2171	-1.4745	0.9988
20	1.2140	-1.5136	0.994
25	1.2108	-1.5354	0.9989
30	1.2077	-1.5516	0.998
35	1.2046	-1.5800	0.993
40	1.2016	-1.6151	0.9988
45	1.1986	-1.6151	0.9988
50	1.1956	-1.6805	0.998
55	1.1927	-1.6700	0.994
60	1.1898	-1.6959	0.997
65	1.1869	-1.7551	0.995
70	1.1840	-1.7654	0.991
75	1.1812	-1.8331	0.991
80	1.1783	-1.8467	0.992
85	1.1755	-1.8688	0.994
90	1.1727	-1.9341	0.997
95	1.1699	-1.9799	0.995

Debido a que la densidad participa en la medición de muchas otras propiedades, se han encontrado diversos trabajos que incluyen el estudio de mezclas de EAN+agua a varias temperaturas. En la mayoría de estos trabajos, se estudia con exclusividad T o w, abarcando en el último caso todo el rango de fracción del sistema binario, de tal manera que suele haber pocos datos experimentales que se encuentren dentro del intervalo de este trabajo.

La Figura 6.1.2 es una composición de múltiples representaciones, cada una correspondiente a una temperatura, que permite la comparación de los resultados obtenidos con los publicados, cuyas referencias se listaron con anterioridad en la Tabla 2.1. Para una visibilidad mayor de esta comparación, se representa en mayor tamaño la gráfica correspondiente a 25 °C, que es la temperatura a la cual se posee un mayor número de valores, en parte debido a que se incluyen medidas de caracterización del LI en diferentes estudios.

Como puede observarse, los resultados presentes en este trabajo (triángulos) se encuentran en la zona intermedia de la nube de valores presentes en el estado del arte. Salvo casos puntuales, de manera general aquellos valores que muestran una mayor desviación, respecto a nuestros datos, corresponden a valores extrapolados fuera del rango de trabajo del autor (cruces), valores de simulación (rombos) o aquellos donde la concentración de agua no es totalmente conocida (cuadrados), los cuales se colocan a 0 ppm y donde se incluyen trabajos que no dan dicho valor o que no se informa de si se ha tenido en cuenta el contenido inicial del EAN de partida.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

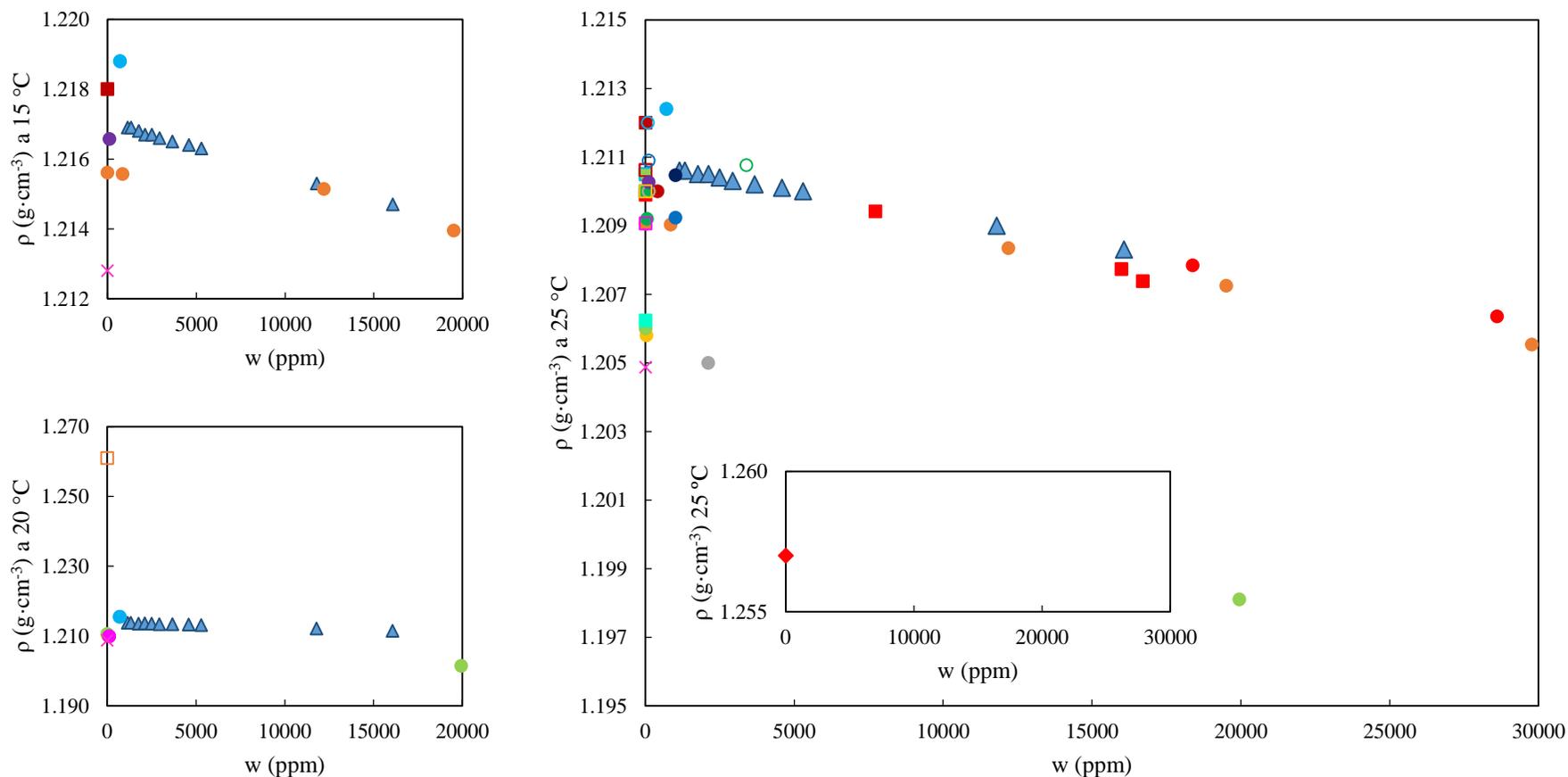


Figura 6.1.2. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.1, 29 (\bullet), 30 (\square), 31 (\square), 33 (\circ), 34 (\circ), 35 (\square), 37 (\blacklozenge), 39 (\square), 40 (\square), 46 (\bullet), 52 (\blacksquare), 59 (\square), 61 (\square), 63 (\blacksquare), 69 (\circ), 73 (\bullet), 75 (\square), 77 (\bullet), 79 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacklozenge), 88 (\blacksquare), 94 (\bullet), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\square), 101 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 104 (\times), 108 (\circ), 109 (\bullet), 112 (\blacksquare), 113 (\bullet), 114 (\bullet) y 116 (\bullet).

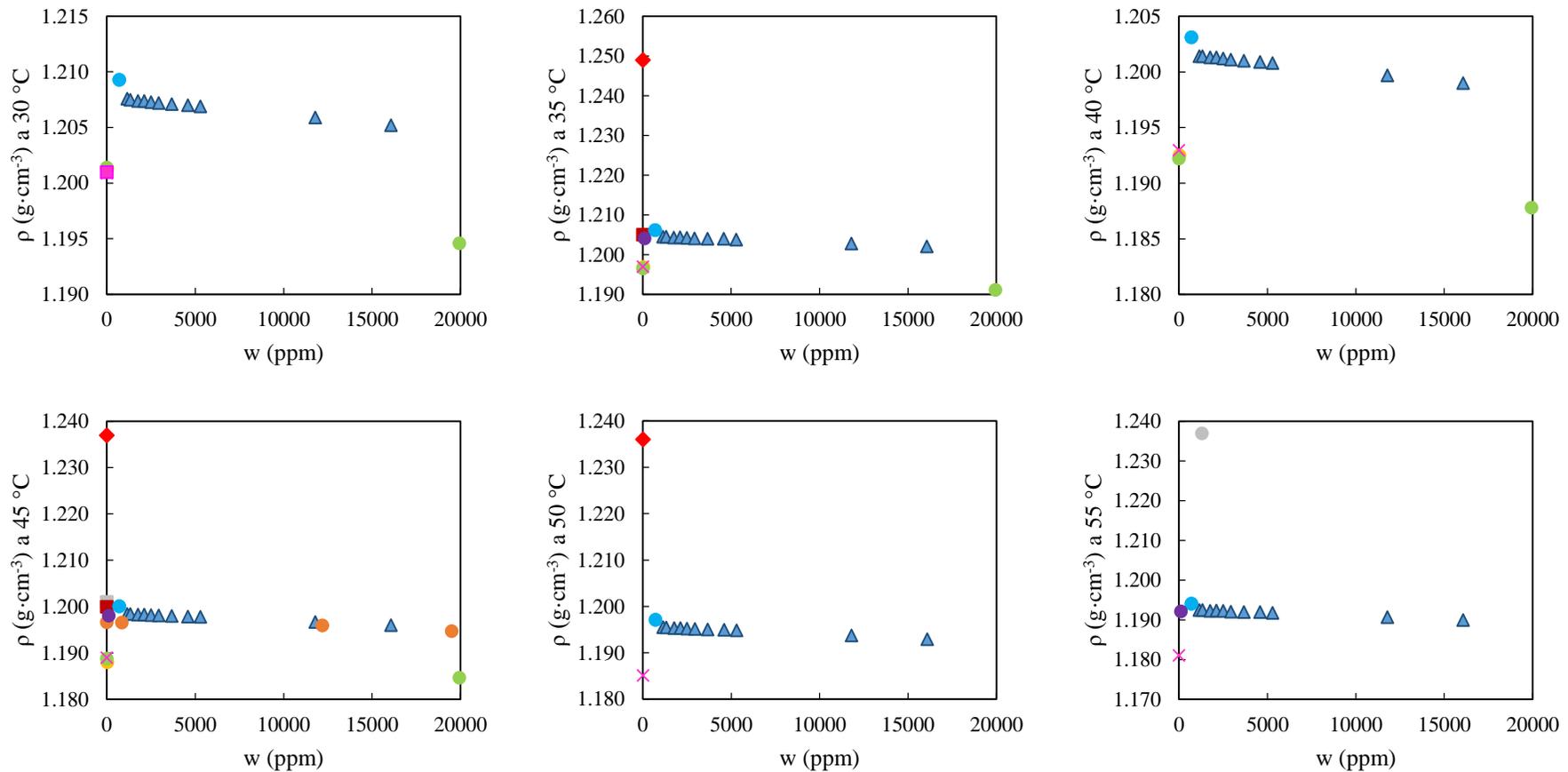


Figura 6.1.2. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.1, 29 (\bullet , \square), 30 (\blacksquare), 31 (\square), 33 (\circ), 34 (\circ), 35 (\square), 37 (\blacklozenge), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 52 (\blacksquare), 59 (\blacksquare), 61 (\square), 63 (\blacksquare), 69 (\circ), 73 (\bullet), 75 (\square), 77 (\bullet), 79 (\blacksquare), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 94 (\bullet), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\blacksquare), 99 (\circ), 101 (\circ , \blacksquare), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 104 (\times , \blacksquare), 108 (\circ), 109 (\bullet), 112 (\blacksquare), 113 (\bullet), 114 (\bullet) y 116 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

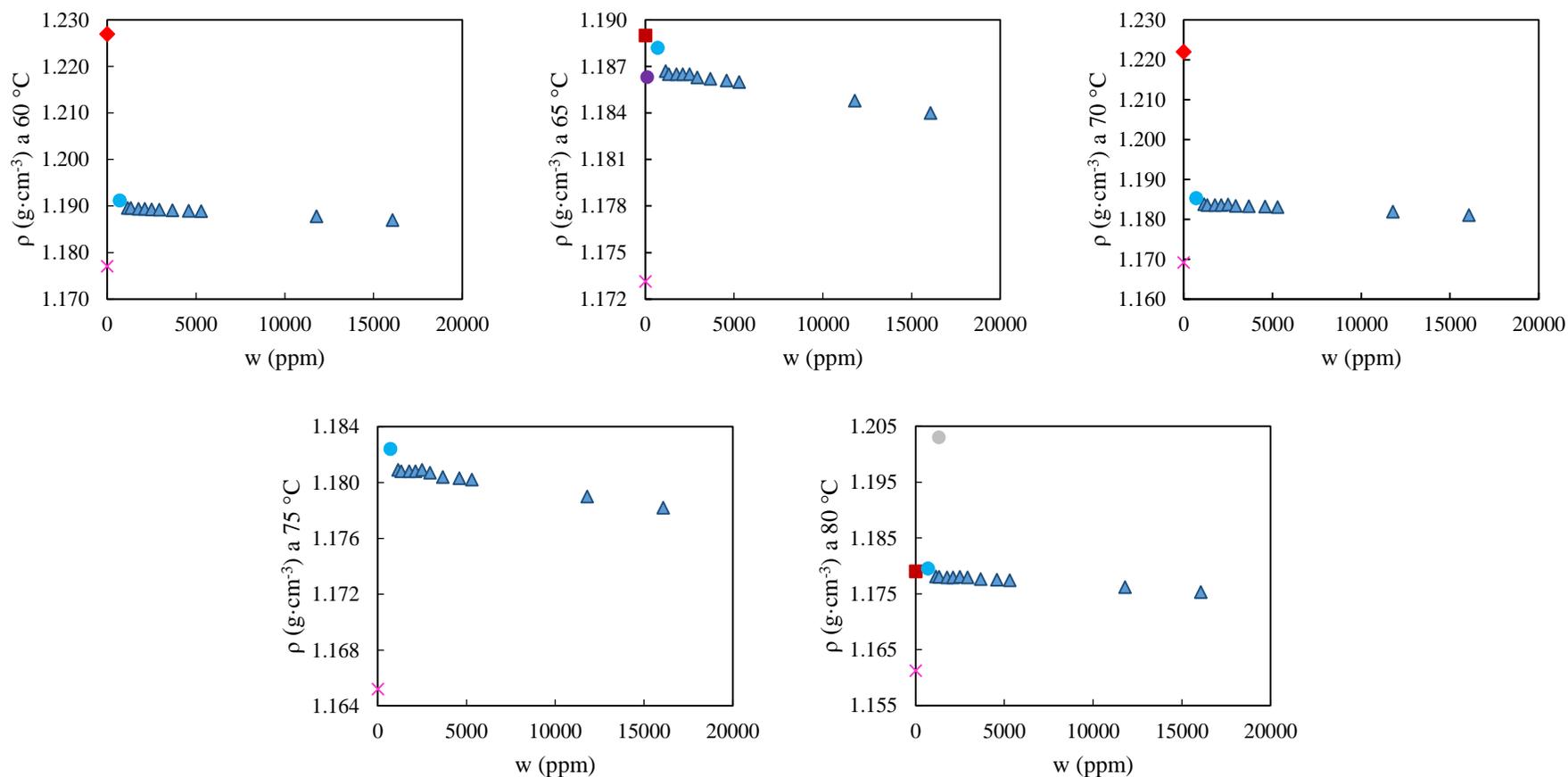


Figura 6.1.2. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.1, 29 (\bullet , \square), 30 (\blacksquare), 31 (\square), 33 (\circ), 34 (\circ), 35 (\square), 37 (\blacklozenge), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 52 (\blacksquare), 59 (\blacksquare), 61 (\square), 63 (\blacksquare), 69 (\circ), 73 (\bullet), 75 (\square), 77 (\bullet), 79 (\blacksquare), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 94 (\bullet), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 101 (\circ , \blacksquare), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 104 (\times , \blacksquare), 108 (\circ), 109 (\bullet), 112 (\blacksquare), 113 (\bullet), 114 (\bullet) y 116 (\bullet).

El EAN es uno de los primeros líquidos iónicos descubiertos, lo que implica que también es de los que más estudios se han realizado. Se ha encontrado una extensa literatura acerca de la estructura del EAN, de la que se ha realizado una selección de los artículos más representativos y útiles para este trabajo, más centrado en sus propiedades.

En términos generales, el EAN parece segregarse en una estructura con dominios polares con puentes-H y apolares. Existe una gran cantidad de interacciones distintas en este LI¹⁸¹. Sin embargo, analizando la bibliografía de forma global, se establecen 3 factores principales como los responsables de la estructura del EAN: las interacciones iónicas, los enlaces de hidrógeno y las interacciones moleculares de las cadenas alquílicas³⁴.

Por definición, los líquidos iónicos se encuentran compuestos por iones. Por este motivo, es razonable que la influencia de las interacciones iónicas sea importante en la estructura⁹⁸. Los cationes y aniones tienden a rodearse por iones del signo contrario, de tal forma, que en el EAN los aniones nitrato rodearán las cabezas polares amonio, cargadas positivamente, preferentemente a las cadenas alquílicas³⁴. Aunque en menor medida, no solo existen interacciones entre iones cargados sino también entre grupos EAN¹⁸¹.

Además de las fuerzas coulombianas entre las cabezas polares catiónicas de amonio y los aniones nitrato, la presencia de protones en estas interacciones permiten la formación de enlaces de hidrógeno. Estos puentes-H se conectan por un lado al nitrógeno del amonio y por el otro al oxígeno del nitrato. Dicho puente no es simétrico, de tal manera que el protón se encuentra más cerca del átomo de oxígeno que del nitrógeno¹⁸², lo que se relaciona con el carácter ácido del EAN, que posee en su forma pura un pH en torno a 5^{39, 100}.

Asimismo, se ha determinado que existe una insaturación de la red dado que, de los 3 hidrógenos disponibles en la cabeza polar, solamente 2 participan en la formación de enlaces de hidrógeno¹⁸³. Este tercer hidrógeno libre produce una asimetría, lo cual conlleva que se observe un cierto desorden en la estructura³⁴ al cual se le asocia que el EAN posea una temperatura de fusión inferior al nitrato de amonio¹⁸³.

Por lo tanto, la presencia de puentes-H refuerza las interacciones iónicas que existen entre las cabezas polares y los aniones³⁴. Esta existencia masiva de enlaces, similar al agua, genera que el EAN presente una estructura tridimensional donde se forman cajas^{101, 183}.

Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, las cadenas alquílicas que poseen carácter apolar son repelidas por los dominios polares. Consecuentemente, las cadenas tienden a agregarse entre sí, prevaleciendo entre ellas fuerzas de atracción

³⁴ Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166.

³⁹ Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹⁰¹ Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2801–2813.

¹⁸¹ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3237–3247.

¹⁸² Abe, H.; Nakama, K.; Hayashi, R.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. *et al. Chemical Physics* **2016**, *475*, 119–125.

¹⁸³ Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13878–13888.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

intermoleculares de Van der Waals ⁹⁸. Existen varias estructuras posibles para estas agregaciones, de entre las que se considera la laminar como la más probable dados los datos experimentales registrados (y que este tipo de estructura presenta menos huecos estructurales) ³⁴, si bien manteniendo un nivel de desorden. A una mayor escala, se han detectado ordenaciones estructurales de tipo esponja ^{34, 181}.

El carácter solvofóbico de las cadenas alquílicas junto a las fuertes interacciones entre los iones produce una segregación marcada en la estructura del EAN. Esta separación en dominios polares, compuesto por los aniones y las cabezas amonio, y apolar, formado por las agregaciones de las cadenas alifáticas, lleva a que el EAN posea una estructura heterogénea ¹⁸¹. De esta manera, el EAN presenta una estructura local definida con dominios polares, donde las fuerzas coulombianas y puentes-H forman redes tridimensionales, y dominios apolares, en los que las cadenas forman agregaciones unidas por interacciones solvofóbicas y de Van der Waals ^{34, 101, 181, 183} (manteniendo cierto nivel de desorden).

La estructura de las mezclas de EAN con agua han sido estudiadas por diversos investigadores a lo largo del tiempo. Se ha observado que el comportamiento del sistema varía enormemente en ambos extremos de la escala, de tal manera que a bajo contenido en agua la mezcla posee el comportamiento típico de una sal fundida, mientras que al añadir una pequeña cantidad de LI al agua este adquiere las características de una disolución salina ⁵⁹. El cambio entre las estructuras asociadas correspondientemente a cada tipo de líquido no es paulatino, sino que se ha determinado una concentración crítica a la cual se produce la transición entre ambos sistemas ¹⁸⁴⁻¹⁸⁵. La existencia de esta concentración crítica se asocia al hecho de que las fuerzas LI-LI y agua-agua sean más débiles que las interacciones LI-agua ⁸⁸. Consecuentemente, a bajas concentraciones e agua, se mantienen las individualidades de los compuestos, predominando las interacciones LI-LI y agua-agua ¹⁸⁴, mientras se requiere de una concentración alta para que esta tendencia cambie y se vuelvan predominantes la interacciones LI-agua ^{182, 185-186}.

Centrándonos en la zona de bajo contenido en agua, donde se enfoca nuestro estudio, se aprecia que, al añadir una pequeña cantidad de agua al EAN, esta no produce cambios estructurales significativos ¹⁸⁶. Las moléculas de agua se incorporan a los dominios polares del EAN, donde compite en las interacciones con los demás componentes en el

³⁴ Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166.

⁵⁹ Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.

⁸⁸ Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 29–33.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

¹⁰¹ Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2801–2813.

¹⁸¹ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3237–3247.

¹⁸² Abe, H.; Nakama, K.; Hayashi, R.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. *et al. Chemical Physics* **2016**, *475*, 119–125.

¹⁸³ Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13878–13888.

¹⁸⁴ Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.

¹⁸⁵ Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301–307.

¹⁸⁶ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.

líquido ^{184, 186}. Esta nueva competición provoca un debilitamiento generalizado de las interacciones entre similares (catión-catión, anión-anión, cadena-cadena), así como una inconsistencia en las interacciones iónicas (catión-anión) ¹⁸⁶.

Asimismo, se planteó inicialmente que el agua se incluye en la red tridimensional de puentes-H del EAN, participando con sus propios enlaces de hidrógeno ¹⁸⁷. Sin embargo, más recientemente se estableció, como se explicó anteriormente, que las interacciones agua-agua son más intensas que agua-LI, lo que genera (en LIs de anión nitrato) que el agua prefiera autoagregarse ^{184, 188}. A pesar de esto, el agua sigue interaccionando, aunque en mucha menor medida de lo esperado, con las cabezas polares ^{184, 186}, lo que aumenta la efectividad de estas incrementando la curvatura de la cadena y cambiando la estructura de esponja a una localmente cilíndrica ¹⁸⁶.

La tendencia de autoagregación del agua en la estructura implica la aparición de *clusters* de agua en los dominios polares. Al adicionar más agua, esta se incorpora a estos *clusters* incrementando su tamaño. Una vez poseen el tamaño suficiente, se observó que dentro de los *cluster* las moléculas de agua se ordenan en su típica estructura tridimensional con puentes-H, la cual se va expandiendo hasta alcanzar la concentración crítica donde se produce el cambio estructural general de la mezcla ^{30, 185}.

Lo expuesto anteriormente puede relacionarse con los resultados experimentales obtenidos, donde la densidad, una propiedad física principalmente vinculada a la estructura presenta alteraciones relativamente muy pequeñas dentro del rango de concentraciones estudiado ^{85, 116, 184}. Asimismo, esta influencia se manifiesta como una disminución del valor de la propiedad con el incremento del contenido en agua, lo que se asocia al debilitamiento producido de la red de puentes y el aumento del volumen hueco en la estructura ante la presencia del contaminante.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la densidad en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de estas mezclas con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$. En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.1.1 la densidad experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse una tendencia decreciente definida entre la propiedad física y la magnitud, la cual puede ajustarse a una ecuación lineal general de características parecidas a la ecuación (6.1.1), pudiendo ser descrita como:

$$\rho_{LI} = \rho_{LI,*} + C_{LI}T \quad (6.1.2)$$

donde, para un líquido iónico y contenido en agua medido, C_{LI} se corresponde con el parámetro de ajuste de la ecuación y $\rho_{LI,*}$ a la densidad de la disolución acuosa a 0°C . Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\rho_{EAN,0}$ calculados

³⁰ Anareddy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416.

⁸⁵ Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. *J. Solution Chem.* **1993**, *22*, 1159–1178.

¹¹⁶ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. *J. Solut. Chem.* **2015**, *44*, 686–702.

¹⁸⁴ Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.

¹⁸⁵ Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301–307.

¹⁸⁶ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.

¹⁸⁷ Evans, D. F.; Chen, S.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 481–482.

¹⁸⁸ Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 5192–5200.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

previamente y que se muestran en la Tabla 6.1.1. Se puede comprobar en la Figura 6.1.3 cómo estos valores, que corresponden con una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia lineal decreciente con la temperatura similar a los datos experimentales.

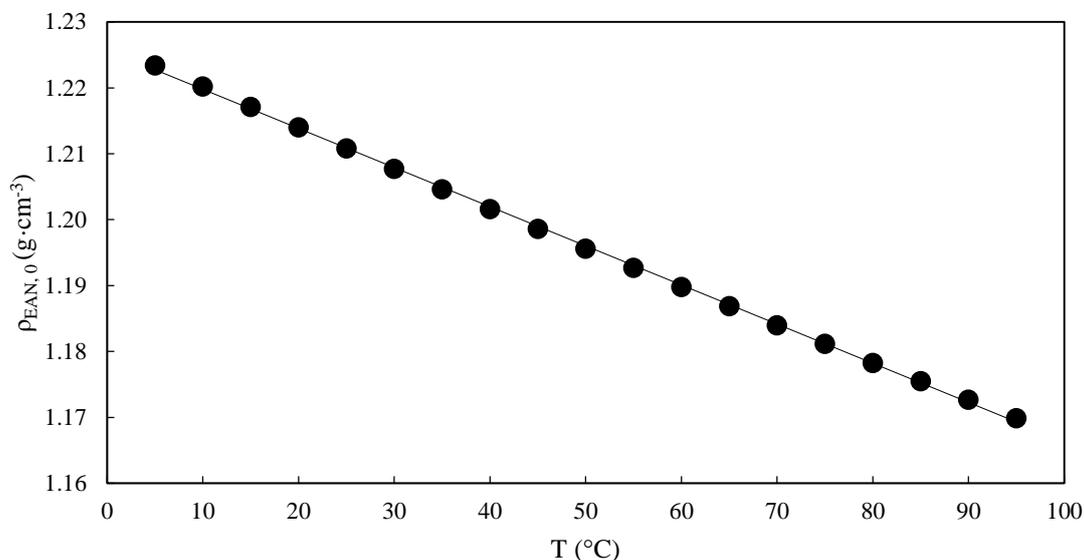


Figura 6.1.3. Datos de densidad (ρ) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\rho_{EAN,0}$) frente a la temperatura (T).

Los parámetros de la ecuación (6.1.2) correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de EAN medidas, así como para los valores extrapolados para $w = 0$ ppm, se recogen en la Tabla 6.1.2, junto con los respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 6.1.2. Parámetro de ajuste (C), densidad a $T = 0$ °C ($\rho_{EAN,*}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.2) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	$\rho_{EAN,*}$ (g·cm ⁻³)	$C_{EAN} \cdot 10^4$ (g·cm ⁻³ ·°C ⁻¹)	R^2
0	1.2257	-5.9379	0.9996
1140	1.2256	-5.9481	0.9996
1320	1.2256	-5.9607	0.9995
1760	1.2254	-5.9547	0.9996
2110	1.225	-5.8818	0.9997
2120	1.2263	-6.4000	1.0000
2490	1.2254	-5.9400	0.9995
2930	1.2252	-5.9463	0.9995
3660	1.2252	-5.9674	0.9996
4580	1.2251	-5.9712	0.9996
5290	1.2250	-5.9674	0.9996
11790	1.2241	-6.0084	0.9996
16070	1.2235	-6.0344	0.9996

El descenso medio de densidad registrado por el gradiente de temperatura dentro del intervalo medido es de 0.0054 g·cm⁻³, lo que supone un descenso del 4.4 % respecto al

valor de la temperatura más baja medida. Por lo tanto, se aprecia que la temperatura proporciona cuantitativamente una influencia en la densidad de las mezclas mucho más significativa (1 orden superior de magnitud) que una concentración relativamente pequeña de agua, como las aquí estudiadas.

Esta disminución de la propiedad física por el gradiente de temperatura es de esperar por el efecto que suele tener el incremento de este factor en líquidos, impulsando el movimiento de sus moléculas que requieren de un mayor espacio físico efectivo. Específicamente en EAN, el descenso de la densidad se asocia también a una disminución de los enlaces de hidrógeno, lo que debilita la red alejando a las especies entre sí, si bien la estructura no parece sufrir un cambio apreciable⁹⁸.

Poniendo en conjunto toda la discusión anterior, se ha observado que la densidad puede relacionarse de manera precisa, con coeficientes de correlación superiores a 0.99, tanto frente al contenido en agua como la temperatura dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, un punto que se ha encontrado de interés en este trabajo es la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario EAN-agua, con el fin de establecer la densidad de estas mezclas en función de ambas variables, w y T , simultáneamente.

Con este objetivo por delante, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación 6.1.1 con la temperatura. De los dos parámetros, $\rho_{EAN,0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.1.3 con la temperatura, observando una dependencia lineal que puede ajustarse según la ecuación (6.1.2) con los parámetros mostrados en la Tabla 6.1.2, dando lugar a:

$$\rho_{EAN,0}(T) = 1.2257 - 5.9379 \cdot 10^{-4}T \quad (6.1.3)$$

Por su parte, el parámetro de ajuste de la ecuación (6.1.1) para el EAN (A_{EAN}) presenta en la Figura 6.1.4 una tendencia decreciente respecto a la temperatura, la cual se ajusta con un coeficiente de correlación de 0.993 a la curva polinómica de grado 2:

$$A_{EAN}(T) = -1.4311 \cdot 10^{-7} - 3.2075 \cdot 10^{-10}T - 2.5626 \cdot 10^{-12}T^2 \quad (6.1.4)$$

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

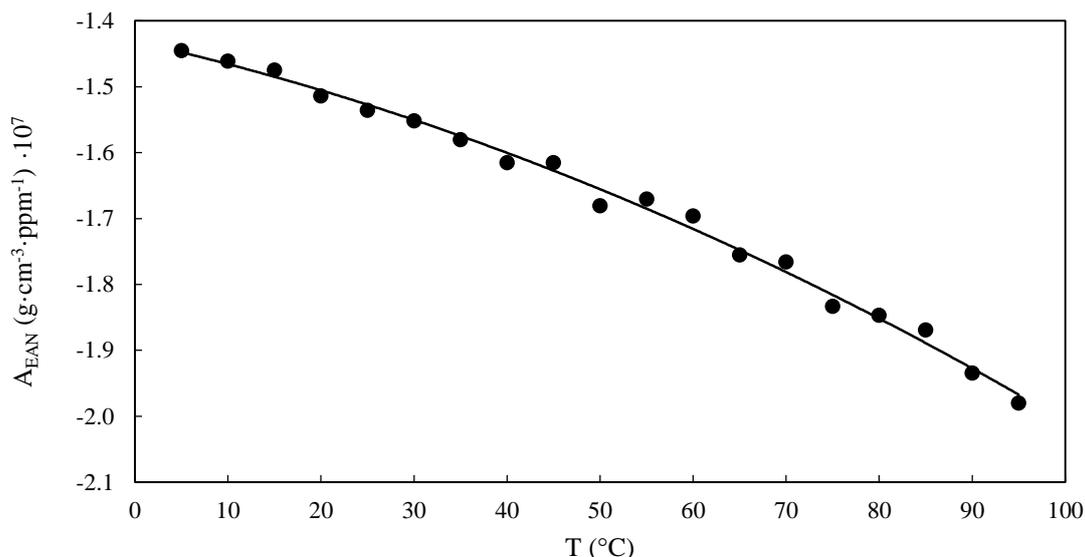


Figura 6.1.4. Parámetros de ajuste A de la ecuación (6.1.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T).

Al aplicar la ecuación (6.1.1) en EAN, $\rho_{PLI,0} = \rho_{EAN,0}$ y $A_{IL} = A_{EAN}$. De tal manera que, si se sustituyen las ecuaciones (6.1.3) y (6.1.4) en la ecuación (6.1.1), se obtiene la ecuación (6.1.5), la cual establece la densidad del EAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. Esta ecuación presenta datos de densidad calculados con una s de $0.00035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media (entre 95 y 5 °C) de la densidad, con la adición de 20000 ppm de agua, del 0.28 %, la cual alcanza un 0.42 % a los 30000 ppm.

$$\rho_{EAN}(w, T) = 1.2257 - 5.9379 \cdot 10^{-4}T + (-1.4311 \cdot 10^{-7} - 3.2075 \cdot 10^{-10}T - 2.5626 \cdot 10^{-12}T^2)w \quad (6.1.5)$$

Una vez discutido el más sencillo de los líquidos iónicos que se han estudiado, se realiza el mismo tratamiento con el otro PLI, PAN. En comparación con el anterior, el PAN posee un catión con un grupo CH_2 adicional en su cadena alquílica.

A partir de los resultados de PAN, mostrados en la Tabla 5.1.1, se buscó la relación de la densidad con la concentración de agua, representando sus correspondientes resultados experimentales a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.1.5.

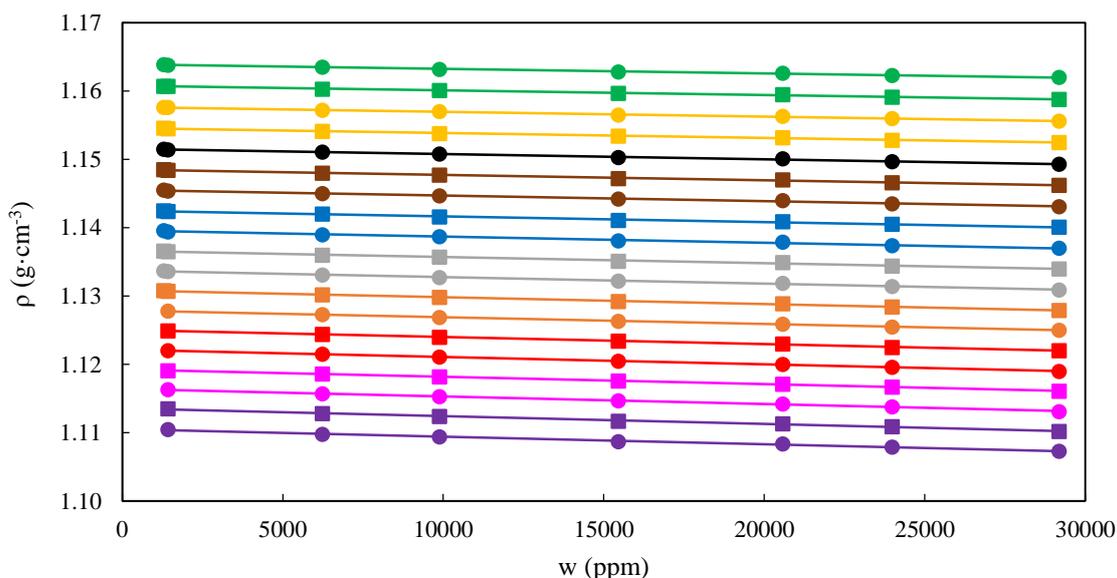


Figura 6.1.5. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Los datos experimentales representados en la Figura 6.1.5 muestran que esta propiedad física disminuye para el PAN con el aumento de la concentración de agua, al igual que ocurría anteriormente con el EAN. El descenso medio de densidad registrado por la diferencia de contenido en agua dentro del intervalo medido es de $0.0025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un descenso del 0.22 % respecto al valor de la concentración más pequeña de agua medida.

Como ecuación general, la ecuación (6.1.1) puede aplicarse para el ajuste de la tendencia que los datos experimentales, de las mezclas acuosas de PAN, presentan a cada temperatura. Los parámetros de la ecuación (6.1.1) para las series de datos mencionadas, que se presentan en la Figura 6.1.5, se recogen en la Tabla 6.1.3 junto con sus respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 6.1.3. Parámetro de ajuste (A_{PAN}), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{\text{PAN},0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.1) para el sistema binario de PAN con agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\rho_{\text{PAN},0}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$A_{\text{PAN}} \cdot 10^7$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$)	R^2
5	1.1639	-0.66515	0.994
10	1.1608	-0.67382	0.994
15	1.1577	-0.70588	0.996
20	1.1546	-0.73063	0.991
25	1.1516	-0.76511	0.9945
30	1.1485	-0.79664	0.994
35	1.1455	-0.83059	0.993
40	1.1425	-0.83760	0.992
45	1.1396	-0.89210	0.991

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

50	1.1366	-0.90778	0.992
55	1.1337	-0.96657	0.994
60	1.1309	-1.0122	0.996
65	1.1279	-1.0033	0.9986
70	1.1250	-1.0411	0.998
75	1.1222	-1.0732	0.9995
80	1.1193	-1.0732	0.9995
85	1.1164	-1.1194	0.998
90	1.1136	-1.1428	0.995
95	1.1106	-1.1107	0.993

Se han encontrado durante el establecimiento del estado del arte diversos trabajos que incluyen el estudio de mezclas de PAN+H₂O a 25 °C. A diferencia que para EAN, todos estos trabajos estudian en exclusividad el sistema binario de PAN con agua a 25 °C o una concentración a varias temperaturas.

La comparación gráfica de los resultados obtenidos con los publicados, que se encuentran listados en la Tabla 2.2, se muestra en la Figura 6.1.6. Como puede observarse, en la gráfica correspondiente a 25 °C, que se muestra en mayor tamaño por su mayor relevancia, se aprecia que los resultados de este trabajo se encuentran en valores cercanos a la mayoría de los presentes en el estado del arte, situándose en valores ligeramente superiores de forma sistemática. Esta desviación se observa también en el resto de temperaturas, donde la comparación se realiza principalmente con el trabajo de Canongia Lopes *et al.*⁴⁶, que aparece previamente en el EAN mostrando una desviación de magnitud similar pero en el sentido opuesto.

⁴⁶ Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. *et al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

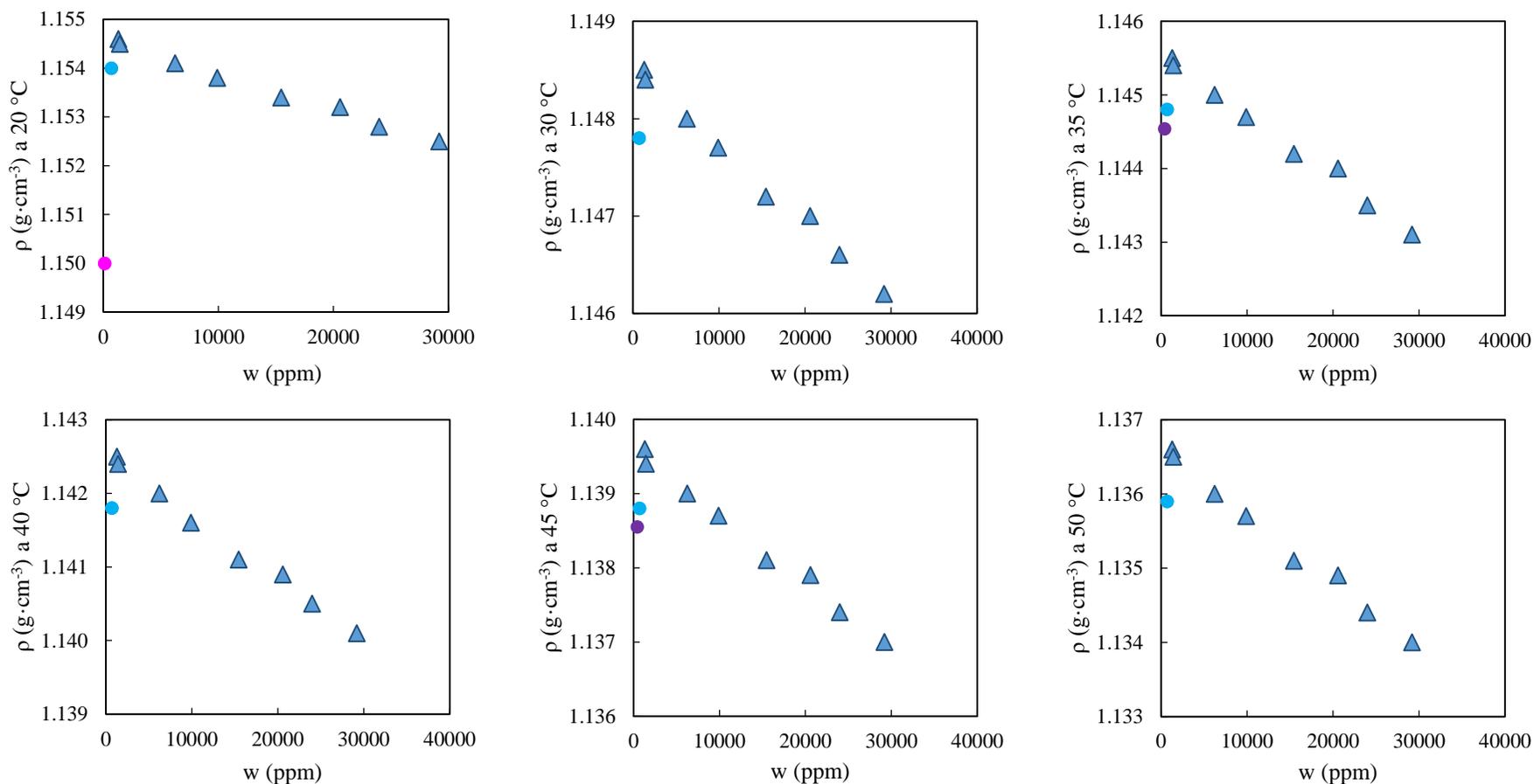


Figura 6.1.6. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.2, 33 (\circ), 34 (\square), 35 (\square), 40 (\square), 46 (\bullet), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 y 99 (\bullet), 101 (\square), 103 (\bullet), 108 (\square) y 109 (\bullet).

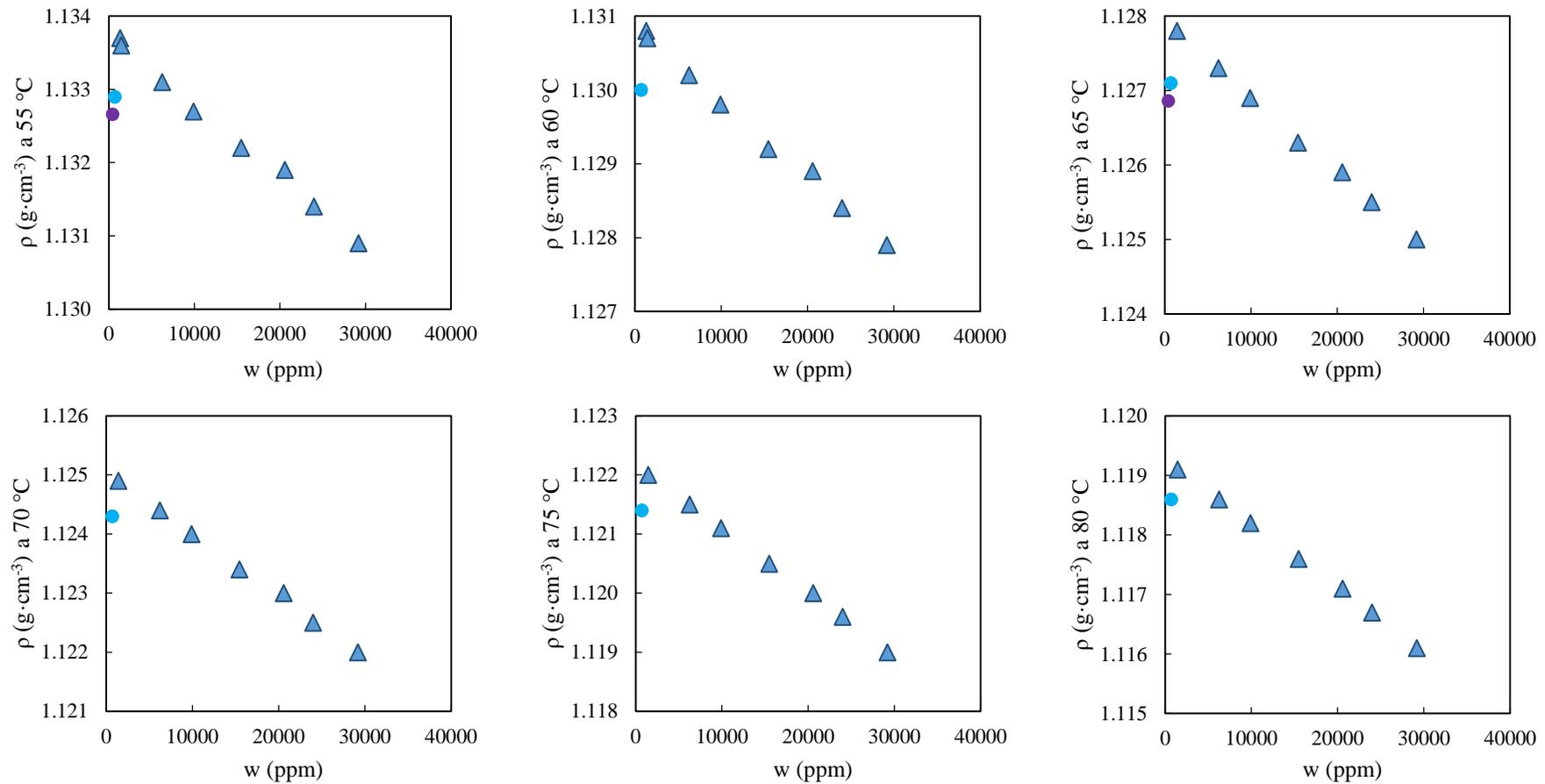


Figura 6.1.6. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.2, 33 (\circ), 34 (\square), 35 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 y 99 (\bullet), 101 (\square), 103 (\bullet), 108 (\square) y 109 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En un principio, la estructura del PAN es similar a la del EAN. Sin embargo, el alargamiento de la cadena influye en los diferentes factores a los que previamente se les asocia la responsabilidad de la estructura del EAN.

El incremento de un grupo CH₂ potencia la dispersión de la carga en el catión, generando que el carácter polar de la cabeza de amonio se reduzca⁴². Este hecho debilita la fuerza tanto de las interacciones iónicas como de los puentes-H^{42, 101, 183}. Sin embargo, en el cómputo global las energías de enlace entre iones se mantienen parecidas entre el EAN y el PAN debido a que este debilitamiento aleja los H del amonio, permitiendo que se formen más puentes-H en PAN que en EAN¹⁸³. Este debilitamiento de las fuerzas iónicas provoca que las interacciones entre grupos del LI mencionadas para el EAN prácticamente desaparezcan en el PAN¹⁸¹. Esta reducción de las fuerzas coulombianas se ha visto también en otros líquidos iónicos con cadena alquílica¹⁸⁹.

Por otra parte, el alargamiento de la cadena alifática aumenta sus características apolares y solvofóbicas, lo que favorece la agregación de las cadenas alquílicas³⁴. Otro punto relacionado con las agregaciones es la capacidad de interacción del grupo -CH₃ en el extremo de la cadena con los aniones nitrato (el carbono final de la cadena interactúa con el nitrógeno del anión), lo que genera una competencia a la hora de generarse las interacciones entre cadenas en el EAN. Sin embargo, al aumentar la cadena y debilitarse las fuerzas de interacción (el último carbono es menos electronegativo y está más alejado de la zona polar), esta competencia desaparece a favor de los agregados de cadenas alquílicas¹⁰¹. Este incremento de las asociaciones solvofóbicas entre cadenas, mientras se conserva el conjunto global de la red de puentes-H, provoca que la segregación entre dominios polares y apolares esté mucho más marcada en el PAN que en el EAN^{34, 99}.

De esta forma, la disminución de la densidad de PAN respecto a EAN (comparar ρ_0 en Tablas 6.1.1 y 6.1.3) se asocia a dos factores. El primer motivo es la dificultad de empaquetamiento de una cadena de un mayor número de carbonos, generándose más huecos estructurales^{42, 108}. Por otro lado, se ha explicado anteriormente que el incremento de un grupo CH₂ debilita las interacciones iónicas, de tal manera que hay mayor distancia entre los iones que forman la red en el dominio polar⁴², observado en también en otros LIs¹⁸⁹. Consecuentemente, tanto en el dominio apolar como polar se aprecian sucesos que justifican la menor densidad del PAN respecto al EAN.

³⁴ Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁹⁹ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 56–60.

¹⁰¹ Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2801–2813.

¹⁰⁸ Usula, M.; Matteoli, E.; Leonelli, F.; Mocci, F.; Marincola, F. C.; Gontrani, L.; Porcedda, S. *Fluid Ph. Equilibria* **2014**, *383*, 49–54.

¹⁸¹ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3237–3247.

¹⁸³ Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13878–13888.

¹⁸⁵ Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301–307.

¹⁸⁶ Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.

¹⁸⁹ Umapathi, R.; Attri, P.; Venkatesu, P. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5971–5982.

Por su parte, la adición de agua en PAN conlleva un comportamiento similar al previamente explicado en EAN, siendo la principal diferencia que se requiere una mayor concentración de agua para cambiar la tendencia de una estructura predominante con interacciones LI-LI y agua-agua a una con preferencia de enlaces LI-agua¹⁸⁴. Esta diferencia se asocia a que el PAN presenta una mayor segregación entre los dominios polares y apolares, como se ha explicado anteriormente, lo que desfavorece las interacciones LI-agua incrementando la diferencia de fuerza de las interacciones LI-LI y agua-agua respecto las LI-agua⁸⁸. Al mismo tiempo que la cadena alquílica más larga permite acomodar una mayor cantidad de agua antes de necesitar el cambio estructural¹⁸⁴.

Esta similitud del efecto del agua en ambos líquidos iónicos práticos permite explicar la disminución de la densidad de las mezclas acuosas de PAN con un razonamiento paralelo al previamente explicado para EAN. Comparando con el estudio de EAN-agua, se puede observar que el efecto proporcionado por el agua añadida al PAN es, en general, inferior que en el EAN. Esto podría estar relacionado con lo observado por Greaves *et al.* en otros líquidos iónicos con cadena alquílica, donde a más grupos CH₂ se requiere una mayor cantidad de agua para pasar de una estructura IL-IL a una con predominación IL-agua¹⁸⁴.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la densidad en g·cm⁻³ de estas mezclas con la temperatura en °C. En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.1.2 la densidad experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse una tendencia decreciente definida entre la propiedad física y la magnitud, la cual puede ajustarse a la ecuación (6.1.2), previamente aplicada al EAN.

Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\rho_{\text{PAN},0}$ calculados previamente y que se muestran en la Tabla 6.1.3. Se puede comprobar en la Figura 6.1.7 cómo estos valores, que corresponden a una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia lineal decreciente con la temperatura similar a los datos experimentales.

⁸⁸ Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 29–33.

¹⁸⁴ Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

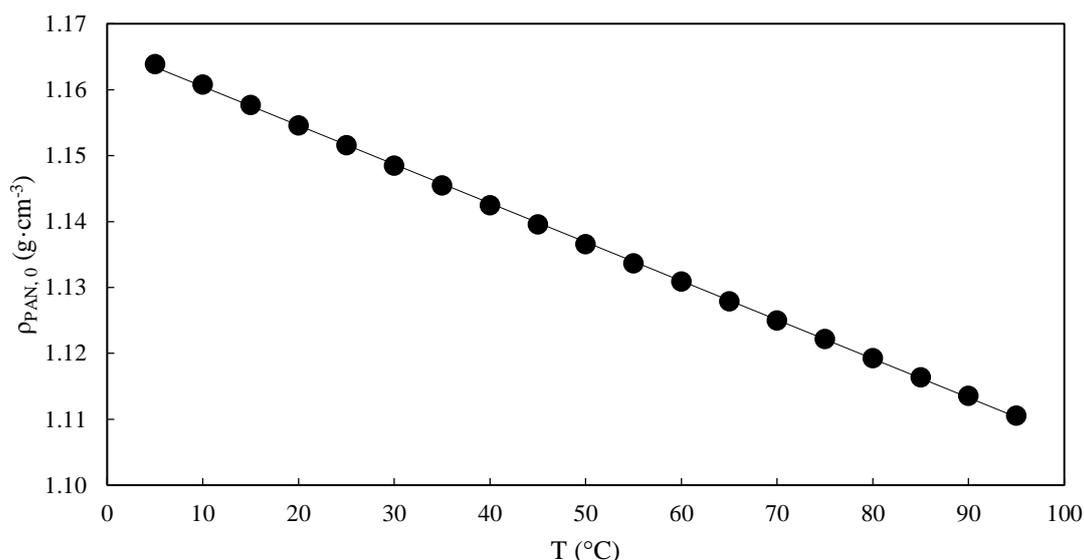


Figura 6.1.7. Datos de densidad (ρ) calculados para PAN con contenido nulo de agua ($\rho_{PAN,0}$) frente a la temperatura (T).

Los parámetros de la ecuación (6.1.2), así como para los valores extrapolados para $w = 0$ ppm, correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de PAN medidas se recogen en la Tabla 6.1.4, junto con sus respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 6.1.4. Parámetro de ajuste (C), densidad a $T = 0$ °C ($\rho_{PAN,*}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	$\rho_{PAN,*}$ (g·cm ⁻³)	$C_{PAN} \cdot 10^4$ (g·cm ⁻³ ·°C ⁻¹)	R^2
0	1.1664	-5.8986	0.9998
1300	1.1667	-6.0077	0.99986
1430	1.1663	-5.9011	0.9998
6240	1.1660	-5.9361	0.9998
9890	1.1657	-5.9565	0.9998
15460	1.1653	-5.9856	0.9998
20580	1.1652	-6.0193	0.9998
23990	1.1648	-6.0291	0.9998
29190	1.1646	-6.0705	0.9998

El descenso medio de densidad registrado por el gradiente de temperatura dentro del intervalo medido es de $0.054 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un descenso del 4.6 % respecto al valor de la temperatura más baja medida. Por lo tanto, se aprecia que la temperatura proporciona, cuantitativamente, una influencia en la densidad de las mezclas mucho más significativa (1 orden superior de magnitud) que una concentración relativamente pequeña de agua, como las aquí estudiadas.

Como se ha expuesto anteriormente, esta disminución de la propiedad física por el gradiente de temperatura es de esperar por el efecto que suele tener el incremento de esta variable en líquidos, impulsando el movimiento de sus moléculas que requieren de un mayor espacio físico efectivo. De manera común con EAN, el descenso de la densidad de

las mezclas con PAN se asocia también a una disminución de los enlaces de hidrógeno, lo que debilita la red alejando a las moléculas entre sí, si bien la estructura no parece sufrir un cambio apreciable⁹⁸.

Al igual que en los resultados de EAN, se ha observado que la densidad puede relacionarse de manera precisa, con coeficientes de correlación superiores a 0.99, tanto frente al contenido en agua como la temperatura dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, un punto que se ha encontrado de interés es la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario PAN-agua, con el fin de establecer la densidad de estas mezclas en función de ambas variables, w y T , simultáneamente como se hizo con el sistema EAN-agua.

Con la misma meta que en EAN, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación (6.1.1) en la Tabla 6.1.3 con la temperatura. De los dos parámetros, $\rho_{PAN,0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.1.7 con la temperatura, observando una dependencia lineal que puede ajustarse según la ecuación (6.1.2) con los parámetros mostrados en la Tabla 6.1.4, dando lugar a que:

$$\rho_{PAN,0}(T) = 1.1664 - 5.8986 \cdot 10^{-4}T \quad (6.1.6)$$

Por su parte, el parámetro de ajuste de la ecuación (6.1.1) para el PAN (A_{PAN}) presenta en la Figura 6.1.8 una tendencia decreciente respecto a la temperatura. La serie de puntos se ajusta eliminando el valor de A_{PAN} correspondiente a 95 °C, que presenta una clara desviación respecto al conjunto restante. El resultado del ajuste es una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.992 descrita por la formulación:

$$A_{PAN}(T) = -6.2178 \cdot 10^{-8} - 5.9006 \cdot 10^{-10}T \quad (6.1.7)$$

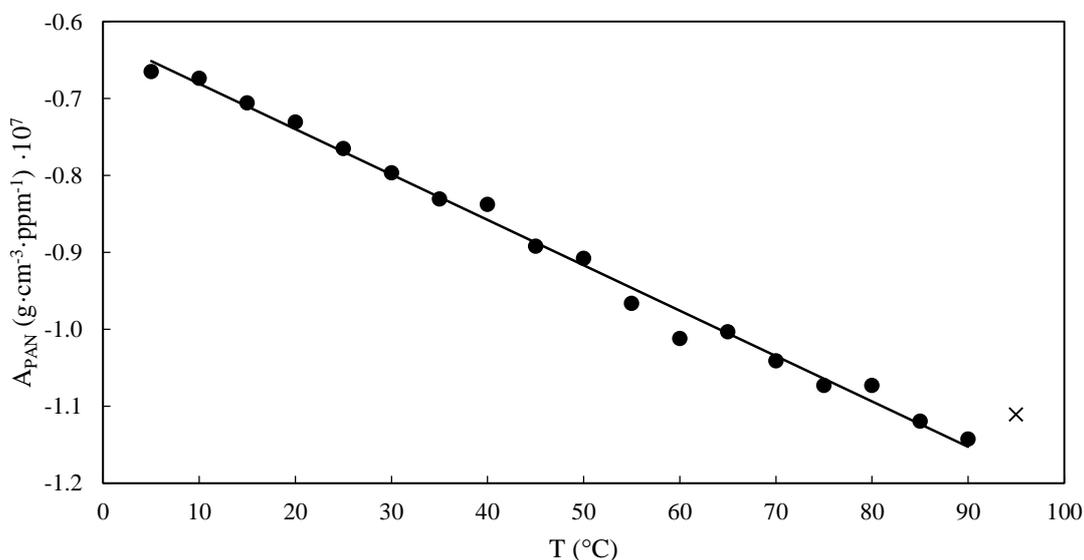


Figura 6.1.8. Parámetros de ajuste A_{PAN} , ajustados (punto) y descartado (cruz), de la ecuación (6.1.1) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T).

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al aplicar la ecuación (6.1.1) en PAN, $\rho_{LI,0} = \rho_{PAN,0}$ y $A_{IL} = A_{PAN}$. De tal manera que, si se sustituyen las ecuaciones (6.1.6) y (6.1.7) en la ecuación (6.1.1), se obtiene la ecuación (6.1.8), la cual establece la densidad del PAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. Los datos de densidad calculados mediante la ecuación (6.1.8) presentan una desviación estándar de $0.00024 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media de la densidad con la adición de 20000ppm de agua del 0.16 %, la cual alcanza un 0.24 % a los 30000 ppm.

$$\rho_{PAN}(w, T) = 1.1664 - 5.8986 \cdot 10^{-4}T + (-6.2178 \cdot 10^{-8} - 5.9006 \cdot 10^{-10}T)w \quad (6.1.8)$$

Hasta este punto del capítulo, se han estudiado las mezclas de dos líquidos próticos, EAN y PAN, con pequeñas cantidades de agua, estableciendo la influencia de esta impureza en la densidad de dichos líquidos iónicos. A su vez, los cálculos realizados nos han permitido comparar entre los LIs, específicamente, el efecto en la densidad que tiene la adición de un grupo CH_2 a la cadena alquílica, pasando de dos a tres, en esta familia de nitratos.

A continuación, se investiga el efecto que tiene la adición de cuatro cationes metálicos (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}) en estos mismos líquidos iónicos. Para poder observar el efecto exclusivo de su inclusión, estos cationes se incorporan mediante la disolución de sus correspondientes sales con el anión de los LIs estudiados, nitrato. Ya desde el comienzo, estas mezclas aportan un grado de complejidad superior al trabajo previo. Esto es debido a la imposibilidad de un secado perfecto, lo que provoca automáticamente que estas mezclas conformen un sistema ternario donde la concentración de agua y sal varía para cada una.

Al igual que el agua, tanto los nitratos como los cationes adicionados se incorporan principalmente en los dominios polares ya existentes en las estructuras de los LIs puros ^{55-56, 65, 79-80, 89, 190-193}. Dentro de estas zonas, los cationes metálicos se coordinan con aniones nitrato. Los estudios publicados no son homogéneos a la hora de establecer un número de coordinación fijo para cada catión, variando en parte a medida que se realizan nuevas investigaciones. La opción más extendida es que, en ambos PLIs, el Li^+ se coordina con 4 oxígenos en una estructura tetraédrica, mientras que los otros 3 cationes siguen una formación octaédrica rodeados de 6 átomos de oxígeno ^{55-56, 65, 79-80, 89, 190-192}.

⁵⁵ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.

⁵⁶ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.

⁶⁵ Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

⁷⁹ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 761–770.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

⁸⁹ Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316.

¹⁹⁰ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Otero-Mato, J. M.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767–12776.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹² Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. *et al. J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.

¹⁹³ Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *134*, 164–174.

Estas diferencias en la coordinación se asocian principalmente a la valencia de los cationes, su tamaño y la configuración electrónica⁵⁵⁻⁵⁶, viendo variedad de posibles coordinaciones para otras sales en EAN¹⁹⁴.

La coordinación de los cationes metálicos con cada nitrato puede seguir dos configuraciones: monodentada y bidentada. La primera forma explica una interacción lineal entre el catión y un oxígeno de nitrato mientras que, en la bidentada, el catión se sitúa coordinándose con dos oxígenos de un mismo nitrato, lo que implica que el nitrógeno del anión se encuentra más cerca del catión metálico^{55-56, 79-80, 191-192}. La proporción entre las configuraciones varía dependiendo tanto del catión como del disolvente.

En EAN, el acercamiento lineal de los nitratos para rodear los cationes posee muchos menos impedimentos, consecuentemente la forma monodentada predomina sobre la bidentada donde, además de estar los iones más cerca entre ellos, existen interacciones no muy favorables N^+ -metal⁺. Esta proporción se inclina a favor de la monodentada a medida que se cambia el catión siguiendo el orden $Li^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$. Como puede apreciarse, los cationes con un mayor número de coordinación se inclinan hacia la monodentada, la cual permite acomodar mejor más ligandos nitrato. Dentro de ellos, el más grande (Ca^{2+}) posee volumen suficiente para rodearse con nitratos en configuración bidentada, pero esto disminuye con el radio del catión, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.0.2, observando una ausencia casi total de la bidentada en Mg^{2+} que se vuelve total en Al^{3+} ^{55-56, 79, 192}. Por el contrario, la proporción entre las configuraciones se equilibra al incrementar la longitud de la cadena alquílica manteniendo el catión litio como constante, lo cual se ha asociado a que al haber una estructura más amplia (enlaces-H más débiles) los cationes poseen más libertad para colocarse en una configuración u otra⁸⁰. No existen estudios equivalentes para los otros cationes en PAN, aunque se espera un comportamiento similar¹⁹⁵.

A pesar de haber planteado el estudio con sales de nitrato de 4 cationes metálicos distintos, las características físicas de algunas de las mezclas realizadas impiden la medida de la totalidad de las propiedades físicas tratadas en este trabajo o la limitan. Respecto a la densidad de las mezclas con EAN, no se han podido realizar medidas de la mezcla con el catión Ca^{2+} . Por otra parte, varias concentraciones de la mezcla considerada *a priori* como más interesante, EAN con $LiNO_3$, fueron analizadas.

⁵⁵ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.

⁵⁶ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.

⁷⁹ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 761–770.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹² Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. *et al. J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.

¹⁹⁴ D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Ceccacci, F.; Caminiti, R.; Aquilanti, G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 154509.

¹⁹⁵ McDonald, S.; Elbourne, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Nanoscale* **2016**, *8*, 906–914.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los datos, mostrados en la Tabla 5.1.2, correspondientes al sistema EAN-LiNO₃, se buscó la relación de la densidad con la concentración molal de Li⁺ ([Li⁺]). La compilación de datos se representa a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.1.9, en la que se aprecia un incremento de la densidad a medida que se incrementa el contenido en litio.

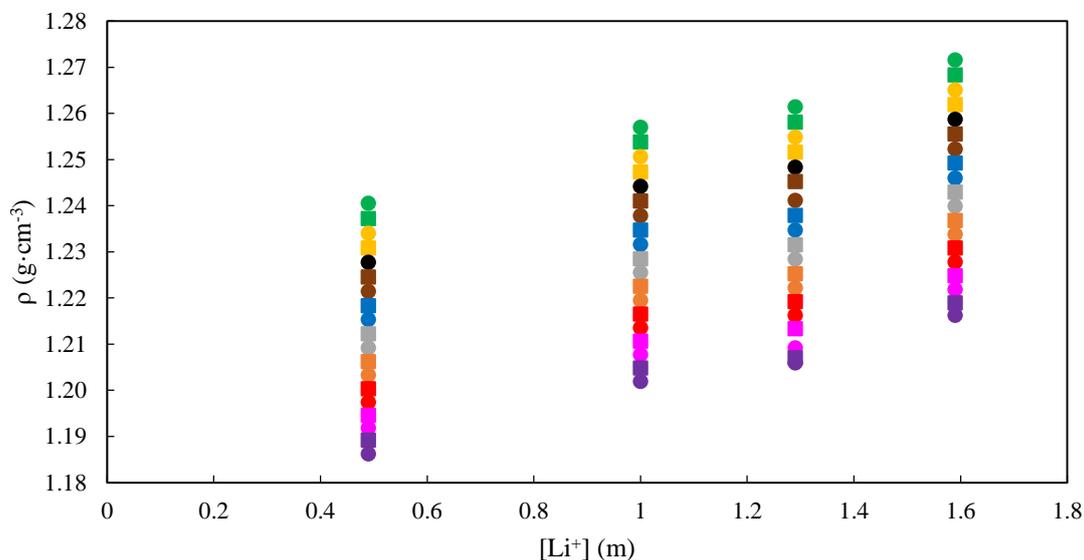


Figura 6.1.9. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas con LiNO₃ de EAN frente a la concentración molal del catión metálico ([Li⁺]) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 46 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.1.2, los contenidos en agua de las mezclas difieren. Previamente, se ha comprobado que el agua aporta un efecto descendente en la densidad, por este motivo, se realiza una corrección de los datos experimentales. La corrección de las medidas se lleva a cabo en base a la influencia teórica que ejerce el contenido en agua de cada mezcla, la cual se calcula mediante el empleo de los componentes dependientes de w de la ecuación (6.1.5). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.1.10, en la cual se incluyen los valores de $\rho_{EAN,0}$ por la ecuación (6.1.5), que comparte un contenido nulo de agua y correspondería al contenido nulo de sal, y se descarta el punto de 1.29 m. Las medidas de densidad correspondientes a esta concentración de sal no parecen desviarse significativamente en la Figura 6.1.9, pero ese ligero desvío se ve ensalzado tras los tratamientos posteriores, los cuales justifican su eliminación ya en este momento.

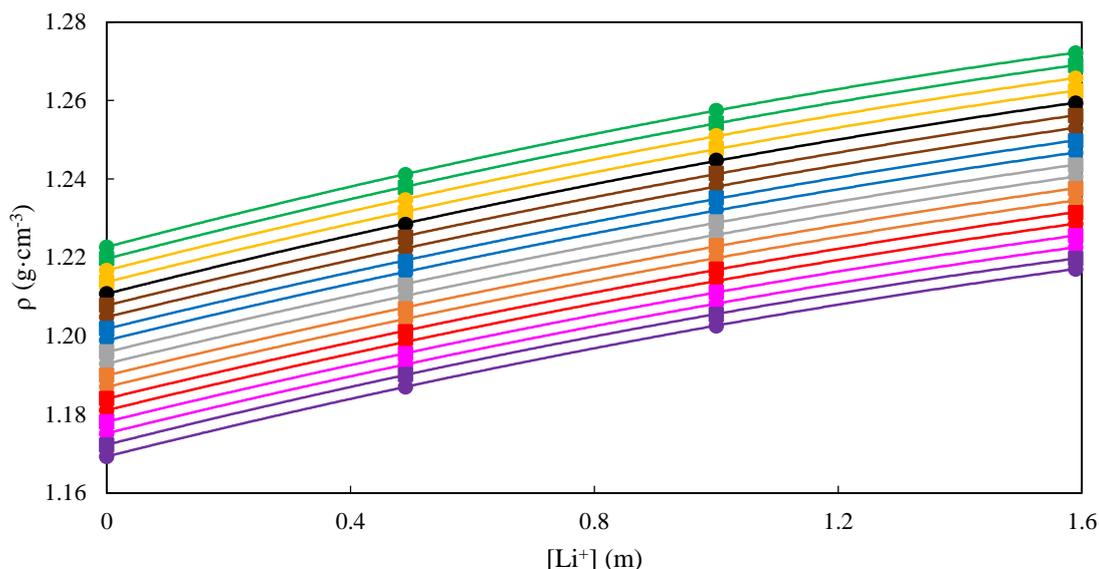


Figura 6.1.10. Datos corregidos de densidad (ρ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Puede apreciarse con las densidades corregidas que se mantiene la tendencia ascendente de la propiedad con la concentración. El incremento medio de densidad registrado por el grado de concentración es de $0.048 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un aumento del 4.0 % respecto al valor del EAN puro.

La relación entre ρ calculada en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $[\text{Li}^+]$ en molal, puede ajustarse a una curva polinómica de grado 2 derivada de la ecuación (6.1):

$$\rho_{EAN,Li} = \rho_{EAN,0} + D_1[\text{Li}^+] + D_2[\text{Li}^+]^2 \quad (6.1.9)$$

donde, para la densidad de cada mezcla EAN+ LiNO_3 ($\rho_{EAN,Li}$) a una temperatura dada, D_1 y D_2 se corresponden con los parámetros de ajuste de la ecuación y $\rho_{EAN,0}$ a la densidad del líquido iónico puro dada por el ajuste. Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes se recogen en la Tabla 6.1.5, junto con los respectivos coeficientes de correlación. En dicha tabla puede comprobarse la definición de la tendencia de los resultados, mostrando R^2 para los ajustes superiores a 0.9999. El $\rho_{EAN,0}$ mostrado en esta tabla difiere con el de la anterior Tabla 6.1.1 y el calculado por la ecuación (6.1.5), pero se considera que no es significativo debido a que se encuentran dentro del error de la mencionada ecuación.

Tabla 6.1.5. Parámetros de ajuste (D_i), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{EAN,0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.9) para el sistema binario de EAN- LiNO_3 a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\rho_{EAN,0}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$D_1 \cdot 10^2$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$)	$D_2 \cdot 10^3$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{m}^{-2}$)	R^2
5	1.2227	4.0842	-6.1048	0.999995
10	1.2197	4.0271	-5.8155	0.99997
15	1.2167	3.9886	-5.6910	0.99994

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

20	1.2138	3.9250	-5.3840	0.99994
25	1.2108	3.9266	-5.4412	0.99993
30	1.2078	3.8524	-5.0549	0.99990
35	1.2048	3.8167	-4.9243	0.99990
40	1.2018	3.7982	-4.8906	0.99987
45	1.1989	3.8105	-5.0272	0.99990
50	1.1959	3.7842	-4.9081	0.99988
55	1.1930	3.7608	-4.7829	0.99991
60	1.1900	3.7718	-4.8516	0.99987
65	1.1870	3.7840	-4.9882	0.99989
70	1.1840	3.7778	-4.9600	0.99989
75	1.1811	3.8023	-5.1020	0.99993
80	1.1782	3.8175	-5.2324	0.99998
85	1.1752	3.8498	-5.4599	0.999994
90	1.1723	3.9158	-5.8515	0.99998
95	1.1693	3.8926	-5.5845	0.999995

Como se ha mencionado anteriormente, los cationes Li^+ se incorporan principalmente en los dominios polares de la estructura. En estas zonas, la adición de la sal produce una serie de interferencias, siendo de aplicación los efectos que se explican a continuación.

Por una parte, las interacciones electrostáticas catión metálico-anión son mucho más fuertes que entre la cabeza de amonio y los nitratos. De esta manera, surge una competencia entre los cationes, provocando un debilitamiento de los puentes-H que había en el LI puro^{65, 79, 80, 190, 192, 193}. Esta competición entre cationes es especialmente evidente en la configuración monodentada explicada anteriormente, donde el catión metálico se situaría en la posición del H que formaría el puente⁷⁹.

La enorme diferencia de concentración provoca que en esta competición venzan habitualmente los cationes del EAN¹⁹¹. Sin embargo, la interferencia del Li^+ genera que los ángulos de los puentes-H se alteren, disminuyendo la cantidad de enlaces lineales respecto al puro¹⁹¹⁻¹⁹². Además, este efecto favorece en EAN la aparición de más enlaces de hidrógeno bifurcados, en los cuales cada protón interactúa con varios oxígenos, lo que también se ve favorecido por el incremento en la proporción de nitratos en el medio¹⁹¹. Consecuentemente, aunque se aprecia una disminución de los puentes-H lineales, la

⁶⁵ Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

⁷⁹ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 761–770.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

¹⁹⁰ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Otero-Mato, J. M.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767–12776.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹² Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. *et al. J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.

¹⁹³ Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *134*, 164–174.

adición de la sal de litio incrementa el cómputo global de enlaces de hidrógeno debido a estos puentes bifurcados ¹⁹¹⁻¹⁹².

El debilitamiento de los puentes-H ante la adición del nitrato de litio provoca que las distancias de estos enlaces se alarguen, aumentando el volumen de los huecos estructurales de la red, lo que facilita la acomodación de los nuevos cationes metálicos en estas ubicaciones ¹⁹⁰. Al mismo tiempo, la incorporación de los cationes apoya la expansión de estas localizaciones ¹⁹². Dentro de ellas, los cationes de litio interactúan intensamente con los nitratos, de manera que se solvatan fuertemente creando *clusters*, cuyo tamaño depende de la temperatura y la concentración de sal, y reducen intensamente las interacciones entre aniones ¹⁹².

Esta fuerte interacción electrostática, junto con el pequeño tamaño del litio, hace que los enlaces de coordinación Li-O sean cortos ⁶⁵. Al mismo tiempo, la excelente eficacia de la solvatación, por parte de nitratos y la red de puentes-H, permite encontrar cationes de litio interactuando con otros cationes de litio en su primera capa de solvatación ^{190, 192}. La actual propuesta es que la estructura de los *clusters* de litio se acerca mucho más a la de su sal sólida que a la de su sal fundida, aunque con menos ligandos. De tal manera que la organización del nitrato de litio, disuelto en la zona polar, seguiría una estructura de sólido tipo cristalina, apoyada en parte por la naturaleza anfífila del EAN, donde los *clusters* funcionan como núcleos de cristalización ^{65, 80, 192-193}.

Aunque existen interacciones del Li⁺ con el EA⁺ en su segunda capa de solvatación, las interacciones Li⁺-Li⁺ y Li⁺-NO₃⁻ se mantienen fuertes ¹⁹². Este hecho, sumado a la presencia de litio en la capa de solvatación de otro litio, podría explicar en parte que la disolución del litio no sea homogénea a bajas concentraciones de sal. De tal manera que, en el dominio polar, se observan zonas donde los cationes se concentran y otras que evitan ¹⁹². Por lo tanto, la adición de la sal de litio genera una mayor ordenación a nivel nano y microestructural gracias a su estructura semejante a un sólido cristalino, al mismo tiempo que se amplía el desorden a mayor escala, probablemente por la heterogeneidad de la mezcla, que se ve reflejada en una solidificación vítrea amorfa de la mezcla frente a la cristalina del EAN puro ^{65, 193}.

A pesar de todos los efectos explicados previamente debido a la adición de la sal, la realidad es que en el conjunto de la mezcla no se encuentran cambios significativos en la estructura del dominio polar ^{65, 89, 191-192}. El aporte del Li⁺ es un efecto de empaquetamiento a nanoescala de la nanoestructura de la mezcla respecto al LI puro, sin afectar a gran escala las interacciones entre los iones del LI y, por tanto, no altera la ordenación del disolvente a través de las celdas de solvatación ^{65, 89, 191}. Esto se asocia a

⁶⁵ Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

⁸⁹ Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316.

¹⁹⁰ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Otero-Mato, J. M.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767–12776.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹² Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. *et al. J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.

¹⁹³ Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *134*, 164–174.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que el principal responsable de la estructura en EAN es la red de puentes-H y, si bien los enlaces se ven afectados por la presencia de litio como se ha explicado anteriormente, la red queda intacta en su conjunto o con mínimas alteraciones^{89, 191}.

En contraste, la estructura del dominio apolar se ve más afectada por la adición de la sal¹⁹¹⁻¹⁹². Aunque es cierto que una pequeña parte de Li^+ se disuelve en la zona apolar, los responsables de estos cambios son en realidad los de la zona polar que ejercen una influencia indirecta¹⁹¹⁻¹⁹². Esta influencia indirecta se puede dividir en 2 partes. Por un lado, el Li^+ ejerce un efecto similar al agua, pero con mayor intensidad, donde altera la efectividad de la cabeza polar amonio^{65, 191-192}. Este cambio altera ligeramente el empaquetamiento de las cadenas, debilitando las interacciones entre ellas^{65, 191}. Por otro lado, la presencia del Li^+ provoca que las pocas cadenas alquílicas que quedaban en contacto con la zona polar sean forzadas a ubicarse en el dominio polar. Sin embargo, estas nuevas cadenas no tienen espacio en la estructura ya formada en el dominio polar, por lo que alteran el empaquetamiento para incorporarse. Este cambio aumenta el número de cadenas en los agregados solvofóbicos, pero a la vez disminuye el número de cadenas que interactúan linealmente, siendo estas interacciones más débiles que sus homólogas ideales^{65, 191}. A su vez, esto podría ser la razón del incremento en el volumen de la zona apolar ante la adición de Li^+ ⁸⁰.

En conjunto, la adición de LiNO_3 al EAN produce un efecto pequeño en la estructura interna, el cual se centra en una alteración del empaquetamiento local de cada dominio, siendo no significativo en el polar y ligeramente más intenso en el apolar. Consecuentemente, esta sal se considera una débil rompedora de la estructura del EAN, donde se mantiene la estructura laminar tipo esponja del puro, que queda reducida (si bien mínimamente) principalmente por esas alteraciones del dominio polar¹⁹¹.

Así pues, el aumento de la densidad se asocia a la ubicación de los cationes en los huecos estructurales ya existentes en EAN, reduciendo los espacios huecos totales al ocurrir la adición.

En la Figura 6.1.11, se muestra una comparación gráfica de los resultados de estas mezclas EAN+ LiNO_3 con los presentes en el estado del arte, que se corresponden con la referencia 79 de la Tabla 2.3. Como se puede ver, los resultados de este trabajo se alejan a medida que se incorpora una mayor cantidad de la sal de litio, al mismo tiempo que se alcanza una concentración máxima menor. Ambas observaciones pueden asociarse a una superior concentración de agua en las mezclas publicadas. Este mayor contenido disminuiría la densidad, como se discute previamente en los resultados de las mezclas acuosas de este líquido iónico, así como permitiría una incorporación más abundante de la sal de nitrato, que presenta una mayor solubilidad en agua que en EAN.

⁶⁵ Hjalmarsson, N; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

⁸⁹ Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹² Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. *et al. J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.

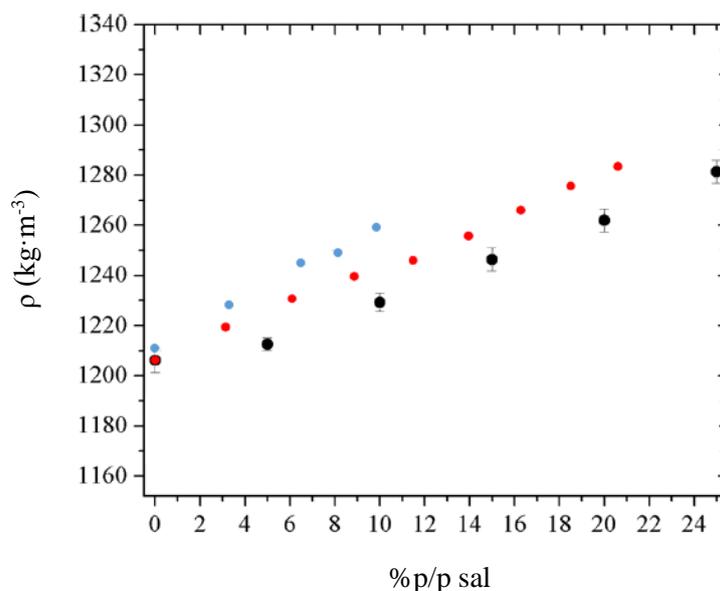


Figura 6.1.11. Comparación de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido en sal (%p/p sal) de las mezclas de EAN y LiNO_3 , del presente trabajo (azul), con los datos en la Tabla 2.3 de la referencia 79, de simulación (negro) y experimentales (rojo)

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la densidad experimental en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de todas las mezclas con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$. En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.1.3 la densidad experimental para cada mezcla salina frente a la temperatura. No obstante, como se mencionó en el tratamiento anterior, cada una de las mezclas posee un contenido en agua distinto. Por este motivo, se aplica la misma corrección a los datos en base a la ecuación (6.1.5), eliminando la influencia teórica del agua en las disoluciones.

Los resultados calculados se muestran en la Figura 6.1.12. En dicha figura, puede observarse una tendencia decreciente entre la propiedad física y la temperatura, la cual puede ajustarse a una ecuación lineal general de características parecidas a la ecuación (6.1.2), pudiendo ser descrita como:

$$\rho = \rho_* + CT \tag{6.1.10}$$

donde, para cada mezcla salina, C se corresponde con el parámetro de ajuste de la ecuación y ρ_* a la densidad de la correspondiente mezcla a 0°C . Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\rho_{\text{EAN}, 0}$, calculados mediante la ecuación (6.1.5), como marca de referencia para la visualización de la influencia de las sales disueltas. Se puede comprobar, en la Figura 6.1.12, cómo todas las sales generan un efecto de incremento de la densidad respecto al puro (negro), así como dentro de una misma sal hay un mayor incremento de la densidad con su concentración.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

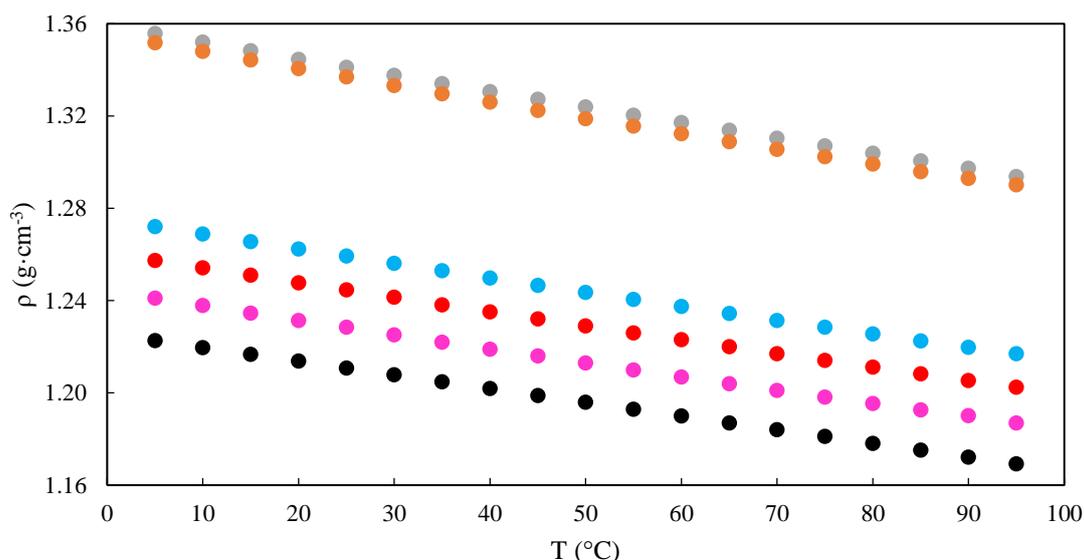


Figura 6.1.12. Datos de densidad corregidos a $w = 0$ ppm (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas de EAN puro (negro) y sus mezclas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo) y 1.59 m (azul claro).

Si bien no se han encontrado estudios específicos acerca de los cambios en la estructura para las sales de magnesio y aluminio, algunos de los trabajos publicados sobre estas mezclas⁵⁵⁻⁵⁶ parecen señalar que su adición genera efectos de carácter similar a la de litio. De esta forma, los cationes ocuparían los huecos produciendo un incremento de la densidad de las mezclas respecto al líquido iónico puro.

Estos estudios presentan medidas de simulación y experimentales para las mezclas salinas del EAN con varias concentraciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 25 °C. Los resultados contenidos en este trabajo para las sales de magnesio y aluminio muestran valores inferiores a los publicados donde, para mezclas con contenidos de sal equivalentes, se observan valores aproximados de 1.350 y 1.390 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivamente. Esta desviación se asocia a que el contenido en agua de las mezclas medidas aquí es superior al de las pertenecientes a las referencias, que dan un contenido inferior a 7000 ppm, de tal manera que se presencia el caso opuesto al de EAN con la sal de litio. Por otra parte, destaca la mezcla con la sal de calcio, en la cual los valores experimentales publicados presentan un límite de concentración para la medida antes del 10 %, estando la mezcla de este trabajo en el 19.5 % con un estado sólido.

Los parámetros de la ecuación (6.1.10), correspondientes a los ajustes para los datos calculados de las mezclas salinas de EAN, se recogen en la Tabla 6.1.6 junto con los respectivos coeficientes de correlación y la concentración de sal de cada disolución.

⁵⁵ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.

⁵⁶ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.

Tabla 6.1.6. Parámetro de ajuste (C), densidad a T = 0 °C (ρ^*) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.10) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico (Me^{n+}).

MEZCLA	[Me^{n+}] (m)	ρ^* ($g \cdot cm^{-3}$)	$C \cdot 10^4$ ($g \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$)	R^2
EAN+LiNO ₃	0.49	1.2747	-6.1453	0.9996
EAN+LiNO ₃	1.00	1.2600	-6.1028	0.9996
EAN+LiNO ₃	1.59	1.2434	-6.0000	0.9994
EAN+Mg(NO ₃) ₂	1.68	1.3585	-6.8351	0.9997
EAN+Al(NO ₃) ₃	1.40	1.3542	-6.8839	0.9988

De manera general, la presencia de las diferentes sales metálicas no genera una variación del comportamiento general frente la temperatura. De tal manera que se observa en la Figura 6.1.12 un descenso de la densidad respecto a esta magnitud como previamente se veía en la Figura 6.1.3, el cual se asocia al mismo fenómeno de la temperatura explicado previamente con el agua. Se observa, además, que la influencia de la temperatura no es igual en todas las mezclas, siendo un parámetro más significativo a medida que se incrementa la carga del catión adicionado, aunque no se aprecien diferencias relevantes. De esta manera, dentro del gradiente de temperatura aplicado, las mezclas con Li⁺ presenta un descenso medio de 0.055 g·cm⁻³, lo que supone un 4.4 %, mientras que en las de Mg²⁺ y Al³⁺ es de 0.062 g·cm⁻³, que se corresponde a un 4.6 % para ambos cationes.

Para estudiar con exclusividad el efecto generado por las sales adicionadas, se trabaja con la diferencia entre las medidas experimentales y la densidad calculada, mediante la ecuación (6.1.5), correspondiente a las cantidades de agua de cada mezcla. Además, al igual que con el contenido en agua, cada mezcla posee una concentración de catión metálico diferente, como se puede comprobar en la Tabla 6.1.6. Por este motivo, se realiza una corrección de estas variaciones de densidad ($\Delta\rho$) dividiendo por la concentración molal del metal, para poder comparar de forma más adecuada entre las diferentes sales.

Los resultados calculados se exponen en la Figura 6.1.13, en la cual puede observarse que el efecto exclusivamente asociado a las sales apenas sufre variación con el cambio de temperatura, presentando solamente un ligero descenso por el incremento de la misma. Se ha considerado, consecuentemente, que esta variación no es significativa y, por lo tanto, que el efecto proporcionado por el gradiente de temperatura es independiente de la sal adicionada o su concentración. Dentro de las mezclas con LiNO₃, se observa una disminución del efecto a medida que se incrementa el contenido de la sal adicionada, lo que se asocia con que la alteración más significativa en la estructura ocurre con la introducción del Li⁺ al medio. Esta alteración incluye, como se ha explicado anteriormente, un debilitamiento de los puentes-H que incrementa el volumen de los huecos estructurales, donde los cationes adicionados posteriormente pueden acomodarse más fácilmente ejerciendo un menor efecto. Por otro lado, se nota que el incremento en la densidad generado por la adición de las sales, que ya se observaba en la Figura 6.1.12, puede relacionarse con la carga de los cationes metálicos incorporados. De esta forma el catión litio proporciona el menor aumento, con una media de 0.030 g·cm⁻³·mol⁻¹ (2.7 % vs puro) en su concentración más alta, seguido del de magnesio con 0.076 g·cm⁻³·mol⁻¹

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

(6.4 % vs puro) y el de aluminio presentando la mayor variación con un incremento de $0.088 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$ (7.4 % vs puro).

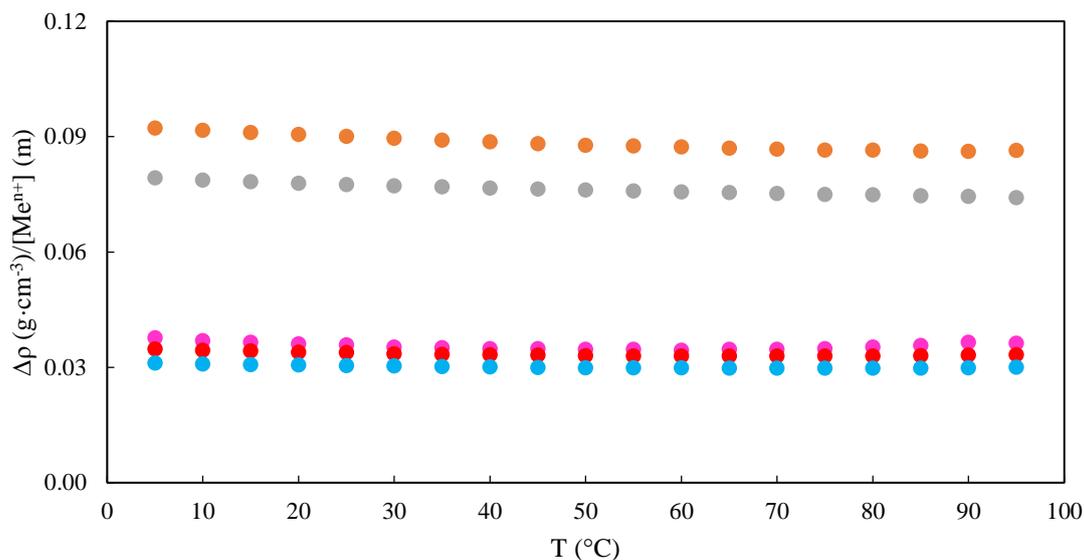


Figura 6.1.13. Variaciones de la densidad por unidad molal ($\Delta\rho/[\text{Me}^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo) y 1.59 m (azul claro).

Así, se puede apreciar que, a mayor carga, mayor incremento de la densidad. Sin embargo, cabe destacar la diferencia con el catión monovalente, que produce por unidad molal un efecto igual o inferior al 50 % del de los otros. Esto se asocia a la mayor reestructuración provocada por estos cationes, cuya situación es parecida, en comparación con el de litio.

Los cationes divalentes de magnesio rompen de forma efectiva una mayor cantidad de puentes-H en la red del dominio polar que el Li^+ , lo que causa una mayor alteración de la nanoestructura^{55, 190}. Este efecto se debe a su fuerte interacción con los aniones nitrato, así como su coordinación con 6 ligandos en lugar de 4^{55, 190}. De esta forma, la principal causa de esta diferencia es la carga del catión metálico, mientras se observa una pequeña aportación por el tamaño de los cationes¹⁹⁰. Debido también a este motivo, las estructuras generadas por los cationes divalentes son más estables y se encuentran más ordenadas que las de Li^+ ¹⁹⁰.

Lo mismo ocurre con el catión de aluminio. La situación de este catión es estructuralmente muy similar a la de los cationes divalentes, debido a que poseen un mismo número de coordinación. Sin embargo, su mayor carga provoca que sus interacciones coulombianas sean más fuertes, de tal manera que Al^{3+} genera una influencia notable también en su segunda y terceras capas de solvatación. Esta influencia genera que las capas sean más homogéneas, presentando a corta distancia un orden altamente marcado a expensas del orden a larga distancia.

⁵⁵ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.

¹⁹⁰ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Otero-Mato, J. M.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767–12776.

Incluso con este incremento de la influencia con la carga del catión adicionado, el efecto estructural generado sigue sin ser sustancialmente significativo en el conjunto y solo es notorio a altas concentraciones del catión^{55-56, 191, 193}. De tal manera que, como se explicó anteriormente para el de litio, todos los cationes metálicos se acomodan en el dominio polar, presentando estructuras sólido-líquidas de carácter cristalino que se asemejan a la de las sales puras sólidas añadidas^{56, 80, 193}. Asimismo, no alteran la ordenación global de la estructura a temperatura ambiente, pero generan una ordenación de la nanoestructura más intensa a mayor carga del catión, que provoca que la mezcla se cristalice al disminuir la temperatura con una estructura amorfa vítrea en lugar de cristalina como el puro^{55-56, 191, 193}.

El efecto producido por las sales no parece depender de la cantidad de nitratos añadidos con los cationes metálicos, generando únicamente que a mayor carga y más nitratos por unidad molar de sal se adicionan, más aumenta el volumen molar de la zona polar respecto la apolar, estando los aniones más cercanos al mismo tiempo⁵⁵⁻⁵⁶. La zona apolar de las mezclas con los cationes di y trivalentes no se estudiaron, pero se espera que posean un comportamiento destructivo de carácter similar al Li^+ ¹⁹¹.

De igual manera que previamente se llevó a cabo con el EAN y sus disoluciones acuosas, se encuentra interesante el cálculo de una ecuación común para las mezclas de EAN con LiNO_3 , la cual establezca la densidad de estas disoluciones en función de $[\text{Li}^+]$ y T. La ecuación (6.1.5) establece un valor para el LI puro dependiente de la temperatura y un parámetro que define el efecto de la mezcla acuosa en función de la temperatura y el contenido en agua. Por este motivo, el objetivo con la mezcla salina es la creación de un nuevo parámetro a incluir en esta ecuación, el cual defina la influencia del catión de litio en función de la temperatura y su concentración.

Dado que se busca un parámetro que defina exclusivamente la influencia de la sal adicionada, se determinan las diferencias de densidad ($\Delta\rho$) entre las medidas experimentales y los datos calculados mediante la ecuación (6.1.5). Los resultados se representan en la Figura 6.1.14 junto con el punto 0 correspondiente al puro.

⁵⁵ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.

⁵⁶ Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

¹⁹¹ Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.

¹⁹³ Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *134*, 164–174.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

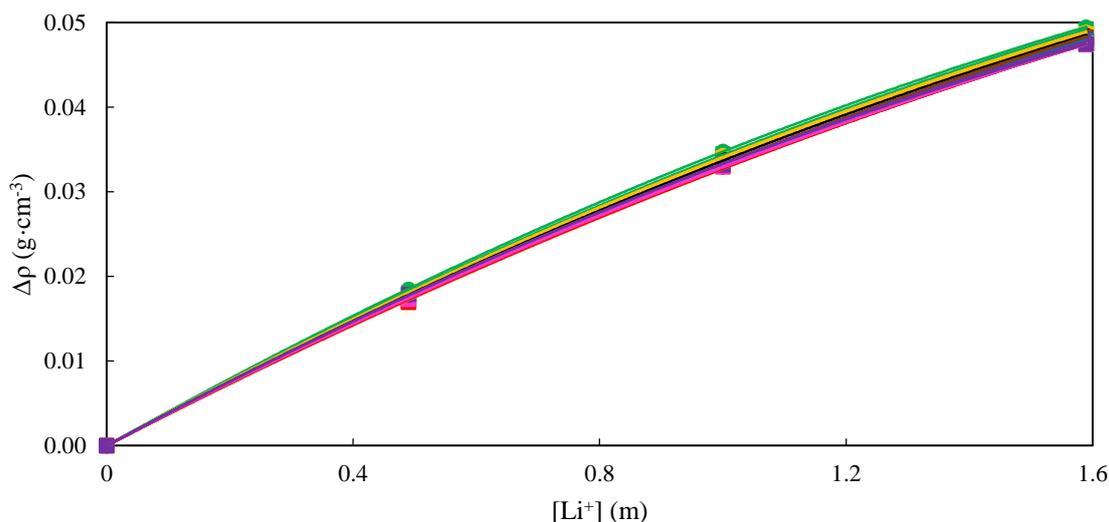


Figura 6.1.14. Variación de la densidad ($\Delta\rho$) del EAN por la adición de concentraciones de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) a las temperaturas de 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranjas), 65 (puntos naranjas), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

En esta ocasión, los datos calculados se ajustan a una ecuación derivada de la ecuación (6.1.9), donde se fuerza a la eliminación del parámetro independiente de la concentración de la sal adicionada. De tal manera que, aplicando la ecuación (6.1.11), las variaciones observadas de densidad se asocian exclusivamente a la presencia de la sal. Los parámetros $D_{\Delta n}$ de la ecuación se recogen en la Tabla 6.1.7, junto los coeficientes de correlación de los ajustes:

$$\Delta\rho_{EAN,Li} = D_{\Delta 1}[\text{Li}^+] + D_{\Delta 2}[\text{Li}^+]^2 \quad (6.1.11)$$

Tabla 6.1.7. Parámetro de ajuste ($D_{\Delta i}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.11) para el sistema binario de EAN con nitrato de litio a varias temperaturas.

T (°C)	$D_{\Delta 2} \cdot 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{m}^{-2}$)	$D_{\Delta 1} \cdot 10^2$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$)	R^2
5	-6.1153	4.0865	0.999996
10	-5.7287	4.0079	0.999996
15	-5.6160	3.9720	0.999993
20	-5.3407	3.9155	0.999994
25	-5.3249	3.9009	0.999992
30	-4.9534	3.8300	0.999989
35	-4.8560	3.8016	0.999990
40	-4.8401	3.7871	0.999987
45	-4.9204	3.7870	0.999989
50	-4.8236	3.7656	0.999987
55	-4.7420	3.7518	0.999991
60	-4.7268	3.7442	0.999985
65	-4.9039	3.7654	0.999989
70	-4.9039	3.7654	0.999989
75	-5.0001	3.7798	0.999993
80	-5.1924	3.8087	0.999998

85	-5.4664	3.8513	0.999995
90	-5.8517	3.9159	0.999998
95	-5.5942	3.8948	0.999995

De manera similar al procedimiento seguido para la ecuación (6.1.5), los parámetros obtenidos para la ecuación (6.1.11) se relacionan con la temperatura. Ambos parámetros presentan una dependencia cuadrática en las Figuras 6.1.15a y 6.1.15b con esta magnitud, las cuales son definidas por las ecuaciones (6.1.12) y (6.1.13) con unos R^2 de 0.978 y 0.935 respectivamente:

$$D_{\Delta 1}(T) = 4.146 \cdot 10^{-2} - 1.368 \cdot 10^{-4}T + 1.191 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (6.1.12)$$

$$D_{\Delta 2}(T) = -6.354 \cdot 10^{-3} + 6.063 \cdot 10^{-5}T - 5.792 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (6.1.13)$$

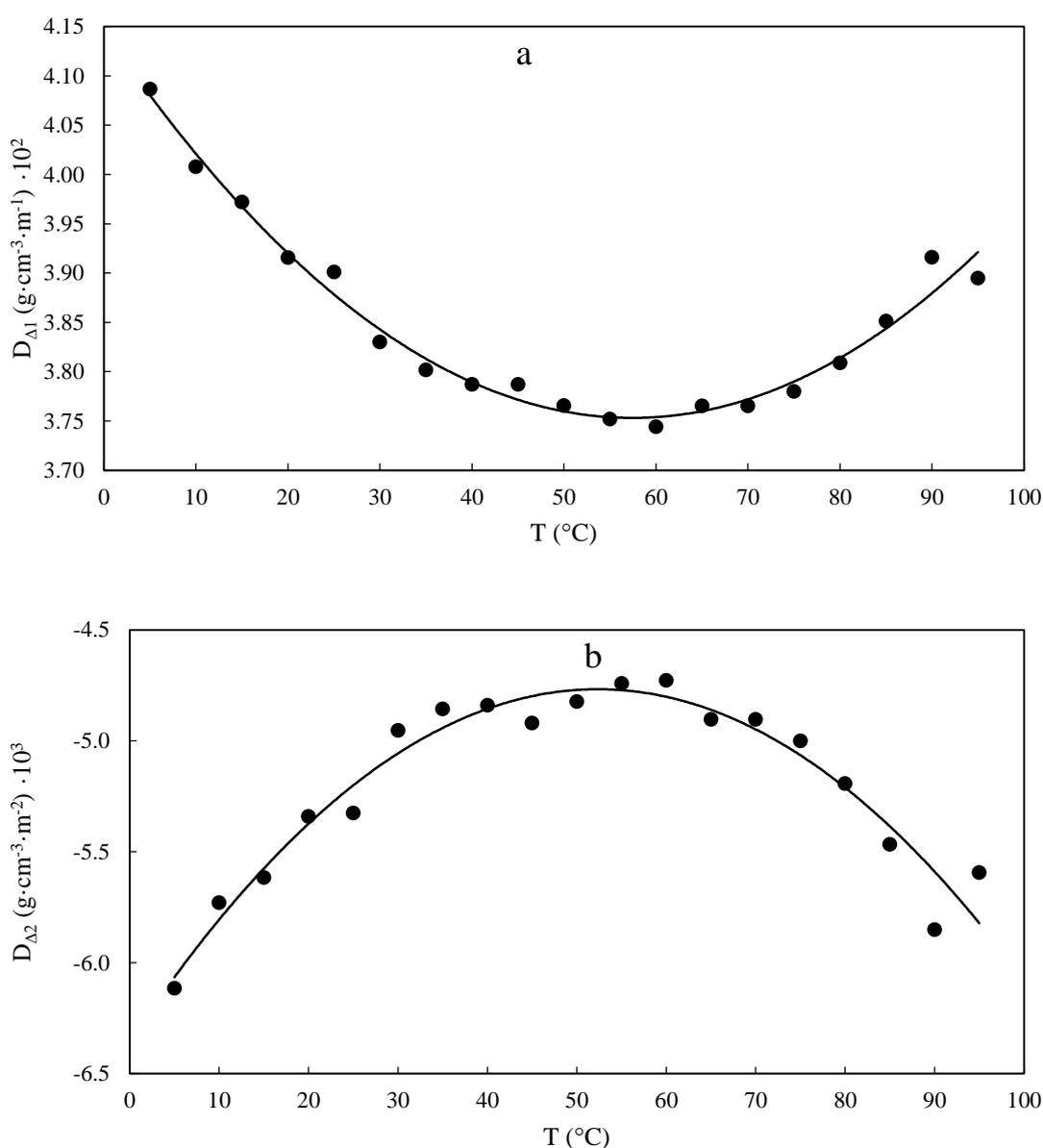


Figura 6.1.15. Representación de los parámetros de ajuste de la ecuación (6.1.11), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En ambas Figuras 6.1.15a y 6.1.15b, se observan extremos de función dentro del rango de temperaturas trabajado. El mínimo de la función definida por la ecuación (6.1.12) se encuentra a 57.4 °C, mientras que el máximo de la descrita por la ecuación (6.1.13) en 52.3 °C. La cercanía de estas temperaturas parece señalar algún tipo de suceso alrededor de 55 °C, pero no se ha profundizado en su estudio.

Retomando el cálculo de la ecuación general, se sustituyen las ecuaciones (6.1.12) y (6.1.13) en la (6.1.11), tras lo que se incorpora como un nuevo parámetro en la ecuación (6.1.5). La ecuación (6.1.14) resultante presenta datos de densidad calculados para las mezclas con sales con una desviación estándar de 0.00022 g·cm⁻³ respecto a los datos experimentales, sin contar con los de 1.29 m. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media de la densidad con la adición de 1.59 m de la sal de litio es del 4.0 %, muy superior al producido por la adición de agua dentro de los rangos trabajados.

$$\rho_{EAN}(w, [Li^+], T) = 1.2257 - 5.9379 \cdot 10^{-4}T + (-1.4311 \cdot 10^{-7} - 3.2075 \cdot 10^{-10}T - 2.5626 \cdot 10^{-12}T^2)w + (4.146 \cdot 10^{-2} - 1.368 \cdot 10^{-4}T + 1.191 \cdot 10^{-6}T^2)[Li^+] + (-6.354 \cdot 10^{-3} + 6.063 \cdot 10^{-5}T - 5.792 \cdot 10^{-7}T^2)[Li^+]^2 \quad (6.1.14)$$

Acerca de las mezclas salinas con PAN, como se explica para las anteriores, sus características físicas limitan la capacidad para medir su densidad. En este caso, no se han podido realizar medidas de la mezcla con los cationes divalentes, al mismo tiempo que se ha visto limitado el rango de temperatura investigado. En el apartado 5.1 de resultados experimentales, se mostraba en la Figura 5.1.4 la densidad experimental para las mezclas de PAN con LiNO₃ y Al(NO₃)₃ frente a la temperatura. Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.1.2, los contenidos en agua de las mezclas difieren al igual que ocurriría con las mezclas con EAN. Consecuentemente, se realiza la misma corrección de los datos experimentales, esta vez con los datos para las correspondientes disoluciones acuosas calculados mediante la ecuación (6.1.8). Los resultados obtenidos para todas las mezclas se muestran en la Figura 6.1.16, en la cual se incluyen los valores de $\rho_{PAN, o}$, obtenidos mediante la ecuación (6.1.8), que comparte un contenido nulo de agua y correspondería al contenido nulo de sal.

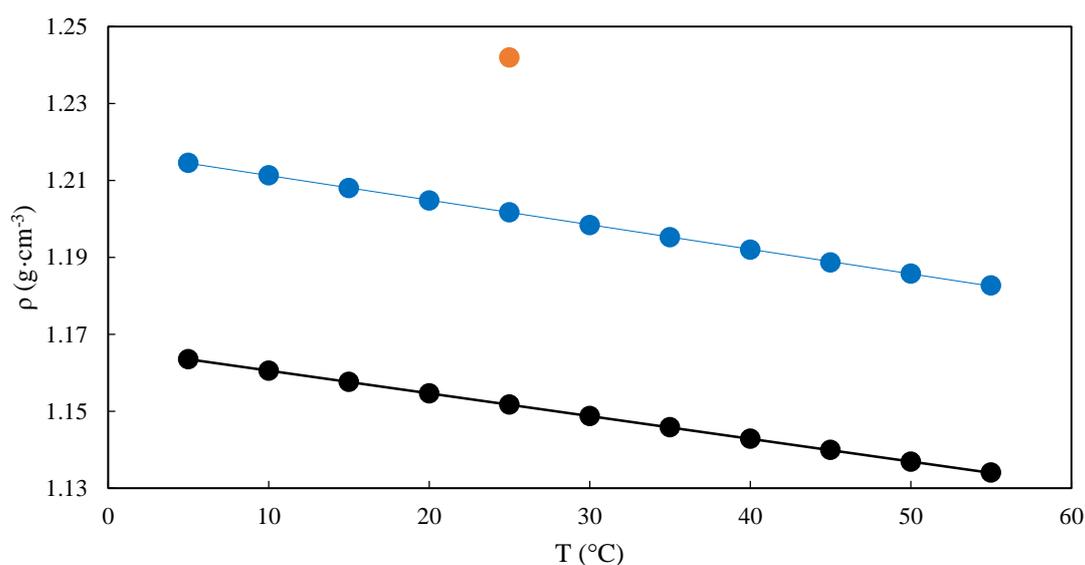


Figura 6.1.16. Datos de densidad corregidos a $w = 0$ ppm (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas de PAN puro (negro) y sus mezclas con LiNO₃ (azul), y Al(NO₃)₃ (naranja).

Se puede comprobar en la Figura 6.1.16 cómo todas las sales generan un efecto de incremento de la densidad respecto al puro (negro). Además, puede observarse que hay una tendencia decreciente definida entre la propiedad física de la mezcla con el catión de litio y la temperatura, la cual puede ajustarse a la ecuación (6.1.10), previamente aplicada para las mezclas con EAN. De esta forma, los datos correspondientes a la mezcla PAN+LiNO₃ pueden ajustarse con un R² de 0.99988 a la ecuación:

$$\rho_{PAN,Li} = 1.2176 - 6.3909 \cdot 10^{-4}T \quad (6.1.15)$$

Esta relación descendente obedece el comportamiento observado en los casos previos, estando asociado al efecto propio de la temperatura en líquidos generales. La variación registrada para la mezcla PAN+LiNO₃ por el gradiente de temperatura aplicado alcanza 0.032 g·cm⁻³, lo que supone un descenso del 2.6 % respecto al valor más alto a 5 °C.

Durante la búsqueda del estado del arte, se han encontrado medidas de esta mezcla salina a varias concentraciones de la sal a 25 °C, cuya referencia se corresponde con la número 80 de la Tabla 2.4. Al igual que con la mezcla de esta sal de nitrato con el EAN, al comparar las medidas se observa que los valores de este trabajo presentan de nuevo valores superiores, colocándose el valor publicado para una mezcla de contenido equivalente del catión metálico alrededor de 1.170 g·cm⁻³. Asimismo, se vuelve a observar que presentan un rango de concentraciones por encima del alcanzado para saturación en el presente trabajo, asociando ambos hechos a un contenido de agua mayor en el trabajo publicado como en el caso del EAN.

Para estudiar con exclusividad el efecto producido por las sales adicionadas, se trabaja con la diferencia de las medidas experimentales y la densidad calculada mediante la ecuación (6.1.8) correspondiente a las cantidades de agua de cada mezcla. Además, al igual que con el contenido en agua, cada mezcla posee una concentración de catión metálico diferente, siendo 1.40 m para el catión de litio y 1.53 m para el de aluminio. Por este motivo, se realiza una corrección de estas variaciones de densidad ($\Delta\rho$) dividiendo por la concentración molal del metal, para poder comparar apropiadamente entre las diferentes sales.

Los resultados calculados se exponen en la Figura 6.1.17, en la cual puede observarse que el efecto exclusivamente asociado a la sal de litio presenta un ligero descenso por el incremento de la temperatura, pudiendo ser considerada constante o bien que el efecto de la temperatura es independiente de la sal, como se demostró en EAN. Por otro lado, se aprecia que el incremento en la densidad generado por la adición de las sales, que ya se observaba en la Figura 6.1.16, puede relacionarse con la carga de los cationes metálicos incorporados, habiendo un mayor aumento de la densidad a una superior carga. De esta forma, la adición del catión de litio genera un incremento medio de la densidad de 0.036 g·cm⁻³·mol⁻¹ (3.1 % vs puro), mientras el de aluminio la aumenta a 25 °C casi el doble, 0.059 g·cm⁻³·mol⁻¹ (5.1 % vs puro).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

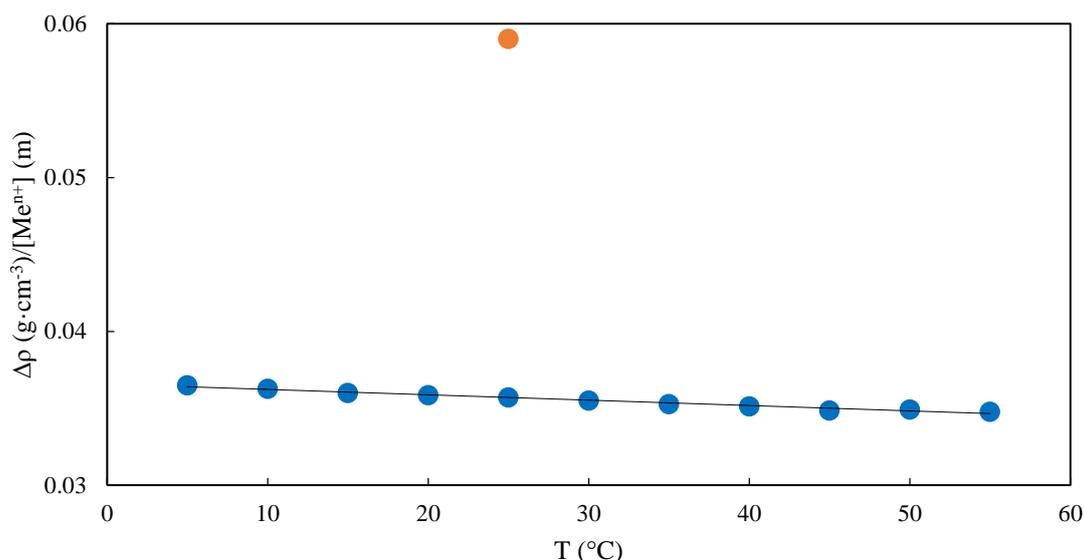


Figura 6.1.17. Variaciones de la densidad por unidad molal ($\Delta\rho/[\text{Me}^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de PAN con nitrato de litio (azul) y nitrato de aluminio (naranja).

En comparación con el EAN, los puentes-H de la red del PAN son más débiles, lo que hace más frágil la red del dominio polar. Consecuentemente, la adición de la sal de litio genera una mayor destrucción de la estructura interna, al mismo tiempo que el Li^+ tiene más libertad de movimiento y coordinación⁸⁰. Estos dos factores llevan a una estructura más desordenada en las mezclas con PAN que EAN, si bien este efecto vuelve a ser no significativo en el conjunto de la mezcla. Al igual que en EAN, el catión de litio se solvata formando estructuras semejantes a las cristalinas⁸⁰. Respecto a la zona apolar, se ha encontrado un incremento del volumen del dominio apolar ante la adición del catión de litio⁸⁰, lo que podría estar relacionado con los estudios de Hayes en EAN¹⁹¹. No se han encontrado estudios publicados de la estructura interna del PAN con Al^{3+} , pero se espera un comportamiento equivalente al de EAN con una mayor intensidad debido a la debilidad de la red en PAN.

Comparando los resultados de densidad, la cual está relacionada en gran medida con la estructura, parece que la adición de Li^+ genera una mayor influencia en PAN por unidad molal, como se esperaba por lo descrito en el párrafo anterior, mientras el aluminio produce un efecto menos significativo.

6.2. VISCOSIDAD.

A partir de los resultados de EAN, mostrados en la Tabla 5.2.1, se buscó la relación de la viscosidad (η) con la concentración de agua, representando sus correspondientes medidas experimentales a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.2.1.

⁸⁰ Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. *M. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.

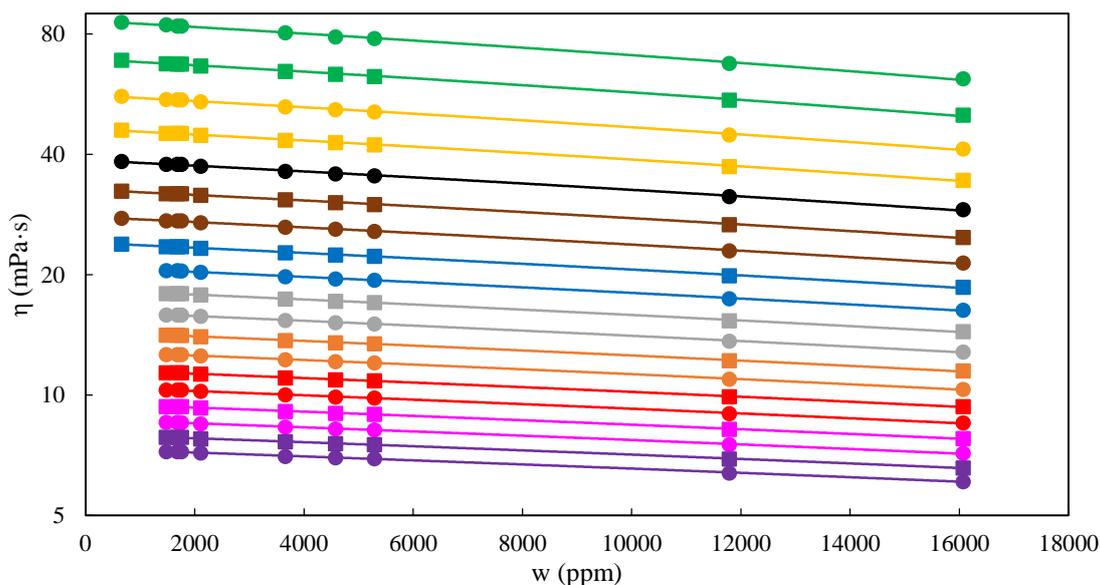


Figura 6.2.1. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Los datos experimentales representados en la Figura 6.2.1 muestran que esta propiedad física disminuye con el aumento de la concentración de agua. El descenso medio de viscosidad registrado entre 1480 y 16070 ppm es de 6.1 mPa·s o del 20 % respecto al valor de la concentración más pequeña.

La relación entre la viscosidad de la mezcla de EAN (η_{EAN}) en mPa·s y w en ppm, puede ajustarse de manera general a una ecuación lineal derivada de la ecuación (6.1):

$$\eta_{EAN} = \eta_{EAN,0} + A_{EAN}w \quad (6.2.1)$$

donde, a una temperatura dada, A_{EAN} se corresponde con el parámetro de ajuste de la ecuación (pendiente) y $\eta_{EAN,0}$ a la viscosidad de EAN puro (ordenada en el origen). Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de EAN, visibles en la Figura 6.2.1, se recogen en la Tabla 6.2.1, junto con los respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 6.2.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), viscosidad con contenido nulo agua ($\eta_{EAN,0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\eta_{EAN,0}$ (mPa·s)	$A_{EAN} \cdot 10^4$ (mPa·s·ppm ⁻¹)	R^2
5	86.5	-15.60	0.998
10	69.3	-12.10	0.998
15	56.3	-9.517	0.998
20	46.3	-7.504	0.998
25	38.7	-6.084	0.998
30	32.7	-4.960	0.9989
35	27.9	-4.125	0.998

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

40	24.05	-3.439	0.9987
45	20.92	-2.901	0.9987
50	18.33	-2.468	0.9987
55	16.19	-2.120	0.9989
60	14.40	-1.832	0.9989
65	12.88	-1.600	0.9989
70	11.59	-1.405	0.9990
75	10.48	-1.239	0.9988
80	9.53	-1.094	0.9987
85	8.69	-0.9741	0.9987
90	7.97	-0.8775	0.9989
95	7.34	-0.7932	0.9989

La Figura 6.2.2 contiene el conjunto de gráficas donde se comparan los resultados contenidos en este trabajo con los presentes en el estado del arte a cada temperatura, listados en la Tabla 2.6. Se presenta de forma separada la representación de la comparación a 25 °C, debido a ser la más representativa y con el mayor número de datos.

De manera general, los resultados presentados en este trabajo (triángulos) se sitúan en la nube de puntos formada por los valores publicados, tendiendo a ubicarse en la zona alta de los distintos valores. Al mismo tiempo, se observan una considerable cantidad de valores significativamente inferiores, asociando la mayoría de ellos al desconocimiento de su contenido exacto de agua (cuadrados), pudiendo ver que aquellos donde se especifica (puntos) no presenta diferencias tan significativas o se encuadran con los presentes resultados.

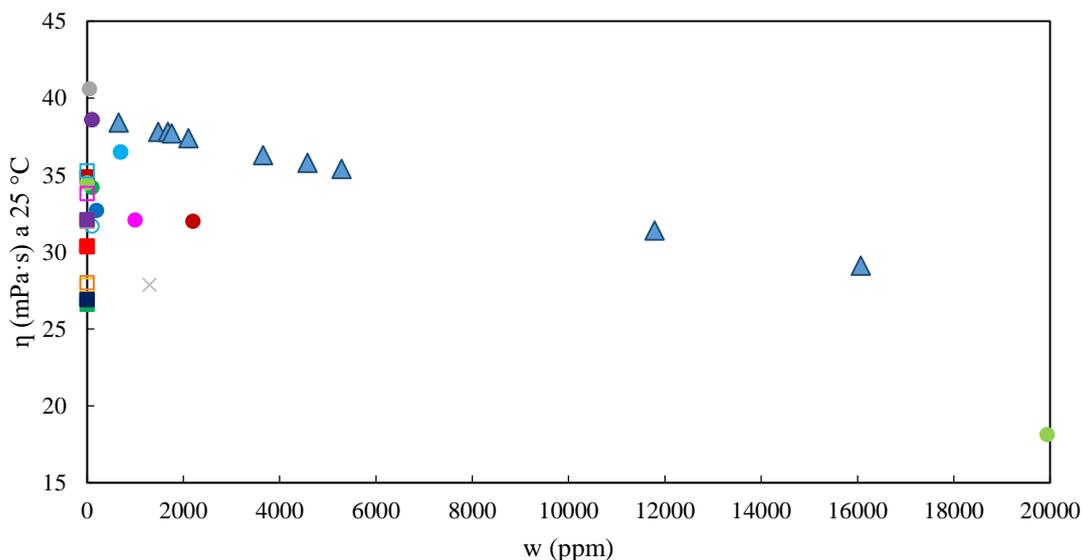


Figura 6.2.2. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.6, 30 (\blacksquare), 31 (\square), 37 (\blacksquare), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 42 (\square), 47 (\square), 49 (\blacksquare), 50 (\blacksquare), 58 (\bullet), 72 (\circ), 73 (\times), 78 (\bullet), 83 (\times), 85 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 89 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 112 (\blacksquare), 115 (\bullet) y 116 (\bullet).

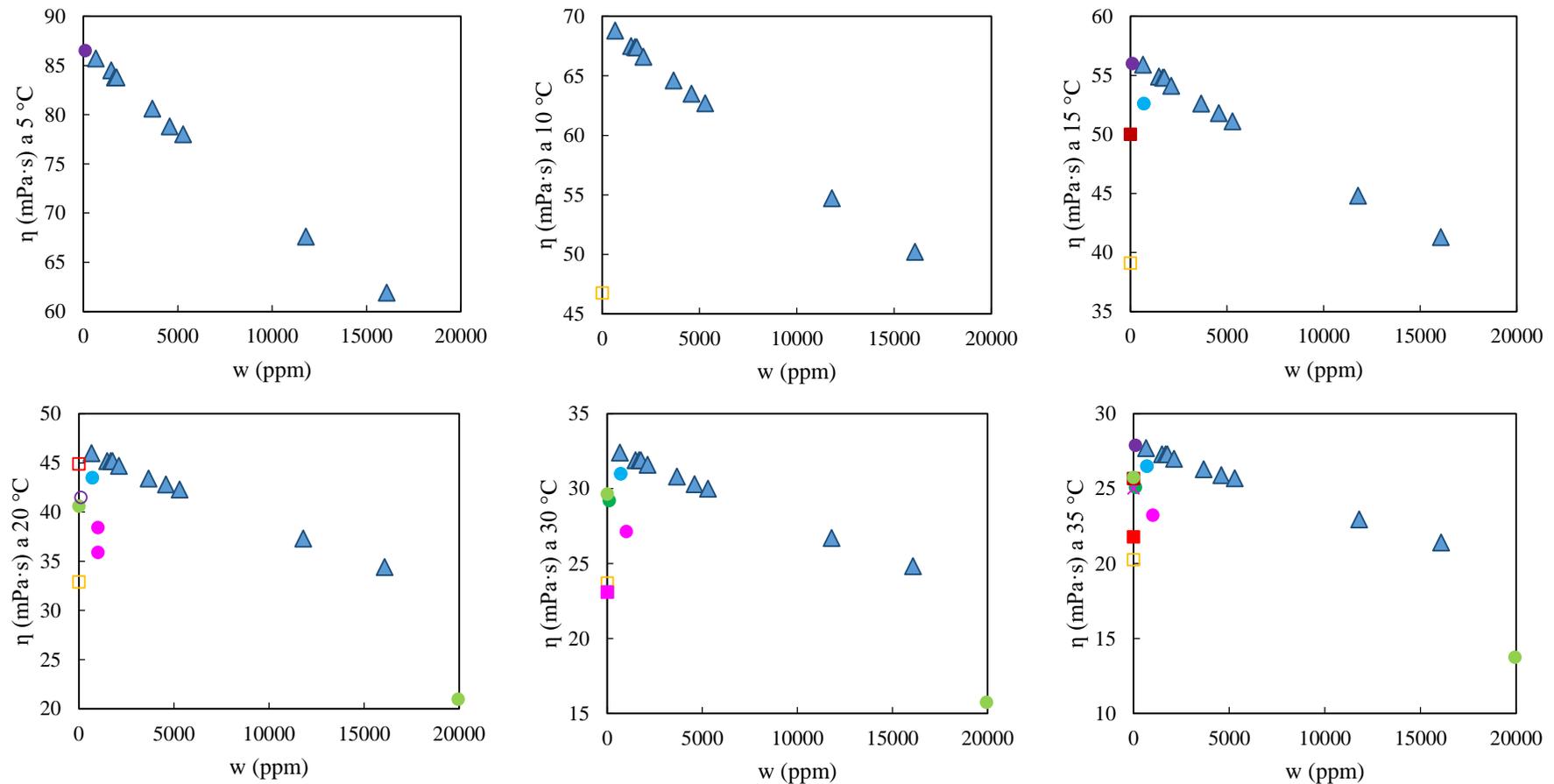


Figura 6.2.2. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.6, 30 (\square), 31 (\square), 37 (\blacksquare), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 42 (\square), 47 (\square), 49 (\blacksquare), 50 (\blacksquare), 58 (\bullet), 72 (\circ), 73 (\circ), 78 (\bullet), 83 (\times), 85 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 89 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 112 (\blacksquare), 115 (\bullet) y 116 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

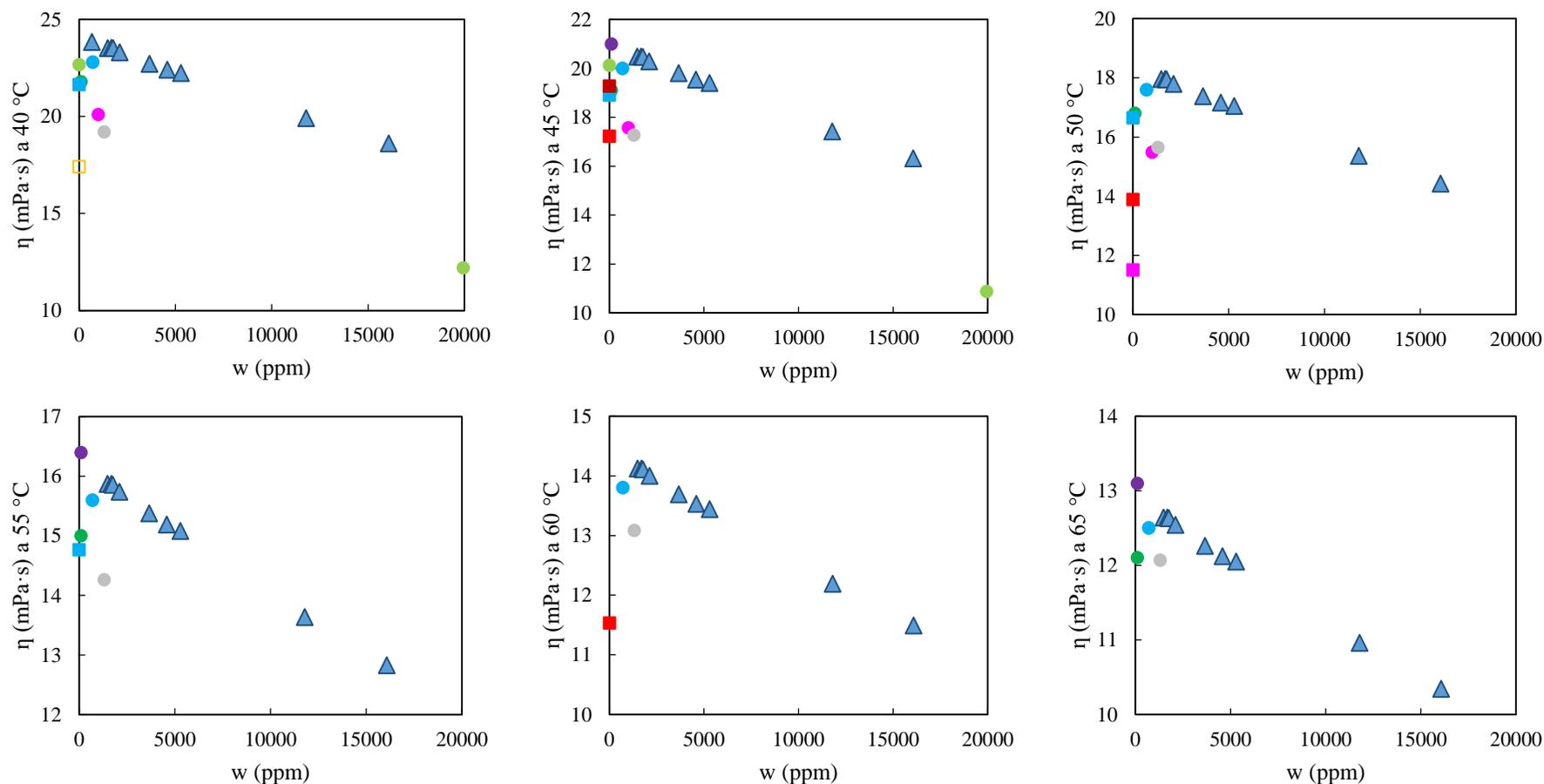


Figura 6.2.2. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.6, 30 (\square), 31 (\square), 37 (\blacksquare), 39 (\square), 40 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 47 (\square), 49 (\blacksquare), 50 (\blacksquare), 58 (\bullet), 72 (\circ), 73 (\bullet), 78 (\bullet), 83 (\times), 85 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 89 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 112 (\blacksquare), 115 (\bullet) y 116 (\bullet).

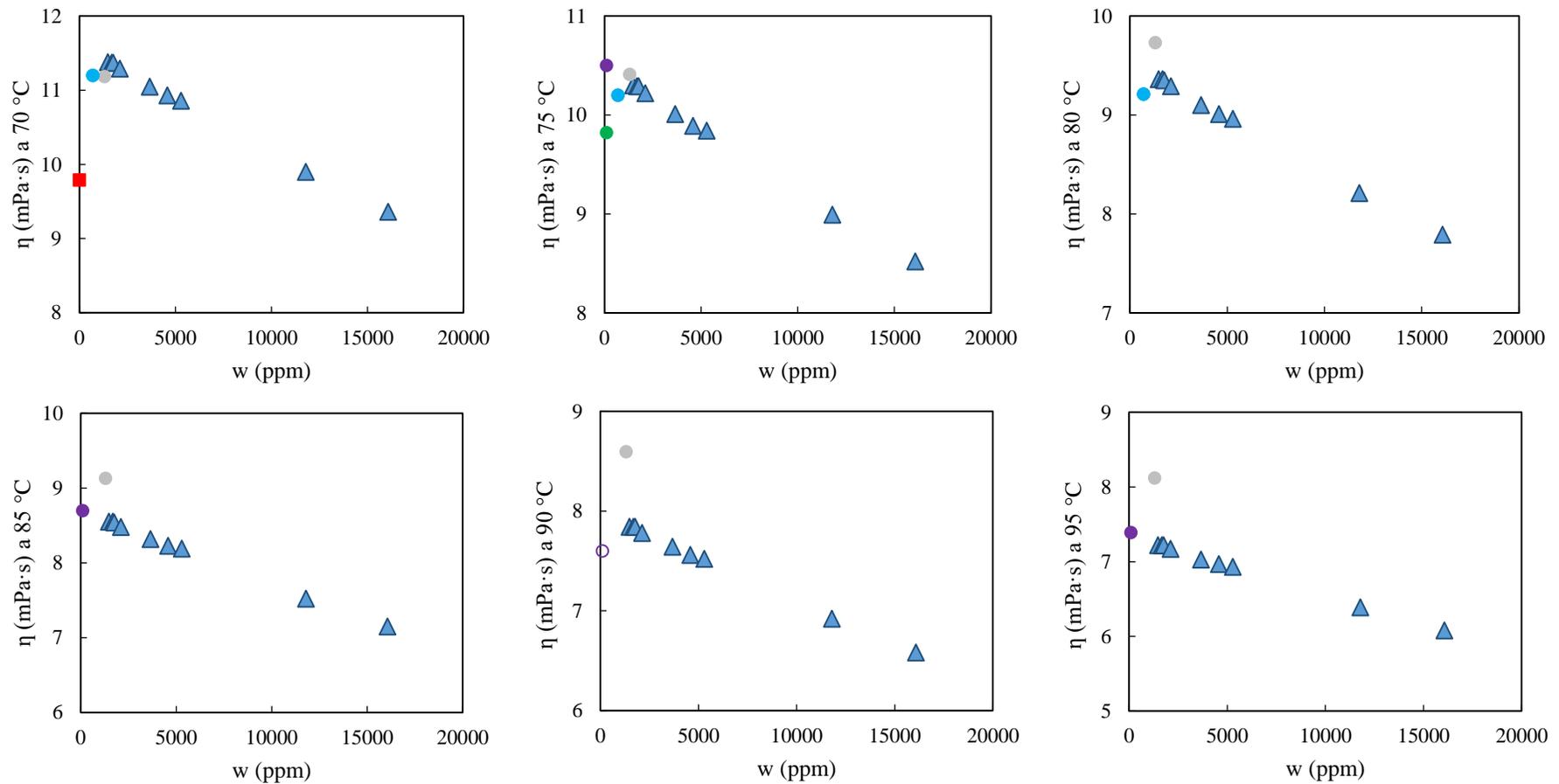


Figura 6.2.2. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.6, 30 (\square), 31 (\square), 37 (\blacksquare), 39 (\square), 40 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 47 (\square), 49 (\blacksquare), 50 (\blacksquare), 58 (\bullet), 72 (\circ), 73 (\circ), 78 (\bullet), 83 (\times), 85 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 89 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 112 (\blacksquare), 115 (\bullet) y 116 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados experimentales obtenidos pueden relacionarse con lo explicado acerca de la estructura del EAN y sus alteraciones ante la adición de agua. De esta forma, la disminución de la viscosidad con el incremento de la proporción de agua se asocia al debilitamiento y destrucción de los puentes de hidrógeno que participan en la estructura del líquido iónico^{116, 184}. Además, la viscosidad, que es una propiedad relacionada con los mecanismos de transporte, presenta una mayor variación que la densidad. Este hecho se vincula con que este tipo de propiedades presentan una significativa relación con los elementos estructurales, en este caso la red de enlaces-H, que al destruirse o debilitarse permiten una mayor movilidad de los componentes.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la viscosidad en mPa·s de nuestras disoluciones acuosas con la temperatura en °C. Dentro de los estudios de viscosidad de este tipo de líquidos, uno de los modelos más extendidos es el de Vogel-Tamman-Fulcher^{42, 98, 196} con su ecuación VTF, donde A y B son parámetros ajustables y T₀ se correspondería con la temperatura de Vogel o de transición vítrea¹⁹⁷⁻¹⁹⁹, la cual cuando es desconocida también se incluye como variable junto con A y B:

$$\eta = Ae^{B/(T+273.15-T_0)} \quad (6.2.2)$$

En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.2.1 la viscosidad experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse las tendencias decrecientes entre la propiedad física y esta variable, las cuales pueden ajustarse a la ecuación (6.2.1) Asimismo, también se relacionan con la temperatura los valores $\eta_{EAN, 0}$ calculados previamente y que se muestran en la Tabla 6.2.1. Se puede comprobar en la Figura 6.2.3 cómo estos valores, que corresponden a una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia VTF decreciente con la temperatura similar a los datos experimentales.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

¹¹⁶ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. *J. Solut. Chem.* **2015**, *44*, 686–702.

¹⁸⁴ Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.

¹⁹⁶ Cabeza, O.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Varela, L. M. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*; Kokorin, A. Ed.; InTech, Rijeka, Croatia, 2011; pp. 111–136.

¹⁹⁷ Vogel, H. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.

¹⁹⁸ Tamman, G.; Hesse, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.

¹⁹⁹ Fulcher, G.S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1952**, *8*, 339–360.

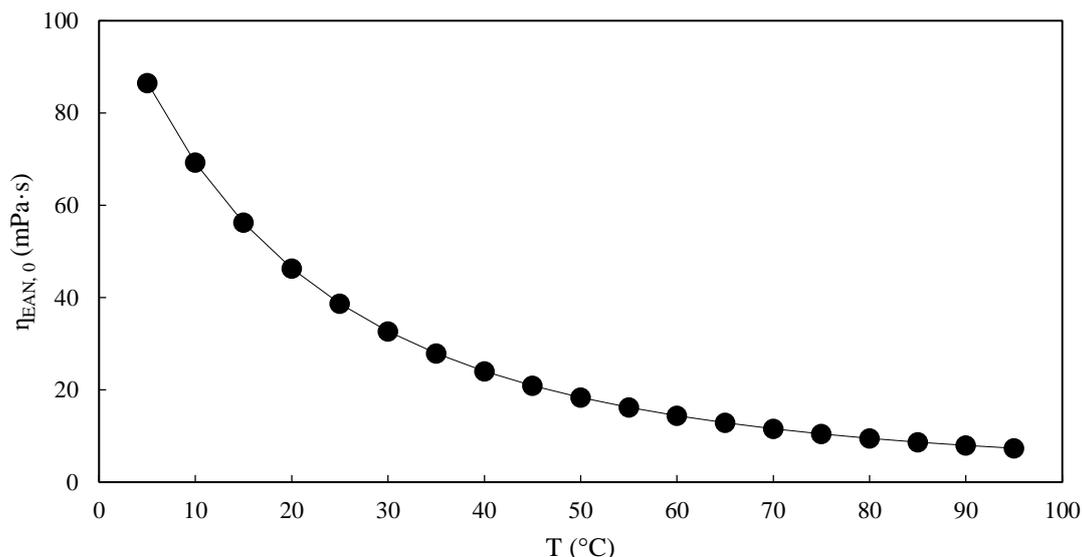


Figura 6.2.3. Datos de viscosidad (η) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\eta_{EAN,0}$) frente a la temperatura (T).

Los parámetros de la ecuación (6.2.2) correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de EAN medidas, así como para los valores extrapolados para $w = 0$ ppm, se recogen en la Tabla 6.2.2, donde se incluyen las respectivas desviaciones porcentuales ($s\%$).

Tabla 6.2.2. Parámetros de ajuste VTF (A , B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.2.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	A (mPa·s)	B (K)	T₀ (K)	s%
0	0.2111	778.8	148.7	0.06
660	0.1917	804.3	146.4	0.12
1480	0.2169	765.6	149.8	0.07
1680	0.2081	780.4	148.1	0.07
1760	0.2077	780.7	148.1	0.10
2110	0.2112	773.6	148.7	0.05
3660	0.2143	764.6	149.2	0.07
4580	0.2079	773.1	148.0	0.10
5290	0.2120	766.5	148.4	0.07
11790	0.2105	751.9	147.9	0.05
16070	0.2106	742.0	147.6	0.06

El descenso medio de viscosidad registrado por el gradiente de temperatura dentro del intervalo medido es de 71 mPa·s, lo que supone una disminución mayor al 90 % respecto al valor de la temperatura más baja medida. Por lo tanto, la temperatura es una variable indiscutiblemente más influyente en la viscosidad de las mezclas que el contenido de agua en los rangos estudiados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta disminución de la propiedad física por el gradiente de temperatura es de esperar por la intrínseca relación de esta variable con el movimiento de las moléculas. Una temperatura superior implica una cantidad de energía en las moléculas mayor que favorece su movimiento. Las propiedades de transporte de masa, como la viscosidad, se verán consecuentemente influenciadas de forma significativa por este parámetro.

Aunque se asocia este aumento de la movilidad, o disminución de viscosidad, parcialmente con el debilitamiento de la red estructural por la mayor energía en los iones, la estructura del EAN no parece sufrir un cambio apreciable debido al gradiente de temperatura⁹⁸. De esta forma, al incrementarse la temperatura se mantienen los límites entre capas aumentando únicamente la fluidez mecánica⁶⁶.

Otro modelo extendido para viscosidad en líquidos es el modelo de Arrhenius²⁰⁰⁻²⁰¹, el cual formula una relación lineal entre el logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura en K. La ecuación establecida por la ley de Arrhenius se muestra a continuación, donde R es la constante de los gases ideales. Esta ecuación nos da también información acerca de la viscosidad a temperatura infinita (η_{∞}), así como de la energía de activación necesaria para el flujo (E_a):

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_a}{RT} \quad (6.2.3)$$

El estudio con el modelo de Arrhenius se muestra en la Figura 6.2.4, donde puede apreciarse que los resultados muestran una desviación respecto a la teórica linealidad. El hecho de que los resultados no se adecúen a la ley de Arrhenius se asocia a que la energía de activación no es constante en el intervalo de temperaturas. La E_a se encuentra relacionada con los coeficientes de relajación debido a la existencia de puentes-H en la estructura, lo que genera que las E_a asociadas al EAN sean muy altas en comparación con otros líquidos²⁰². La variación en la E_a se asocia a una disminución de los coeficientes de relajación y transporte debido a la enorme reducción de microestados al disminuir la T⁴². Esta disminución de microestados podría relacionarse con que, a alta T, la mayor vibración de los iones debilita los puentes-H. Por otro lado, la conductividad presentada por el PAN es inferior a la del EAN, lo cual se relaciona con el cambio de viscosidad entre los LIs.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁶⁶ Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9232–9239.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

²⁰⁰ Petrowsky, M.; Fleshman, A. M.; Frech, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2971–2978.

²⁰¹ Thoms, E.; Grzybowski, A.; Pawlus, S.; Paluch, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1783–1787.

²⁰² Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Waselikowski, S.; Hunger, J.; Stoppa, A.; Walther, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 19–25.

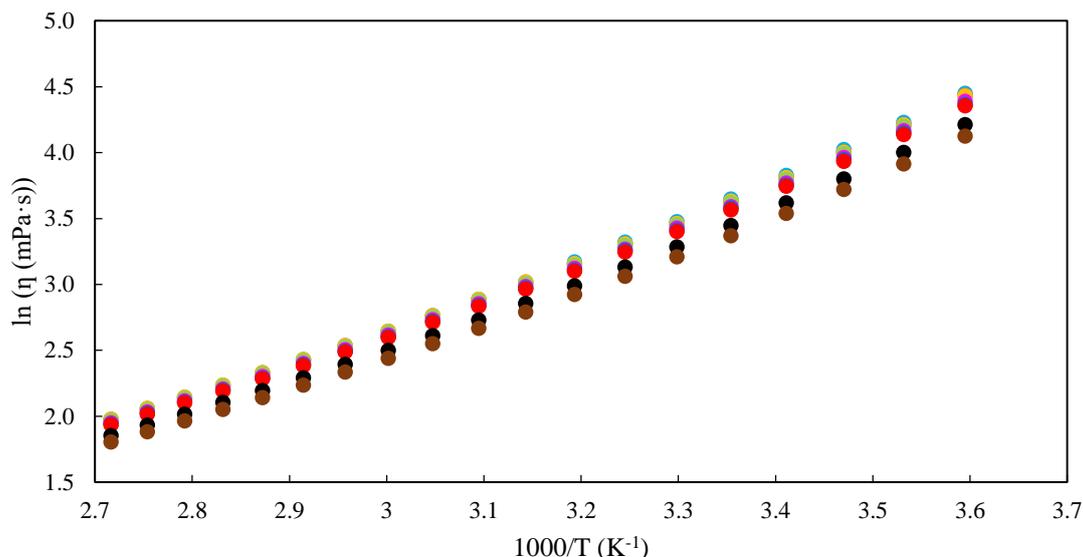


Figura 6.2.4. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius de EAN con diferentes contenidos en agua: 660 ppm (azul claro), 1480 ppm (naranja), 1680 ppm (gris), 1760 ppm (amarillo), 2110 ppm (verde claro), 3660 ppm (rosa), 4580 ppm (azul), 5290 ppm (rojo), 11790 ppm (negro) y 16070 ppm (marrón).

Comparando las ecuaciones de ambos modelos, se puede comprobar que cuando $T \gg T_0$, de tal manera que T_0 se vuelve no significativa o despreciable, la forma de las ecuaciones coincide. Siguiendo esta línea de pensamiento, se pueden relacionar los términos de los ajustes tal que $A = \eta_\infty$ mientras que $B = E_a/R$, donde R es constante por lo que las variaciones de B dependen únicamente de E_a . Sin embargo, no se aprecia una tendencia definida de los parámetros de ajuste VTF frente a la concentración de agua, detectando una gran dispersión de los valores calculados.

Poniendo en conjunto toda la discusión anterior, se ha observado que la viscosidad puede relacionarse de manera precisa, tanto frente al contenido en agua como la temperatura, dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, un punto que se ha encontrado de interés es la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario EAN-agua, con el fin de establecer la viscosidad de estas mezclas en función de ambas variables, w y T , simultáneamente.

Siguiendo la misma meta aplicada en el apartado 6.1, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación (6.2.1) con la temperatura. De los dos parámetros, $\eta_{EAN,0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.2.3 con la temperatura, observando una dependencia que puede ajustarse según la ecuación (6.2.2) con los parámetros mostrados en la Tabla 6.2.2, dando lugar a:

$$\eta_{EAN,0}(T) = 0.2111e^{778.8/(T+273.15-148.7)} \quad (6.2.4)$$

Por su parte, el parámetro de ajuste de la ecuación (6.2.1) para el EAN (A_{EAN}) presenta en la Tabla 6.2.1 una tendencia ascendente respecto a la temperatura. Este parámetro se ajusta con un coeficiente de correlación de 0.9997 a la siguiente curva polinómica de grado 2, la cual se representa en la Figura 6.2.5:

$$\ln -A_{EAN}(T) = -6.246 - 4.994 \cdot 10^{-2}T + 1.740 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (6.2.5)$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

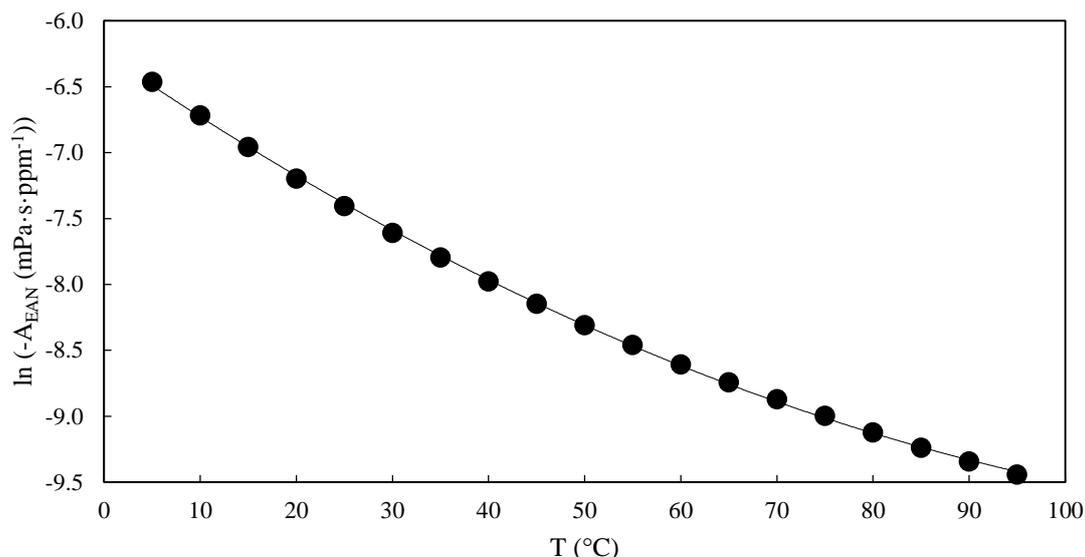


Figura 6.2.5. Parámetro de ajuste A_{EAN} de la ecuación (6.2.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T).

Cuando se aplica la ecuación (6.2.1) en EAN, se cumple que $\eta_{LI,0} = \eta_{EAN,0}$ y $A_{IL} = A_{EAN}$. De tal manera que, si se sustituyen las ecuaciones (6.2.4) y (6.2.5) en ella, se obtiene la ecuación (6.2.6), la cual establece la viscosidad del EAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. Esta expresión presenta datos de viscosidad calculados con $s\%$ de 0.4 respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída de la viscosidad con la adición de 20000 ppm de agua del 28 %, la cual alcanza un 41 % a los 30000 ppm.

$$\eta_{EAN}(w, T) = 0.2111e^{778.8/(T+273.15-148.7)} - e^{-6.246-4.994 \cdot 10^{-2}T+1.740 \cdot 10^{-4}T^2} w \quad (6.2.6)$$

Una vez discutido el más conocido de los líquidos iónicos que se han estudiado, se continúa con el otro PLI, PAN. Como se ha mencionado en secciones anteriores, el PAN presenta un grupo CH_2 más en la cadena alquílica de su catión.

A partir de los resultados de PAN, mostrados en la Tabla 5.2.1, se buscó la relación de la viscosidad con la concentración de agua, representando sus correspondientes viscosidades experimentales a cada temperatura de trabajo en la Figura 6.2.6.

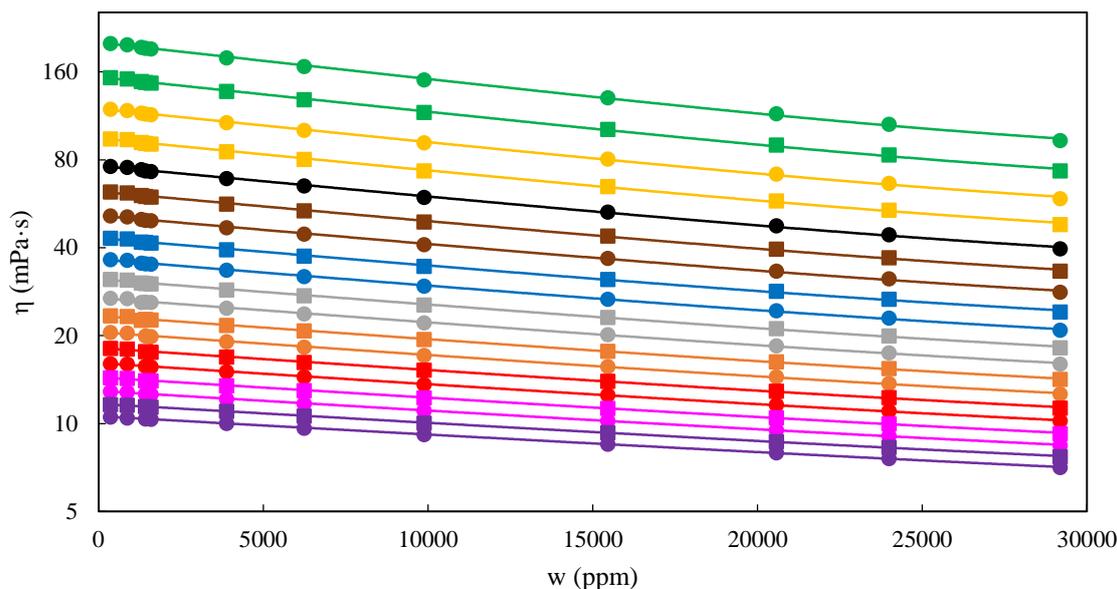


Figura 6.2.6. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Los datos experimentales representados en la Figura 6.2.5 muestran que esta propiedad física disminuye para el PAN con el aumento de la concentración de agua, al igual que ocurría anteriormente con el EAN. El descenso medio de viscosidad registrado por la diferencia de contenido en agua dentro del intervalo medido es de 26 mPa·s, lo que supone un descenso del 42% respecto al valor de la concentración más pequeña de agua medida. La relación entre la viscosidad de la mezcla de PAN (η_{PAN}) en mPa·s y w en ppm, puede ajustarse a una expresión matemática derivada de la ecuación (6.1):

$$\eta_{PAN} = \eta_{PAN,0} + A_{PAN,1}w + A_{PAN,2}w^2 \quad (6.2.7)$$

donde, a una temperatura dada, $A_{PAN,1}$ y $A_{PAN,2}$ se corresponden con los parámetros de ajuste de la ecuación y $\eta_{PAN,0}$ a la viscosidad de PAN puro, con contenido de agua nulo. Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de PAN, visibles en la Figura 6.2.6, se recogen en la Tabla 6.2.3, junto sus R^2 .

Tabla 6.2.3. Parámetros de ajuste ($A_{PAN,1}$ y $A_{PAN,2}$), viscosidad PAN puro ($\eta_{PAN,0}$) y coeficiente de correlación (R^2) calculados para la ecuación (6.2.7) en el sistema binario de PAN con agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\eta_{PAN,0}$ (mPa·s)	$A_{PAN,1} \cdot 10^3$ (mPa·s·ppm ⁻¹)	$A_{PAN,2} \cdot 10^8$ (mPa·s·ppm ⁻²)	R^2
5	201.6	-5.729	7.074	0.9990
10	153.7	-4.182	5.026	0.9990
15	119.7	-3.140	3.731	0.9989
20	94.8	-2.398	2.802	0.9989
25	76.3	-1.851	2.100	0.9988
30	62.3	-1.456	1.629	0.9988

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

35	51.6	-1.164	1.283	0.9987
40	43.2	-0.9434	1.030	0.998
45	36.5	-0.7642	0.8041	0.9987
50	31.2	-0.6293	0.6465	0.9986
55	26.9	-0.5220	0.5206	0.998
60	23.39	-0.4362	0.4224	0.998
65	20.56	-0.3748	0.3623	0.9989
70	18.15	-0.3191	0.2991	0.9991
75	16.11	-0.2722	0.2455	0.9993
80	14.40	-0.2340	0.2026	0.9995
85	12.93	-0.2021	0.1673	0.9996
90	11.68	-0.1764	0.1419	0.9998
95	10.59	-0.1534	0.1157	0.99988

Al igual que para EAN, se han encontrado valores de viscosidad publicados correspondientes al PAN y a sus mezclas acuosas, cuyas referencias se listan en la Tabla 2.7. Se realiza la comparación gráfica de estos valores con los del presente trabajo en la Figura 6.2.7, en la que se sigue el mismo formato aplicado previamente para EAN, mostrando de manera separada la gráfica de 25 °C.

En esta ocasión, se vuelve a apreciar que los datos contenidos en este trabajo se ubican alrededor de la mayoría de los valores con limitadas excepciones. Destaca como anomalía el trabajo de Sonnleitner *et al.* de 2015¹⁰³, que presenta viscosidades inferiores a las del resto de trabajos y cuyos valores para EAN se alinean con los de este trabajo.

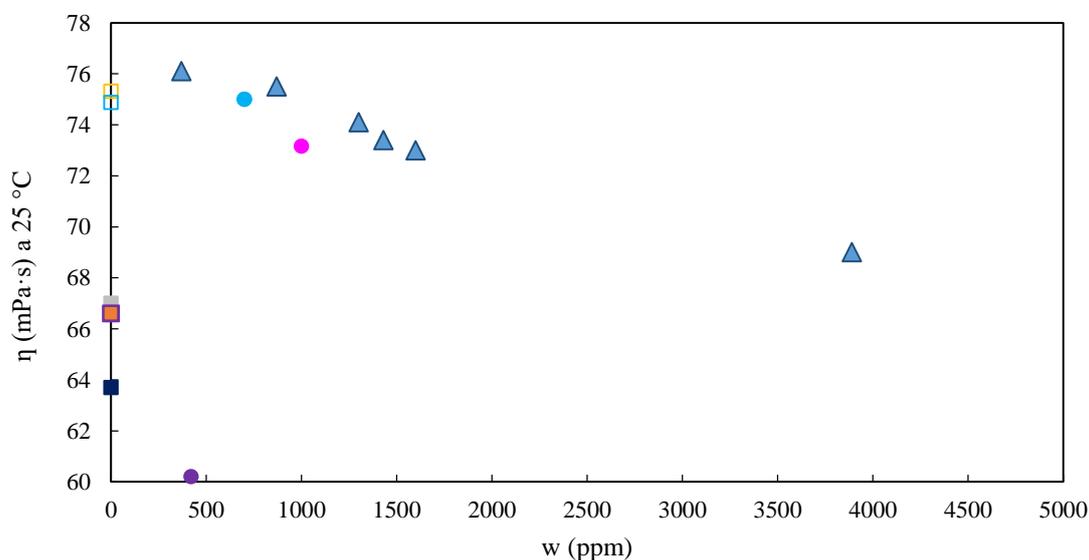


Figura 6.2.7. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.7, 40 (\blacksquare), 45 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ) y 103 (\bullet).

¹⁰³ Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M. *et al. J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8826–8841.

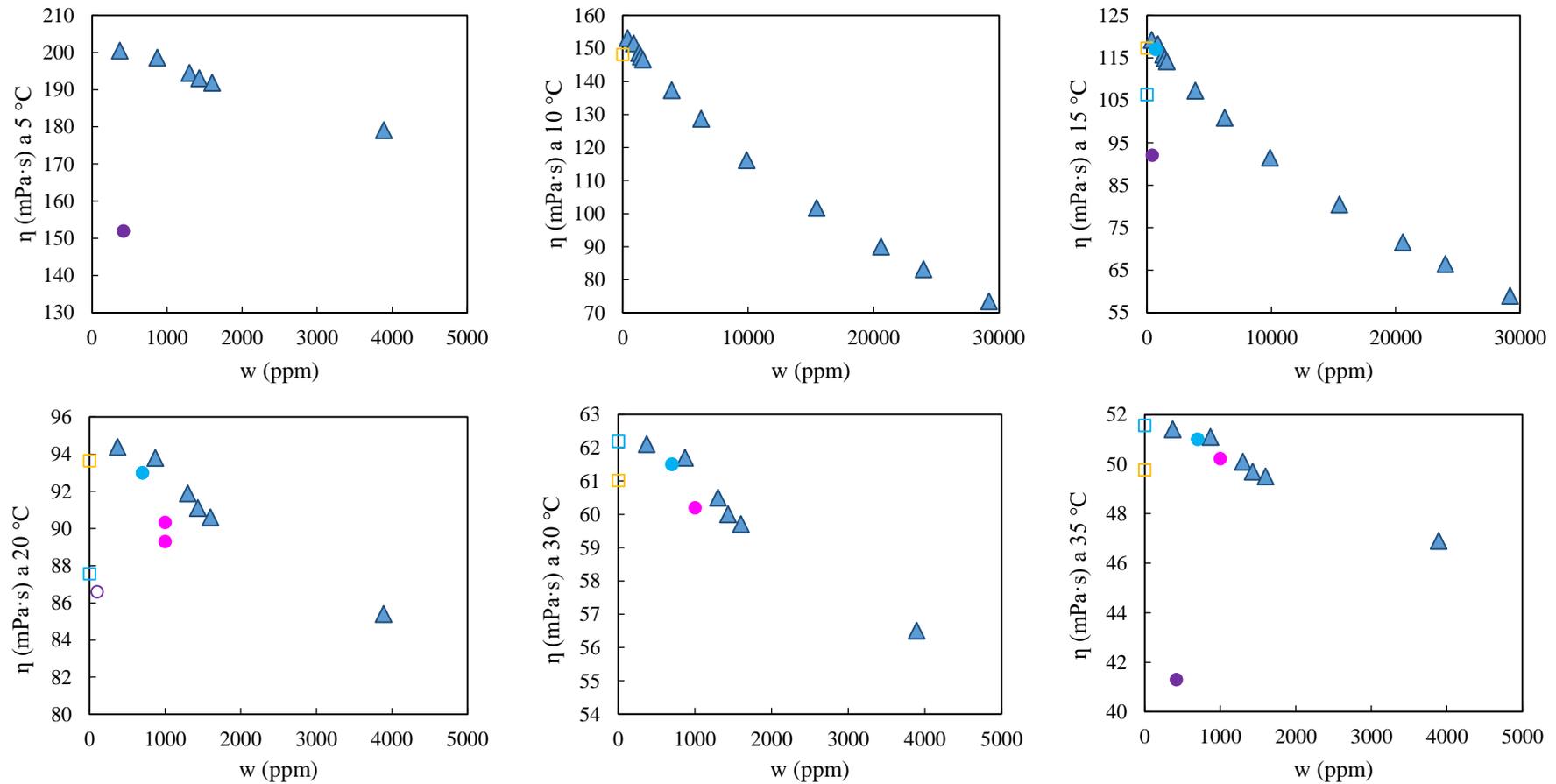


Figura 6.2.7. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.7, 40 (\blacksquare), 45 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ) y 103 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

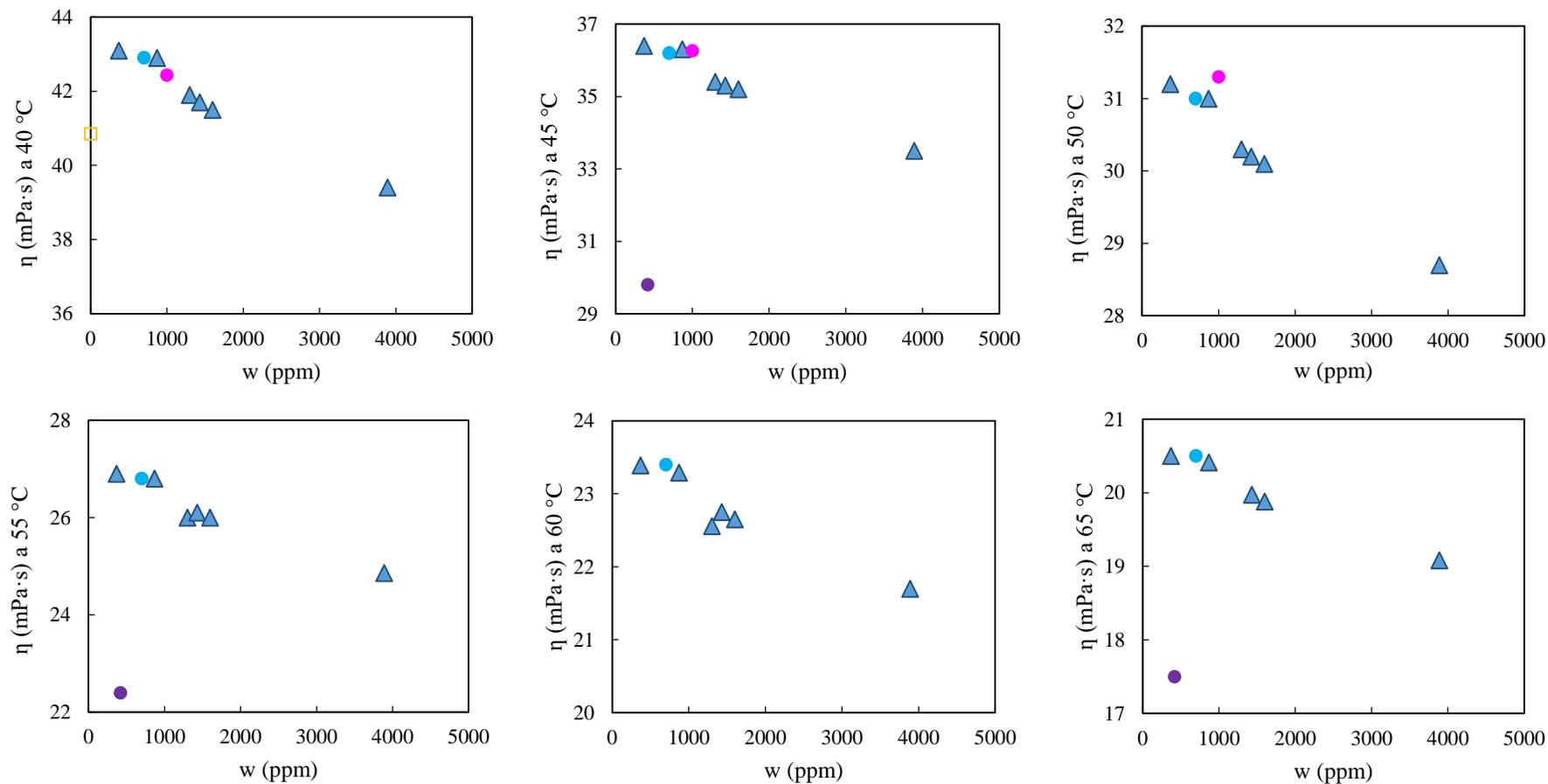


Figura 6.2.7. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.7, 40 (\blacksquare), 45 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ) y 103 (\bullet).

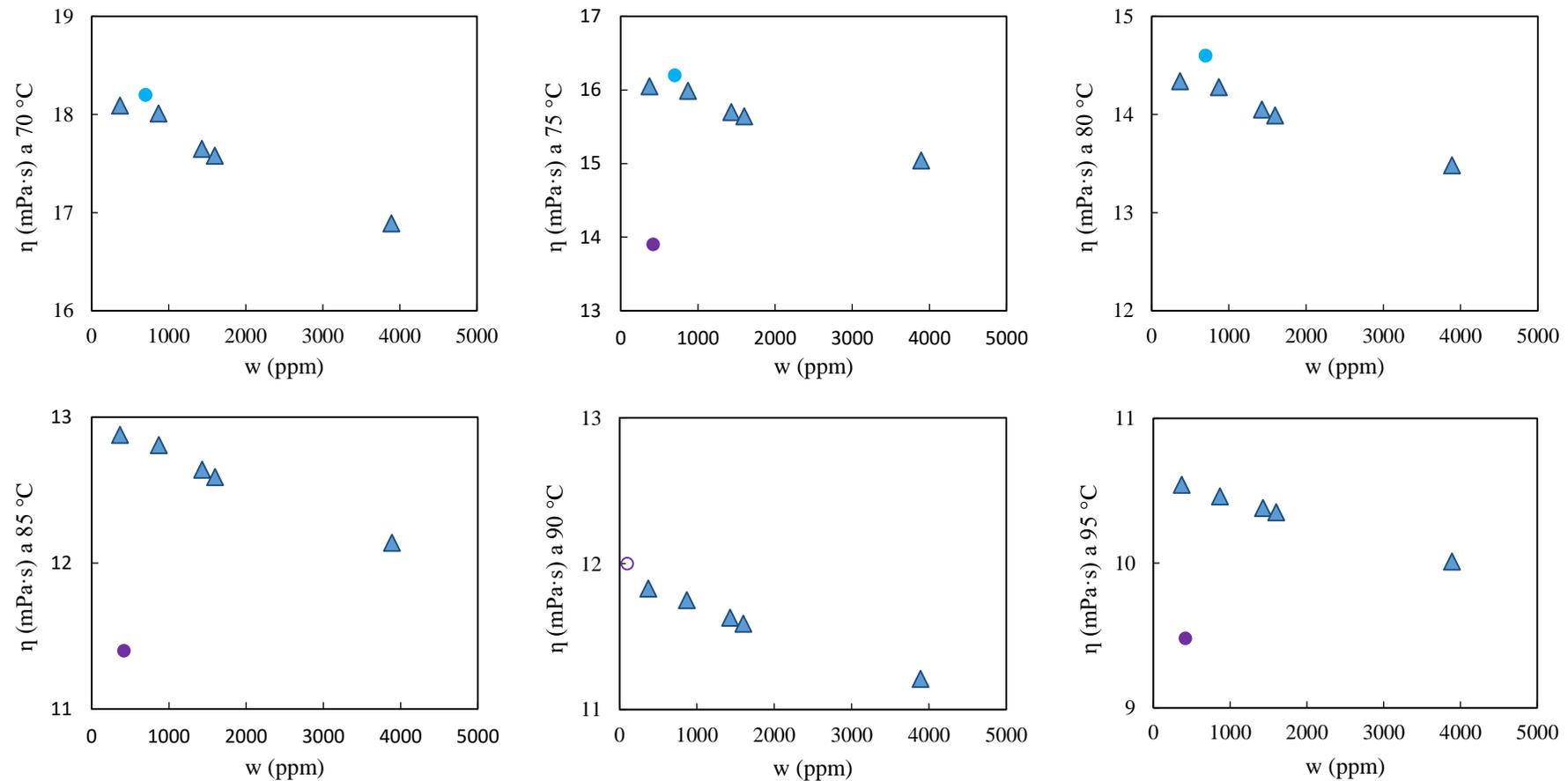


Figura 6.2.7. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.7, 40 (\blacksquare), 45 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ) y 103 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha mencionado previamente, la estructura del PAN es similar a la del EAN, pudiendo observarse aun así un efecto debido a la incorporación de un grupo CH₂ a la cadena. Al comparar los resultados obtenidos para los líquidos iónicos puros, se observa una mayor viscosidad en la cadena alquílica más larga. Este incremento de la viscosidad se relaciona, principalmente, con el hecho de que las fuerzas de interacción de Van der Waals en los agregados apolares son más fuertes al incrementar la cadena alquílica, tal como se explicó anteriormente^{42, 98, 189}. Asimismo, el incremento del volumen de la zona apolar aumenta los impedimentos para el movimiento, como se ha visto para otros LIs¹⁸⁹. Por otro lado, el incremento de la viscosidad con la cadena alquílica también se explica parcialmente desde los dominios polares, donde anteriormente se ha descrito un mayor número de puentes-H en el PAN respecto al EAN^{98, 183}.

La adición de agua al PAN produce una influencia semejante al EAN, pudiendo relacionar la disminución de la viscosidad con el debilitamiento de la red de puentes de hidrógeno. No obstante, cabe destacar que la variación es más intensa que en el EAN. Este hecho se asocia a la alta dificultad de movimiento de los iones en el PAN respecto al EAN, lo que provoca que la adición de agua sea más efectiva como lubricante en este LI para la movilización de los iones.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la viscosidad de estas mezclas con la temperatura en °C. En el apartado 5.2, se mostraba en la Figura 5.2.2 la viscosidad experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse una tendencia decreciente entre la propiedad física y la magnitud, la cual puede definirse mediante una curva tipo VTF dada por la ecuación (6.2.2), previamente aplicada al EAN.

Asimismo, también se relacionan con la temperatura los $\eta_{\text{PAN}, 0}$ calculados previamente, que se muestran en la Tabla 6.2.3. Se puede comprobar en la Figura 6.2.8 cómo estos valores, que corresponden a una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia decreciente con la temperatura similar a los datos experimentales.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

¹⁸³ Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13878–13888.

¹⁸⁹ Umaphathi, R.; Attri, P.; Venkatesu, P. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5971–5982.

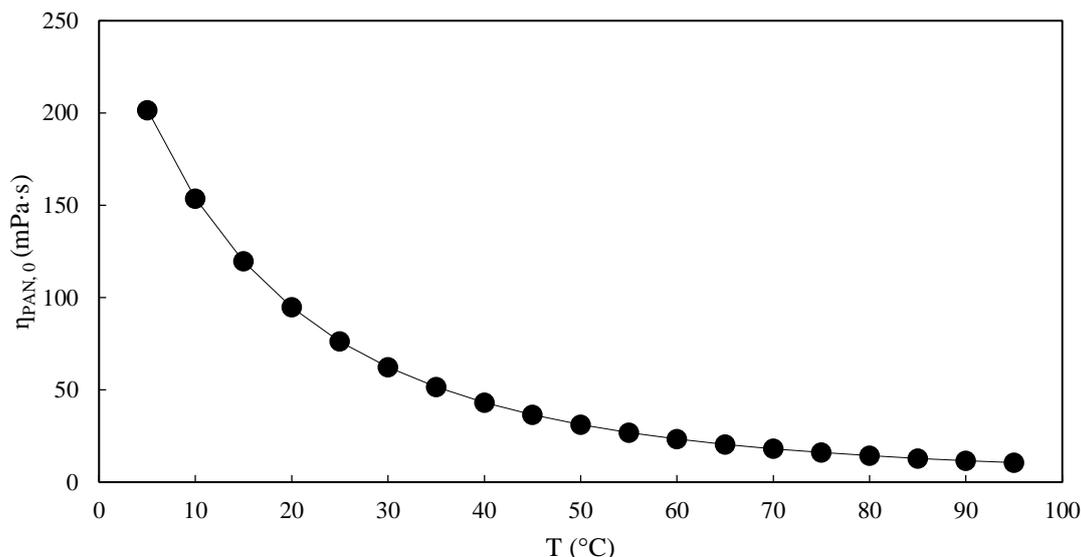


Figura 6.2.8. Datos de viscosidad (η) calculados para PAN con contenido nulo de agua ($\eta_{\text{PAN},0}$) frente a la temperatura (T).

Los parámetros de la ecuación (6.2.2) correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de PAN medidas, así como para los valores extrapolados para $w = 0$ ppm, se recogen en la Tabla 6.2.4, junto con sus respectivas desviaciones porcentuales.

Tabla 6.2.4. Parámetros de ajuste (A , B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.2.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	A (mPa·s)	B (K)	T₀ (K)	s%
0	0.1823	869.5	154.1	0.10
370	0.1751	882.2	152.9	0.07
870	0.1671	897.2	151.4	0.12
1300	0.1406	939.1	148.3	0.12
1430	0.1947	844.4	155.8	0.07
1600	0.1926	847.5	155.4	0.06
3890	0.1979	833.1	155.8	0.08
6240	0.1956	830.3	155.2	0.09
9890	0.2048	806.9	155.9	0.09
15460	0.2026	795.6	155.2	0.07
20580	0.2035	781.3	154.9	0.07
23990	0.2032	773.3	154.6	0.08
29190	0.2077	752.6	154.9	0.07

El descenso medio de viscosidad registrado por el gradiente de temperatura dentro del intervalo medido es de 148 mPa·s, lo que supone una disminución del 94 % respecto al valor medido a 5 °C. Por lo tanto, la temperatura es una variable indiscutiblemente más influyente, en la viscosidad de las mezclas, que el contenido de agua en los rangos estudiados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha mencionado anteriormente, el descenso de la viscosidad con la temperatura se debe al vínculo entre estas magnitudes. Asimismo, al igual que en EAN, la estructura del PAN no parece sufrir un cambio apreciable debido al gradiente de temperatura ⁹⁸. De esta forma, al incrementarse la temperatura se mantienen los límites entre capas, aumentando únicamente la fluidez mecánica ⁶⁶.

Al igual que se ha hecho para las disoluciones acuosas de EAN, se aplica el modelo de Arrhenius (ecuación 6.2.3) a los datos de viscosidad de la Figura 6.2.6. En esta ocasión, se observa en la Figura 6.2.9 una situación similar a la previamente vista en EAN. La desviación respecto a la linealidad de Arrhenius indica que, al igual que el EAN, las E_a del PAN no son constantes, variando con la temperatura.

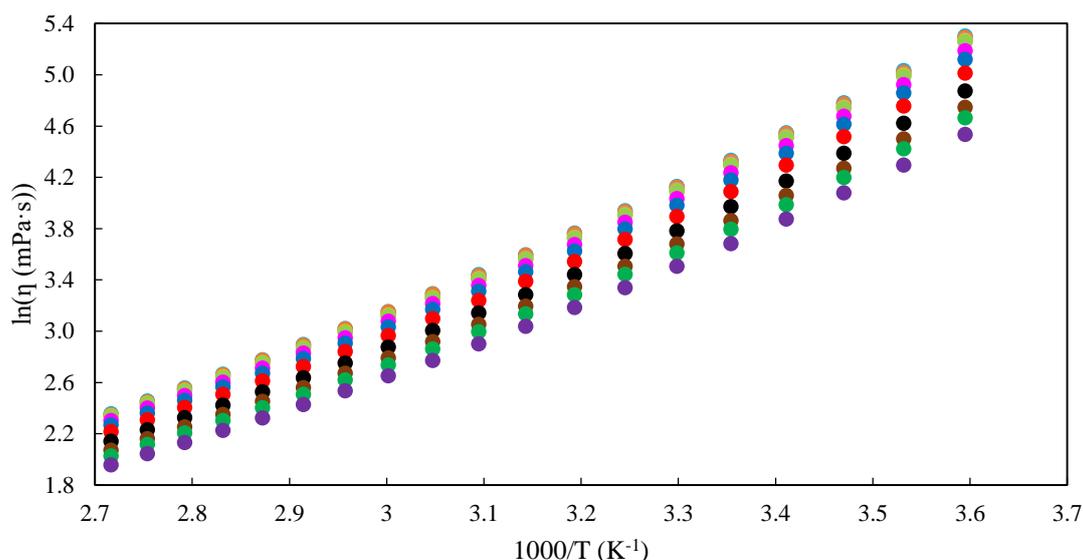


Figura 6.2.9. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius de PAN con diferentes contenidos en agua: 370 ppm (azul claro), 870 ppm (naranja), 1300 ppm (gris), 1430 ppm (amarillo), 1600 ppm (verde claro), 3890 ppm (rosa), 6240 ppm (azul), 9890 ppm (rojo), 15460 ppm (negro), 20580 ppm (marrón), 23990 ppm (verde) y 29190 ppm (malva).

De manera similar a lo que ocurre con el sistema EAN-agua, no se aprecia una tendencia definida de los parámetros de ajuste VTF, mostrados en la Tabla 6.2.4, frente a la concentración de agua. Aunque parece intuirse a un nivel mayor que en el caso previo, habiendo la impresión de que A aumenta mientras B y T_0 disminuyen. Esto implicaría que, a mayor contenido en agua, la viscosidad a temperatura infinita se incrementa, a la vez que se reduce la energía necesaria para la activación del flujo y la temperatura de Vogel.

Revisando los resultados discutidos para el PAN, se observa que, al igual que para el EAN, su viscosidad puede relacionarse de manera precisa tanto frente al contenido en agua como la temperatura dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, se procede a la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario PAN-agua, con el fin de

⁶⁶ Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9232–9239.

⁹⁸ Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.

establecer la viscosidad de estas mezclas en función de ambas variables, w y T , simultáneamente como se hizo con el sistema anterior.

Siguiendo el tratamiento de los datos de EAN, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación (6.2.7) en la Tabla 6.2.3 con la temperatura. De los parámetros, $\eta_{PAN,0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.2.8 con la temperatura, observando una dependencia tipo VTF que puede ajustarse según la ecuación 6.2.2 con los parámetros mostrados en la Tabla 6.2.4, dando lugar a que

$$\eta_{PAN,0}(T) = 0.1823e^{869.5/(T+273.15-154.1)} \quad (6.2.8)$$

Por su parte, los parámetros de ajuste de la ecuación (6.2.7) presentan en la Tabla 6.2.3 tendencias opuestas, aumentando $A_{PAN,1}$ y disminuyendo $A_{PAN,2}$ respecto a T . Ambos parámetros se ajustan a las curvas mostradas a continuación con R^2 de 0.9996 y 0.9994 respectivamente, siendo visibles en la Figura 6.2.10:

$$\ln -A_{PAN,1}(T) = -4.917 - 5.883 \cdot 10^{-2}T + 1.951 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (6.2.9)$$

$$\ln A_{PAN,2}(T) = -16.22 - 6.074 \cdot 10^{-2}T + 1.633 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (6.2.10)$$

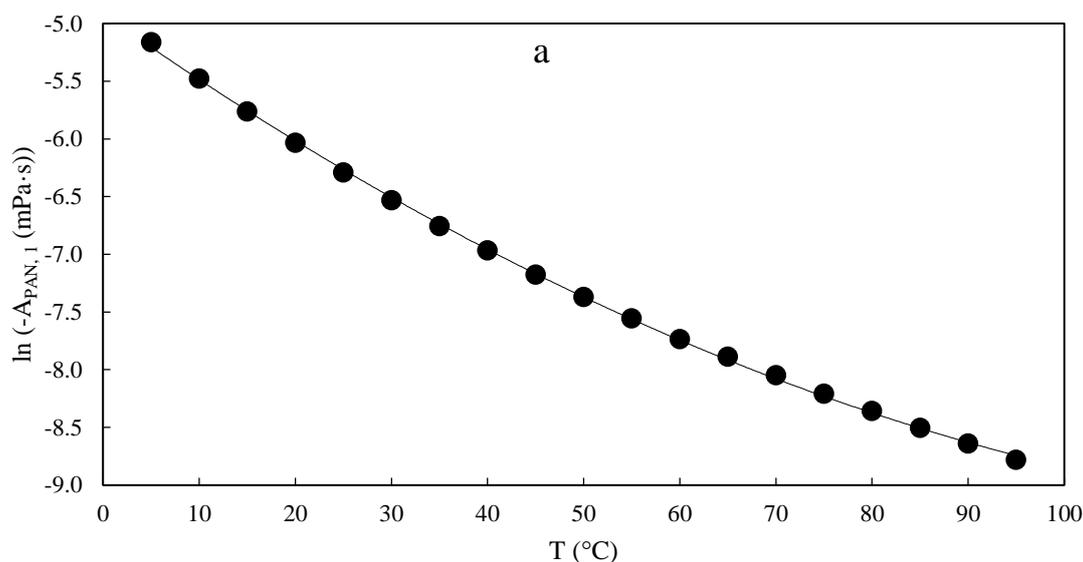


Figura 6.2.10. Parámetros de ajuste $A_{PAN,1}$ (a) y $A_{PAN,2}$ (b) de la ecuación (6.2.7) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

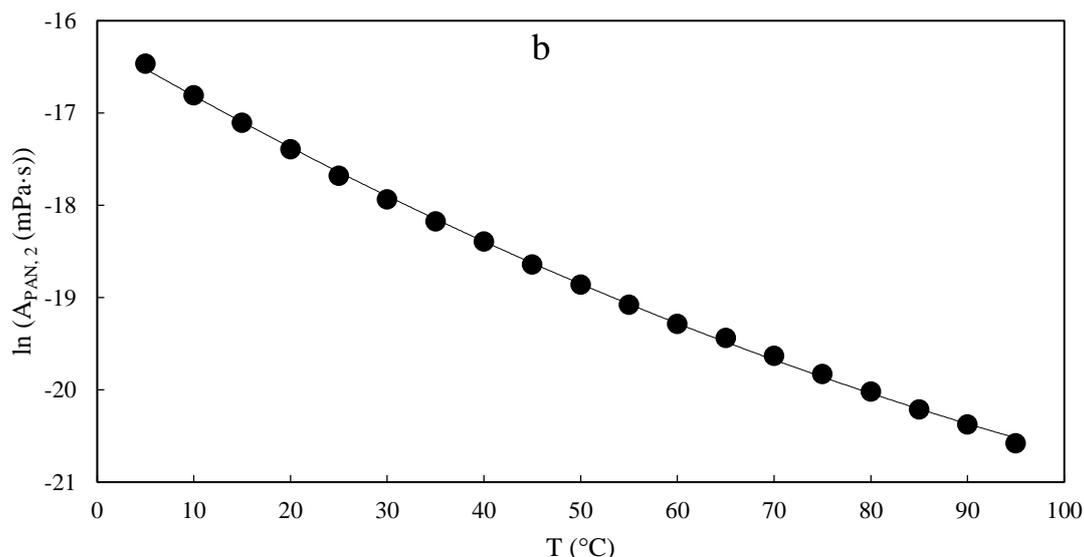


Figura 6.2.10. Parámetros de ajuste $A_{PAN,1}$ (a) y $A_{PAN,2}$ (b) de la ecuación (6.2.7) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T).

Si se sustituyen las ecuaciones (6.2.8)-(6.2.10) en la ecuación 6.2.7, se obtiene una ecuación que establece la viscosidad del PAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. Los datos de viscosidad calculados mediante la ecuación resultante (6.1.11) presentan una desviación porcentual de 1.0 respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media de la viscosidad con la adición de 20000 ppm de agua del 33 %, la cual alcanza un 42 % a los 30000 ppm.

$$\eta_{PAN}(w, T) = 0.1823e^{869.5/(T+273.15-154.1)} - e^{-4.917-5.883\cdot 10^{-2}T+1.951\cdot 10^{-4}T^2}w + e^{-16.22-6.074\cdot 10^{-2}T+1.633\cdot 10^{-4}T^2}w^2 \quad (6.2.11)$$

Hasta este punto del apartado, se han estudiado las mezclas de dos líquidos próticos, EAN y PAN, con agua, estableciendo la influencia de esta impureza en la viscosidad de dichos líquidos iónicos. A su vez, los cálculos realizados nos han permitido comparar entre los LIs, específicamente, el efecto en la viscosidad que tiene la adición de un grupo CH_2 a la cadena alquílica, pasando de dos a tres, en esta familia de nitratos.

A continuación, se investiga el efecto que tiene la adición de algunos cationes metálicos en estos mismos líquidos iónicos. Como se ha explicado previamente en el apartado 6.1 de densidad, estas mezclas aportan un grado de complejidad superior al trabajo previo, además de que sus características físicas limitan la capacidad del equipo para medir su viscosidad. Dado que las medidas de densidad y viscosidad se realizan simultáneamente con el mismo equipo, las limitaciones explicadas en densidad se encuentran de nuevo en este apartado, no siendo posible medir las mezclas de $\text{EAN}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{PAN}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{PAN}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a la vez que solo se posee el dato a 25 °C de la disolución $\text{PAN}+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Este paralelismo de las medidas experimentales implica también que la viscosidad del sistema $\text{EAN}+\text{LiNO}_3$ se ha estudiado en función de la concentración y la temperatura, mientras que el resto solo frente a la temperatura.

A partir de los datos, mostrados en la Tabla 5.2.2 de la sección de resultados experimentales, correspondientes al sistema $\text{EAN}-\text{LiNO}_3$, se buscó la relación de la

viscosidad con la concentración de Li^+ ($[\text{Li}^+]$). La compilación de datos se representa a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.2.11, en la que se aprecia un incremento de la viscosidad a medida que se incrementa el contenido en litio.

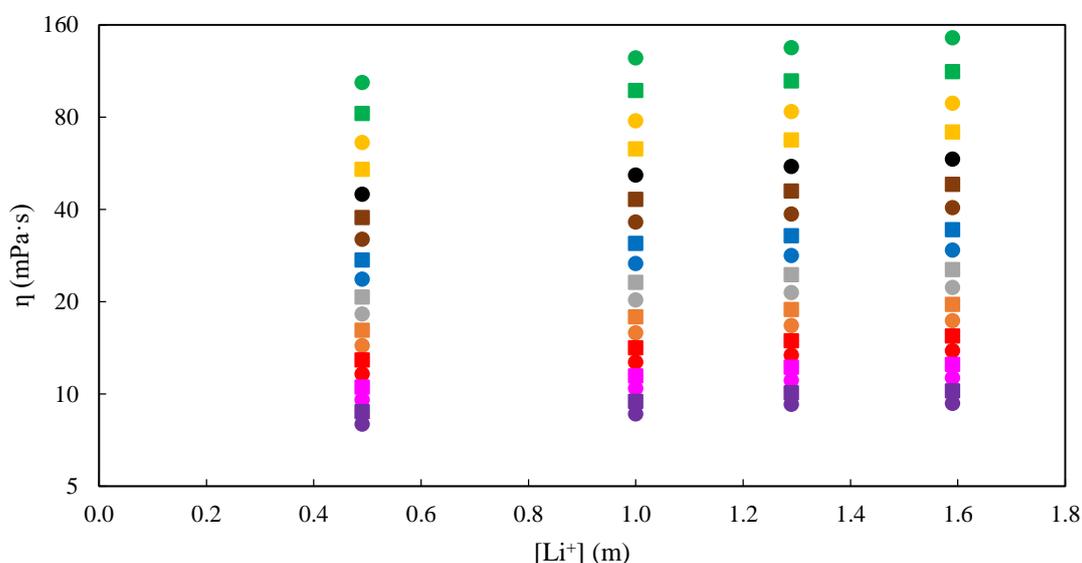


Figura 6.2.11. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.2.2, los contenidos en agua de las mezclas difieren. Previamente, se ha comprobado que el agua aporta un efecto descendente en la viscosidad, por este motivo, se realiza una corrección de los datos experimentales. La corrección de las medidas se lleva a cabo en base a la influencia teórica que ejerce el contenido en agua de cada mezcla, la cual se calcula mediante el empleo de los componentes dependientes de w de la ecuación (6.2.6). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.2.12, en la cual se incluyen los valores de $\eta_{\text{EAN},0}$ obtenidos por la ecuación (6.2.6), que comparte un contenido nulo de agua y correspondería a la ausencia del catión metálico.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

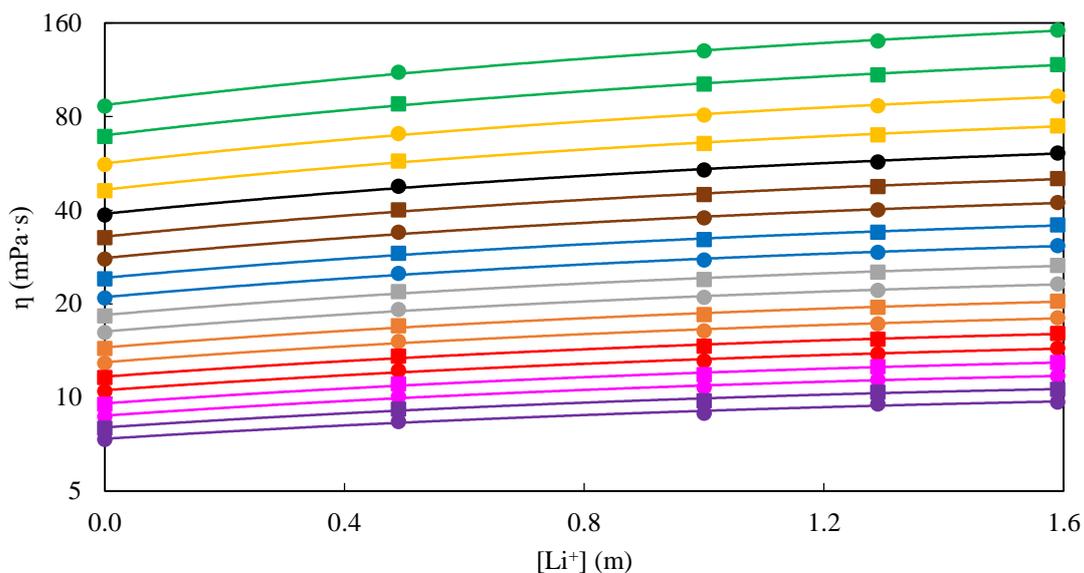


Figura 6.2.12. Datos de viscosidad corregidos a $w = 0$ ppm (η) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

Puede apreciarse con las viscosidades corregidas que se mantiene la tendencia ascendente de la propiedad con la concentración. El incremento medio de viscosidad registrado por el grado de concentración es de 16 mPa·s, lo que supone un aumento medio del 48% respecto al valor del EAN puro.

La relación entre η calculada en mPa·s y $[\text{Li}^+]$ en m, puede ajustarse a una curva polinómica de grado 2 derivada de la ecuación (6.1):

$$\eta_{\text{EAN,Li}} = \eta_{\text{EAN,0}} + D_1[\text{Li}^+] + D_2[\text{Li}^+]^2 \quad (6.2.12)$$

Donde, para la viscosidad de cada mezcla EAN+ LiNO_3 ($\eta_{\text{EAN,Li}}$) a una temperatura dada, D_1 y D_2 se corresponden con los parámetros de ajuste de la ecuación y $\eta_{\text{EAN,0}}$ a la densidad del líquido iónico puro. Los resultados para los ajustes se recogen en la Tabla 6.2.5, junto con los respectivos coeficientes de correlación. Los $\eta_{\text{EAN,0}}$ mostrados en esta tabla difieren respecto a los de la Tabla 6.2.1 y la ecuación (6.2.6), pero todos se encuentran dentro de la desviación porcentual de la mencionada ecuación considerando que estadísticamente no presentan diferencias.

Tabla 6.2.5. Parámetros de ajuste (D_i), viscosidad con contenido nulo agua ($\eta_{\text{Li,0}}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.12) para el sistema EAN-Li a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\eta_{\text{EAN,0}}$ (mPa·s)	D_1 (mPa·s·m ⁻¹)	D_2 (mPa·s·m ⁻²)	R^2
5	87.1	49.07	-5.527	0.998
10	69.6	37.53	-4.808	0.998
15	56.6	28.89	-3.910	0.998
20	46.6	22.83	-3.348	0.998
25	39.0	17.88	-2.591	0.997
30	32.9	14.80	-2.407	0.997

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

35	28.1	12.02	-1.984	0.996
40	24.26	98.63	-1.672	0.996
45	21.02	83.44	-1.432	0.997
50	18.42	70.41	-1.248	0.995
55	16.30	5.892	-1.019	0.996
60	14.49	5.083	-0.8920	0.995
65	12.98	4.370	-0.7829	0.994
70	11.67	3.825	-0.6926	0.993
75	10.55	3.315	-0.5858	0.992
80	9.570	3.000	-0.5530	0.992
85	8.739	2.714	-0.5271	0.993
90	8.009	2.385	-0.4596	0.989
95	7.363	2.066	-0.3727	0.987

El incremento de la viscosidad debido a la adición de la sal de litio se asocia a dos factores relacionados con la estructura que se explicaron con anterioridad en el apartado 6.1 de densidad. Al adicionar el nuevo catión, este se incorpora en la zona polar interactuando con los aniones nitratos del medio. Estas interacciones alteran la red de puentes de hidrógeno original del líquido iónico puro, de tal manera que los enlaces se debilitan individualmente, pero se forma un mayor número de ellos. Por otra parte, los cationes de litio se solvatan con nitratos formando *clusters* que tienen la capacidad de funcionar como núcleos de cristalización. Consecuentemente, la estructura adquiere una mayor ordenación a nivel nano y microestructural con una forma semejante a la de un sólido cristalino que puede justificar el aumento de la viscosidad al establecerse una rigidez superior a la del puro. Este incremento también se asocia a la interacción coulombiana entre los cationes de litio y los nitratos, que es más fuerte que las interacciones entre los iones del EAN, dificultando el movimiento de iones.

En las siguientes figuras, se muestran comparaciones gráficas de los resultados de estas mezclas salinas con los dos presentes en el estado del arte, cuyas referencias se recogen en la Tabla 2.8. Como se puede ver, los resultados de este trabajo presentan situaciones opuestas en su comparación con cada uno de los dos estudios. De esta forma, los resultados presentes en este trabajo muestran valores generalmente inferiores a los publicados por Hjalmarsson *et al.*⁶⁵ (Figura 6.2.13), mientras que son superiores a los de Prabhu *et al.*⁸⁹ (Figura 6.2.14), para contenidos del catión metálico de litio equivalentes. Esto es visible al comparar tanto el puro como las mezclas con nitrato de litio 1.0 m (fracción molar, $x = 0.1$; 6.5 %p/p; rosa) y 1.59 m ($x = 0.14$; 9.8 %p/p; púrpura).

⁶⁵ Hjalmarsson, N; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

⁸⁹ Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

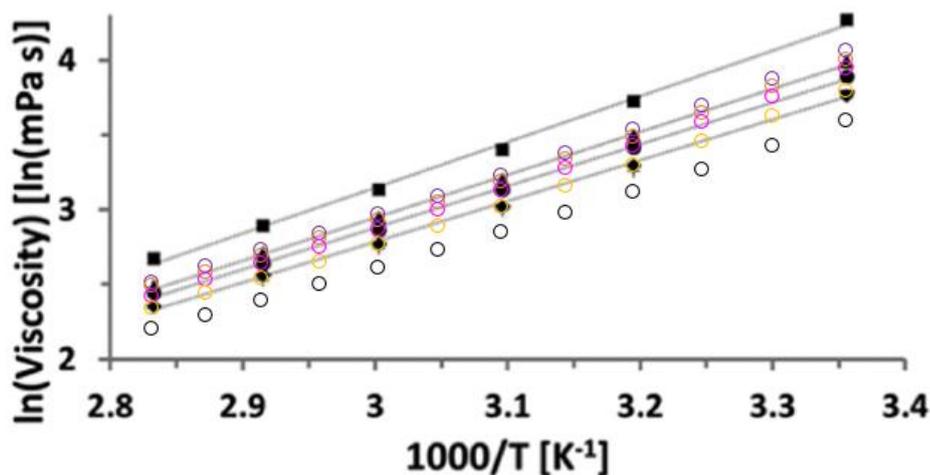


Figura 6.2.13. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) para las mezclas de EAN con LiNO₃ del presente trabajo con los de la referencia 65 de la Tabla 2.8. Resultados del presente trabajo (abiertos) para EAN puro (negro) y sus mezclas al 3.28 (amarillo), 6.46 (rosa), 8.15 (naranja) y 9.83 % (púrpura). Resultados de la referencia 65 para EAN puro (rombo) y sus mezclas al 0.5 (+), 1 (-), 3 (punto), 6 (triángulo) y 10 % (cuadrado).

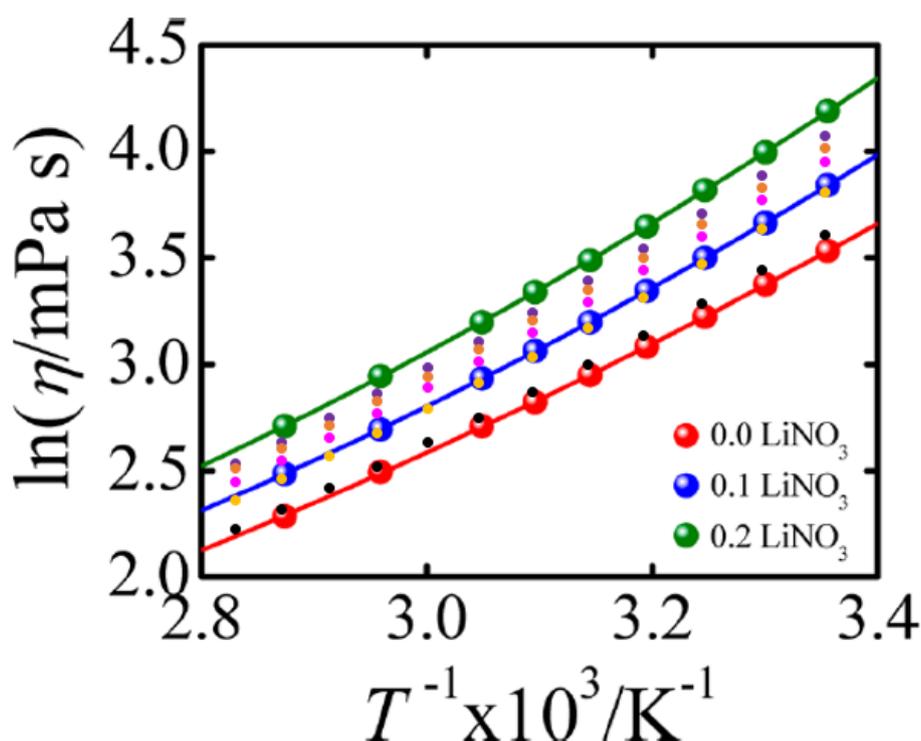


Figura 6.2.14. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) para las mezclas de EAN con LiNO₃ del presente trabajo con los de la referencia 89 de la Tabla 2.8. Resultados del presente trabajo para EAN puro (negro) y sus mezclas a $X = 0.05$ (amarillo), 0.10 (rosa), 0.12 (naranja) y 0.14 (púrpura). Resultados de la referencia 89 para EAN puro (rojo) y sus mezclas a $X = 0.1$ (azul), 0.2 (verde).

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la viscosidad experimental de todas las mezclas salinas de EAN con la temperatura. En el apartado 5.2, se mostraba en la Figura 5.2.3 la viscosidad experimental para cada mezcla salina frente a la temperatura. No obstante, como se mencionó en el tratamiento anterior, cada una de las mezclas posee un contenido en agua distinto. Por este motivo, se aplica la misma corrección a los datos, en

esta ocasión empleando la ecuación (6.2.6) para calcular el aporte de agua y poder eliminar dicha influencia teórica en las disoluciones.

Los resultados calculados se muestran en la Figura 6.2.15. En dicha figura, puede observarse una tendencia decreciente entre la propiedad física y la magnitud, la cual puede definirse mediante una curva tipo VTF dada por la ecuación (6.2.2), previamente aplicada a las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\eta_{EAN, 0}$, calculados mediante la ecuación (6.2.6), como referencia para la visualización de la influencia de las sales incorporadas. Se puede comprobar en la Figura 6.2.15 cómo todas las sales generan un efecto de incremento de la viscosidad respecto al puro (negro), así como dentro de una misma sal hay un mayor incremento de la propiedad física con la concentración de Li^+ .

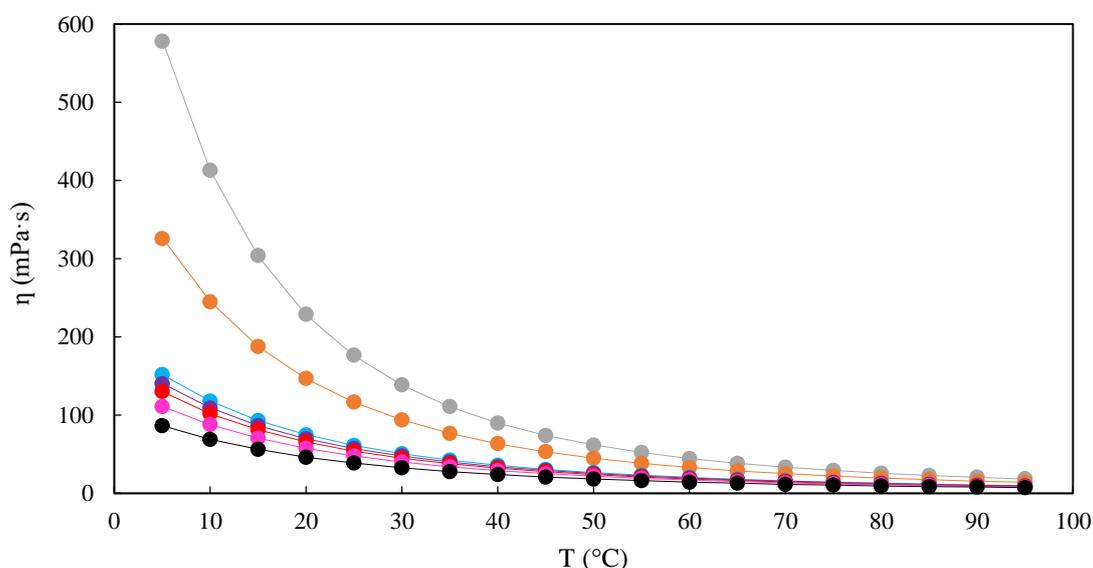


Figura 6.2.15. Datos de viscosidad corregidos a $w = 0$ ppm (η) frente a la temperatura (T) de EAN puro (negro) y de sus mezclas salinas con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.58 m (azul claro).

Los parámetros de la ecuación (6.2.2), correspondientes a los ajustes para los datos calculados de las mezclas salinas de EAN, se recogen en la Tabla 6.2.6 junto con las respectivas desviaciones porcentuales y la concentración de sal de cada mezcla.

Tabla 6.2.6. Parámetros de ajuste (A , B , T_0) y desviación porcentual (R^2) de la ecuación (6.2.2) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[Me^{n+}]$).

MEZCLA	$[Me^{n+}]$ (m)	A (mPa·s)	B (K)	T_0 (K)	s%
EAN+LiNO ₃	0.49	0.2089	809.3	149.2	0.18
EAN+LiNO ₃	1.00	0.2079	814.2	151.7	0.18
EAN+LiNO ₃	1.29	0.2610	756.1	157.9	0.2
EAN+LiNO ₃	1.59	0.2268	801.3	155.0	0.19
EAN+Mg(NO ₃) ₂	1.68	0.3297	786.5	172.9	0.5
EAN+Al(NO ₃) ₃	1.40	0.1787	941.7	152.8	0.5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De manera general, la presencia de las diferentes sales metálicas no genera una variación del comportamiento general frente a la temperatura. De tal manera que se observa, en la Figura 6.2.15, un descenso de la viscosidad respecto a esta magnitud como previamente se veía para los sistemas con agua, el cual se asocia al mismo fenómeno de la temperatura explicado previamente. Se observa, además, que la influencia de la temperatura no es igual en todas las mezclas. De esta manera, dentro del gradiente de temperatura aplicado, las mezclas con Li^+ presenta un descenso de 103 mPa·s, mientras que la de Mg^{2+} alcanza una pérdida de 559 mPa·s y la de Al^{3+} 312 mPa·s. Los resultados obtenidos muestran la importancia de la temperatura al medir la viscosidad, mostrando para esta propiedad una disminución superior al 90 % respecto a los correspondientes valores a 5 °C para todas las mezclas.

Al igual que previamente se hizo para las disoluciones acuosas, se aplica el modelo de Arrhenius (ecuación 6.2.3) a los datos de viscosidad de la Figura 6.2.15. El estudio con este modelo se muestra en la Figura 6.2.16. Puede apreciarse que, como en el caso de los sistemas con agua, la variabilidad de las energías de activación del flujo con la temperatura genera la desviación de los datos respecto la teórica linealidad del modelo de Arrhenius.

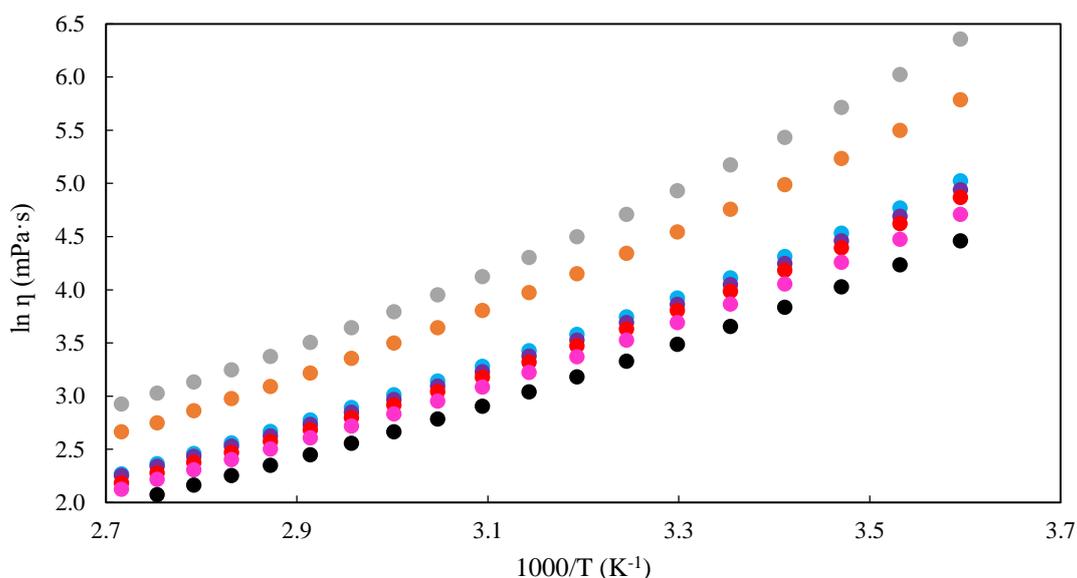


Figura 6.2.16. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro).

De manera similar a lo que ocurre con el sistema EAN-agua, no se aprecia una tendencia definida de los parámetros de ajuste VTF para EAN+ LiNO_3 mostrados en la Tabla 6.2.6 frente a la concentración de agua. Aunque en un primer lugar parece poder establecerse una tendencia descartando la concentración de 1.29 m, proceso ya realizado en la densidad, los datos de viscosidad no apoyan en ningún momento esta acción.

De manera general, la presencia de las sales metálicas no genera una variación de comportamiento frente a la temperatura. De tal manera que se observa un descenso de la viscosidad respecto a esta magnitud como previamente se veía en la Figura 6.2.2. Para estudiar con exclusividad el efecto producido por las sales adicionadas, se trabaja con la

diferencia de las medidas experimentales y las viscosidades calculadas mediante la ecuación (6.2.6) correspondientemente a las cantidades de agua de cada mezcla. Además, al igual que con el contenido en agua, cada mezcla posee una concentración de catión metálico diferente, como se puede comprobar en la Tabla 6.2.6. Por este motivo, se realiza una corrección de estas variaciones de viscosidad ($\Delta\eta$) dividiendo por la concentración molal del metal, para poder comparar apropiadamente entre las diferentes sales.

Los resultados calculados se exponen en la Figura 6.2.17, en la cual puede observarse que el efecto exclusivamente asociado a las sales no es constante a lo largo del gradiente de temperatura. Esta dependencia del efecto de los cationes incorporados, cuya influencia es significativamente superior a bajas temperaturas, se asocia a la importante relación de esta propiedad física con la temperatura. De esta forma, la baja viscosidad presente a altas temperaturas ejercería una menor oposición a la incorporación de los cationes metálicos, a la vez que disminuye su influencia por la alta fluidez de los iones. En el extremo contrario, la alta viscosidad a bajas temperaturas implica una estructura más rígida, la cual se encontraría mucho más afectada ante la incorporación de los nuevos cationes.

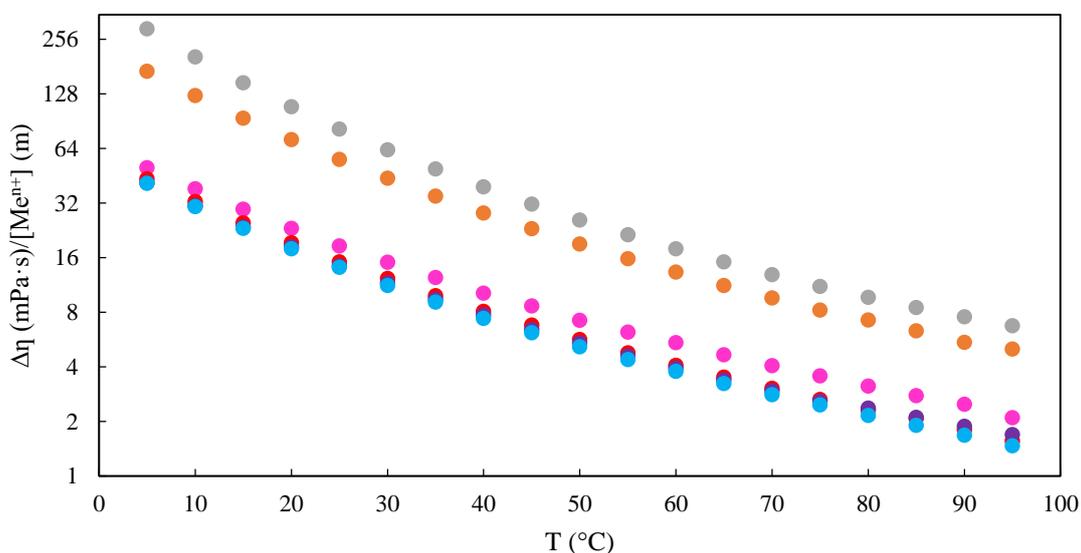


Figura 6.2.17. Variaciones de la viscosidad por unidad molal ($\Delta\eta/[Me^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro).

Por otro lado, se detecta que el incremento en la viscosidad generado por la adición de las sales, que ya se observaba en la Figura 6.2.15, no se ha podido relacionar directamente con la carga de los cationes metálicos incorporados, como se observaba en densidad, ni con su radio o densidad de carga. De esta forma, el catión de magnesio genera el mayor incremento de viscosidad entre los cationes medidos, seguido por el de aluminio y finalmente el de litio. Este último presenta, además, una disminución de su efecto por unidad molar al aumentar su concentración, de una manera similar a la observada previamente en la densidad.

La baja influencia del catión monovalente, en relación con el resto de cationes, se asocia a su diferente coordinación, estando rodeado solo de 4 ligandos (tetraédrica) frente a los 6 de los otros 2 (octaédrica). Respecto a los otros cationes metálicos, aunque el trivalente

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

presenta una mayor carga, ejerciendo una mayor influencia en interacciones coulombianas, el mayor tamaño del magnesio parece el factor determinante para poder explicar su mayor valor en esta propiedad física.

Como referencia, a 5 °C la adición de la sal de litio genera un incremento medio de la viscosidad de 44 mPa·s·mol⁻¹ (51 % vs puro), la de magnesio 293 mPa·s·mol⁻¹ (338 % vs puro) y la de aluminio 171 mPa·s·mol⁻¹ (197 % vs puro). Asimismo, a 95 °C estas variaciones decrecen hasta 1.7 mPa·s·mol⁻¹ (23 % vs puro), 7 mPa·s·mol⁻¹ (92 % vs puro) y 5 mPa·s·mol⁻¹ (69 % vs puro) respectivamente.

De igual manera que previamente se llevó a cabo para la densidad, se desea incorporar un parámetro a la ecuación (6.2.6) que considere la influencia del catión litio en función de la temperatura y su concentración. Dado que se busca un parámetro que defina exclusivamente la influencia de la sal adicionada, se determinan las diferencias de viscosidades ($\Delta\eta$) entre las medidas experimentales y los datos calculados mediante la ecuación (6.2.6). Los resultados se representan en la Figura 6.2.18, junto con el punto 0 correspondiente al puro.

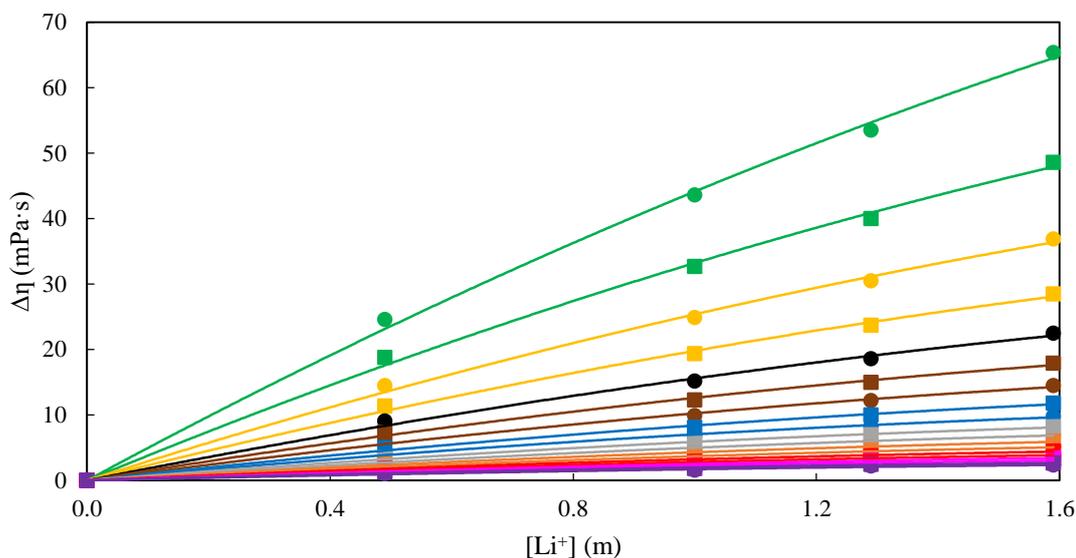


Figura 6.2.18. Variación de viscosidad ($\Delta\eta$) en EAN por la adición de concentraciones de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranjas), 65 (puntos naranjas), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C.

De manera similar a la densidad, los datos calculados se ajustan a una expresión derivada de la ecuación (6.2.12), donde se fuerza la eliminación del parámetro independiente de la concentración de la sal adicionada. Los parámetros de ajuste $D_{\Delta i}$, de la ecuación (6.2.13) resultante, se muestran en la Tabla 6.2.7 junto los coeficientes de correlación de los ajustes:

$$\Delta\eta_{EAN,Li} = D_{\Delta 1}[\text{Li}^+] + D_{\Delta 2}[\text{Li}^+]^2 \quad (6.2.13)$$

Tabla 6.2.7. Parámetros de ajuste ($D_{\Delta 2}$ y $D_{\Delta 1}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.13) para el sistema binario de EAN con nitrato de litio a varias temperaturas.

T (°C)	$D_{\Delta 2}$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)	$D_{\Delta 1}$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	R^2
5	-6.036	50.18	0.998
10	-5.227	38.45	0.998
15	-4.251	29.63	0.998
20	-3.617	23.42	0.998
25	-2.844	18.43	0.997
30	-2.597	15.22	0.997
35	-2.160	12.41	0.996
40	-1.835	10.23	0.996
45	-1.668	8.711	0.996
50	-1.375	7.272	0.996
55	-1.155	6.158	0.994
60	-1.012	5.314	0.992
65	-0.8823	4.588	0.993
70	-0.7641	3.982	0.993
75	-0.6532	3.463	0.992
80	-0.6007	3.105	0.991
85	-0.5636	2.794	0.993
90	-0.4966	2.466	0.989
95	-0.3945	2.114	0.987

De manera similar al procedimiento seguido para la ecuación (6.2.6), los parámetros obtenidos para la ecuación (6.2.13) se relacionan con la temperatura. Estos parámetros presentan en la Tabla 6.2.7 tendencias opuestas, decreciendo $D_{\Delta 1}$ e incrementando $D_{\Delta 2}$ respecto a la temperatura (ambos tienden a 0). Ambos parámetros se ajustan a las ecuaciones mostradas a continuación con R^2 de 0.9995 y 0.994 respectivamente, siendo visibles en la Figura 6.2.19:

$$\ln D_{\Delta 1}(T) = 4.136 - 5.197 \cdot 10^{-2}T + 1.777 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (6.2.14)$$

$$\ln -D_{\Delta 2}(T) = 1.857 - 2.975 \cdot 10^{-2}T \quad (6.2.15)$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

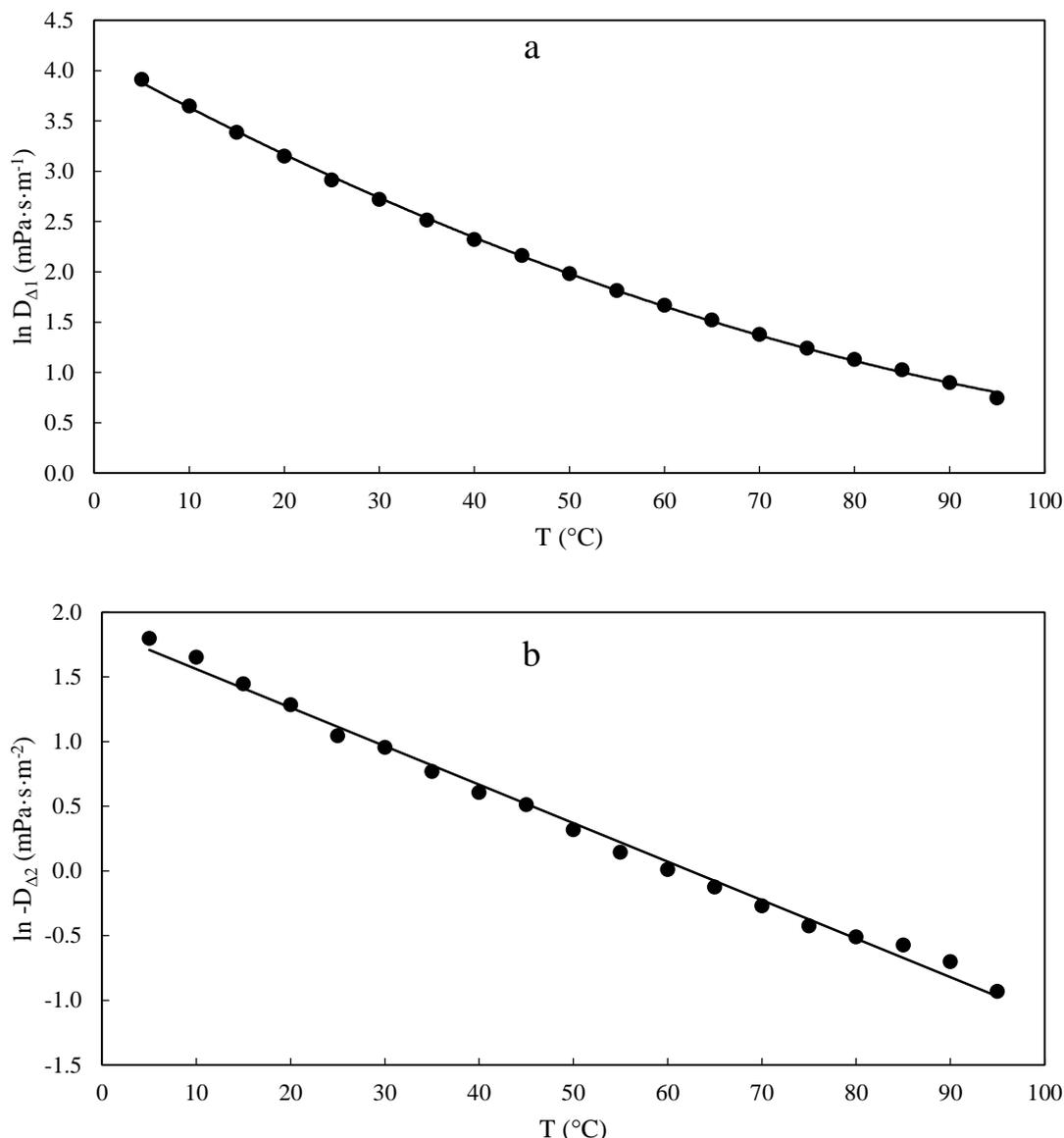


Figura 6.2.19. Parámetros de ajuste de la ecuación (6.2.13), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T).

Se sustituyen las ecuaciones (6.2.14) y (6.2.15) en la ecuación (6.2.13), tras lo que se incorpora como un nuevo parámetro en la ecuación (6.2.6). La ecuación (6.2.16) resultante presenta datos de viscosidad calculados para las mezclas con sales con una desviación porcentual de 1.3 respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran un aumento medio de la viscosidad con la adición de 1.59 m de la sal de litio es del 47 %.

$$\eta_{EAN}(w, T, [Li^+]) = 0.2111 * e^{778.8/(T+273.15-148.7)} - e^{-6.246-4.994 \cdot 10^{-2}T+1.740 \cdot 10^{-4}T^2} w + e^{4.136-5.197 \cdot 10^{-2}T+1.777 \cdot 10^{-4}T^2} [Li^+] - e^{1.857-2.975 \cdot 10^{-2}T} [Li^+]^2 \quad (6.2.16)$$

Acerca de las mezclas salinas con PAN, se muestra en la Figura 5.2.4 la viscosidad experimental para cada mezcla salina frente a la temperatura. Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.2.2, los contenidos en agua de las mezclas difieren al igual que ocurriría con las mezclas con EAN. Consecuentemente, se realiza la misma corrección de

los datos experimentales, esta vez con los datos para las correspondientes disoluciones acuosas calculados mediante la ecuación (6.2.11).

Los resultados calculados se muestran en la Figura 6.2.20, donde se observa que todas las sales generan un efecto de incremento de la viscosidad respecto al puro. Por otro lado, la mezcla PAN+LiNO₃ presenta una tendencia decreciente entre la propiedad física y la temperatura. La relación entre ambas sigue una curva tipo VTF (ecuación 6.2.2), la cual se ajusta con s% de 0.4 a la expresión:

$$\eta_{PAN,Li} = 0.1541e^{941.1/(T+273.15-155.5)} \quad (6.2.17)$$

Asimismo, también se incorporan en la Figura 6.2.20 los valores $\eta_{PAN,0}$, calculados mediante la ecuación (6.2.11), como marca de referencia para la visualización de la influencia de las sales añadidas.

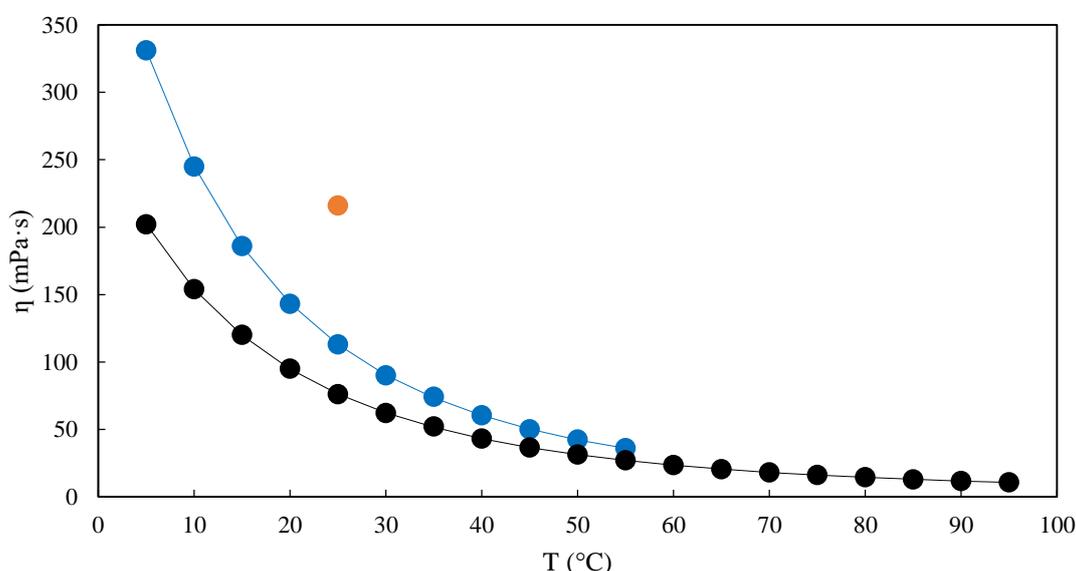


Figura 6.2.20. Datos de viscosidad corregidos (η) frente a la temperatura (T) de las mezclas de PAN puro (negro) y con sales añadidas: LiNO₃ (azul) y Al(NO₃)₃ (naranja).

Esta relación descendente de la viscosidad con la temperatura obedece el comportamiento observado en los casos previos, estando asociado al efecto común que ejerce la temperatura en los líquidos. La variación registrada para la mezcla PAN+LiNO₃ por el gradiente de temperatura aplicado alcanza 295 mPa·s, lo que supone un descenso del 89 % respecto al valor más alto a 5 °C.

Al igual que previamente se hizo para las disoluciones acuosas, se aplica el modelo de Arrhenius (ecuación 6.2.3) a los datos de viscosidad de la mezcla PAN+LiNO₃. El estudio con este modelo se muestra en la Figura 6.2.21, junto con los datos de PAN puro calculados mediante la ecuación (6.2.11). Al igual que en los sistemas anteriores, la variabilidad de las energías de activación del flujo con la temperatura genera la desviación de los datos respecto la teórica linealidad del modelo de Arrhenius.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

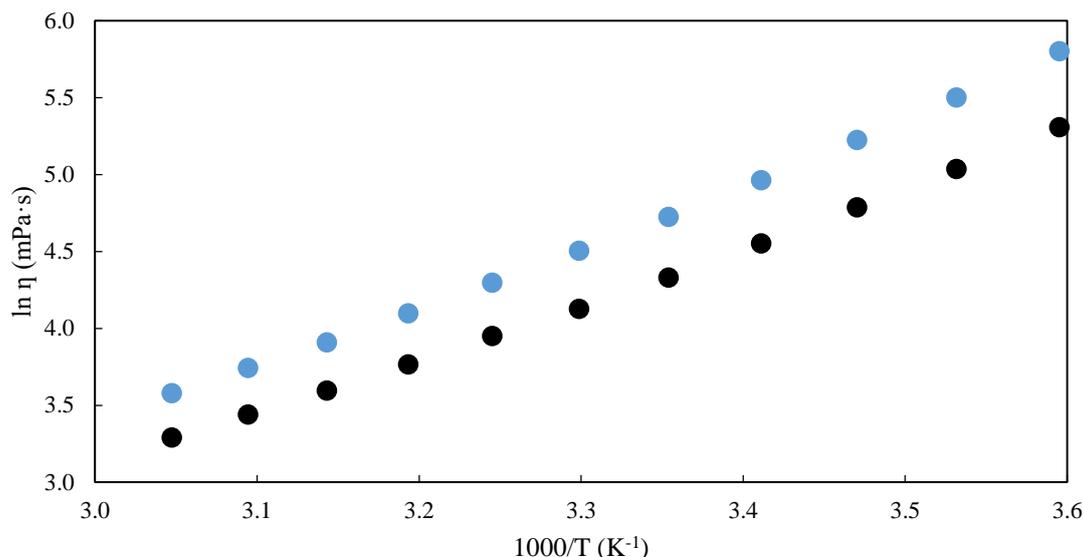


Figura 6.2.21. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius del PAN puro (negro) y su mezcla salina con nitrato de litio (azul).

Para estudiar con exclusividad el efecto ocasionado por las sales adicionadas, se sigue el mismo procedimiento realizado para las mezclas de EAN con sales. En este caso, el análisis se realiza únicamente a 25 °C dada la limitación presentada por la disolución con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. La comparación gráfica se encuentra en la Figura 6.2.22, en la cual se observa un efecto por unidad molal acorde con la observada para el EAN en relación con los cationes de litio y aluminio. De esta forma, la adición de la sal de aluminio, originalmente 1.53 m, produce un incremento de $92 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ (121 % vs puro), 3.5 veces que la de litio, de concentración 1.40 m, cuyo efecto es de $26 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ (35 % vs puro).

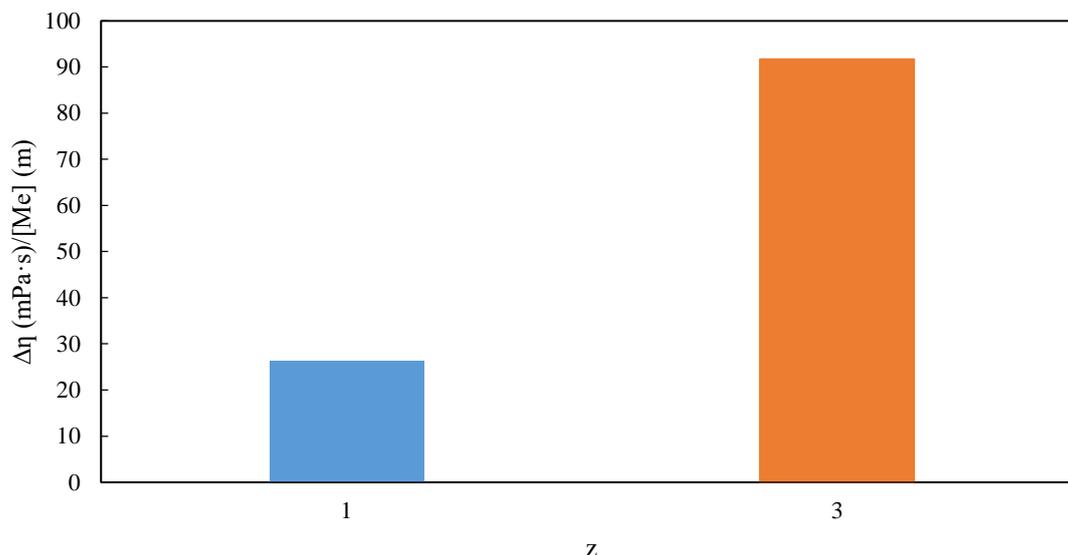


Figura 6.2.22. Variaciones de la viscosidad por unidad molal ($\Delta\eta/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de PAN con nitrato de litio (azul) y de aluminio (naranja).

La semejanza de los resultados con los previos de EAN, permite asociar la influencia superior del catión metálico trivalente a su coordinación octaédrica, frente a la tetraédrica

del monovalente, así como a la aportación electrostática que permite su carga más elevada.

6.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Partiendo de los datos experimentales de la Tabla 5.3.1, se pretende estudiar el efecto que ejerce el grado de concentración de agua sobre la conductividad eléctrica (κ) de los líquidos iónicos próticos seleccionados.

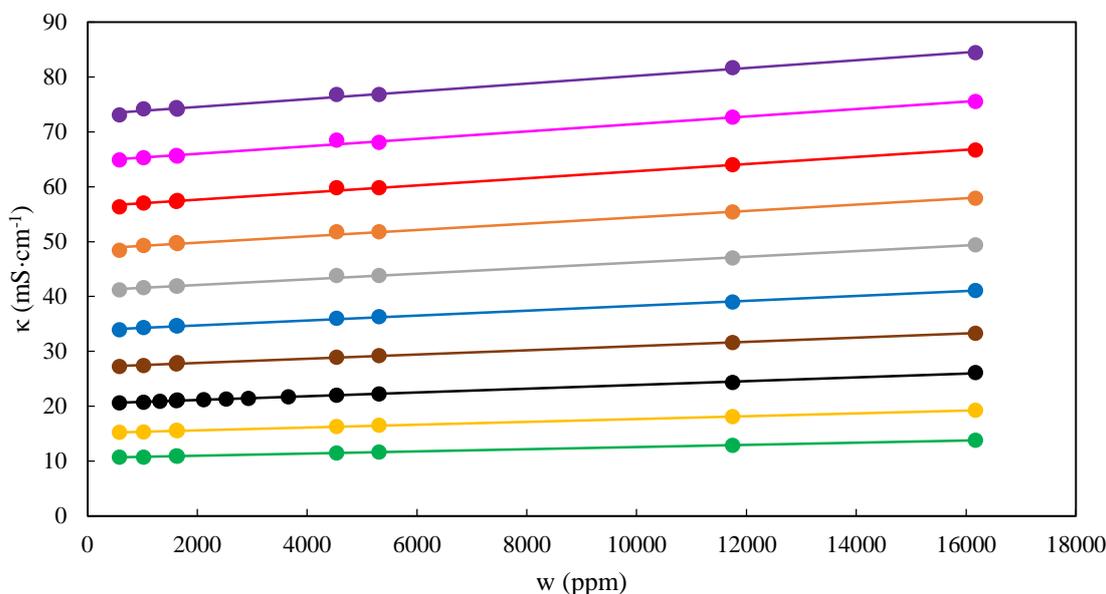


Figura 6.3.1. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Los datos experimentales que visualizan esta influencia se representan en la Figura 6.3.1, en la que se observa que esta propiedad física aumenta con el incremento de la concentración de agua, así como con la temperatura. El incremento medio de conductividad eléctrica en el intervalo de concentraciones medido es de $7.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ o del 22 % respecto al valor de la concentración más pequeña.

La relación general entre la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas (κ_{LI}) y w , puede ajustarse de manera general a una ecuación lineal derivada de la ecuación (6.1):

$$\kappa_{LI} = \kappa_{LI,0} + A_{LI}w \quad (6.3.1)$$

donde, a una temperatura dada, A_{LI} se corresponde con el parámetro de ajuste de la ecuación (pendiente) y $\kappa_{LI,0}$ a la conductividad eléctrica del líquido iónico puro (ordenada en el origen), sin agua. Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de EAN, visibles en la Figura 6.3.1, se recogen en la Tabla 6.3.1, junto con los respectivos coeficientes de correlación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.3.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), conductividad eléctrica del EAN puro sin agua ($\kappa_{EAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.1) para el sistema EAN-agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\kappa_{EAN, 0}$ ($mS \cdot cm^{-1}$)	$A_{EAN} \cdot 10^4$ ($mS \cdot cm^{-1} \cdot ppm^{-1}$)	R^2
5	10.55	1.989	0.9991
15	15.10	2.566	0.9990
25	20.4	3.436	0.998
35	27.1	3.849	0.998
45	33.9	4.469	0.998
55	41.1	5.141	0.997
65	48.7	5.780	0.991
75	56.3	6.504	0.995
85	64.7	6.795	0.994
95	73.2	7.087	0.994

Durante la búsqueda del estado del arte, se encontraron varios trabajos en los que se reporta la conductividad del EAN. La comparación gráfica de los datos se visualiza en la Figura 6.3.2, habiendo recogido las referencias en la Tabla 2.10 del capítulo sobre el estado del arte. Como en las propiedades anteriores, la mayor parte de las publicaciones encontradas presentan la conductividad como medida de caracterización o centrándose en una variable, la concentración o en la temperatura. El único trabajo que, como el aquí presentado, estudia simultáneamente tanto la concentración como la temperatura es el trabajo de Zarrougui *et al.* de 2015¹¹⁶. Sin embargo, los resultados de este estudio se ponen en duda ante la exhibición de una disminución de la conductividad al incrementarse la temperatura, hecho que no sigue la relación habitual entre estas dos propiedades y que contrasta con los resultados del presente trabajo.

En una primera comparación, los resultados aquí presentados (triángulos) se ubican por debajo de los valores publicados a temperaturas inferiores a 50 °C. Por otro lado, en las temperaturas superiores, las medidas realizadas muestran valores situados entre los de estudios en los que se precisa el contenido de agua (círculos). Cabe destacar que se desconoce el contenido de agua de los valores que muestran una mayor desviación (cuadrados), al mismo tiempo que dentro de los conocidos el artículo más discrepante es el de Zarrougui *et al.* de 2015¹¹⁶, cuyas medidas generan dudas como se menciona anteriormente.

¹¹⁶ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. *J. Solut. Chem.* **2015**, *44*, 686–702.

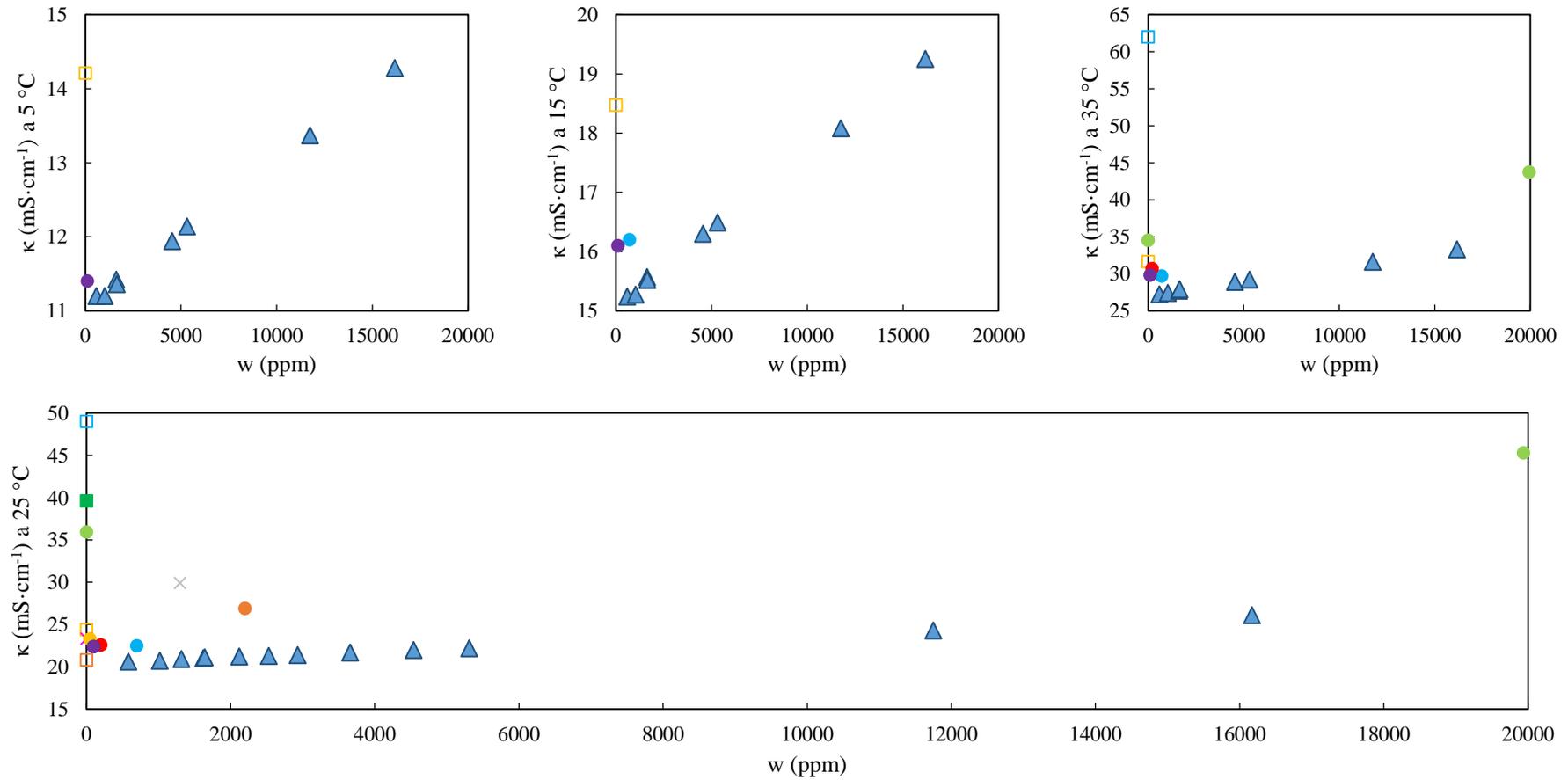


Figura 6.3.2. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.10, 31 (\square), 32 (\blacksquare), 39 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 57 (\circ), 73 (\circ), 78 (\bullet), 83 (\times), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 115 (\circ) y 116 (\bullet).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

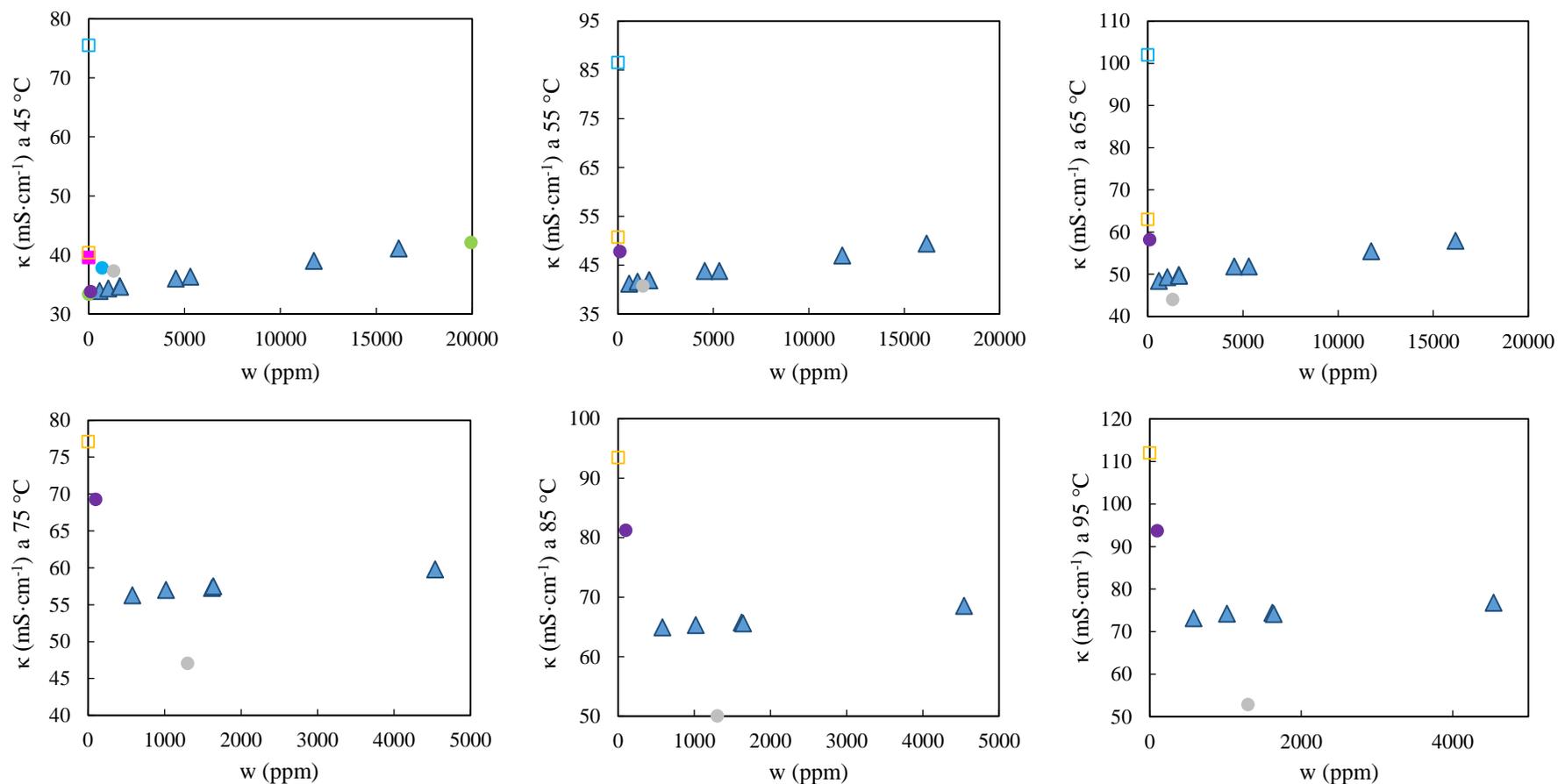


Figura 6.3.2. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.10, 31 (\square), 32 (\blacksquare), 39 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 57 (\circ), 73 (\bullet), 78 (\bullet), 83 (\times), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 115 (\bullet) y 116 (\bullet).

Las propiedades físicas conductividad y viscosidad son propiedades de transporte, es decir, están relacionadas con el movimiento de las moléculas e iones en la mezcla. Por este motivo, la explicación para el comportamiento observado en los resultados de ambas propiedades se encuentra vinculada. De esta manera, el incremento en la fluidez, explicada en la sección de viscosidad, gracias a la incorporación de agua permite una mayor movilidad de los iones y, por lo tanto, genera un aumento de la conductividad eléctrica. Más adelante se profundizará en la relación entre estas dos magnitudes. Esta línea de pensamiento se ve apoyada en que la influencia del agua en la conductividad se encuentra cuantitativamente mucho más cerca del observado en la viscosidad que en la densidad.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de κ en nuestras disoluciones acuosas con la temperatura en °C. En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.3.1 la conductividad eléctrica experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse el aumento de κ frente a T obedeciendo a una curva VTF^{196-199, 203}. La ecuación VTF aplicada a la conductividad eléctrica es similar a la ecuación (6.2.2), pero con el exponente cambiado de signo:

$$\kappa = Ae^{-B/(T+273.15-T_0)} \quad (6.3.2)$$

A, B y T_0 continúan siendo parámetros ajustables en este tratamiento, siendo sus valores para el sistema EAN-agua los mostrados en la Tabla 6.3.2 junto $s_{\%}$ del ajuste. Asimismo, también se relacionan con la temperatura los valores $\kappa_{EAN,0}$ calculados previamente y que se muestran en la Tabla 6.3.1. Se puede comprobar en la Figura 6.3.3 cómo estos valores, que corresponden a una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia VTF descendente al disminuir la temperatura similar a los datos experimentales.

¹⁹⁶ Cabeza, O.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Varela, L. M. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*; Kokorin, A. Ed.; InTech, Rijeka, Croatia, 2011; pp. 111–136.

¹⁹⁷ Vogel, H. *Phys. Z.* **1921**, 22, 645–646.

¹⁹⁸ Tammam, G.; Hesse, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 156, 245–257.

¹⁹⁹ Fulcher, G.S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1952**, 8, 339–360.

²⁰³ Vila, J.; Ginés, P.; Pico, J. M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Varela, L.M.; Cabeza, O. *Fluid Ph. Equilibria* **2006**, 242, 141–146.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

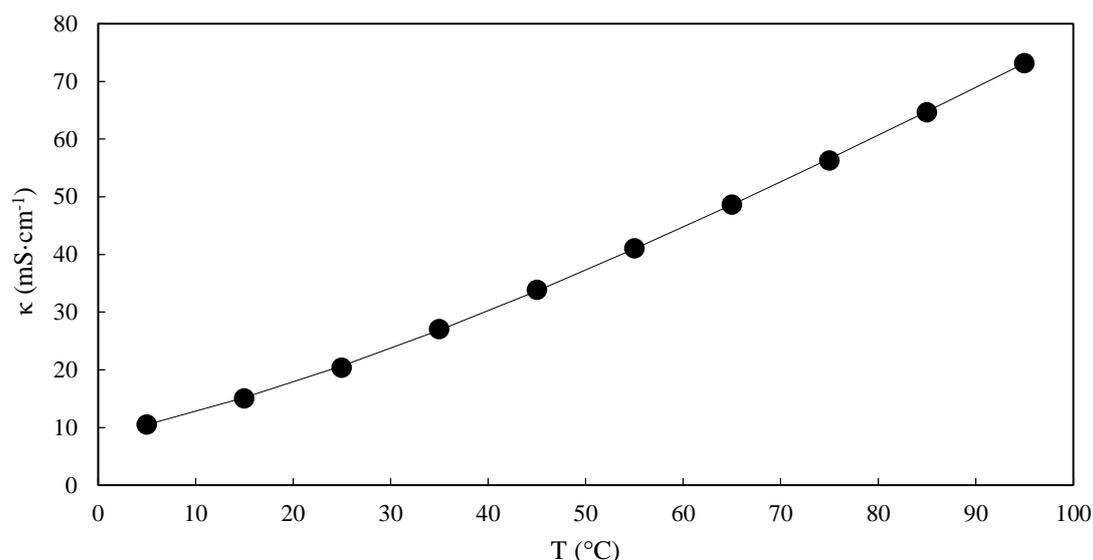


Figura 6.3.3. Datos de conductividad eléctrica (κ) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\kappa_{\text{EAN},0}$; puntos) y su ajuste VTF (línea) frente a la temperatura (T).

Tabla 6.3.2. Parámetros de ajuste VTF (A, B y T_0) y desviación porcentual (s%) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	A (mS·cm ⁻¹)	B (K)	T ₀ (K)	s%
0	666.2	424.9	175.8	0.7
580	679.2	432.8	174.0	0.6
1020	678.5	427.0	175.4	0.6
1620	667.2	423.1	175.4	0.6
1640	626.0	405.3	178.3	0.6
4540	675.2	416.7	176.1	0.5
5310	654.2	410.6	176.4	0.6
11750	684.6	410.4	175.0	0.4
16170	636.4	383.5	178.2	0.4

La variación media de la conductividad eléctrica para el intervalo de temperatura medido es de 65 mS·cm⁻¹, lo que supone un descenso del 85 % respecto al valor de la temperatura más alta medida. Por lo tanto, al igual que en las otras propiedades físicas ya presentadas, la temperatura es una variable más significativa que el contenido de agua en los rangos estudiados.

Esta influencia de la temperatura en la propiedad física se explica, como se expone anteriormente, de manera paralela a la viscosidad. De este modo, al incrementarse la temperatura, aumenta la fluidez de la mezcla, lo que permite una mayor movilidad de los componentes iónicos y, consecuentemente, un incremento de la conductividad eléctrica.

Al igual que para la viscosidad, el otro modelo extendido para la conductividad eléctrica en líquidos es el modelo de Arrhenius. En esta propiedad física, la ley sigue la ecuación (6.3.3), de características similares a la ecuación (6.2.3), donde R es la constante de los

gases ideales, κ_{∞} la conductividad eléctrica a temperatura infinita y E_a la energía de activación necesaria para el movimiento de los iones:

$$\ln \kappa = \ln \kappa_{\infty} + \frac{E_a}{RT} \quad (6.3.3)$$

El estudio con el modelo de Arrhenius se muestra en la Figura 6.3.4, donde se aprecia que los resultados presentes en este trabajo se desvían de la linealidad teórica. Como se ha explicado anteriormente en la sección de discusión de los resultados de viscosidad, el hecho de que los resultados no se adecúen a la ley de Arrhenius se asocia a que la energía de activación no es constante en el intervalo de temperaturas. Esta desviación respecto a Arrhenius en la conductividad eléctrica o iónica al incrementar la temperatura ya se ha observado para otros materiales conductores y LIs^{42, 204-205}. Dentro del EAN, la E_a se encuentra relacionada con los coeficientes de relajación debido a la existencia de puentes-H en las estructuras de EAN, lo que genera que las E_a de este LI sean muy altas en comparación con otros²⁰². La variación en la E_a se asocia a una disminución de los coeficientes de relajación y transporte debido a la enorme reducción de microestados al disminuir la T ⁴². Esta disminución de microestados podría relacionarse con que, a alta T , la mayor vibración de los iones debilita los puentes-H.

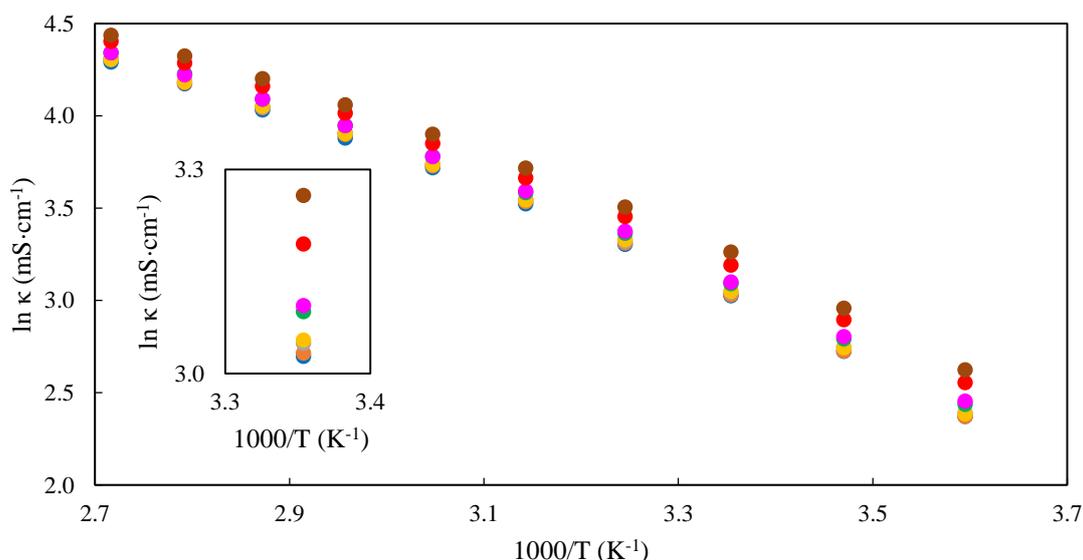


Figura 6.3.4. Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados, de conductividad (κ) frente a la temperatura (T), para las mezclas acuosas de EAN a diferentes concentraciones: 580 ppm (azul), 1020 ppm (naranja), 1620 ppm (gris), 1640 ppm (amarillo), 4540 ppm (verde), 5300 ppm (rosa), 11750 ppm (rojo) y 16170 ppm (marrón). En el recuadro interno se muestra ampliado una parte del gráfico para mejor visualización del orden de los puntos.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

²⁰² Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Waselikowski, S.; Hunger, J.; Stoppa, A.; Walther, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 19–25.

²⁰⁴ Aniya, M.; Ikeda, M. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 911.

²⁰⁵ Komayko, A. I.; Arkhipova, E. A.; Ivanov, A. S.; Maslakov, K. I.; Kupreenko, S. Y.; Xia, H. *et al. Funct. Mater. Lett.* **2018**, *11*, 1840009.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha mencionado previamente en el apartado de viscosidad, cuando $T \gg T_0$ las ecuaciones pueden compararse de tal manera que se igualan los términos de las ecuaciones. De esta forma, $A = \kappa_\infty$ mientras que $B = -E_a/R$, donde R es constante por lo que las variaciones de B dependen únicamente de E_a . Aunque se intuye una cierta tendencia donde A y B disminuyen con la concentración de agua, la dispersión de los datos mostrados en la Tabla 6.3.2 es elevada no siendo posible el establecimiento de un ajuste que defina dicha dependencia. Esta relación entre los parámetros y w puede explicarse por la disminución de la fracción iónica al incorporar agua, decreciendo la κ_∞ de la que son responsables principalmente los iones, a la vez que se requiere menos energía para activar el movimiento de estos mismos iones, debido en parte al descenso de la viscosidad con el agua que se ha descrito en el apartado correspondiente previamente.

Poniendo en conjunto toda la discusión anterior, se ha observado que κ puede relacionarse de manera precisa tanto frente a la concentración como a la temperatura dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, se ha encontrado de interés es la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario EAN-agua, con el fin de establecer la κ de estas mezclas en función de ambas variables, w y T , simultáneamente.

Con este objetivo, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación (6.3.1) con la temperatura. De los dos parámetros, $\kappa_{EAN,0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.3.3 con la temperatura, observando una dependencia que descrita por la ecuación (6.3.2) con los parámetros de la Tabla 6.3.2, dando lugar a:

$$\kappa_{EAN,0}(T) = 666.2e^{-424.9/(T+273.15-175.8)} \quad (6.3.4)$$

Por su parte, el parámetro de ajuste de la ecuación (6.3.1) para el EAN (A_{EAN}) presenta en la Tabla 6.3.1 una tendencia ascendente respecto a la temperatura. Este parámetro se ajusta con un coeficiente de correlación de 0.9954 a la siguiente curva polinómica de grado 2, la cual se representa en la Figura 6.3.5:

$$A_{EAN}(T) = 1.554 \cdot 10^{-4} + 7.445 \cdot 10^{-6}T - 1.549 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (6.3.5)$$

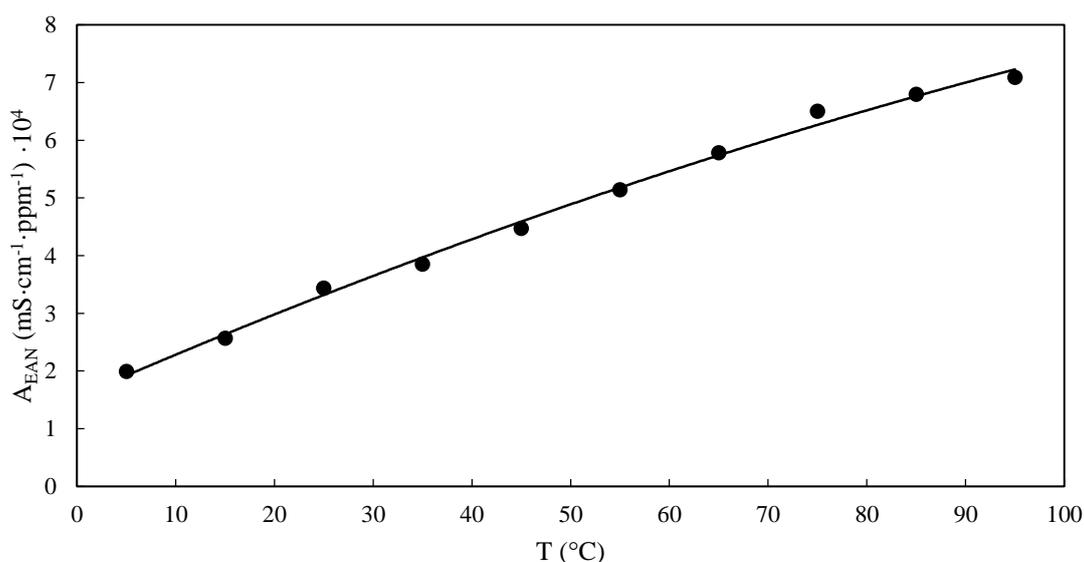


Figura 6.3.5. Parámetro de ajuste A_{EAN} de la ecuación (6.3.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T).

Al aplicar la ecuación (6.3.1) en EAN, $\kappa_{LI,0} = \kappa_{EAN,0}$ y $A_{IL} = A_{EAN}$. De tal manera que, si se sustituyen las ecuaciones (6.3.4) y (6.3.5) en la ecuación (6.3.1), se obtiene la ecuación (6.3.6), la cual establece la conductividad eléctrica del EAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. Esta ecuación presenta κ calculados con $s\%$ de 0.7 respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una subida de la conductividad eléctrica con la adición de 20000 ppm de agua del 27%, mientras que a 30000 ppm alcanza un 41%.

$$\kappa_{EAN}(w, T) = 666.2e^{-424.9/(T+273.15-175.8)} + (1.554 \cdot 10^{-4} + 7.445 \cdot 10^{-6}T - 1.549 \cdot 10^{-8}T^2)w \quad (6.3.6)$$

Una vez discutido el EAN, se pasa al PAN, el cual posee un grupo CH_2 más en la cadena alquímica de su catión. A partir de los resultados de PAN, mostrados en la Tabla 5.3.1, se buscó la relación de κ con la concentración de agua, representando sus correspondientes medidas experimentales a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.3.6.

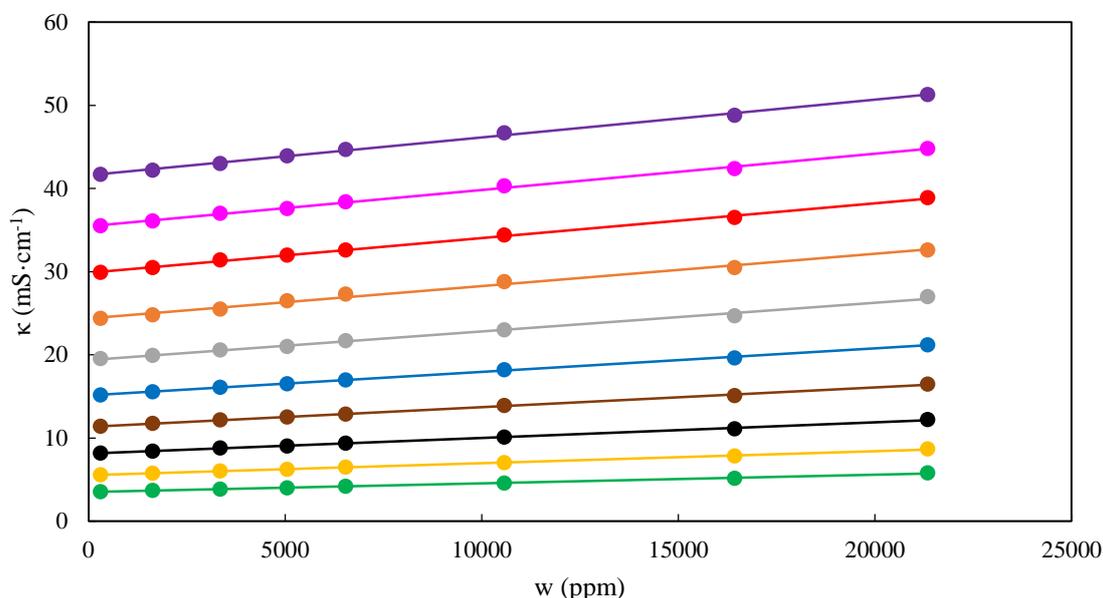


Figura 6.3.6. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Los datos experimentales representados en la Figura 6.3.6 muestran que esta propiedad física aumenta para el PAN con el aumento de la concentración de agua, al igual que ocurría anteriormente con el EAN. El incremento medio de viscosidad registrado por la diferencia de contenido en agua dentro del intervalo experimental medido es de $6.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que supone un aumento del 40 % respecto al valor de la concentración más pequeña de agua medida.

La relación entre la conductividad eléctrica de la mezcla de PAN (κ_{PAN}) viene ajustada por la ecuación (6.3.1). Los resultados para el parámetro de ajuste de la ecuación y la conductividad eléctrica del líquido iónico puro se muestran en la Tabla 6.3.3, junto con los respectivos coeficientes de correlación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.3.3. Parámetro de ajuste (A_{PAN}), conductividad eléctrica del PAN puro ($\kappa_{PAN,0}$) y coeficiente de correlación (R^2) calculados para la ecuación (6.3.1) en el sistema PAN-agua a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\kappa_{PAN,0}$ (mS·cm ⁻¹)	$A_{PAN} 10^4$ (mS·cm ⁻¹ ·ppm ⁻¹)	R^2
5	3.50	1.053	0.998
15	5.52	1.451	0.9987
25	8.12	1.891	0.9986
35	11.34	2.364	0.998
45	15.11	2.831	0.9990
55	19.37	3.450	0.995
65	24.4	3.875	0.993
75	29.9	4.185	0.998
85	35.5	4.361	0.998
95	41.6	4.548	0.997

En contraste con el EAN, no existe una amplia cantidad de medidas del sistema de PAN con agua, limitándose a 2 estudios los cuales también muestran medidas de EAN con agua. Ambos trabajos presentan, como para EAN, un solo contenido en agua a varias temperaturas, siendo este dado de manera precisa solamente en uno de ellos. La comparación gráfica de los resultados obtenidos con los publicados se muestra en la Figura 6.3.7. En dicha figura, se aprecia que las medidas aquí presentadas (triángulos) se encuentran muy cercanos a los del estudio de Canongia Lopes *et al.*⁴⁶, en el que el contenido de agua es conocido (círculos), mientras que ambos se ubican en valores inferiores al de Bouzón Capelo *et al.*⁴², donde la concentración no es proporcionada (cuadrados). Dado que la conductividad se incrementa con la concentración, se asocia esta discrepancia a una presencia elevada de agua en el segundo trabajo.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁴⁶ Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. *et al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406.

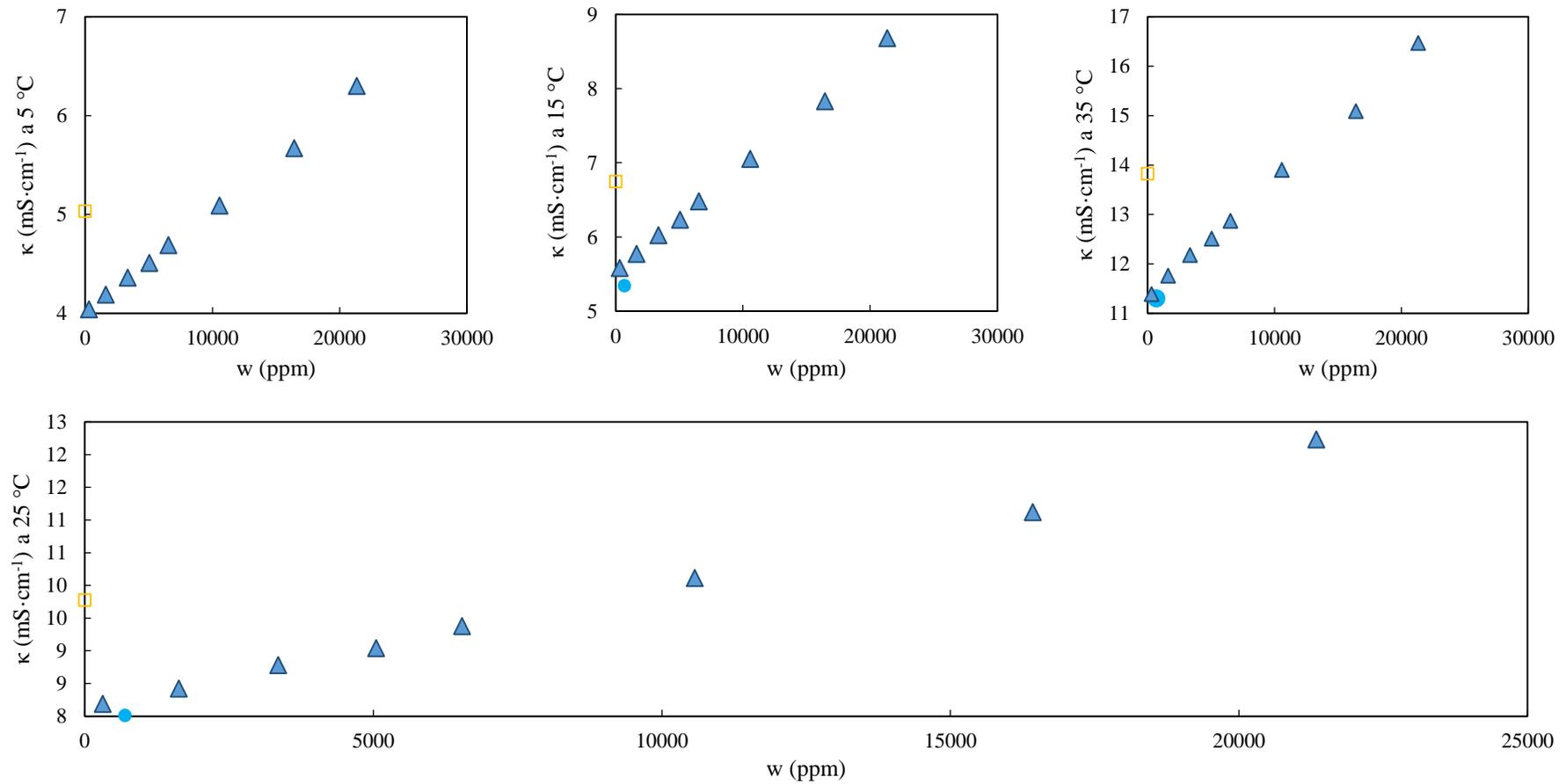


Figura 6.3.7. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.11, 46 (\bullet) y 42 (\square).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

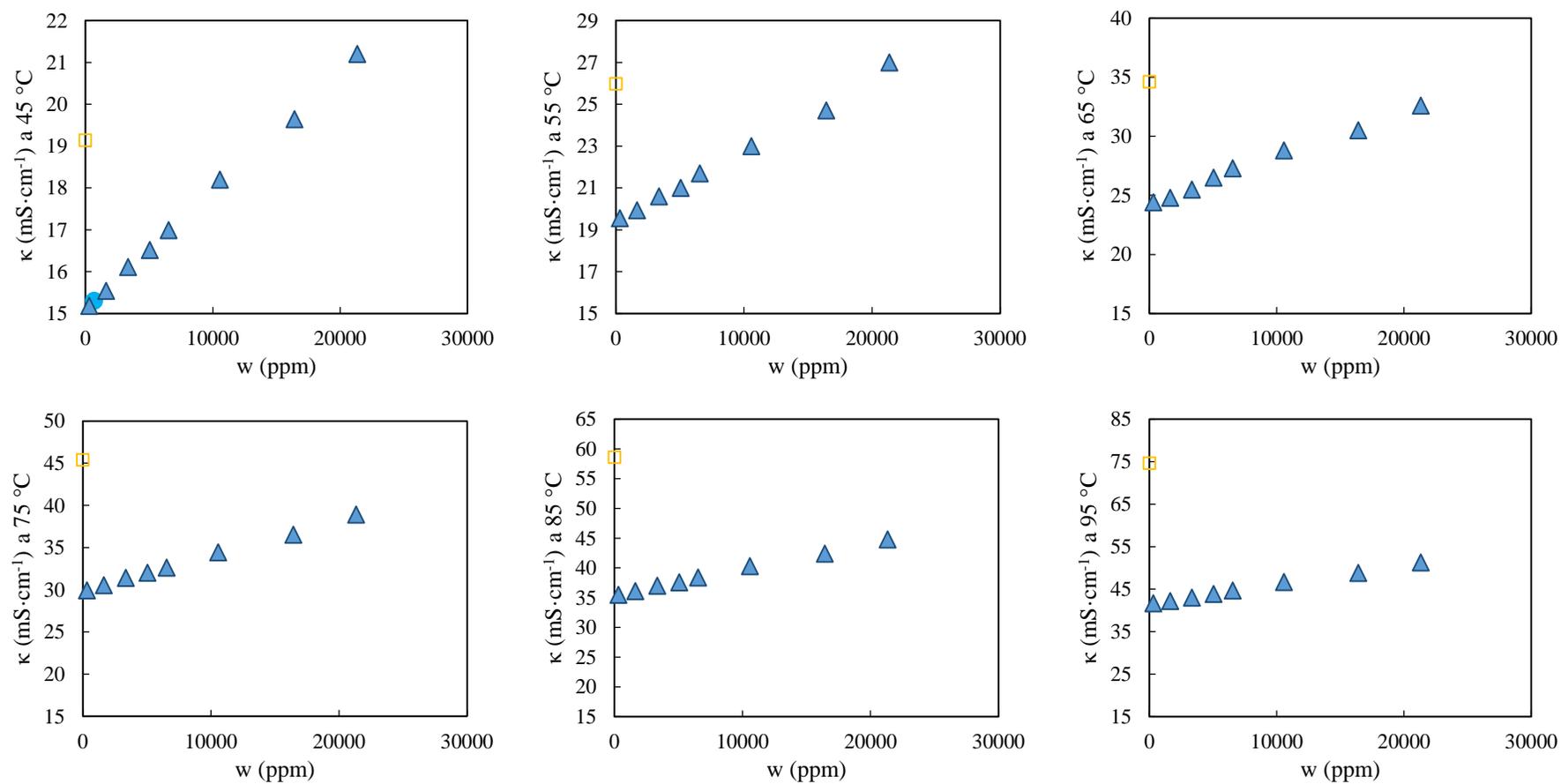


Figura 6.3.7. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.11, 46 (\bullet) y 42 (\square).

Como se mencionaba en discusiones anteriores acerca de la estructura, los efectos en la estructura explicados para la viscosidad se asocian igualmente para la conductividad. De esta forma, la mayor viscosidad del líquido iónico por la incorporación de un grupo CH_2 a la cadena alifática conlleva una menor movilidad de los iones reduciendo la conductividad eléctrica.

Similarmente al EAN, el descenso de la viscosidad ante la incorporación de agua implica un aumento de la movilidad iónica y, por lo tanto, se asocia a ello el aumento de la conductividad eléctrica. Más adelante se profundiza en la relación entre las propiedades de transporte de masa para ambos sistemas estudiados.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de κ de estas mezclas con la temperatura en $^\circ\text{C}$. En la sección de resultados, se mostraba en la Figura 5.3.2 la conductividad eléctrica experimental para cada mezcla acuosa frente a la temperatura. En dicha figura podía observarse una tendencia ascendente entre la propiedad física y la magnitud, la cual puede definirse mediante una curva tipo VTF dada por la ecuación (6.3.2), previamente aplicada al EAN.

Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\kappa_{\text{PAN}, 0}$ calculados previamente y que se muestran en la Tabla 6.3.3. Se puede comprobar en la Figura 6.3.8 cómo estos valores, que corresponden a una concentración teórica nula de agua, poseen una dependencia ascendente con la temperatura similar a las medidas experimentales. Por otro lado, la conductividad presentada por el PAN puro es inferior a la del EAN, lo cual se relaciona con el cambio de viscosidad entre los LIs.

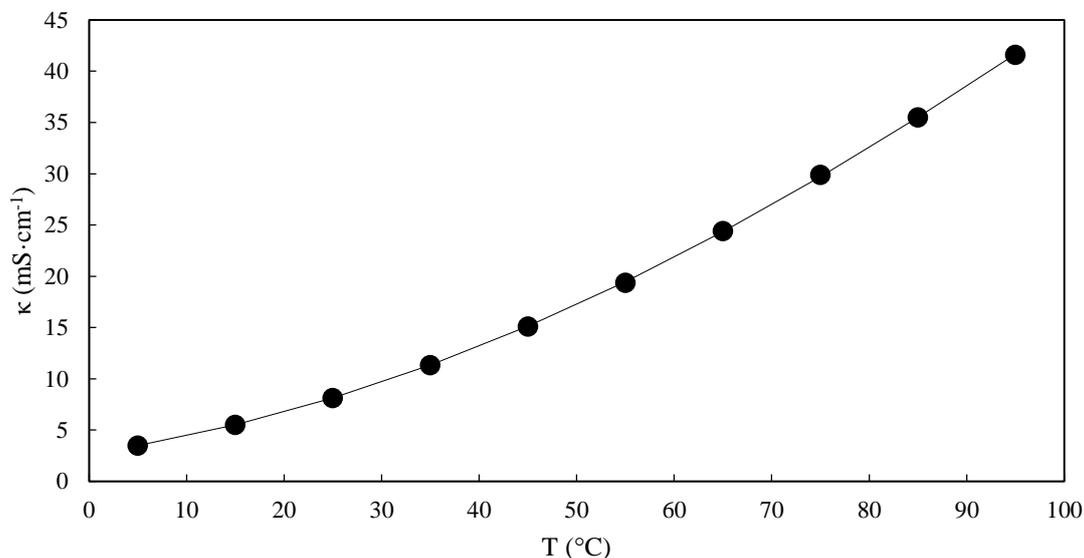


Figura 6.3.8. Datos de conductividad eléctrica (κ) calculados para PAN puro ($\kappa_{\text{PAN}, 0}$) frente a la temperatura (T).

Los parámetros de la ecuación (6.3.2) correspondientes a los ajustes para las mezclas acuosas de PAN medidas, así como para los valores extrapolados para $w = 0$ ppm, se recogen en la Tabla 6.3.4, junto con sus respectivas desviaciones porcentuales.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.3.4. Parámetros de ajuste (A, B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w).

w (ppm)	A ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	B (K)	T_0 (K)	s%
0	904.1	620.8	166.4	0.3
310	901.9	621.3	166	0.17
1630	894.7	618.1	165.6	0.3
3350	843.3	596.2	167.5	0.4
5050	852.1	595.8	167.0	0.5
6540	833.6	586.4	167.4	0.6
10570	786.7	561.2	169.1	0.5
16430	749.1	541.5	169.4	0.5
21340	689.6	508.3	171.9	0.7

El aumento de la temperatura conlleva generalmente un incremento de la movilidad de los componentes de una mezcla, incluyendo los iones en disolución. Es por este motivo por el que, como en el EAN, se responsabiliza del incremento de la conductividad eléctrica con la temperatura.

La variación media de la conductividad eléctrica con el cambio de temperatura dentro del intervalo medido es de $41 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que supone un descenso del 90 % respecto al valor de la temperatura más alta medida. Por lo tanto, al igual que en las otras propiedades físicas ya presentadas, la temperatura es una variable más significativa que el contenido de agua en los rangos estudiados.

Del mismo modo que previamente se hizo para las disoluciones acuosas de EAN, se aplica el modelo de Arrhenius (ecuación 6.3.3) a los datos de conductividad eléctrica de la Figura 6.3.6. El estudio con este modelo se muestra en la Figura (6.3.9), donde se aprecia como en EAN una relación no lineal de las variables representadas. Como se ha explicado anteriormente para EAN, la E_a se encuentra relacionada con los coeficientes de relajación debido a la existencia de puentes-H en las estructuras de PAN, lo que genera que las E_a de este LI sea muy alta en comparación con otros²⁰². Asimismo, se produce una variación en la E_a asociada a una disminución de los coeficientes de relajación y transporte⁴², a la que se vincula la desviación de los resultados respecto a este modelo.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

²⁰² Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Waselikowski, S.; Hunger, J.; Stoppa, A.; Walther, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 19–25.

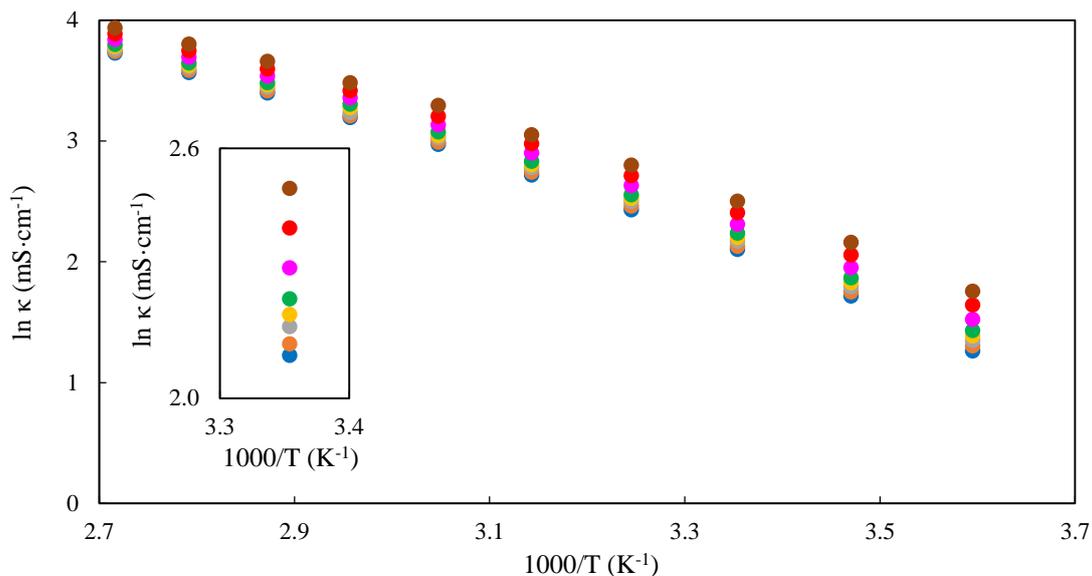


Figura 6.3.9. Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados, de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T), para las mezclas acuosas de PAN a diferentes concentraciones: 310 ppm (azul), 1630 ppm (naranja), 3350 ppm (gris), 5050 ppm (amarillo), 6540 ppm (verde), 10570 ppm (rosa), 16430 ppm (rojo) y 21340 ppm (marrón). En el recuadro interno se muestra ampliado una parte del gráfico para mejor visualización del orden de los puntos.

De manera similar a lo que ocurre con el sistema EAN-agua, se aprecian tendencias con gran dispersión de los parámetros de ajuste VTF mostrados en la Tabla 6.3.4 frente a la concentración de agua. Al mismo tiempo, se observa el mismo tipo de efecto en A y B que en EAN, decreciendo ambos con el contenido en agua. Esto se asocia al mismo razonamiento anterior, debido al hecho de que la adición de agua genera el mismo tipo de efecto en PAN que en EAN, reduciendo la concentración de iones y facilitando su movimiento.

Poniendo en conjunto toda la discusión anterior, se ha observado de nuevo que κ puede relacionarse de manera precisa tanto con el contenido en agua como con la temperatura dentro de todo el rango estudiado. Por este motivo, se procede a la búsqueda de una ecuación global para el sistema binario PAN-agua, con el fin de establecer la viscosidad de estas mezclas en función de ambas variables simultáneamente, como se hizo con el sistema EAN-agua.

De esta forma, se ha establecido la dependencia de los parámetros de la ecuación (6.3.1) en la Tabla 6.3.3 con la temperatura. De los parámetros, $\kappa_{\text{PAN},0}$ ya ha sido relacionado anteriormente en la Figura 6.3.8 con la temperatura, observando una dependencia tipo VTF que puede ajustarse según la ecuación (6.3.2) con los parámetros mostrados en la Tabla 6.3.4, dando lugar a que:

$$\kappa_{\text{PAN},0}(T) = 904.1e^{-620.8/(T+273.15-166.4)} \quad (6.3.7)$$

Por su parte, el parámetro de ajuste de la ecuación (6.3.1) para las disoluciones acuosas de PAN presenta en la Tabla 6.3.3 una tendencia ascendente frente a T , siendo ajustable a una curva polinómica de grado 2 como se muestra en la Figura 6.3.10. Esta regresión presenta un R^2 de 0.992 y se define como:

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$A_{PAN}(T) = 6.294 \cdot 10^{-5} + 5.924 \cdot 10^{-6}T - 1.775 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (6.3.8)$$

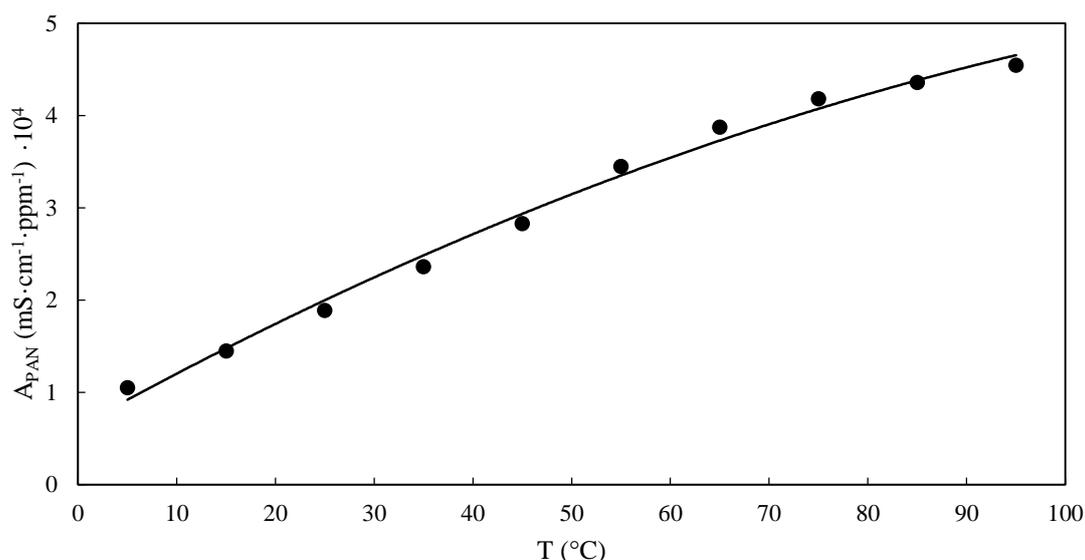


Figura 6.3.10. Parámetro de ajuste A_{PAN} de la ecuación (6.3.1) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T).

Si se sustituyen las ecuaciones (6.3.7) y (6.3.8) en la ecuación (6.3.1), se obtiene una ecuación que establece la conductividad eléctrica del PAN como una función de la temperatura y el contenido en agua. κ calculados mediante la ecuación (6.3.9) presentan una desviación porcentual de 1.2 respecto a los datos experimentales. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media de la conductividad eléctrica con la adición de 20000 ppm de agua del 38 %, alcanzando un 57 % a los 30000 ppm.

$$\kappa_{PAN}(w, T) = 904.1e^{-620.8/(T+273.15-166.4)} + (6.294 \cdot 10^{-5} + 5.924 \cdot 10^{-6}T - 1.775 \cdot 10^{-8}T^2)w \quad (6.3.9)$$

Habiendo estudiado la relación entre la conductividad eléctrica de las disoluciones de EAN y PAN y su contenido en agua, se procede a buscar la influencia que ejerce la incorporación de sales de nitrato a estos PLIs. Como se ha explicado en las propiedades físicas anteriores, estas mezclas aportan un grado de complejidad superior al trabajo previo, además de que sus características físicas limitan la capacidad para la medida de sus propiedades. Se ha estudiado la adición de cuatro sales de nitrato de manera separada en cada líquido iónico. Estas sales incorporan respectivamente cationes Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} , entre los cuales el estudio de la mezcla EAN+LiNO₃ se realizó más profundamente midiendo diversas concentraciones.

En general, todas las mezclas son líquidas a excepción de las correspondientes a Ca^{2+} . EAN+Ca(NO₃)₂ empieza a cambiar de estado alrededor de 55 °C, pero el cambio se produce muy lentamente, de tal manera que se realizaron medidas en ambos sentidos de la rampa de temperatura. Consecuentemente, esta mezcla presenta dos series de datos experimentales, perteneciendo una a la rampa de 95 a 5 °C (verde claro), en la que la mezcla conserva su estado líquido, y la otra de 5 a 65 °C (verde oscuro). En la Figura 6.3.11 se rescatan los datos de la Figura 5.3.3 correspondientes a las mezclas de EAN con la sal de calcio, observando que se produce una histéresis entre 35 y 65 °C. Por su parte,

el sistema PAN- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solo se midió a 25 °C, en cuya temperatura la mezcla salina se encuentra en estado sólido.

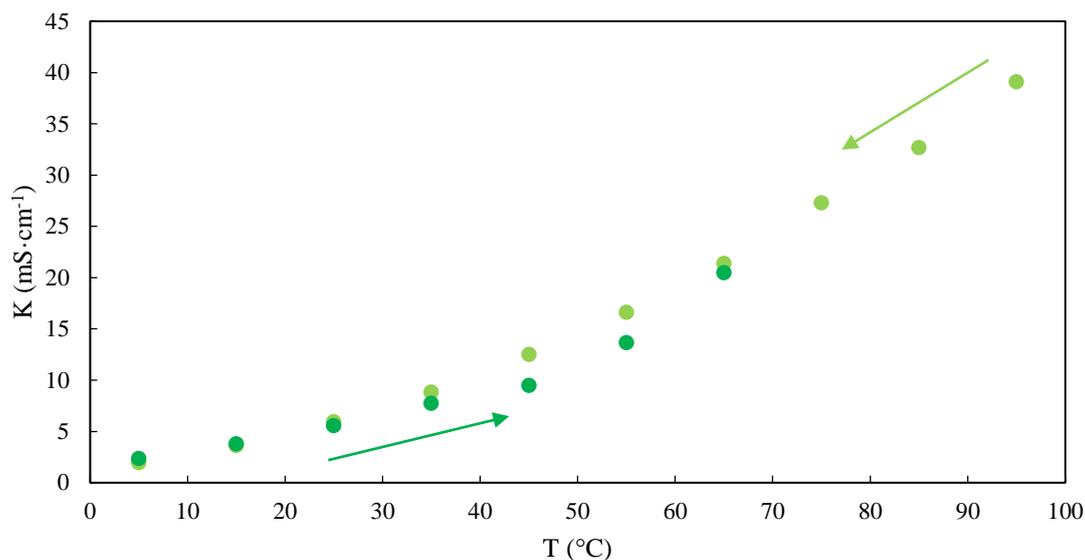


Figura 6.3.11. Datos de conductividad eléctrica (κ), tomados de la Figura 5.3.3, correspondientes a la mezcla EAN+ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, frente a la temperatura (T) aplicando la rampa de temperaturas en orden descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro).

A partir de los datos, mostrados en la Tabla 5.3.2 de la sección de resultados experimentales, correspondientes al sistema EAN- LiNO_3 , se buscó la relación de κ con la concentración de Li^+ ($[\text{Li}^+]$). La compilación de datos se representa a cada temperatura dentro del rango de trabajo en la Figura 6.3.12, en la que se aprecia un descenso de la conductividad eléctrica a medida que se incrementa el contenido en litio.

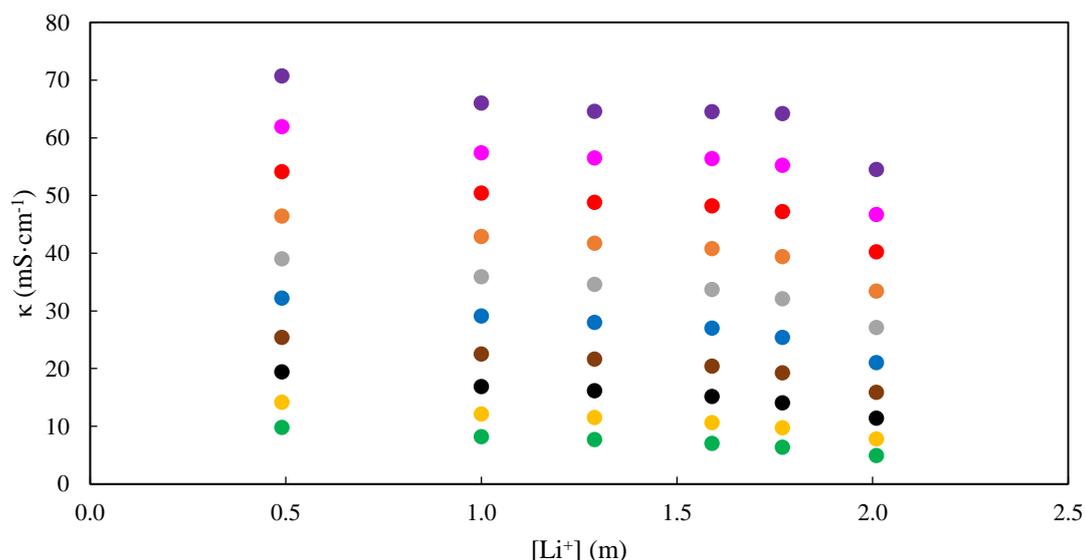


Figura 6.3.12. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.3.2 de la sección de resultados, los contenidos en agua de las mezclas difieren. Previamente, se ha comprobado que el agua aporta un efecto ascendente en κ , por este motivo, se realiza una corrección de los datos experimentales. La corrección de las medidas se lleva a cabo en base a la influencia teórica que ejerce el contenido en agua de cada mezcla, la cual se calcula mediante el empleo de los componentes dependientes de w de la ecuación (6.3.6). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.3.13, en la cual se incluyen los valores calculados de $\kappa_{EAN,0}$, que comparte un contenido nulo de agua y correspondería a la ausencia del catión metálico.

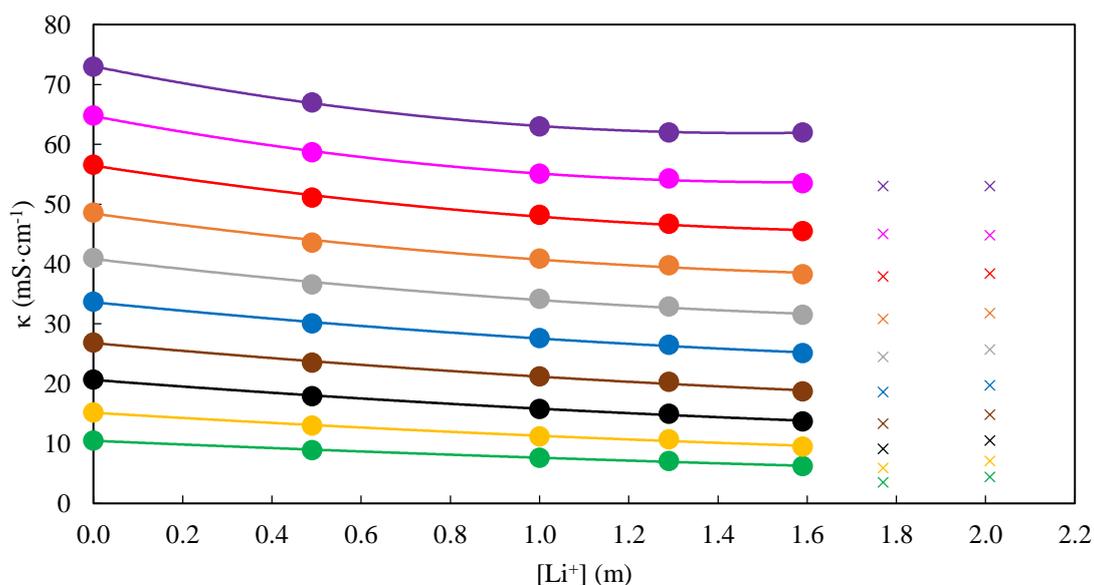


Figura 6.3.13. Datos de conductividad eléctrica corregidos a $w = 0$ ppm (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Puede apreciarse con las conductividades eléctricas corregidas que se mantiene la tendencia descendente de la propiedad con la concentración. Asimismo, las dos concentraciones más altas medidas, 1.77 y 2.01 m, parecen desviarse de las tendencias. Esta desviación se ha relacionado con la presencia de precipitado en la mezcla salina con la concentración de 1.77 m, implicando la saturación de la disolución. Se ha concluido que el procedimiento de preparación de muestras permite la formación de mezclas salinas sobresaturadas, que se mantienen estables hasta la aplicación de ciertos tipos de perturbación externa. Como consecuencia, en estas mezclas sobresaturadas con el catión litio se ha podido medir κ y, en la de 2.01 m, realizar el estudio electroquímico, pero no medir el resto de propiedades físicas.

Tomando entonces como máxima concentración del catión metálico monovalente 1.59 m, la pérdida media de κ registrada por el grado de concentración es de $8.7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ o del 26 % respecto al valor del EAN puro.

La relación entre κ calculada en y $[\text{Li}^+]$, puede ajustarse a una curva polinómica de grado 2 derivada de la Ecuación 1:

$$\kappa_{EAN,Li} = \kappa_{EAN,0} + D_1[\text{Li}^+] + D_2[\text{Li}^+]^2 \quad (6.3.10)$$

donde, para la conductividad eléctrica de cada mezcla EAN+LiNO₃ ($\kappa_{\text{EAN, Li}}$) a una temperatura dada, D₁ y D₂ se corresponden con los parámetros de ajuste de la ecuación y $\kappa_{\text{EAN, 0}}$ a la densidad del líquido iónico puro. Los resultados para ambos valores correspondientes a los ajustes se recogen en la Tabla 6.3.5, junto con los respectivos coeficientes de correlación. $\kappa_{\text{EAN, 0}}$ obtenido en esta tabla difiere de la mostrada en la anterior Tabla 6.3.1 y de la calculada por la ecuación (6.3.9), pero no se consideran significativamente diferentes al estar todas ellas dentro de la desviación porcentual dado para dicha ecuación.

Tabla 6.3.5. Parámetros de ajuste (D_i), conductividad con contenido nulo agua ($\kappa_{\text{Li, 0}}$) y coeficiente de correlación (R²) de la ecuación (6.3.10) para el sistema EAN-Li a varias temperaturas (T).

T (°C)	$\kappa_{\text{EAN, 0}}$ (mS·cm ⁻¹)	D ₁ (mS·cm ⁻¹ ·m ⁻¹)	D ₂ (mS·cm ⁻¹ ·m ⁻¹)	R ²
5	10.461	-3.1849	0.35201	0.996
15	15.151	-4.5151	0.65851	0.994
25	20.635	-5.7264	0.91112	0.997
35	26.789	-6.7131	1.1033	0.994
45	33.616	-7.4215	1.3529	0.998
55	40.846	-8.7695	1.8948	0.994
65	48.428	-10.203	2.5120	0.993
75	56.444	-11.506	2.9750	0.996
85	64.717	-14.095	4.4929	0.998
95	73.045	-15.067	5.0842	0.9997

El descenso observado de conductividad eléctrica con la adición de la sal de litio se asocia a la disminución de la capacidad de movimiento de los iones de la mezcla respecto al EAN puro. Esta restricción del movimiento vendría dada por la coordinación de los cationes metálicos con ligandos aniónicos, dando lugar a *clusters* que forman una red con semejanzas a la estructura tipo cristalina de un sólido a nivel de nanoescala. La reducción del movimiento de los iones también se relaciona con los cambios en la red de puentes de hidrógeno del dominio polar, cuyo número aumenta con la incorporación de Li⁺ aunque individualmente pierdan fuerza. Estos factores ya se explicaron con más detalle en el apartado 6.1.

Recientemente, se han publicado medidas de conductividad eléctrica para mezclas de EAN con LiNO₃, cuya referencia se recoge en la Tabla 2.12. Este estudio de Filippov *et al.*⁵¹ abarca tanto el contenido de la sal como la temperatura. En la Figura 6.3.14 se realiza la comparación gráfica entre ambos resultados a 25 °, donde se puede observar representativamente lo que se aprecia a todas las temperaturas. De esta forma, se ve en la figura que los resultados publicados presentan valores para κ superiores. Esta diferencia se asocia a que las mezclas del estudio publicado presentan un contenido en agua superior, el cual no se aporta en el trabajo, lo que justifica al mismo tiempo los contenidos de sal más elevados al máximo de esta memoria, cuya mezcla se encuentra en estado de saturación.

⁵¹ Filippov, A.; Alexandrov, A. S.; Gimatdinov, R.; Ullah Shah, F. *J. Mol. Liq.* **2021**, *340*, 116841.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

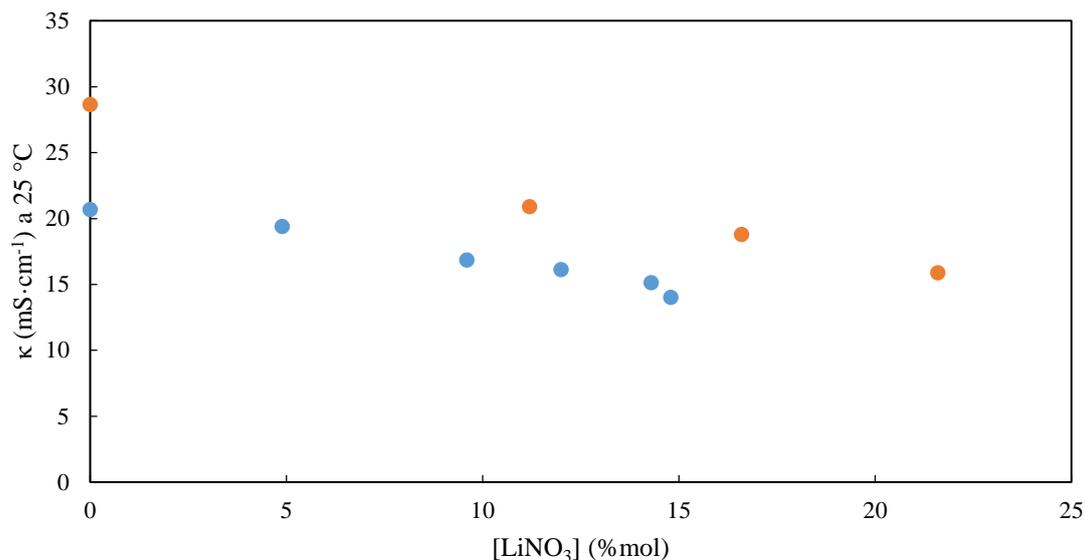


Figura 6.3.14. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de LiNO_3 ($[\text{LiNO}_3]$), para las disoluciones salinas de EAN, del presente trabajo (azul) y los publicados experimentales en la referencia 51 (naranja), recogida en la Tabla 2.10.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la conductividad eléctrica experimental de todas las mezclas salinas de EAN con la temperatura, seleccionando en la mezcla con Ca^{2+} la rampa de T descendente. En la sección de resultados, se muestra en la Figura 5.3.3 la conductividad experimental para cada mezcla salina frente a la temperatura. No obstante, como se mencionó en el tratamiento anterior, cada una de las mezclas posee un contenido en agua distinto. Por este motivo se aplica la misma corrección a los datos en base a la ecuación (6.3.6), eliminando la influencia teórica del agua en las disoluciones.

Los resultados calculados se muestran en la Figura 6.3.15. En dicha figura podía observarse una tendencia ascendente entre la propiedad física y la temperatura, la cual puede definirse mediante una curva tipo VTF dada por la ecuación (6.3.2), previamente aplicada a las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Asimismo, también se relacionan con la temperatura los parámetros $\kappa_{\text{EAN}, 0}$, calculados mediante la ecuación (6.3.6), como marca de referencia para la visualización de la influencia de las sales disueltas. Se puede comprobar en la Figura 6.3.15 cómo todas las sales generan un efecto de descenso de κ respecto al puro (negro), incluso hasta valores negativos en las temperaturas más bajas con Mg^{2+} y Al^{3+} . No es posible conductividades negativas en este tipo de mezclas y, además, los valores no corregidos (Figura 5.3.3) dan valores bajos pero positivos, por lo que se ha llegado a la conclusión de que estas dos mezclas se encuentran en un estado “sobresaturado en seco” requiriendo de agua como tercer componente para poder formarse. Si bien el uso de estos datos corregidos limita el análisis frente a la temperatura, se mantiene su uso por su interés en el tratamiento posterior. Por otro lado, se observa que, para la misma sal añadida, LiNO_3 , la concentración intensifica el efecto decreciente en la conductividad eléctrica, lo que confirma lo visto mediante la Figura 6.3.13, así como se detecta de forma más definida la distorsión en las mezclas 1.77 y 2.01 m que se descartaron anteriormente.

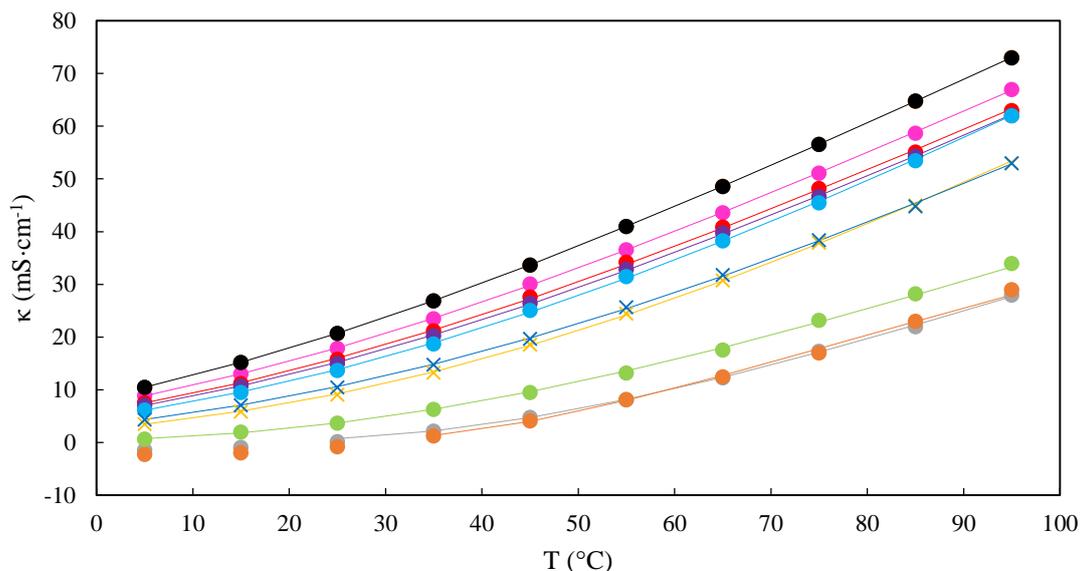


Figura 6.3.15. Datos de conductividad eléctrica corregidos a $w = 0\text{ppm}$ (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), frente a la temperatura (T) de EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul).

Los parámetros de la ecuación (6.3.2), correspondientes a los ajustes para los datos calculados de las mezclas salinas de EAN, se recogen en la Tabla 6.3.6 junto con las respectivas desviaciones porcentuales y la concentración de sal de cada disolución.

Tabla 6.3.6. Parámetro de ajuste (A , B , T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[\text{Me}^{n+}]$).

MEZCLA	$[\text{Me}^{n+}]$ (m)	A (mPa·s)	B (K)	T_0 (K)	$s\%$
EAN+LiNO ₃	0.49	670.9	444.8	175.3	0.4
EAN+LiNO ₃	1.00	649.8	438.6	179.8	1.0
EAN+LiNO ₃	1.29	697.3	459.0	178.2	0.7
EAN+LiNO ₃	1.59	842.4	500.0	176.5	0.9
EAN+Mg(NO ₃) ₂	1.68	254.7	249.9	255.5	1.2
EAN+Ca(NO ₃) ₂	1.54	357.5	345.9	222.4	3
EAN+Al(NO ₃) ₃	1.40	141.1	148.5	276.4	3

Como ya se ha explicado en varias ocasiones anteriores, la temperatura ejerce una gran influencia en las propiedades de transporte de masa. A una temperatura mayor, los iones adquieren una capacidad de movilidad superior al tener más energía, lo que en este caso se traduce en una mayor conductividad eléctrica por parte de las muestras medidas. Se observa, además, que la influencia de la temperatura no es igual en todas las mezclas. De esta manera, de 5 a 95 °C, las mezclas con Li^+ presenta un ascenso medio de $56\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que supone una media del 88 % respecto al valor de conductividad a 95 °C, mientras que en la de Ca^{2+} es de $33\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, que supone el 98 %. Hay que recordar que el intervalo de temperatura analizado para los cationes de magnesio y aluminio se ve reducido ante los valores calculados de conductividad negativos, siendo los incrementos dentro de sus correspondientes intervalos de $28\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para ambas mezclas con Mg^{2+} y Al^{3+} que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

representan el 99 y 96 % de los respectivos valores de conductividad eléctrica a 95 °C. Los resultados obtenidos muestran la importancia de la temperatura en esta propiedad física.

Aplicando el modelo de Arrhenius (ecuación 6.3.3) a los datos de conductividad eléctrica de las mezclas salinas, mostrados previamente en la Figura 6.3.15, se vuelve a presenciar una desviación de los resultados en la Figura 6.3.16 de manera similar a los sistemas anteriores. Como se explica en el caso de los sistemas con agua, la variabilidad de las energías de activación del movimiento de iones con la temperatura genera la desviación de los datos respecto la teórica linealidad del modelo de Arrhenius. En este caso, esta desviación parece estar relacionada con la carga del catión metálico adicionado, siendo mayor a una carga superior, pero no se ha profundizado en la materia.

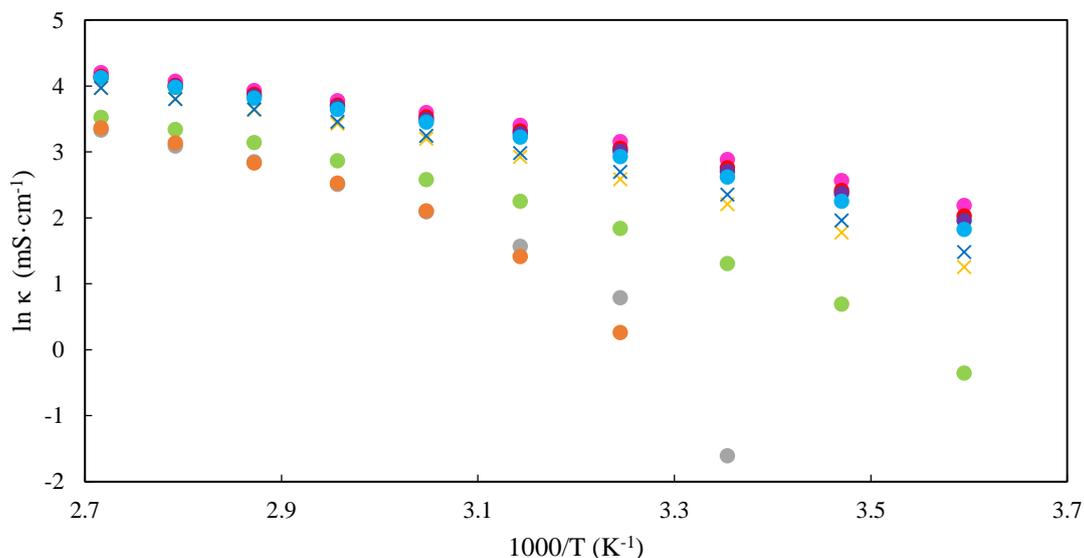


Figura 6.3.16. Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados de conductividad eléctrica (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), para las mezclas salinas de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro)) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul).

De manera similar a lo que ocurre con el sistema EAN-agua, se intuye una tendencia de los parámetros de ajuste VTF para EAN- LiNO_3 mostrados en la Tabla 6.3.6, frente a w . La forma de los datos implica un incremento de los parámetros A y B, es decir, que a mayor concentración de sal añadida más aumenta la conductividad eléctrica a T infinita, posiblemente por el mayor contenido de iones, pero también se incrementa la dificultad de su movimiento iónico, o lo que es lo mismo, aumenta la E_a necesaria.

De forma general, la presencia de las sales metálicas no genera una variación del comportamiento frente la temperatura. De tal manera que se observa un incremento de la conductividad eléctrica respecto a esta magnitud como previamente se veía en la Figura 6.3.3. Para estudiar con exclusividad el efecto producido por las sales adicionadas, se trabaja con la diferencia de las medidas experimentales y las viscosidades calculadas mediante la ecuación (6.3.6) correspondientemente a las cantidades de agua de cada mezcla. Además, al igual que con w , cada mezcla posee una concentración de catión metálico diferente, como se puede comprobar en la Tabla 6.3.6. Por este motivo, se realiza

una corrección de estas variaciones ($\Delta\kappa$) dividiendo por la concentración molar del catión metálico, para poder comparar fielmente entre las diferentes sales.

Los resultados calculados se exponen en la Figura 6.3.17, en la cual puede observarse que el efecto exclusivamente asociado a las sales aumenta al incrementar la temperatura. En el caso del litio, al igual que en las propiedades anteriores se encuentra que el efecto por unidad molar se reduce al incrementar la cantidad de sal adicionada. Por otro lado, se nota que la disminución de κ generado por la adición de las sales, que ya se observaba en la Figura 6.3.15, parece tener relación con la carga de los cationes metálicos incorporados. De esta forma, el catión de aluminio genera el mayor descenso de conductividad eléctrica por unidad molar entre los cationes medidos, seguido por los divalentes y finalmente el de litio. Dentro del de litio se encuentran que, a medida que se adiciona más sal de nitrato, el efecto por unidad molar del catión es menor. Esto es posiblemente debido a las interacciones entre cationes de litio, reduciendo su efecto a medida que un mayor número son incorporados. En este estudio se vuelve a resaltar la distorsión que presentan las concentraciones altas de este sistema, ubicándose fuera del orden mencionado anteriormente.

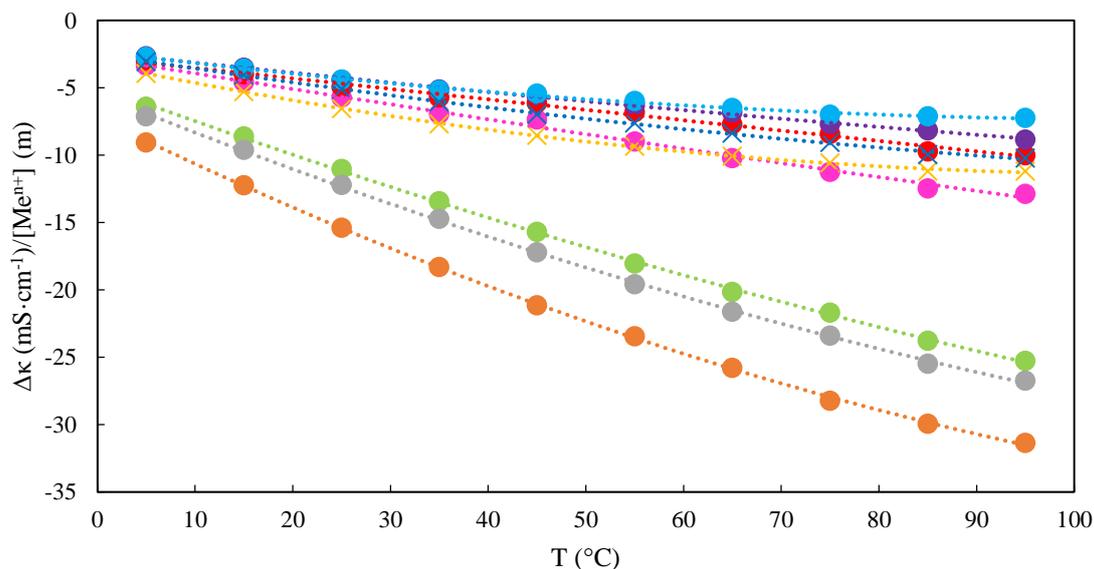


Figura 6.3.17. Variaciones de la conductividad eléctrica por unidad molar ($\Delta\kappa/[Me^{n+}]$) frente a la temperatura (T), empleados (puntos) y descartados (cruces), de las mezclas salinas de EAN con $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja), y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul).

La incorporación de los cationes divalentes de calcio genera variaciones en la estructura muy semejantes a las descritas en la sección de densidad para los de magnesio. Esto es debido a la posesión de la misma carga, así como su coordinación con ligandos nitrato en las mismas formaciones octaédricas. Considerando la diferencia entre el efecto aportado por los iones a $25^{\circ}C$ en la Figura 6.3.18, la adición de las sales estudiadas produce una reducción de la conductividad en una intensidad relacionada con el campo electrostático presente en la superficie sus respectivos cationes, que se recogen en la Tabla 4.0.2. Además, en esta figura se aprecia que el catión metálico monovalente presenta una influencia visiblemente menor en relación al resto, lo que se asocia a su menor número de coordinación en el medio.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

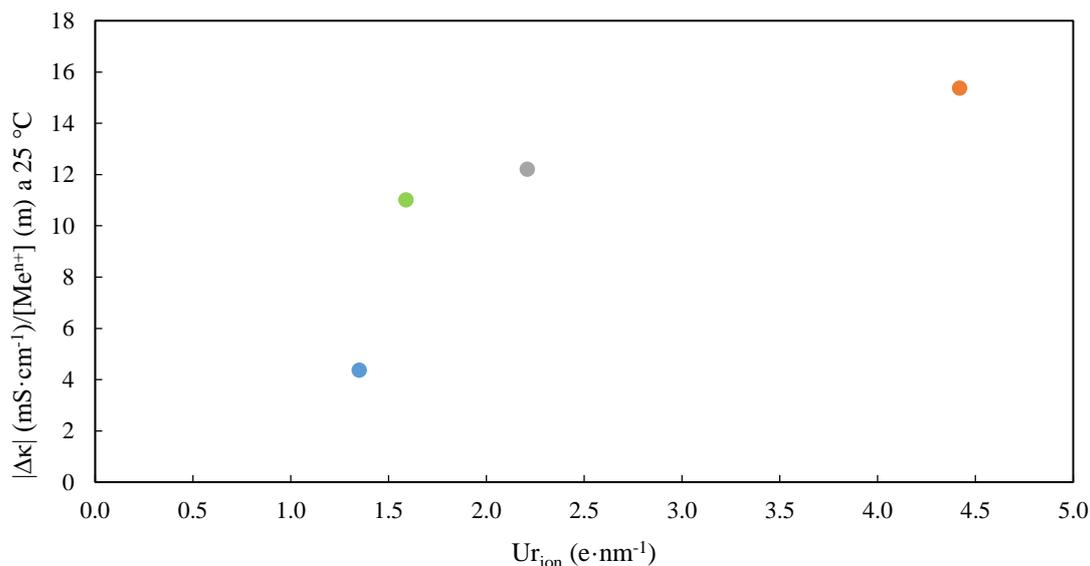


Figura 6.3.18. Variaciones absolutas a de la conductividad eléctrica por unidad molal ($|\Delta\kappa|/[Me^{n+}]$) frente al campo electrostático en la superficie del catión metálico ($U_{r_{ion}}$), a 25 °C, de las mezclas salinas de EAN con 1.59 m $LiNO_3$ (azul claro), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja).

De igual manera que se llevó a cabo para la densidad y la viscosidad, se desea adicionar un parámetro a la ecuación 6.3.6 que considere la influencia del catión litio en función de la temperatura y su concentración. Dado que se busca un parámetro que defina exclusivamente la influencia de la sal adicionada, se determinan las diferencias de conductividades eléctricas ($\Delta\kappa$) entre las medidas experimentales y los datos calculados mediante la ecuación (6.3.6). Los resultados se representan en la Figura 6.3.19 junto con el punto 0 correspondiente al puro. Puede observarse que las temperaturas más altas, 85 (rosa) y 95 °C (púrpura), se ajustan a curvas notablemente más cerradas que el resto de datos.

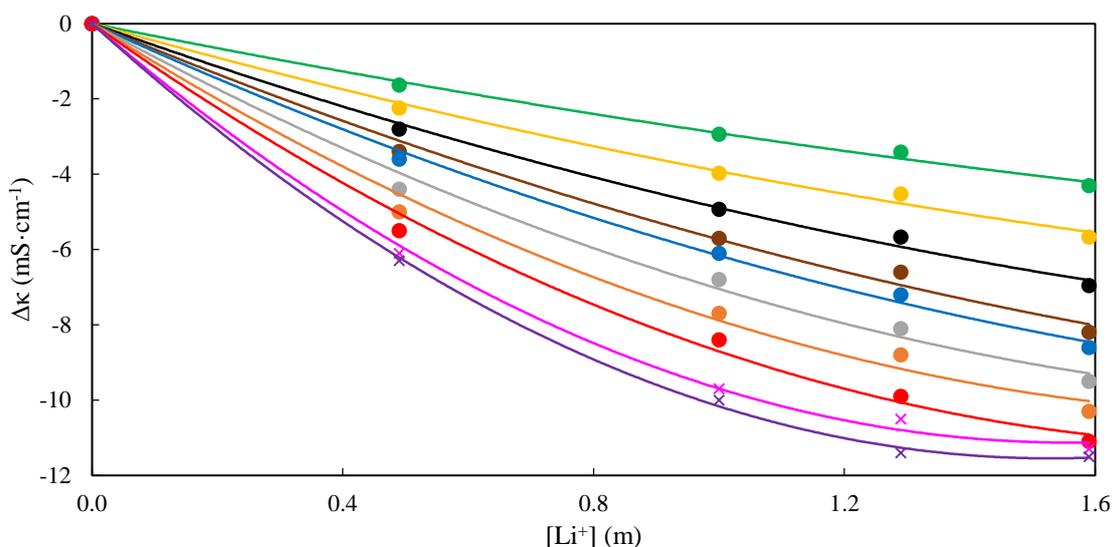


Figura 6.3.19. Variaciones de la conductividad eléctrica ($\Delta\kappa$) de las mezclas salinas de EAN con $LiNO_3$ frente a la concentración del catión ($[Li^+]$) a las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Los datos calculados se ajustan siguiendo el principio de que las variaciones de conductividad observadas se deben exclusivamente a la presencia de la sal de litio. A tal efecto, estos ajustes se describen mediante la ecuación (6.3.11), cuya formulación se deriva de la previamente empleada ecuación (6.3.10) eliminando el parámetro no dependiente de la concentración. Los parámetros de ajuste $D_{\Delta i}$ se reflejan en la Tabla 6.3.7, junto los coeficientes de correlación de los ajustes:

$$\Delta\kappa_{EAN,Li} = D_{\Delta 1}[Li^+] + D_{\Delta 2}[Li^+]^2 \quad (C11)$$

Tabla 6.3.7. Parámetros de ajuste ($D_{\Delta 2}$ y $D_{\Delta 1}$) de la ecuación (6.3.11) y sus coeficientes de correlación (R^2) para cada temperatura.

T (°C)	$D_{\Delta 2}$ (mS·cm⁻¹·m⁻²)	$D_{\Delta 1}$ (mS·cm⁻¹·m⁻¹)	R^2
5	0.43499	-3.3454	0.995
15	0.73412	-4.6567	0.994
25	1.0085	-5.9035	0.996
35	1.1903	-6.9283	0.994
45	1.4110	-7.5753	0.997
55	2.0263	-9.0771	0.994
65	2.6676	-10.555	0.993
75	3.1138	-11.823	0.995
85	4.5805	-14.277	0.998
95	4.9415	-15.107	0.9994

De manera similar al procedimiento seguido para la ecuación (6.3.6), los parámetros obtenidos para la ecuación (6.3.11) se relacionan con la temperatura. Estos parámetros presentan, en la Tabla 6.3.7, tendencias opuestas, decreciendo $D_{\Delta 1}$ e incrementando $D_{\Delta 2}$ respecto a la temperatura. En ambas series, los parámetros de las temperaturas 85 y 95 °C fueron descartados. Estos datos ya presentaban antes una distorsión respecto al resto de los ajustes y, en esta relación, el descarte de estas temperaturas mejora tanto los R^2 de los ajustes como la precisión de la ecuación global calculada. Ambos parámetros se ajustan a las ecuaciones mostradas a continuación con R^2 de 0.993 y 0.990 respectivamente, siendo representadas en la Figura 6.3.20:

$$D_{\Delta 1}(T) = -2.785 - 0.1178T \quad (6.3.12)$$

$$D_{\Delta 2}(T) = 0.4671 + 8.991 \cdot 10^{-3}T + 3.582 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (6.3.13)$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

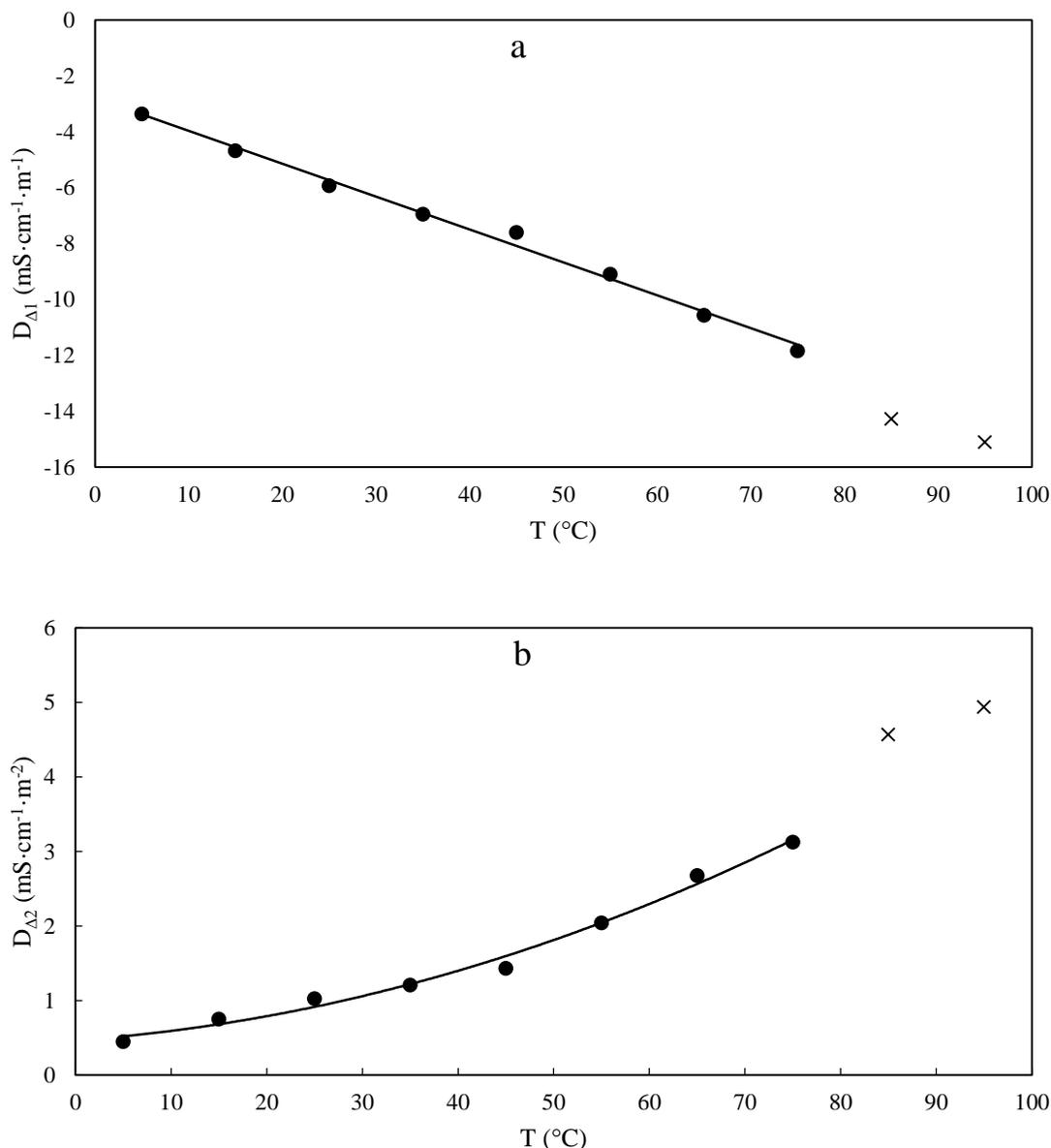


Figura 6.3.20. Parámetros de ajuste de la ecuación (6.3.11), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T).

Se sustituyen las ecuaciones (6.3.12) y (6.3.13) en la (6.3.11), que se incorpora como un nuevo parámetro en la ecuación (6.3.6). La ecuación (6.3.14) resultante presenta datos de κ calculados para las mezclas con LiNO_3 con una desviación porcentual de 1.2 respecto a los datos experimentales utilizados. Al mismo tiempo, los datos calculados muestran una caída media de la conductividad eléctrica con la adición de 1.59 m de la sal de litio del 26 %.

$$\kappa_{EAN}(w, T, [\text{Li}^+]) = 666.2e^{-424.9/(T+273.15-175.8)} + (1.554 \cdot 10^{-4} + 7.445 \cdot 10^{-6}T - 1.549 \cdot 10^{-8}T^2)w + (-2.785 - 0.1178T)[\text{Li}^+] + (0.4671 + 8.991 \cdot 10^{-3}T + 3.582 \cdot 10^{-4}T^2)[\text{Li}^+]^2 \quad (6.3.14)$$

Acerca las mezclas salinas con PAN, se muestra en la Figura 5.3.4 de la sección de resultados la conductividad eléctrica experimental para cada mezcla salina frente a la temperatura. Como se puede observar en ella, las todas las mezclas presentan un

incremento de κ frente a la temperatura, con una tendencia similar al resto de datos experimentales de conductividad eléctrica. Sin embargo, tal como puede verse en la Tabla 5.3.2 de la sección de resultados, los contenidos en agua de las mezclas difieren al igual que ocurriría con las mezclas con EAN. Consecuentemente, se realiza la misma corrección de los datos experimentales, esta vez con los datos para las correspondientes disoluciones acuosas calculados mediante la ecuación (6.3.9).

Los resultados calculados se muestran en la Figura 6.3.21, donde se observa que todas las sales generan un efecto de descenso de κ respecto al puro (negro). Destaca las mezclas PAN+Ca(NO₃)₂ y PAN+Mg(NO₃)₂, que muestran valores corregidos de κ negativos, lo cual no es factible, indicando que estas disoluciones requieren de la presencia de agua para alcanzar la concentración presente de los cationes metálicos divalentes. Por otro lado, las mezclas PAN+LiNO₃ y PAN+Al(NO₃)₃ presentan una relación directamente proporcional entre la propiedad física corregida y la temperatura. Esta relación entre ambas sigue una curva tipo VTF (ecuación 6.3.2), cuyos parámetros se dan en la Tabla 6.3.18. Asimismo, también se incorporan en la Figura 6.3.21 los valores $\kappa_{PAN, 0}$, calculados mediante la ecuación (6.3.9), como marca de referencia para la visualización de la influencia de las sales añadidas.

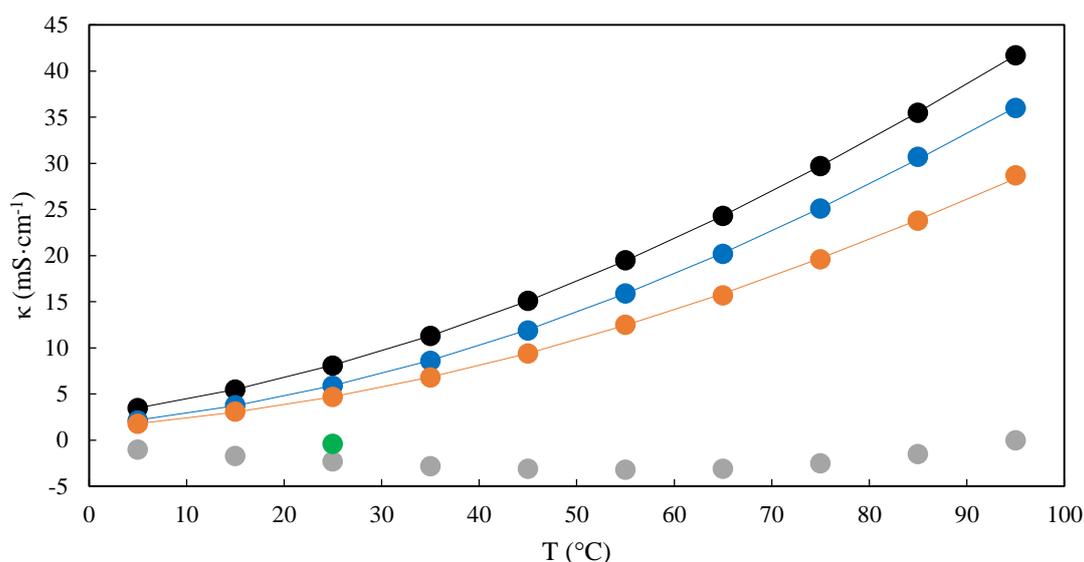


Figura 6.3.21. Datos de conductividad eléctrica corregidos (κ) frente a la temperatura (T) de PAN puro (negro) y sus mezclas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja).

Tabla 6.3.8. Parámetros de ajuste (A, B, T₀) y desviación porcentual (s%) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario corregido de PAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ([Meⁿ⁺]).

MEZCLA	[Me ⁿ⁺] (m)	A (mPa·s)	B (K)	T ₀ (K)	s%
PAN+LiNO ₃	1.40	716.0	554.1	182.7	0.7
PAN+Ca(NO ₃) ₂	2.09				
PAN+Mg(NO ₃) ₂	6.11				
PAN+Al(NO ₃) ₃	1.53	665.1	608.7	175.2	1.0

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La relación ascendente de la conductividad eléctrica con la temperatura obedece el comportamiento observado en los casos previos, estando asociado al efecto común que ejerce la temperatura en líquidos. El aporte registrado por el intervalo de temperatura aplicado alcanza el 94 % del valor a 95 °C respectivo, lo que supone $34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la mezcla PAN+LiNO₃ y $27 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para PAN+Al(NO₃)₃.

Al igual que previamente se hizo para las disoluciones acuosas, se aplica el modelo de Arrhenius (ecuación 6.3.3) a los datos de κ de las mezclas con los cationes de litio y aluminio. El estudio con este modelo se muestra en la Figura 6.3.22, donde puede apreciarse que, como en el caso del EAN, la variabilidad de las energías de activación del movimiento iónico con la temperatura genera la desviación de los datos respecto la teórica linealidad del modelo de Arrhenius. En este caso no se aprecia una diferencia significativa entre las diferentes sales de nitrato adicionadas.

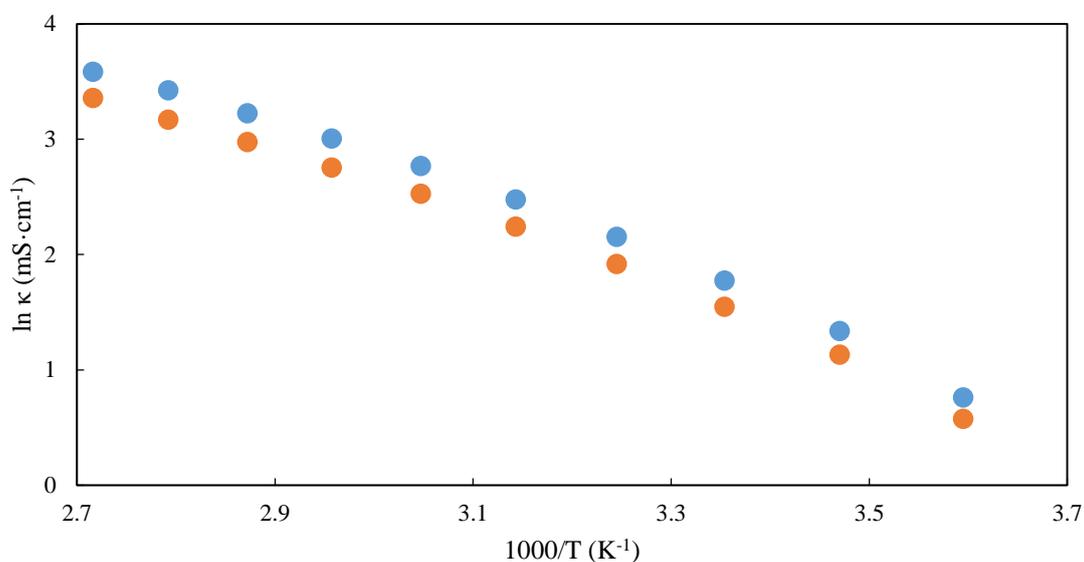


Figura 6.3.22. Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados de conductividad para las mezclas salinas de PAN con LiNO₃ (azul) y Al(NO₃)₃ (naranja).

Para estudiar con exclusividad el efecto proporcionado por las sales adicionadas, se sigue el mismo procedimiento realizado para las mezclas de EAN con sales. La comparación gráfica se encuentra en la Figura 6.3.23 en la cual se observa el descenso de κ con la incorporación de las sales que ya se podía apreciar en la Figura 6.3.21. Este descenso de la conductividad se asocia a la incorporación de los cationes metálicos de una manera similar a las mezclas de EAN, formando estructuras a nanoescala parecidas a las de un sólido cristalino y una red con un mayor número de enlaces-H. De hecho, la mezcla con la sal de calcio es sólida a 25 °C, habiendo visiblemente cristalizado de una manera amorfa por el desorden estructural que se encuentra a una escala mayor, mencionado en la sección de densidad.

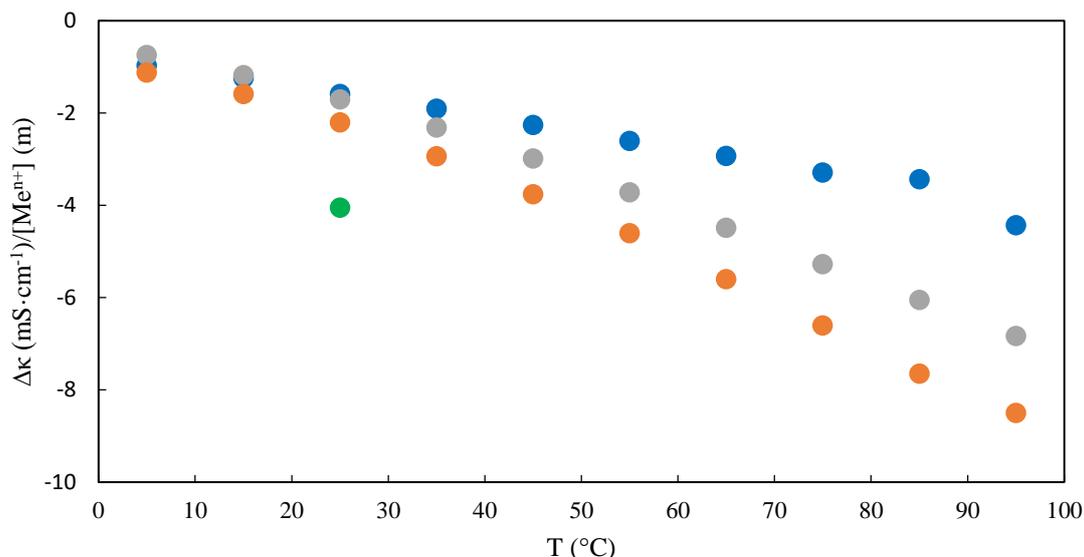


Figura 6.3.23. Variaciones de la conductividad eléctrica por unidad molar ($\Delta\kappa/[Me^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de PAN con $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja).

El efecto de la sal de calcio es mucho más intenso en valor absoluto que el resto, lo que se ha asociado a que la mezcla posee un estado sólido respecto al resto que son líquidas. Por encima de 25 °C, las otras tres sales ejercen una influencia negativa generalmente de acuerdo con sus valencias. Dada la similitud con los datos de EAN, se trata de relacionar este orden con el campo electrostático en la superficie de los cationes añadidos en la Figura 6.3.24. Sin embargo, en esta ocasión se aprecia la distorsión del conjunto en la mezcla con $Ca(NO_3)_2$, que es la única sólida. Por otro lado, el efecto de la adición de $Mg(NO_3)_2$ es menor a la del litio por debajo de 25 °C.

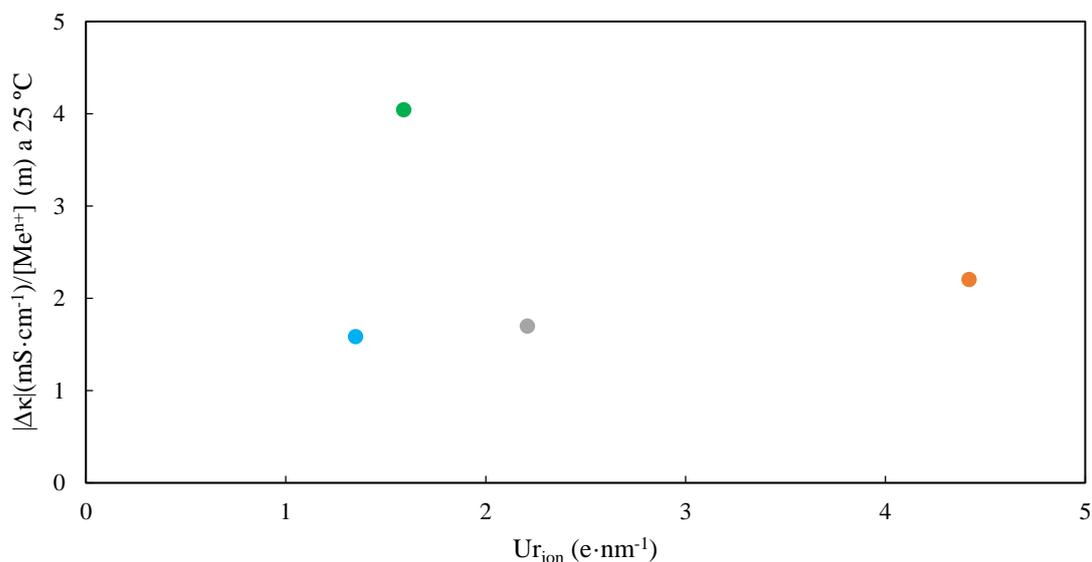


Figura 6.3.24. Variaciones absolutas de la conductividad eléctrica por unidad molar ($|\Delta\kappa/[Me^{n+}]$) frente al campo electrostático en la superficie del catión ($U_{r_{ion}}$), a 25 °C, de las mezclas salinas de PAN con $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se menciona en el capítulo 4, la conductividad, junto con la viscosidad, pertenece al grupo de fenómenos de transporte de carga o masa. Consecuentemente, estas dos propiedades se encuentran vinculadas con la capacidad de difusión de las especies iónicas en la sustancia a medir. Estas relaciones entre la conductividad y la viscosidad y la difusión de las especies se definen por las ecuaciones de Nernst-Einstein²⁰⁶ y Stokes-Einstein²⁰⁷ respectivamente. De esta forma, al combinar ambas ecuaciones se puede establecer una relación entre estas dos propiedades físicas.

Los trabajos realizados por Walden²⁰⁸ permitieron observar que para las disoluciones de electrolitos fuertes (alto nivel de disociación) el producto de la conductividad molar y la viscosidad se mantiene constante. Además, Walden establece la idealidad con los resultados experimentales de una disolución acuosa de cloruro de potasio 0.01 M, donde los iones que componen la sal se hallan totalmente desasociados. De esta forma, al relacionar el logaritmo decimal de la conductividad molar en $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (Λ) frente al del inverso de η en P se obtiene la representación de Walden, donde los valores correspondientes a la disolución ideal forman una línea recta de pendiente 1 y ordenada en el origen 0.

Este comportamiento, denominado como regla de Walden, ha podido aplicarse a disoluciones de electrolitos no acuosas, sales fundidas y líquidos iónicos^{209, 210}. En el caso de una disolución de iones independientes, sus valores en la representación de Walden deberían ubicarse preferentemente en una zona cercana a la línea de idealidad. De esta forma, su aplicación en el campo de los líquidos iónicos ha permitido el establecimiento de criterios para la categorización de los mismos²¹¹.

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento de las mezclas que se han estudiado, se aplica la representación de Walden a aquellas de las que se posean datos de conductividad eléctrica y viscosidad. Los valores de conductividad molar fueron calculados a partir de la conductividad eléctrica y la densidad mediante la ecuación

$$\Lambda = \frac{\kappa M}{1000\rho} \quad (6.3.15)$$

donde M es la masa molar de la mezcla en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Todas las variables para el estudio de Walden fueron calculadas, dentro de lo posible, mediante las ecuaciones generales establecidas en las secciones de discusión presentadas hasta este momento. La tendencia observada de las representaciones sigue la formulación de la ecuación (6.3.16), donde $F_{i,f}$ son los parámetros de ajuste de la correspondiente ecuación.

$$\log \Lambda_f = \sum_{i=0}^n F_{i,f} \log \eta_f^{-1} \quad (6.3.16)$$

A continuación, pueden observarse los resultados calculados, con las ecuaciones (6.2.16) y (6.3.14), para las disoluciones acuosas de EAN. La Figura 6.3.25 muestra que, para cada concentración de agua, hasta un máximo de 30000 ppm, los valores calculados

²⁰⁶ Hansen, J.-P.; McDonald, I. *Theory of Simple Liquids*, 2ª ed.; Elsevier, Suffolk, Reino Unido, **1986**.

²⁰⁷ Bockris, J. O'M.; Hooper, G. W. *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, 32, 218–236.

²⁰⁸ Walden, P. *Z. Phys. Chem.* **1906**, 55, 207–246.

²⁰⁹ Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H.J. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1784–178.

²¹⁰ Xu, W.; Cooper, E. I.; Austen Angell, C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6170–6178.

²¹¹ Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15411–15419.

dentro del rango de temperaturas entre 5 y 95 °C siguen una tendencia lineal cuyos parámetros de ajuste para la ecuación (6.3.16) se recogen en la Tabla 6.3.9, junto con sus correspondientes coeficientes de correlación.

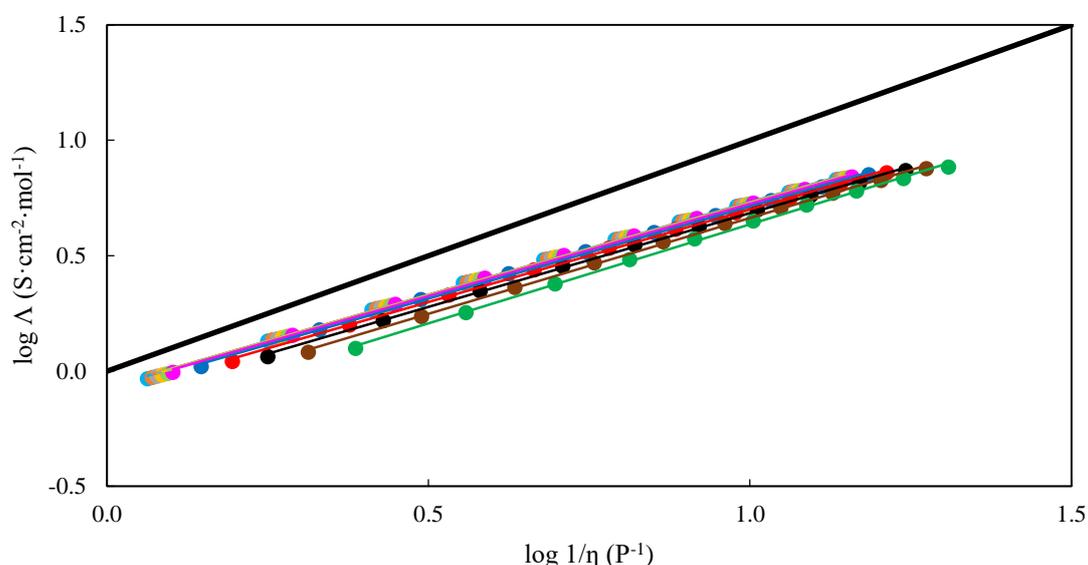


Figura 6.3.25. Representación de Walden de las disoluciones acuosas de EAN con 0 (azul claro), 1000 ppm (naranja), 2000 ppm (gris), 3000 ppm (amarillo), 4000 ppm (verde claro), 5000 ppm (rosa), 10000 ppm (azul), 15000 ppm (rojo), 20000 ppm (negro), 25000 ppm (marrón), 30000 ppm (verde).

Tabla 6.3.9. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de EAN a diferentes concentraciones de agua (w).

w (ppm)	$F_{0,EAN-w}$	$F_{1,EAN-w}$	R^2
0	-0.070442	0.80236	0.9994
1000	-0.070756	0.80121	0.9994
2000	-0.071308	0.80022	0.9994
3000	-0.072101	0.79940	0.9993
4000	-0.073138	0.79873	0.9993
5000	-0.074423	0.79823	0.9993
10000	-0.084773	0.79823	0.9993
15000	-0.10242	0.80282	0.9992
20000	-0.12902	0.81296	0.9992
25000	-0.16742	0.83044	0.9990
30000	-0.22268	0.85856	0.9987

Por otro lado, estos resultados calculados se vuelven a mostrar en la Figura 6.3.26, esta vez para cada temperatura. En esta ocasión, los valores siguen una tendencia polinómica de grado 2, derivada de la ecuación (6.3.16), cuyos parámetros de ajuste y coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 6.3.10.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

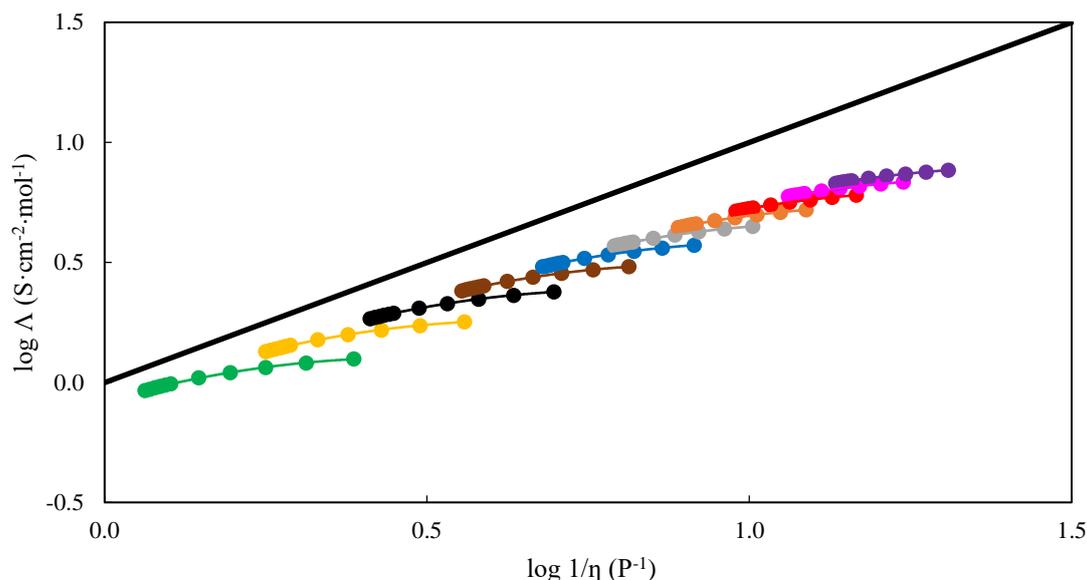


Figura 6.3.26. Representación de Walden de las disoluciones acuosas de EAN para cada temperatura: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Tabla 6.3.10. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de EAN a diferentes temperaturas (T).

T (°C)	$F_{0,EAN-w}$	$F_{1,EAN-w}$	$F_{2,EAN-w}$	R^2
5	-0.075614	0.75781	-0.80449	0.9994
15	-0.078307	1.0373	-0.79920	0.9995
25	-0.12142	1.2719	-0.79902	0.9996
35	-0.19197	1.4844	-0.80641	0.9997
45	-0.28062	1.6780	-0.81571	0.9998
55	-0.37633	1.8455	-0.82025	0.9998
65	-0.46549	1.9740	-0.81396	0.99986
75	-0.53288	2.0494	-0.79201	0.99989
85	-0.56376	2.0599	-0.75156	0.99990
95	-0.54647	1.9990	-0.69220	0.99991

Los resultados mostrados anteriormente permiten observar que el sistema representado siempre se encuentra por debajo de la línea de Walden, indicando el comportamiento subiónico del EAN y sus disoluciones acuosas. Asimismo, esta situación clasificaría al EAN dentro de los malos líquidos iónicos, si bien esta clasificación no sería excesivamente significativa en el puro, debido a la cercanía de los valores a la línea de Walden. Sin embargo, se aprecia que, tanto al incrementar el contenido de agua como la temperatura, los puntos se alejan de la mencionada línea, acentuando el comportamiento subiónico e inferior de las mezclas acuosas frente al puro.

Este carácter subiónico del EAN, determinado mediante la aplicación de la ley de Walden, ya ha sido observado en algunos de los estudios presentes en el estado del arte ^{42, 46, 57, 78}.

Siguiendo con los estudios de Walden, se realiza su aplicación al sistema de disoluciones acuosas de PAN de manera equivalente al realizado para EAN. De esta manera, en las Figuras 6.3.27 y 6.3.28 se muestran los valores de Walden, obtenidos a partir de las ecuaciones (6.2.11) y (6.3.9) entre 0 y 30000 ppm de agua y de 5 a 95 °C, representando en la primera figura los cálculos para cada contenido en agua y en la segunda para cada temperatura. Los parámetros de ajuste para la ecuación (6.3.16), correspondientes a cada serie de datos, y sus coeficientes de correlación se muestran en las Tablas 6.3.11 y 6.3.12 respectivamente.

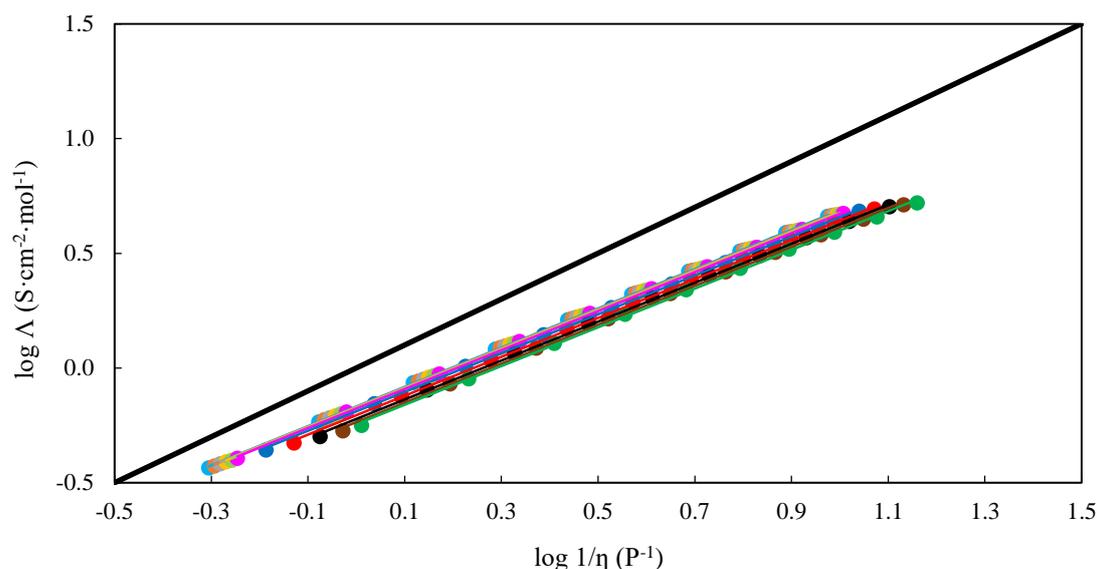


Figura 6.3.27. Representación de Walden de las disoluciones acuosas de PAN con 0 (azul claro), 1000 ppm (naranja), 2000 ppm (gris), 3000 ppm (amarillo), 4000 ppm (verde claro), 5000 ppm (rosa), 10000 ppm (azul), 15000 ppm (rojo), 20000 ppm (negro), 25000 ppm (marrón), 30000 ppm (verde).

Tabla 6.3.11. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de PAN a diferentes concentraciones de agua (w).

w (ppm)	$F_{0,PAN-w}$	$F_{1,PAN-w}$	R^2
0	-0.16829	0.85538	0.99991
1000	-0.16954	0.85361	0.99989
2000	-0.17100	0.85206	0.99988
3000	-0.17267	0.85073	0.99986
4000	-0.17454	0.84959	0.99985
5000	-0.17659	0.84865	0.9998

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁴⁶ Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. *et al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406.

⁵⁷ Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.

⁷⁸ Mariani, A.; Bonomo, M.; Wu, B.; Centrella, B.; Dini, D.; Castner Jr., E. W.; Gontrani, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27212–27220.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10000	-0.18931	0.84630	0.9997
15000	-0.20489	0.84673	0.9996
20000	-0.22124	0.84808	0.9995
25000	-0.23554	0.84802	0.9993
30000	-0.24431	0.84392	0.9991

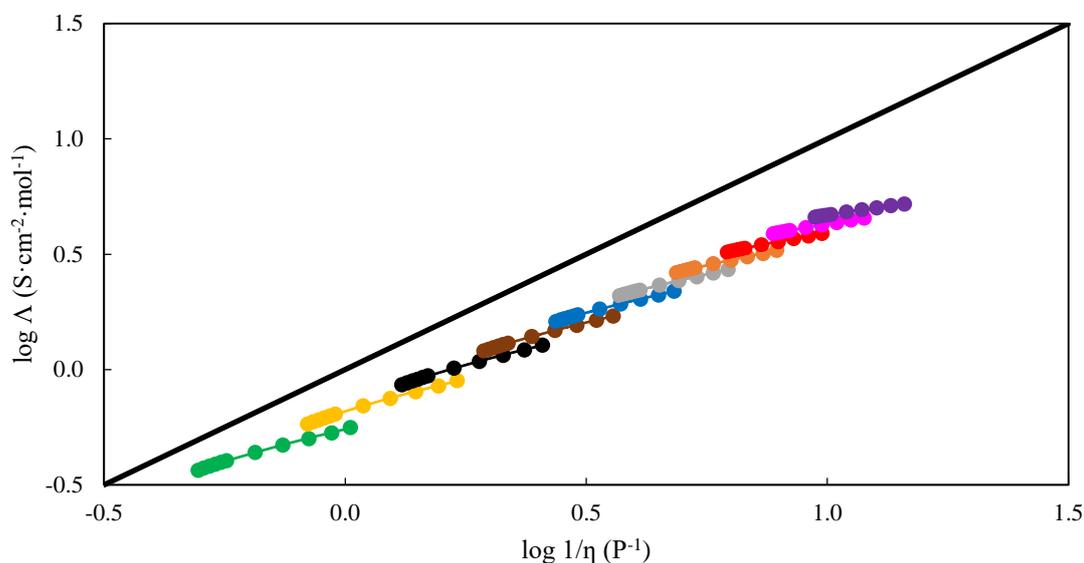


Figura 6.3.28. Representación de Walden de las disoluciones acuosas de PAN para las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C.

Tabla 6.3.12. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de PAN a diferentes temperaturas (T).

T (°C)	$F_{0,PAN-w}$	$F_{1,PAN-w}$	$F_{2,PAN-w}$	R^2
5	-0.25842	0.48536	-0.29227	0.9995
15	-0.18091	0.64573	-0.34479	0.9996
25	-0.14717	0.75155	-0.32989	0.9997
35	-0.12468	0.80767	-0.29972	0.9997
45	-0.10118	0.83073	-0.27092	0.9998
55	-0.072700	0.83542	-0.24953	0.99986
65	-0.038633	0.83191	-0.23685	0.99990
75	0.0014582	0.82400	-0.23077	0.99992
85	0.049934	0.80869	-0.22681	0.99995
95	0.11161	0.77789	-0.21955	0.99996

Se observa, en las disoluciones acuosas de PAN, un comportamiento general prácticamente igual a EAN, presentando un carácter subiónico asociado a los denominados malos líquidos iónicos. Asimismo, también son semejantes en el comportamiento de las mezclas respecto al puro, de tal manera que el incremento del contenido en agua o de la temperatura acentúa la distancia del sistema con la línea de Walden. Esta similitud entre el comportamiento de ambos grupos de mezclas se asocia a

la semejanza de los líquidos iónicos estudiados, habiendo entre ellos una diferencia de sólo un grupo CH_2 en la cadena alquílica. Sin embargo, es interesante que, al combinar ambas gráficas, los valores de ambos líquidos iónicos puros en la representación de Walden se encuentran casi alineados. La regla de Walden ha sido aplicada al PAN en estudios publicados ^{42, 46}, que también observan este carácter subiónico.

Una vez realizado el estudio de Walden a las disoluciones acuosas, se procede a realizar el mismo análisis con las mezclas con sales. La aplicación de este análisis a las mezclas salinas de EAN se ha dividido en dos partes. Por un lado, se ha realizado en las mezclas con la sal de litio, de las cuales se determinaron ecuaciones que relacionan sus propiedades físicas con la concentración del catión de litio y la temperatura, y por otro, las sales restantes.

Para el estudio con el catión de litio, se han calculado los valores para el estudio de Walden a partir de las ecuaciones (6.2.16) y (6.3.14), considerando varias concentraciones del catión-por debajo de 1.5 m y un rango de temperaturas que abarca de 5 a 95 °C con un contenido nulo de agua. Los resultados se muestran en la Figura 6.3.29 donde se aprecia la tendencia lineal que sigue cada serie de datos con una misma concentración de Li^+ . Los parámetros de la ecuación (6.3.16) aplicada a estas las rectas se pueden ver en la Tabla 6.3.13, junto con sus correspondientes coeficientes de correlación.

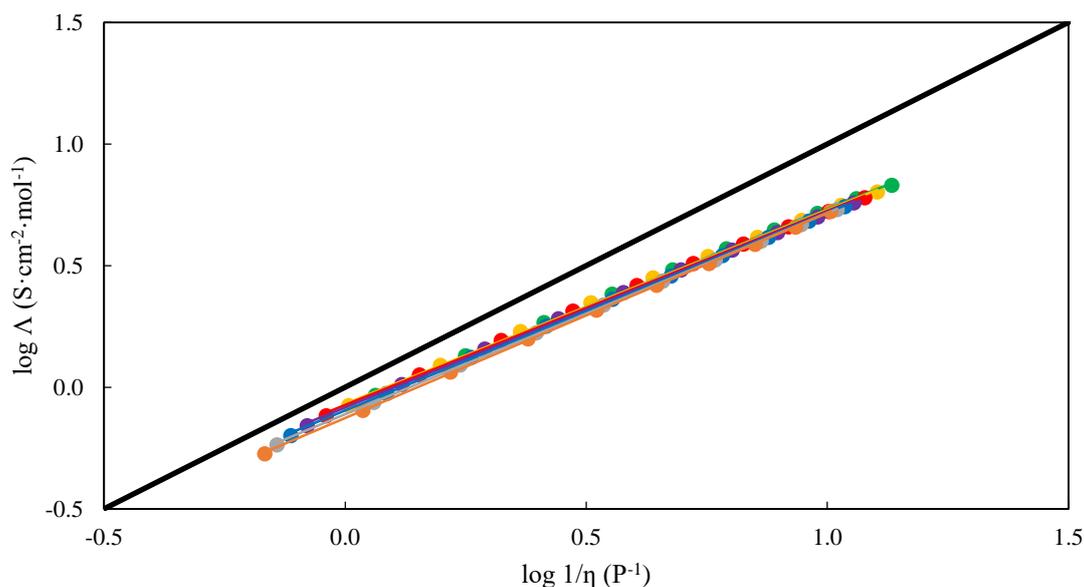


Figura 6.3.29. Representación de Walden entre 5 y 95 °C de las mezclas de EAN con LiNO_3 a concentraciones de 0 (verde), 0.25 (amarillo), 0.50 (rojo), 0.75 (púrpura), 1.00 (azul), 1.25 (gris) y 1.50 (naranja) m.

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁴⁶ Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N. *et al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.3.13. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las mezclas EAN-Li a varias concentraciones de Li^+ ($[\text{Li}^+]$).

$[\text{Li}^+]$ (m)	$F_{0,\text{EAN-Li}}$	$F_{1,\text{EAN-Li}}$	R^2
0.00	-0.070442	0.80236	0.9994
0.25	-0.067701	0.79721	0.9993
0.50	-0.072680	0.79824	0.9994
0.75	-0.082677	0.80414	0.9995
1.00	-0.09584	0.81404	0.9996
1.25	-0.11079	0.82722	0.9998
1.50	-0.12641	0.84302	0.99989

Por otro lado, los datos se vuelven a mostrar en la Figura 6.3.30, resaltando en esta ocasión cada temperatura. Los valores analizados de esta forma siguen una tendencia polinómica de grado 2, derivada de la ecuación (6.3.16), cuyos parámetros y coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 6.3.14.

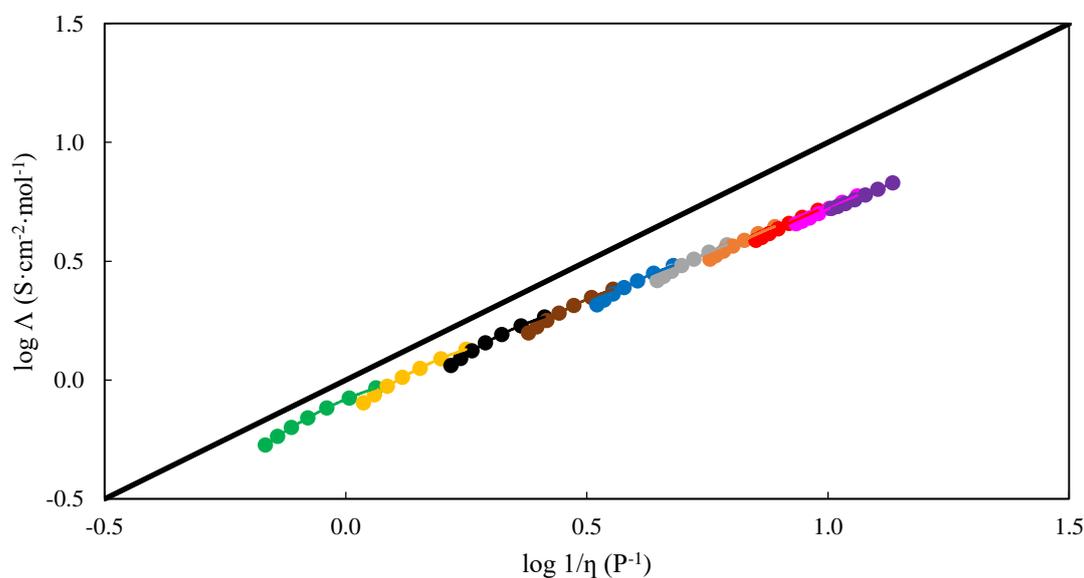


Figura 6.3.30. Representación de Walden de las mezclas de EAN con LiNO_3 entre 0 y 1.5 m a las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) $^{\circ}\text{C}$.

Tabla 6.3.14. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las mezclas EAN-Li a diferentes temperaturas (T).

T ($^{\circ}\text{C}$)	$F_{0,\text{EAN-Li}}$	$F_{1,\text{EAN-Li}}$	$F_{2,\text{EAN-Li}}$	R^2
5	-0.080764	0.86310	-1.7173	0.99994
15	-0.15210	1.6253	-2.0043	0.99987
25	-0.35851	2.3987	-2.1478	0.9998
35	-0.66477	3.1251	-2.2323	0.99985
45	-1.0124	3.7096	-2.2232	0.99989
55	-1.2893	3.9607	-2.0364	0.99996
65	-1.3330	3.6436	-1.5954	1.00000

75	-0.99332	2.6158	-0.89047	0.99993
85	-0.22590	0.95549	-0.010405	0.9997
95	0.85973	-1.0304	0.88602	0.9993

A partir de las figuras y tablas previas, se puede observar que, de manera similar a las disoluciones acuosas, estas mezclas se encuentran por debajo de la línea de Walden, indicando su comportamiento subiónico. Al mismo tiempo, se aprecia un alejamiento de la línea ideal al incrementar la temperatura en la Figura 6.3.29. Sin embargo, a diferencia de con la adición de agua, el incremento de la sal genera un acercamiento a la línea de Walden hasta un máximo entre 0.5 y 0.75 m, tal como se aprecia en la Figura 6.3.30, a partir de la que vuelven a separarse. Este suceso indica que la adición de controladas cantidades del catión de litio parece mejorar el comportamiento iónico del EAN, si bien cabe destacar que estas diferencias son muy pequeñas, pudiendo considerar que no son significativas, y que todos los datos prácticamente solapan formando una única tendencia lineal.

Respecto a las otras sales adicionadas al EAN, las tres propiedades físicas necesarias para el estudio de Walden (conducitividad iónica, viscosidad y densidad) se han medido para la adición de las sales de magnesio y aluminio. Para estas mezclas, no se han establecido ecuaciones generales al mismo nivel que en el estudio de la adición de la sal de litio. Consecuentemente, se realiza el tratamiento para la representación de Walden a partir de los valores experimentales corregidos a un contenido nulo de agua, los cuales aparecen previamente en las Figuras 6.1.12, 6.2.15 y 6.3.15. Los valores calculados en el intervalo de 5 a 95 °C se muestran en la Figura 6.3.31, donde se incluyen también a modo de comparación los datos calculados, por el mismo procedimiento y partiendo de los datos de las mismas figuras, para la mezcla 1.59 m en Li⁺ y EAN puro.

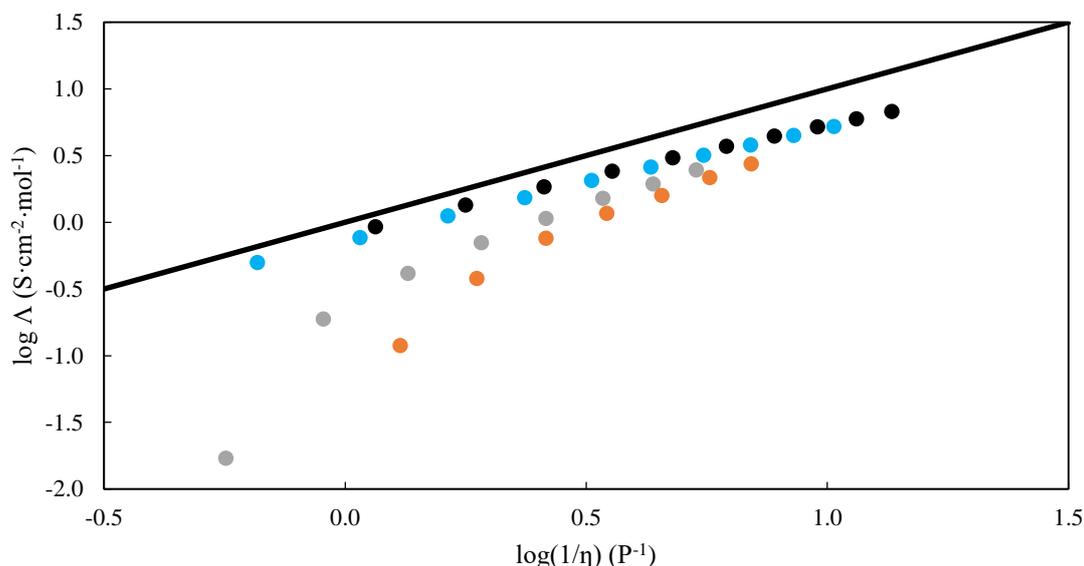


Figura 6.3.31. Representación de Walden del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con 1.59 m LiNO₃ (azul), Mg(NO₃)₂ (gris) y AL(NO₃) (naranja).

En dicha figura, puede apreciarse el comportamiento más subiónico de las mezclas resultantes por la adición de los cationes Mg²⁺ y Al³⁺, en comparación con el LI puro o

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

dopado con litio. Además, los valores de estas mezclas, que se encuentran ligeramente por debajo de la de litio a altas temperaturas, se alejan significativamente al descender la temperatura.

Acerca de las mezclas salinas de PAN, las tres propiedades físicas necesarias para el estudio de Walden (conductividad iónica, viscosidad y densidad) se han medido para la adición de las sales de litio y aluminio. De nuevo, debido a que no se han establecido ecuaciones generales para estas mezclas salinas, se aplica la representación de Walden como para las mezclas de EAN. Partiendo de los datos corregidos, mostrados en las Figuras 6.1.16, 6.2.20 y 6.3.21, se realiza el tratamiento para realizar la representación de Walden en el intervalo de 5 a 55 °C del PAN puro y sus mezclas salinas con LiNO_3 y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

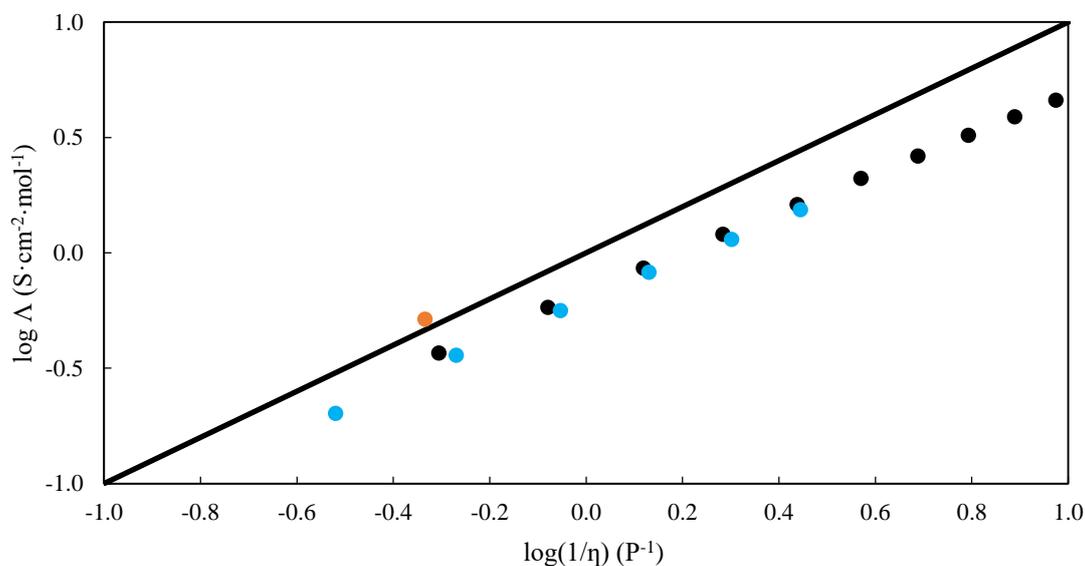


Figura 6.3.32. Representación de Walden del PAN puro (negro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja).

Se observa, en la Figura 6.3.32, un comportamiento ante la adición de la sal de litio equivalente al observado en EAN, de tal forma que ambas series se alinean. Por otro lado, existe una gran variación en el comportamiento de la mezcla PAN+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respecto a todas las otras analizadas hasta este punto. En las diferentes mezclas estudiadas para EAN y PAN, se observó un comportamiento más subiónico tras la adición tanto de agua como de sales, siendo la única excepción concentraciones intermedias del catión metálico de litio en EAN. En contraste, la adición de la sal de aluminio al PAN no solo genera una mejora visible del comportamiento iónico respecto al líquido iónico puro, sino que su valor se ubica por encima de la línea ideal de Walden indicando un comportamiento superiónico y entrando en la clasificación de buen líquido iónico. Este suceso destaca especialmente por los resultados obtenidos para la adición de esta misma sal al EAN, cuyos valores en la representación de Walden presenta el peor comportamiento iónico de todas las mezclas estudiadas.

6.4. ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.4.1, se buscó la relación del índice de refracción (n_D) con la concentración de agua (w) a 25 °C. En la Figura 5.4.1 de la sección de resultados, se muestran gráficamente las medidas experimentales frente al contenido en agua de las disoluciones acuosas de EAN y PAN. Ambos sistemas muestran que n_D sigue una tendencia decreciente frente a w .

En la Figura 6.4.1, se recoge de forma aislada la serie correspondiente al sistema con EAN, pudiendo observar que su tendencia se ajusta con un R^2 de 0.998 a la expresión derivada de la ecuación (6.1):

$$n_{D,EAN} = 1.45395 - 5.14135 \cdot 10^{-8}w - 3.00678 \cdot 10^{-12}w^2 \quad (6.4.1)$$

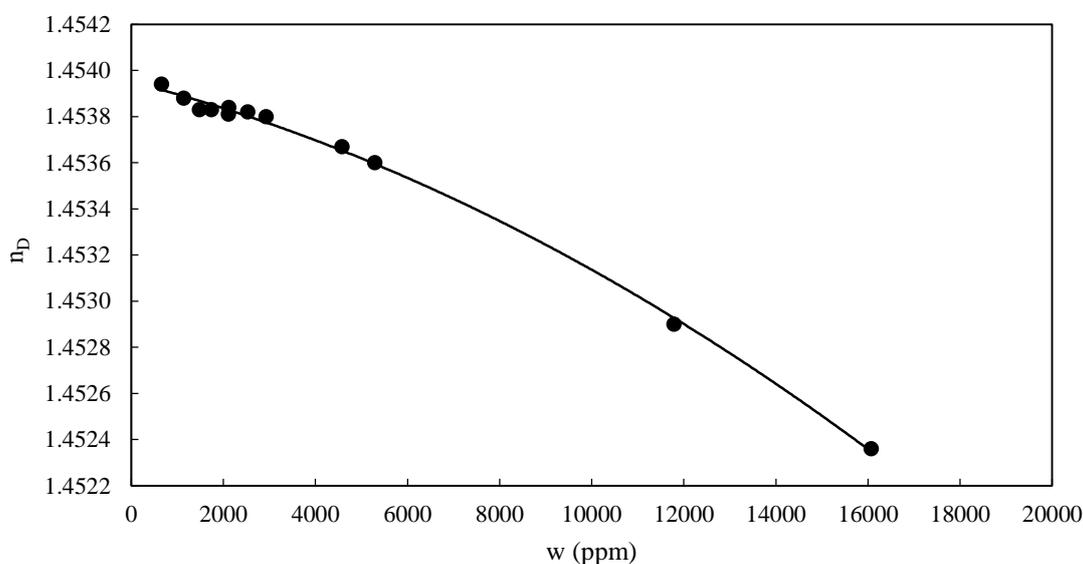


Figura 6.4.1. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las disoluciones acuosas de EAN frente al contenido en agua (w).

Experimentalmente, se observa una disminución del índice de refracción en un 0.11 %. Por otra parte, el ajuste calculado permite la reproducción de los datos experimentales con una desviación estándar de $2 \cdot 10^{-5}$, mediante el que se obtiene que la disminución de n_D alcanza un 0.15 % en 20000 ppm de agua y 0.29 % a 30000 ppm.

La comparación de los resultados con los presentes en el estado del arte se muestra en la Figura 6.4.2. En general, se puede observar que algunos de los datos correspondientes a las referencias, listadas en la Tabla 2.14, se ubican en valores inferiores al presente trabajo. Para la mayoría de estas medidas se desconoce el contenido de agua (cuadrado), siendo este la variable al que se le asocia la discrepancia. Asimismo, la importante desviación del dato proporcionado por Evans *et al.*⁵⁰, que presenta el contenido de agua (punto), se asocia al limitado número de cifras significativas del valor (1.45).

⁵⁰ Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfleid, V. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por otro lado, se aprecia el alineamiento de los valores presentados con los de aquellos trabajos que también se enfocan en las mezclas acuosas de EAN ^{81, 95}. Estos estudios abarcan todo el rango de concentraciones, habiendo poca o ninguna información específica en el intervalo de concentraciones de este trabajo. De entre ellos, las medidas de Segade *et al.* ⁹⁵ han sido realizadas en el mismo laboratorio que el trabajo contenido en esta memoria, permitiendo comparar con los datos experimentales obtenidos en aquel momento. Como puede verse en la Figura 6.4.2, ambos resultados experimentales del laboratorio se alinean perfectamente, a la vez que se ha detectado una clara diferencia al comparar con el ajuste realizado en aquel momento, indicando la adecuada decisión de estudiar la zona baja de concentraciones de forma independiente.

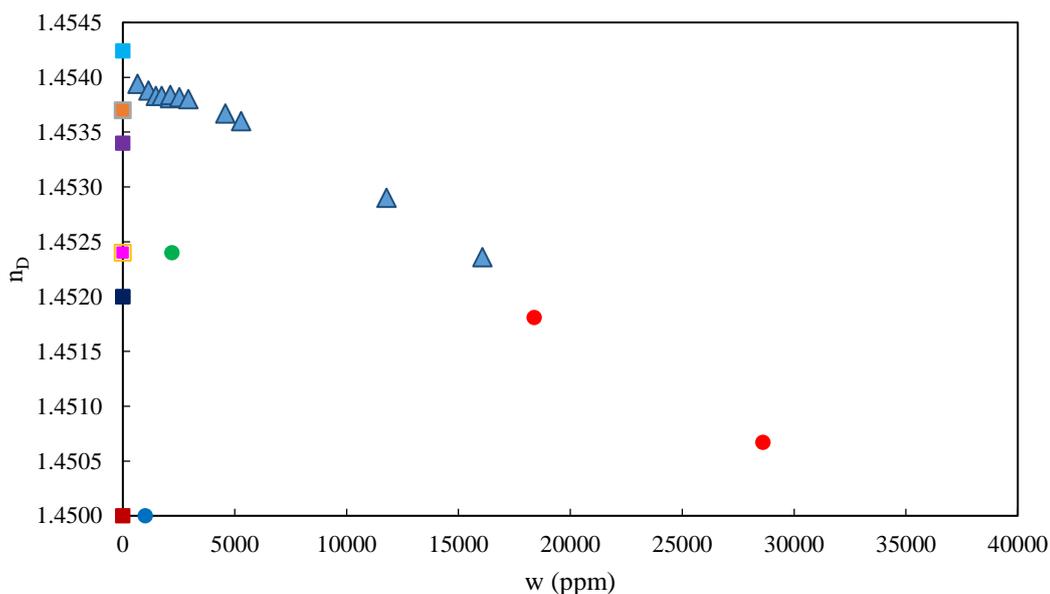


Figura 6.4.2. Comparación gráfica de los resultados de índice de refracción (n_D) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.14, 40 (\blacksquare), 42 (\square), 50 (\bullet), 53 (\blacksquare), 57 (\bullet), 81 (\blacksquare), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare) y 112 (\blacksquare).

Al igual que la densidad, la presencia e pequeñas cantidades de agua presenta una influencia mucho menos significativa en el índice de refracción que en las propiedades relacionadas con fenómenos de transporte ^{85, 184}. Este hecho se asocia a la poca alteración que sufre en su conjunto la estructura, como se ha explicado previamente en la sección correspondiente a la densidad. Específicamente, la variación de la refracción se asocia a los agregados de agua, los cuales presentan una dinámica distinta y cuya aportación es similar para una gran variedad de LIs ^{67, 189, 212}.

⁶⁷ Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 283–286.

⁸¹ Moore, L. J.; Summers, M. D.; Ritchie, A. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13489–13498.

⁸⁵ Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. *J. Solution Chem.* **1993**, *22*, 1159–1178.

⁹⁵ Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670.

¹⁸⁴ Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.

¹⁸⁹ Umapathi, R.; Attri, P.; Venkatesu, P. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5971–5982.

²¹² Govinda, V.; Vasantha, T.; Khan, I.; Venkatesu, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 9013–9026.

Por otro lado, en la Figura 6.4.3 se recoge aislada la serie correspondiente al sistema con PAN, pudiendo observar que su tendencia se ajusta con un R^2 de 0.998 a la expresión derivada de la ecuación (6.1):

$$n_{D,PAN} = 1.45536 - 1.08059 \cdot 10^{-7}w \quad (6.4.2)$$

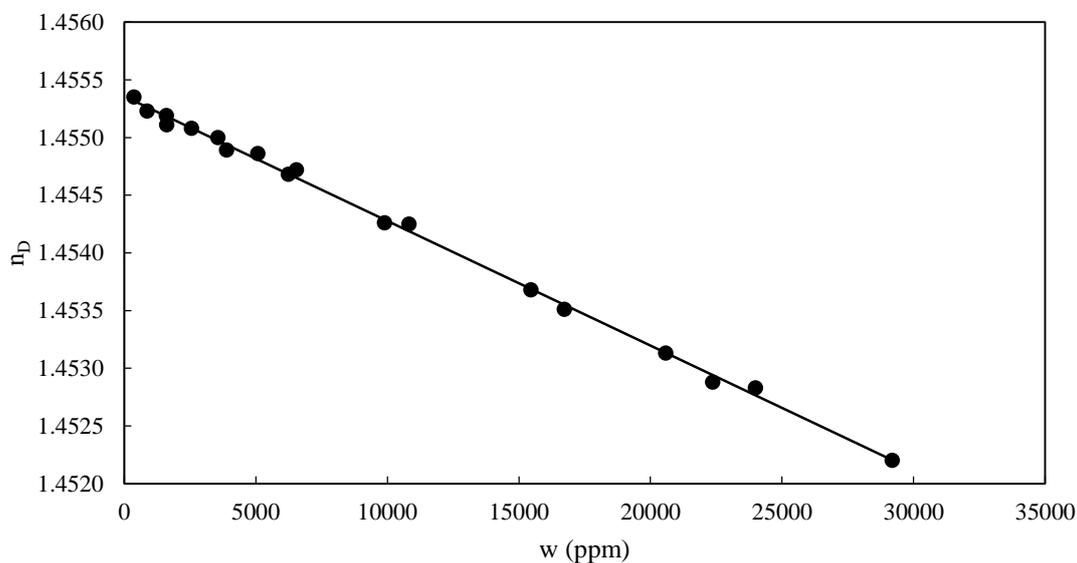


Figura 6.4.3. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las disoluciones acuosas de PAN frente al contenido en agua (w).

Experimentalmente, se observa una disminución del índice de refracción en un 0.21 %. Por otra parte, el ajuste calculado permite la reproducción de los datos experimentales con una desviación estándar de $4 \cdot 10^{-5}$, mediante el que se obtiene que la disminución de n_D alcanza un 0.15 % en 20000 ppm de agua y 0.22 % a 30000 ppm.

Al comparar en la Figura 6.4.4 los resultados obtenidos con los del estado del arte, cuyas referencias se encuentran en la Tabla 2.15, se puede observar que todos los datos se encuentran dentro de la misma zona de valores. Destaca la alineación de los datos con los publicados por Segade *et al.*⁹⁵, una situación similar a la observada previamente en EAN, cuyas medidas se realizaron en el mismo laboratorio que las presentadas en esta memoria.

⁹⁵ Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2016**, 222, 663–670.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

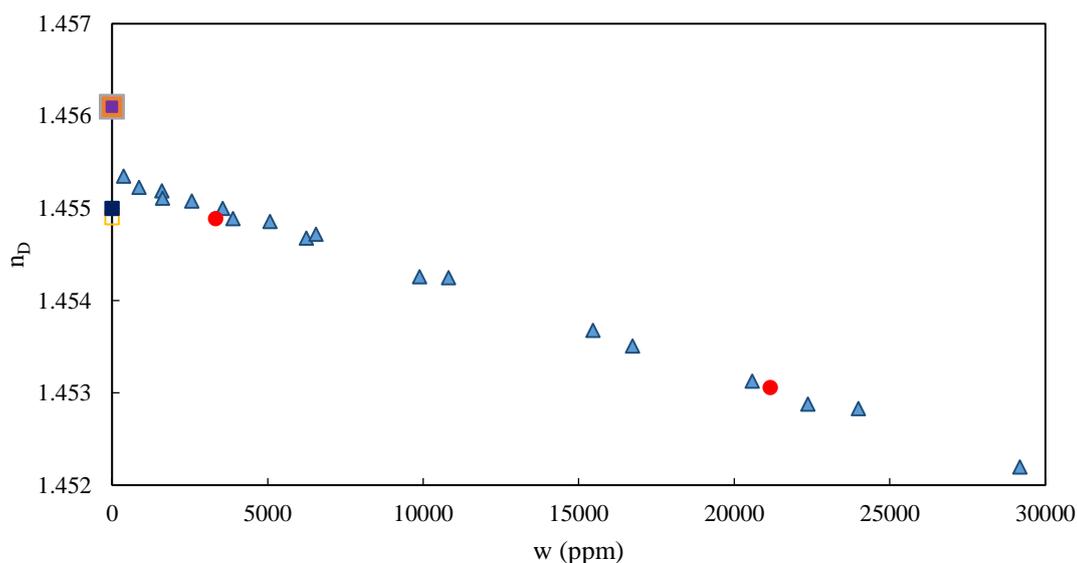


Figura 6.4.4. Comparación gráfica de los resultados de índice de refracción (n_D) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) y desconocida (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.15, 40 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare).

El valor extrapolado para PAN con contenido nulo de agua es mayor que el equivalente de EAN. Si bien estudios publicados muestran una tendencia del aumento de esta propiedad con el número de carbonos de la cadena alquílica, aquellos con un número impar de carbonos muestran valores superiores a los de sus adyacentes. Esto se ha asociado con que las cadenas alquílicas de un número de carbonos impar dispersan en mayor medida la luz que aquellas de número par⁴².

Por otro lado, la presencia de agua genera un efecto análogo al observado para el primer LI, viéndose un descenso del índice con la proporción de agua. Al igual que en el caso anterior, esto se asocia a las agrupaciones irregulares de agua en la mezcla.

Realizado el estudio de las disoluciones acuosas en EAN y PAN, se continúa con el estudio de la influencia que posee la adición de algunas sales de nitrato a 25 °C. Las medidas del índice de refracción se realizan en coordinación con las de densidad y viscosidad, por lo que las limitaciones descritas en estas secciones también se aplican a esta propiedad física. En resumen, no se han realizado medidas de n_D de las mezclas de EAN+Ca(NO₃)₂, PAN+Ca(NO₃)₂ y PAN+Mg(NO₃)₂. Esta coordinación de las medidas experimentales implica también que el sistema EAN+LiNO₃ se ha estudiado a varias concentraciones del catión metálico.

Los resultados experimentales se recogen en la Tabla 5.4.2. A partir de los datos de esta tabla, se buscó la relación de n_D con la concentración de Li⁺ ([Li⁺]) en EAN. La representación gráfica de estos datos se muestra en la Figura 5.4.2. Sin embargo, como puede verse en la Tabla 5.4.2 del mismo capítulo, cada mezcla posee un contenido en agua distinto. Esta situación es comparable con la observada en el tratamiento de las propiedades anteriores, por lo que se lleva a cabo una corrección de los datos eliminando

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

la influencia teórica del agua en la mezcla ternaria. Esta corrección se realiza en base a los datos calculados mediante la ecuación (6.4.1), mostrando los resultados corregidos en la Figura 6.4.5. En esta figura, se incluye también el valor calculado para EAN puro, que carece de agua y contenido de Li^+ , y el ajuste lineal de la serie de datos basado en la ecuación (6.1), el cual se define con un R^2 de 0.993 como:

$$n_{D,EAN-Li} = 1.45410 - 2.94511 \cdot 10^{-3}[\text{Li}^+] \quad (6.4.3)$$

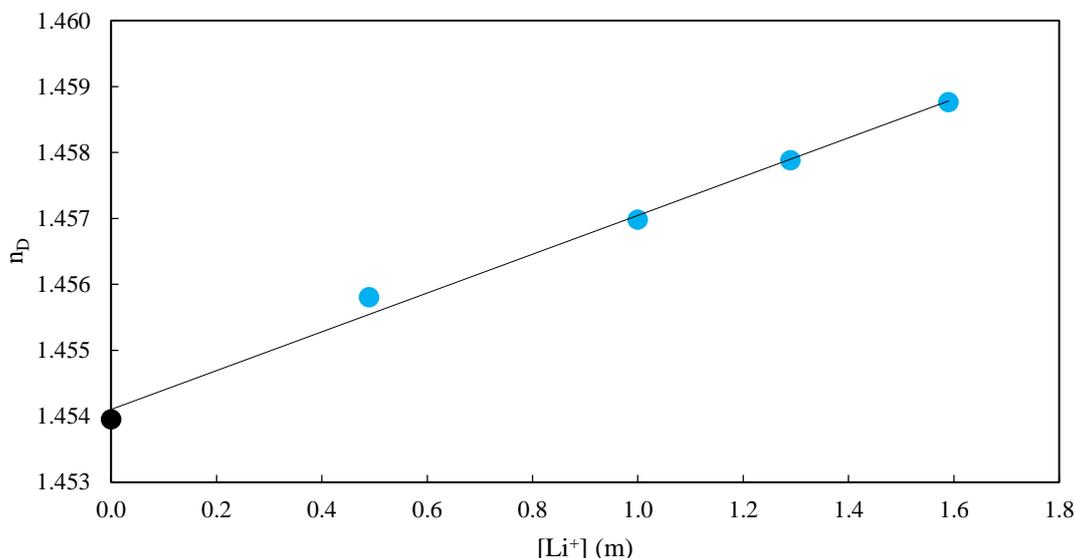


Figura 6.4.5. Datos de índice de refracción corregidos a $w = 0$ ppm (n_D) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a 25°C :

Se puede observar en la Figura 6.4.5 que n_D aumenta con la adición del catión metálico de litio. Este aumento alcanza dentro del rango experimental trabajado un 0.33 % respecto al valor del puro.

La variación del índice de refracción se asociaba en las mezclas con agua a los agregados de este componente que se formaban en el dominio polar. En el caso de las mezclas con la sal de litio, el efecto en esta propiedad física se relaciona con la incorporación de los nuevos cationes metálicos en los huecos, así como la formación de *clusters* que comprime las estructura. Ambos factores, descritos con anterioridad en la sección de densidad, restringen las zonas por donde puede atravesar la luz, incrementado como consecuencia la capacidad de refracción de la mezcla respecto al puro.

De manera similar a las propiedades físicas anteriores, se busca formular una ecuación que contenga como variables todos los factores estudiados, siendo en este caso las concentraciones de agua y litio. Para ello, se ajusta la diferencia entre el índice de refracción experimental de cada mezcla y su homólogo sin sal (Δn_D), dado por la ecuación (6.4.1), frente a la concentración del catión de litio. El resultado se muestra en la Figura 6.4.6, en la que se aprecia un ajuste únicamente con parámetros dependientes a la concentración de Li^+ enunciado con un R^2 de 0.991 como:

$$\Delta n_{D,EAN-Li} = 3.06575 \cdot 10^{-3}[\text{Li}^+] \quad (6.4.4)$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

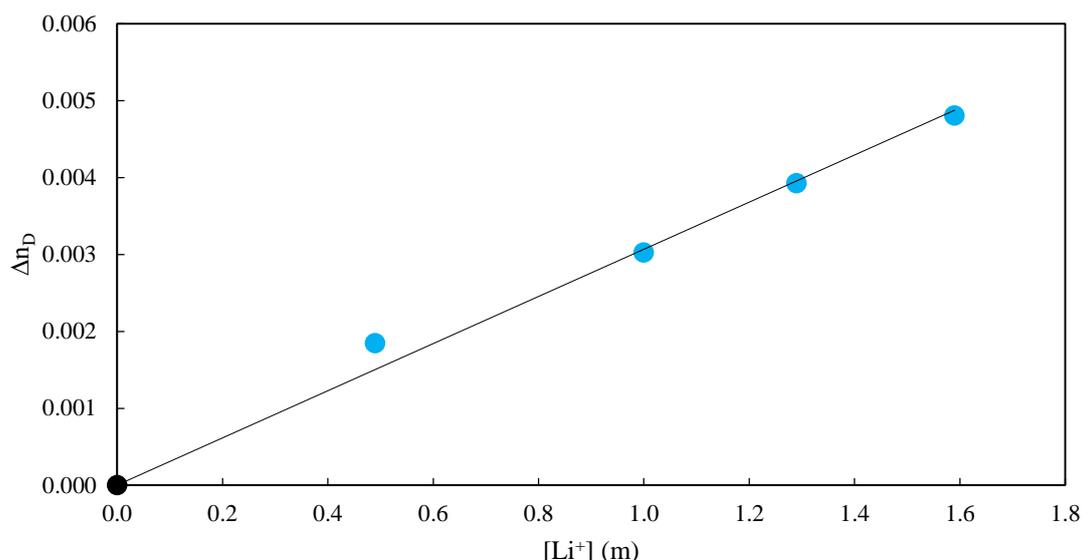


Figura 6.4.6. Variación en el índice de refracción (Δn_D) en función de la concentración adicionada de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) al EAN.

De esta manera, se puede establecer una ecuación general mediante la incorporación de la ecuación (6.4.4) como un nuevo parámetro de la ecuación (6.4.1). La ecuación (6.4.5) resultante permite el cálculo teórico del valor del índice de refracción a 25 °C para una mezcla ternaria EAN+H₂O+LiNO₃ en función de las concentraciones. Las correlaciones de esta ecuación presentan una desviación estándar de $2 \cdot 10^{-4}$ respecto a los valores experimentales medidos en este trabajo, dando un incremento teórico con la adición de 1.59 m de LiNO₃ del 0.34 %.

$$n_{D,EAN} = 1.45395 - 5.14135 \cdot 10^{-8}w - 3.00678 \cdot 10^{-12}w^2 + 3.06575 \cdot 10^{-3}[\text{Li}^+] \quad (6.4.5)$$

Aparte de LiNO₃, se han incorporado otras sales de nitrato. Para comparar los efectos generados en EAN por las diferentes sales, es necesario estudiar con exclusividad su influencia. Por este motivo, se realiza el tratamiento de los resultados de la Tabla 5.4.2 para las mezclas de EAN con las sales de litio a 1.59 m, la de magnesio y la de aluminio. Este tratamiento consiste en la aplicación de la ecuación (6.4.1) para eliminar la aportación del agua, como previamente se ha hecho para el estudio de las mezclas EAN+LiNO₃, además de una normalización de los valores obtenidos, dividiéndolos por la concentración molal del catión metálico correspondiente.

Los resultados tratados se muestran en la Figura 6.4.7, donde se aprecia un aumento del efecto con la carga del catión metálico. De esta manera, a 25 °C la adición de las sales de litio, magnesio y aluminio generan un incremento por unidad molal del 0.21 %, 0.42 % y 0.62 % respectivamente.

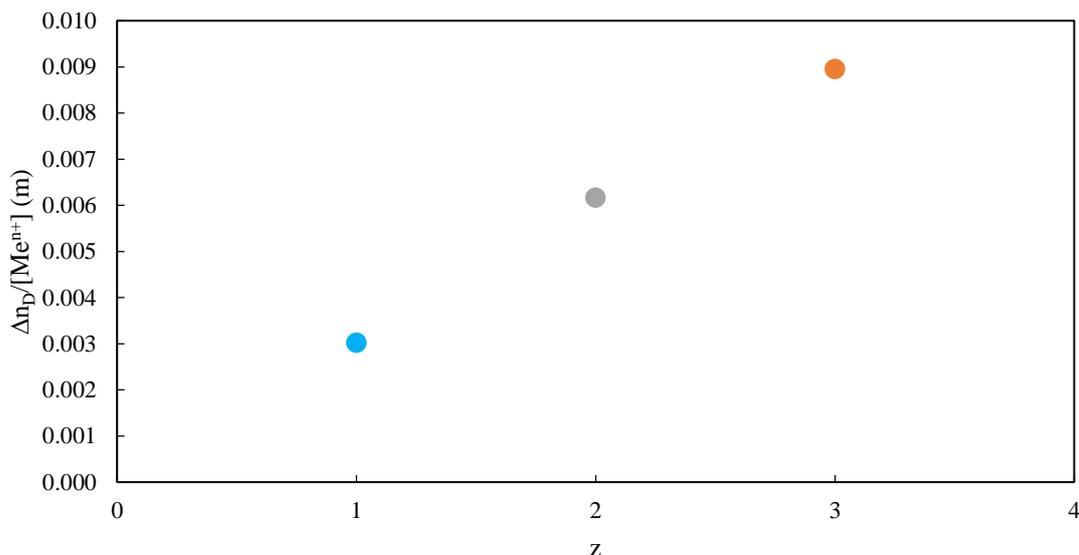


Figura 6.4.7. Variaciones del índice de refracción por unidad molar ($\Delta n_D/[Me^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de EAN, con 1.59 m de $LiNO_3$ (azul), con $Mg(NO_3)_2$ (gris) y con $Al(NO_3)_3$ (naranja), frente a la carga del catión metálico (z):

Como se puede apreciar, la adición de cualquiera de las sales de nitrato genera un incremento del índice de refracción. Dicho incremento se asocia, como se menciona previamente, a la incorporación de los cationes en los huecos, así como la formación de los *clusters*, que están compuestos de los cationes metálicos y los aniones nitrato de su esfera de coordinación. Por lo tanto, es de esperar que las fuerzas de interacción en estos complejos estén relacionadas con el efecto que la incorporación de cada catión metálico aporta al índice de refracción de la mezcla. Considerando lo anterior, puede apreciarse que a mayor carga del catión metálico y, consecuentemente, mayor fuerza coulombiana en la interacción $Me^+-NO_3^-$, mayor es el incremento de la propiedad física estudiada.

Respecto al efecto de la incorporación de cationes metálicos al PAN, solo se ha estudiado para el catión de litio y de aluminio. Partiendo de los datos mostrados en la Tabla 5.4.2, se tratan los valores experimentales en base a la aportación del agua según la ecuación (6.4.2) y se divide por la respectiva concentración molar del catión metálico. Los resultados se muestran en la Figura 6.4.8, donde se aprecia un orden equiparable al EAN. Este mismo comportamiento es de esperar por la similitud en los efectos estructurales que ejerce la adición de las sales estudiadas en ambos líquidos iónicos, pudiendo asociar los resultados obtenidos en PAN a los mismos factores que los de EAN. La adición del catión de litio aporta por unidad molar en este caso un aumento del índice del 0.20 %, mientras que el de aluminio es de un 0.33 %.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

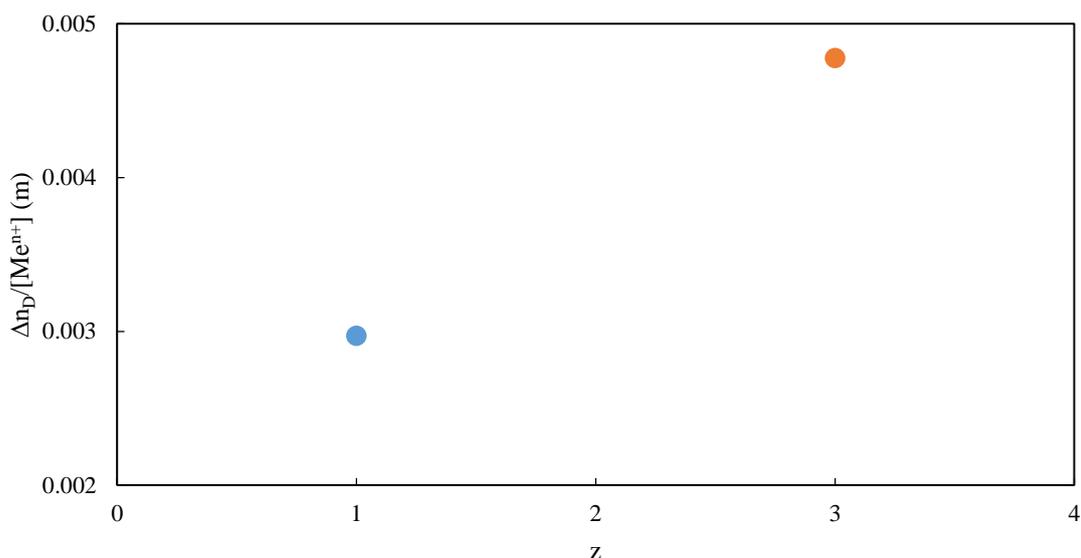


Figura 6.4.8. Variaciones del índice de refracción por unidad molal ($\Delta n_D/[Me^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de PAN, con $LiNO_3$ (azul) y $Al(NO_3)_3$ (naranja), frente a la carga del catión metálico (z):

6.5. TENSIÓN SUPERFICIAL.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.5.1, se buscó la relación entre la tensión superficial (σ) con la concentración de agua a 25 °C. En la Figura 5.5.1, se representan las medidas experimentales frente a w de las disoluciones acuosas de EAN y PAN, mostrando para ambos sistemas que σ sigue una tendencia ascendente con el incremento de esta variable.

En la Figura 6.5.1, se recoge de forma aislada la serie correspondiente al sistema con EAN, pudiendo observar que la tendencia de σ , en $mN \cdot m^{-1}$, frente al contenido de agua, en ppm, se ajusta con un R^2 de 0.993 a la ecuación derivada de la ecuación (6.1)

$$\sigma_{EAN} = 47.75 + 2.008 \cdot 10^{-5}w \quad (6.5.1)$$

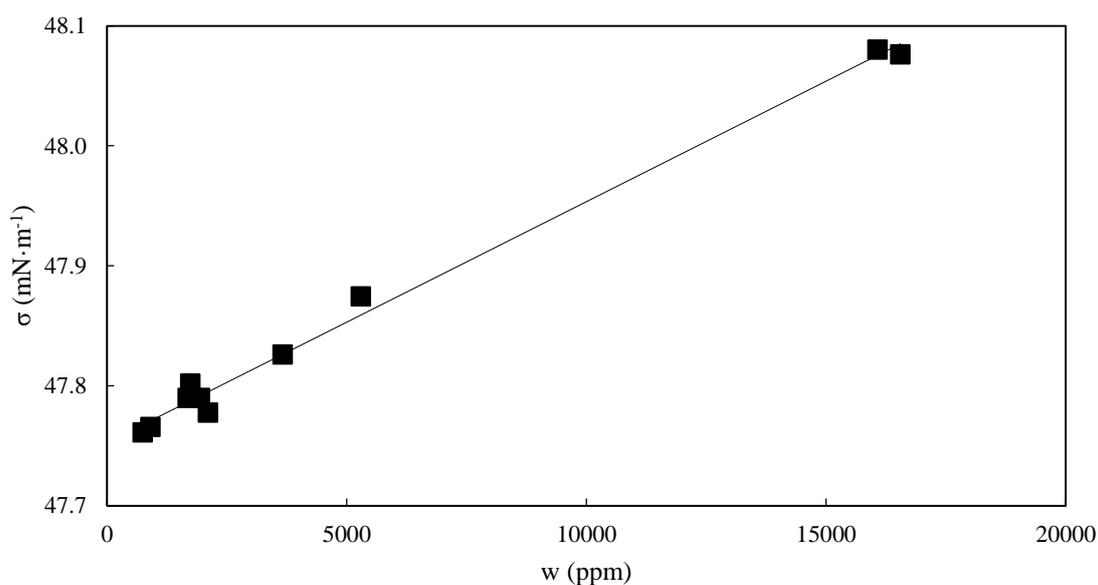


Figura 6.5.1. Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25°C de las disoluciones acuosas de EAN frente al contenido en agua (w).

Experimentalmente, se observa un aumento de la tensión superficial en un 0.66 %. Por otra parte, el ajuste calculado permite la reproducción de los datos experimentales con una desviación estándar de $0.01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, mediante el que se obtiene que el incremento de σ es 0.8 % en 20000 ppm de agua y 1.3 % a 30000 ppm respecto al valor de EAN puro, $47.75 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En la Figura 6.5.2, se comparan los resultados de las mezclas acuosas de EAN con los publicados en estudios de otros autores, cuyas referencias se recogen en la Tabla 2.17. Se puede apreciar que los resultados presentados en este trabajo (triángulos) coinciden con aquellos donde el contenido de agua es claramente conocido (círculos). Destaca, como en algunas de las propiedades anteriores, los valores del trabajo de Segade *et al.*⁹⁵ que se realizaron en el mismo laboratorio y que muestran una alineación con las nuevas medidas. Por otro lado, se observa una amplia nube de datos con valores superiores para la tensión superficial, pero donde la concentración de agua no se da o no se toma en cuenta la del EAN puro (cuadrados). Como se demuestra arriba, esta propiedad física se incrementa con la cantidad de agua, siendo el motivo al que se asocia al menos en parte la discrepancia.

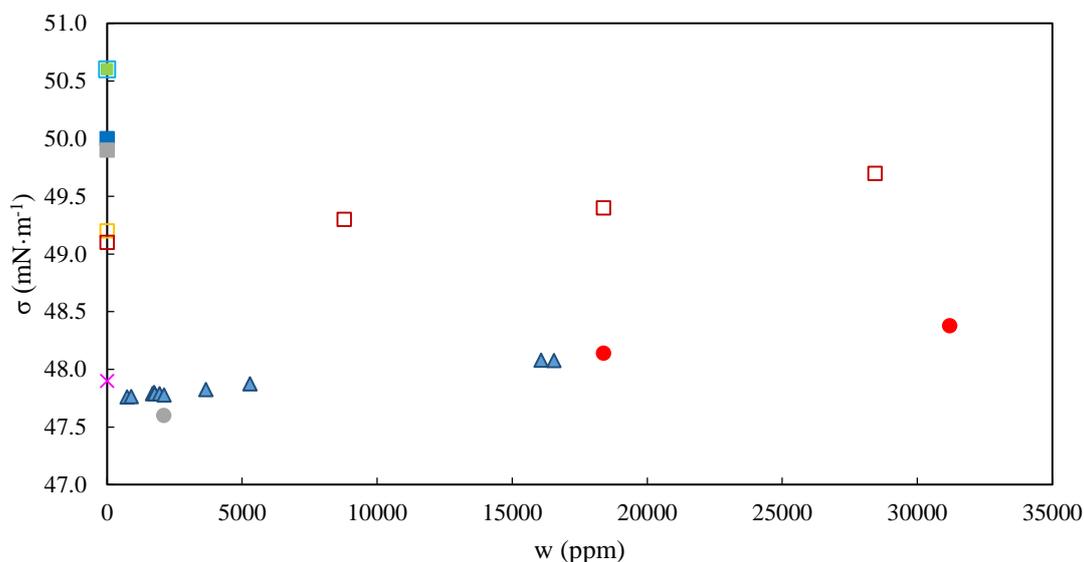


Figura 6.5.2. Comparación gráfica de los resultados de tensión superficial (σ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.17, 39 (\square), 42 (\square), 50 (\blacksquare), 62 (\square), 63 (\blacksquare), 90 (\square), 95 (\bullet), 104 (\times) y 113 (\bullet).

Discutir los resultados para la tensión superficial presenta una complicación superior respecto al resto de propiedades físicas estudiadas. Esto es debido a la estratificación de la estructura en EAN, generándose tres zonas: superficial, de transición e interna¹⁰⁹. La descripción acerca de la estructura del EAN, explicada previamente en los apartados anteriores, hace referencia a la zona interna de los LIs. La zona superficial, sin embargo,

⁹⁵ Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2016**, 222, 663–670.

¹⁰⁹ Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20828–20835.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

se ve influenciada por las interacciones de los LIs con la atmósfera, siendo estas las principales responsables de la tensión superficial ⁵⁰.

De manera breve, el modelo actual aceptado indica que las cadenas alquílicas apuntan hacia la fase gaseosa ^{42, 50, 57, 59, 95, 213, 214}. Por este motivo, hay una tendencia general de LIs con cadenas alquílicas de que haya una mayor presencia de cationes en la superficie que aniones ²¹³⁻²¹⁴. Sin embargo, en el EAN las cadenas no se encuentran orientadas estrictamente de forma vertical, habiendo cierta libertad de ordenación en comparación con otros LIs ²¹³. Esta ordenación menos fija, permite la alternancia de los dominios polares y apolares, habiendo una presencia no despreciable de aniones en la superficie del LI ²¹³. Dado que las interacciones en la superficie son las determinantes de σ , se asocia la variación de esta propiedad física con el cambio en la estructura superficial de las mezclas respecto al puro, si bien no hay estudios detallados acerca de estos cambios ⁹⁰.

Por otro lado, en la Figura 6.5.3 se recoge aislada la serie correspondiente al sistema con PAN, pudiendo observar que su tendencia lineal se ajusta con un R^2 de 0.998 a la ecuación derivada de la ecuación (6.1):

$$\sigma_{PAN} = 38.72 + 2.201 \cdot 10^{-5}w \quad (6.5.2)$$

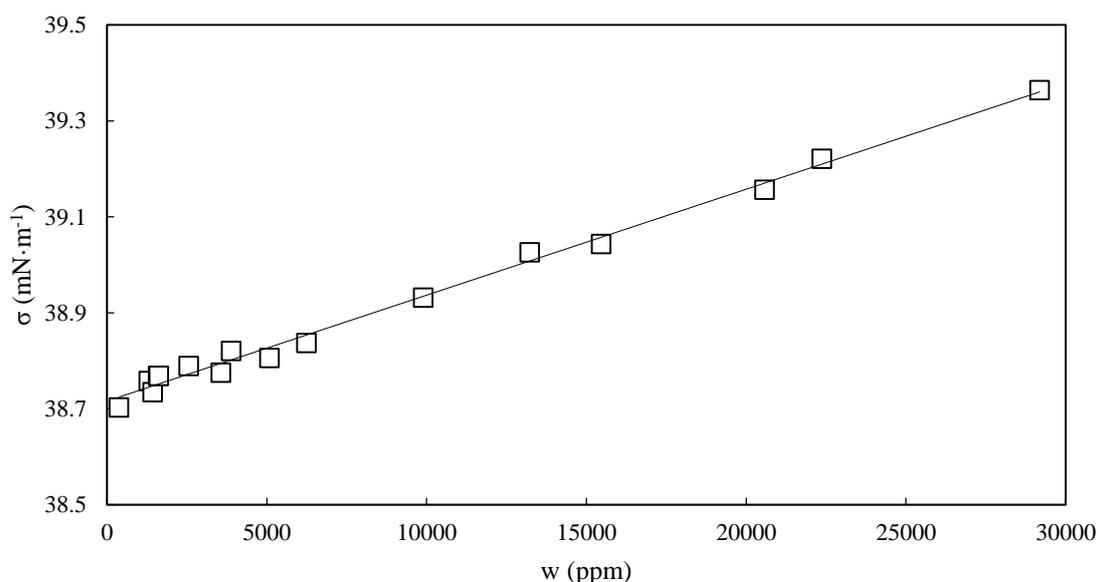


Figura 6.5.3. Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25°C de las disoluciones acuosas de PAN frente al contenido en agua (w).

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁵⁰ Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfleid, V. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541.

⁵⁷ Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.

⁵⁹ Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.

⁹⁰ Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4264–4267.

⁹⁵ Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670.

²¹³ Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16088–16095.

²¹⁴ Niga, P.; Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Rutland, M.; Atkin, R. *Langmuir* **2010**, *26*, 8282–8288.

Experimentalmente, se observa un aumento de σ en un 1.7 %. Por otra parte, el ajuste calculado permite la reproducción de los datos experimentales con una desviación estándar de $0.02 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, mediante el que se obtiene que el aumento de σ alcanza un 1.1 % en 20000 ppm de agua y 1.7 % a 30000 ppm respecto al valor del PAN puro, $38.72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

De manera similar a EAN, se comparan los resultados obtenidos, para las mezclas acuosas de PAN, con los publicados por otros investigadores que se recogen en la Tabla 2.18. En la Figura 6.5.4, se observa que, de nuevo, los resultados que mejor se proyectan sobre los presentes en este trabajo (triángulo) son los correspondientes a los del estudio de Segade *et al.*⁹⁵, los cuales se alinean con los actuales valores como en EAN. En este caso, este es el único trabajo publicado donde se precisa el contenido en agua de las mezclas (punto), viendo que el resto de estudios se ubican por encima. La posición de estos datos se debe al desconocimiento del contenido real de agua, siendo colocados a 0 ppm, por lo que se justifican al posiblemente tener concentraciones significativas de agua.

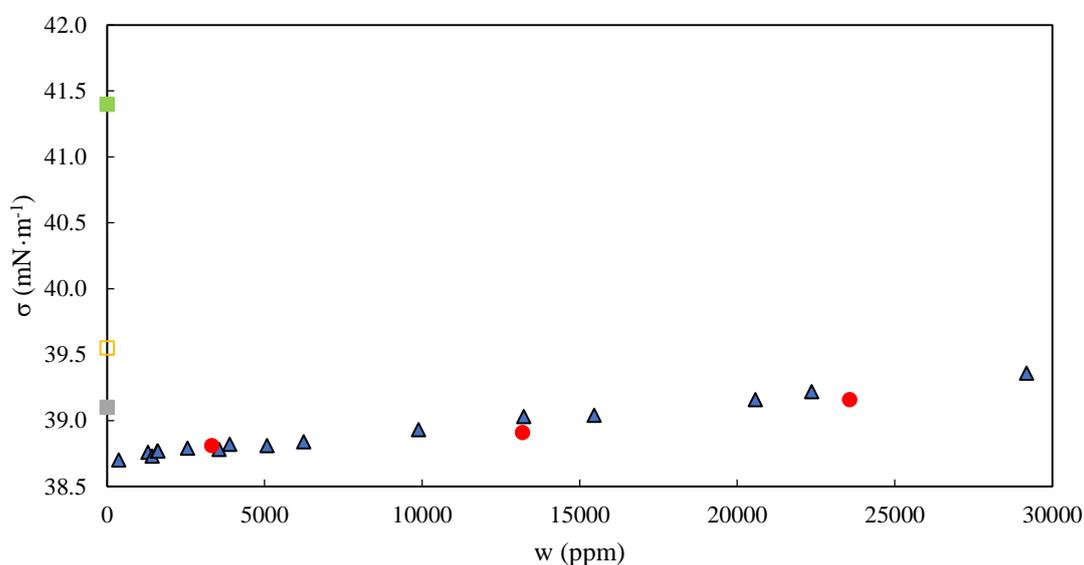


Figura 6.5.4. Comparación gráfica de los resultados de tensión superficial (σ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.17, 42 (\square), 59 (\blacksquare), 90 (\blacksquare) y 95 (\bullet).

El PAN presenta una estratificación similar al EAN, formándose tres zonas, entre las cuales la superficial es la capa significativa como se ha comentado previamente^{50, 109}. El modelo aplicado para la estructura es el mismo que el de EAN, con las cadenas relativamente orientadas hacia la atmósfera en dicha zona, donde las diferencias se encuentran principalmente en la proporción de aniones que se encuentran en la superficie

⁵⁰ Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541.

⁹⁵ Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M. *et al. J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670.

¹⁰⁹ Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20828–20835.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

42, 50, 57, 59, 213-214. El carácter más solvofóbico de las cadenas de PAN provoca que menos aniones alcancen la superficie en comparación con lo observado en EAN. Esto es debido a la reducción de interacciones de las cadenas con los aniones, por motivos ya expuestos en la sección de densidad, así como al impedimento estérico generado por el volumen superior de los agregados solvofóbicos que dificulta el acercamiento de las zonas polares a la superficie ²¹³.

Los valores de esta propiedad física son bajos tanto para EAN como PAN debido a las significativas interacciones LI-aire ⁵⁰. Se ha observado por nuestros datos y los publicados, que al incrementar la cadena disminuye la tensión superficial, lo que se asocia a la disminución de la fuerza de las interacciones iónicas al incrementar la cadena, lo que a su vez desciende la resistencia al cambio de la superficie ⁴².

Al igual que para EAN, se asocia la variación de la tensión superficial cuando aumenta la proporción de agua con el cambio en la estructura superficial de las mezclas respecto al puro, si bien no hay estudios detallados acerca de estos cambios ⁹⁰.

Realizado el estudio de las disoluciones acuosas en EAN y PAN, se procede a estudiar la influencia que posee la adición de algunas sales de nitrato a 25 °C. Las medidas de la tensión superficial se realizan en paralelo con las de índice de refracción, por lo que se miden alícuotas de las mismas mezclas para ambas propiedades. En resumen, no se han realizado medidas de σ de las mezclas de EAN+Ca(NO₃)₂, PAN+Ca(NO₃)₂ y PAN+Mg(NO₃)₂. Esta simultaneidad de las medidas experimentales implica también que el sistema EAN+LiNO₃ se ha estudiado a varias concentraciones del catión metálico.

Los resultados experimentales se recogen en la Tabla 5.5.2 de la sección de resultados. A partir de los datos de esta tabla, se buscó la relación de σ con la concentración de Li⁺ ([Li⁺]) en EAN. La representación gráfica de estos datos se muestra en la Figura 5.5.2. Sin embargo, como puede verse en la Tabla 5.5.2, cada mezcla posee un contenido en agua distinto. Esta situación es comparable con la observada en el tratamiento de las propiedades anteriores, por lo que se lleva a cabo una corrección de los datos eliminando la influencia teórica del agua en la mezcla ternaria. Esta corrección se realiza mediante la aplicación de la ecuación (6.5.1), mostrando los resultados corregidos en la Figura 6.5.5. En esta figura, se incluye también el valor correspondiente a EAN puro, que corresponde a la ordenada en el origen de la ecuación (6.5.1).

⁴² Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O. *et al. J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.

⁵⁰ Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541.

⁵⁷ Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.

⁵⁹ Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.

⁹⁰ Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4264–4267.

²¹³ Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16088–16095.

²¹⁴ Niga, P.; Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Rutland, M.; Atkin, R. *Langmuir* **2010**, *26*, 8282–8288.

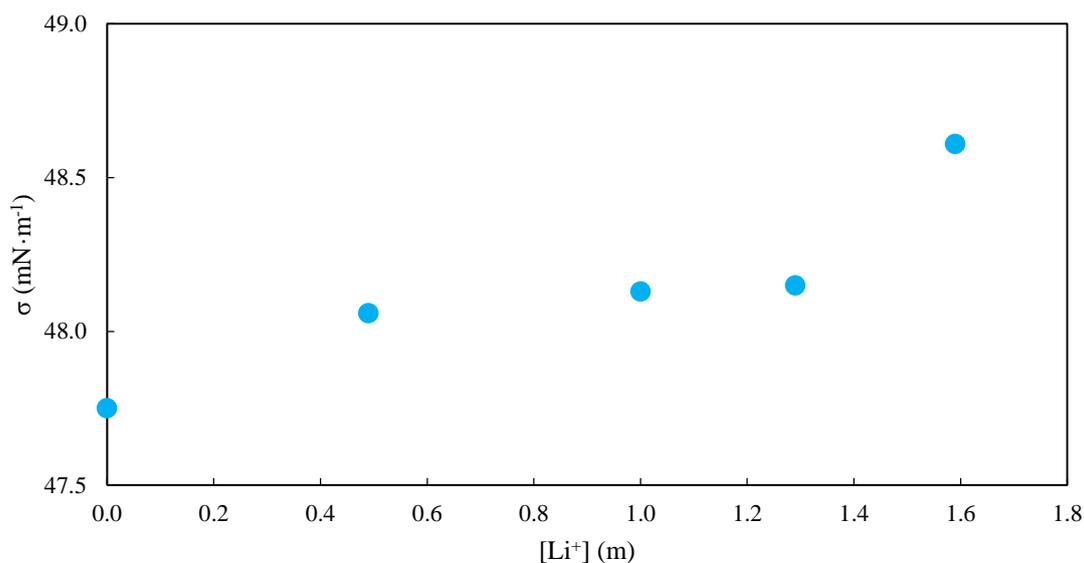


Figura 6.5.5. Datos de tensión superficial corregidos a $w = 0$ ppm (σ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a 25°C .

La forma de los datos, que se puede observar en la Figura 6.5.5, sugiere que la tensión superficial crece con la adición de una pequeña cantidad de la sal de litio hasta un valor donde se estabiliza, donde se mantiene aproximadamente constante o ligeramente ascendente hasta un nivel de concentración donde vuelve a ascender bruscamente. El incremento experimental de la tensión superficial en la primera etapa de 0.49 m es del 0.75%, manteniéndose luego en un valor alrededor de $48.11 \pm 0.05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, hasta el ascenso final entre 1.29 y 1.59 m del 0.96%. Esto se traduce en una subida total del 1.8 % respecto al valor puro una vez añadidos 1.59 m del catión metálico de litio.

Como se ha mencionado previamente, la estructura del EAN se encuentra estratificada, siendo la estructura de la capa superficial la relevante a la hora de analizar la tensión superficial. A diferencia del agua, el pequeño tamaño del catión de litio le permite acercarse e incluso situarse en la superficie de la mezcla, lo que permite la formación de estructuras iónicas más grandes, aumentando la ordenación⁶⁵. Como consecuencia de esto, la incorporación del litio produce un incremento de la tensión superficial en la mezcla respecto al puro. Ante la adición de una baja concentración de sal de litio, se observa que el catión metálico no alcanza la superficie, mientras que, a concentraciones mayores (10 %p/p LiNO_3 (1.59m Li^+)), hay suficientes cationes para sustituir EA^+ en la superficie, alterando la capa de adsorción⁶⁵. Esto explica los datos observados experimentalmente, los cuales muestran un primer incremento de la propiedad física por la presencia de cationes de litio, y un segundo aumento cuando hay una concentración lo suficientemente grande para que estos se ubiquen en la capa superficial.

A diferencia de las propiedades anteriores, no se considera posible la búsqueda de una ecuación global que contenga como variables todos los factores estudiados, dado que el valor de la tensión superficial no varía de manera constante con la concentración del catión incorporado.

⁶⁵ Hjalmarsson, N; Atkin, R.; Rutland, M. W. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para comparar los efectos generados en EAN por las diferentes sales, es necesario estudiar con exclusividad su influencia. Por este motivo, los valores experimentales de la Tabla 5.5.2 para las mezclas salinas de EAN, con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y LiNO_3 a 1.59 m, se corrigen aplicando la ecuación (6.5.1) para eliminar el aporte del agua. Los resultados obtenidos se ven en la Figura 6.5.6 junto con el valor del EAN puro proveniente de la misma ecuación. En esta figura, se puede ver por primera vez que la adición de las sales estudiadas no produce el mismo tipo de efecto en todos los casos. Así, se aprecia cómo la presencia de los cationes litio y magnesio incrementa σ , mientras que el catión de aluminio la disminuye.

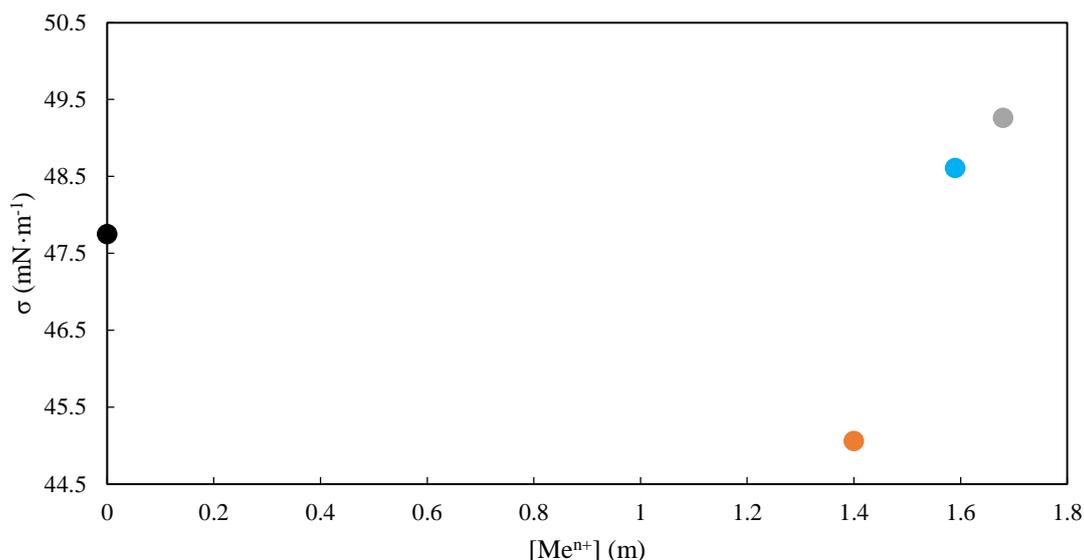


Figura 6.5.6. Resultados de tensión superficial corregidos a $w = 0$ ppm (σ) del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 a 1.59 m (azul), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la concentración molar del catión metálico ($[\text{Me}^{n+}]$).

No existen estudios acerca de los cambios en la estructura superficial del EAN cuando se incorporan las sales de magnesio y aluminio. Sin embargo, considerando los factores relacionados para el catión de litio, se presentan hipótesis acerca de su posible comportamiento en base a sus características (Tabla 4.0.2). Por un lado, el catión divalente de magnesio es más grande, por lo que es posible que no alcance la capa superficial. Esto implica que este catión solamente se acerca como el litio a bajas concentraciones, desde donde favorece el ordenamiento a un nivel mayor que el catión monovalente, gracias a su mayor carga, observándose un incremento más significativo de la tensión superficial. Por otra parte, Al^{3+} posee un radio más pequeño que el litio, pudiendo situarse con mayor facilidad en la capa superficial donde, juzgando por los datos experimentales, produce una importante ruptura de la estructura disminuyendo significativamente el valor de la propiedad física en cuestión. Dada su ubicación, no se descarta que el efecto observado no esté apoyado por interacciones del catión metálico trivalente con la atmósfera.

Al igual que con el contenido en agua, cada mezcla posee una concentración de catión metálico diferente, como se puede comprobar en la Tabla 5.5.2 de la sección de resultados experimentales. Por este motivo, también se realiza una corrección de estas variaciones

de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) dividiendo por la concentración molar del correspondiente catión metálico.

Los valores absolutos de los resultados calculados se muestran en la Figura 6.5.7, donde se aprecia un aumento lineal de la intensidad del efecto con el campo electrostático en la superficie del catión metálico. De esta manera, se puede apreciar una variación de $0.54 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la mayor concentración de Li^+ (1 % vs puro), $0.90 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Mg^{2+} (2 % vs puro), y $1.92 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Al^{3+} (4 % vs puro). Se recuerda que estos valores son absolutos y que el catión de aluminio genera un efecto decreciente en la tensión superficial, mientras que el resto la incrementa, tal como se puede observar en la Figura 6.5.6.

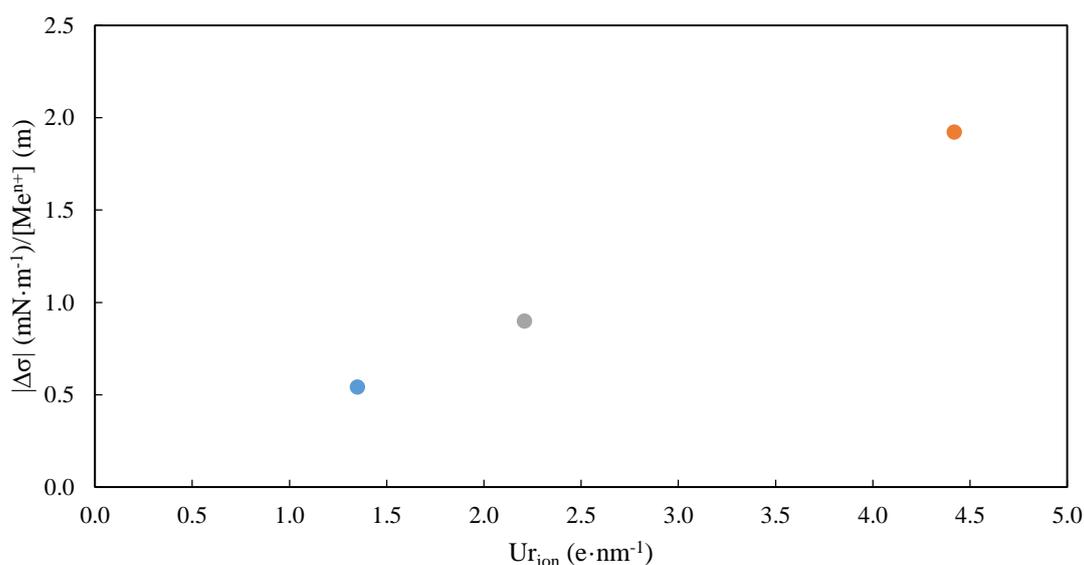


Figura 6.5.7. Variaciones en valor absoluto de la tensión superficial por unidad molar del catión metálico ($|\Delta\sigma|/[\text{Me}^{n+}]$) a 25°C de las mezclas salinas de EAN con LiNO_3 a 1.59 m (azul), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente al campo eléctrico en la superficie del catión metálico (U_{rion}).

Respecto al efecto de la incorporación de cationes metálicos al PAN, solo se ha estudiado para el catión de litio y de aluminio por los motivos descritos en las propiedades anteriores. Partiendo de los datos mostrados en la Tabla 5.5.2, se corrigen los valores experimentales en base a la aportación del agua aplicando la ecuación (6.5.2). Los resultados se muestran en la Figura 6.5.8, donde se aprecia una influencia por parte de los cationes incorporados equivalente a en EAN, de tal forma que el ión litio aumenta ligeramente la propiedad física, mientras que el catión de aluminio provoca un descenso. Esto se asocia a que la adición de las sales al PAN conlleva efectos similares en la superficie a los mostrados en EAN¹⁹⁵. Sin embargo, cabe destacar que la cabeza polar de PAN es más débil, lo que permite a los cationes metálicos añadidos puedan competir efectivamente con los cationes PA^+ a pesar de su baja concentración, pudiendo ser encontrados en la superficie en mayor proporción¹⁹⁵.

¹⁹⁵ McDonald, S.; Elbourne, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Nanoscale* **2016**, 8, 906–914.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

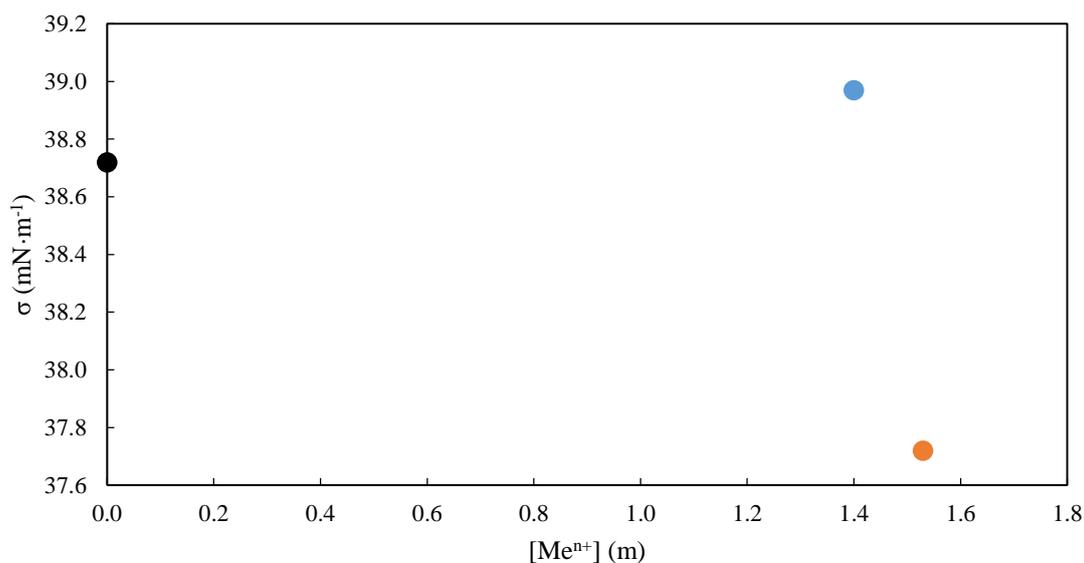


Figura 6.5.8. Resultados corregidos de tensión superficial (σ) del PAN puro (negro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la concentración molar del catión adicionado ($[\text{Me}^{n+}]$).

Realizando el mismo tratamiento que a las mezclas salinas de EAN, se comparan los valores de influencia de la Figura 6.5.8 por unidad molar del catión metálico. Al realizar esta comparación, mostrada en la Figura 6.5.9, se ve que claramente que el aluminio ejerce un efecto mucho mayor, asociado en la figura a su mayor U_{rion} . El efecto, en valor absoluto, de la adición de las sales al PAN es de $0.18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Li^+ (0.46 % vs puro) y $0.65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Al^{3+} (1.7 % vs puro) del catión metálico.

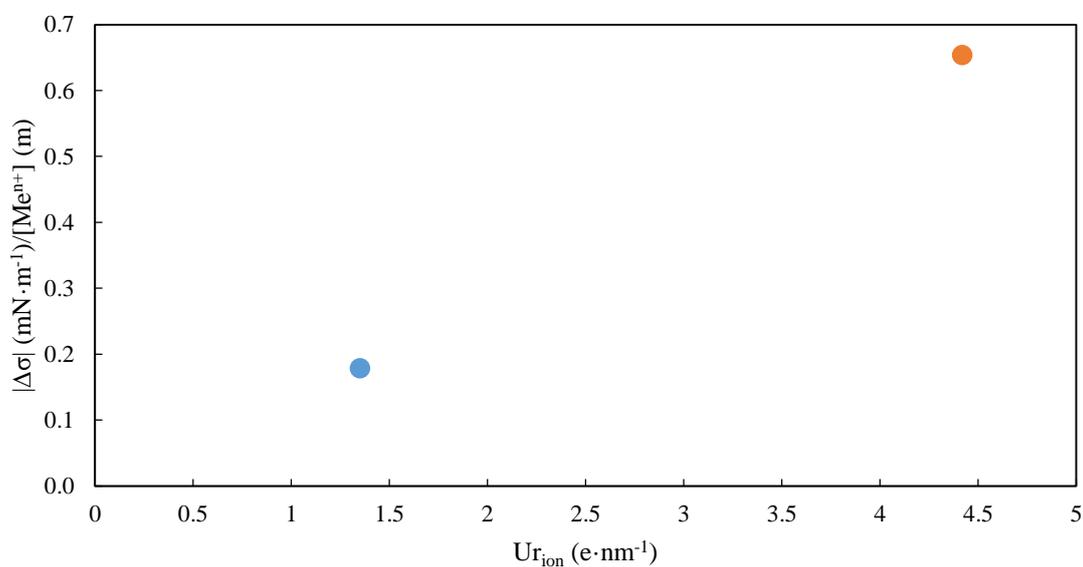


Figura 6.5.9. Variaciones en valor absoluto de la tensión superficial por unidad molar ($|\Delta\sigma|/[\text{Me}^{n+}]$) a 25°C de las mezclas salinas de PAN con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente al campo eléctrico en la superficie del catión metálico (U_{rion}).

6.6. VOLTAMPEROMETRÍA.

Existe una gran variedad de condiciones experimentales que afectan significativamente a los resultados de los estudios de voltamperometría. Consecuentemente, como se ha descrito en el apartado 4.6, es necesario establecer un potencial de referencia con el fin de proporcionar resultados comparables con los obtenidos por otros investigadores. Por otro lado, en la determinación de los límites de la ventana de potencial electroquímico se han empleado una gran variedad de criterios, estableciéndose solo recientemente un criterio común basado en la densidad de corriente de respuesta (J) en lugar de la intensidad ¹⁶⁶. De esta manera, los resultados mostrados en el apartado 5.6 requieren de un tratamiento que tenga en cuenta estos dos puntos.

Como se ha mencionado en el apartado 5.4, el potencial de referencia se establece mediante la medida del potencial formal de reducción ($E^{0'}$) de un compuesto de referencia profundamente estudiado, mientras que la conversión de intensidad (I) a densidad de corriente ($J = I/A_{WE}$) requiere conocer el área efectiva del electrodo de trabajo (A_{WE}). Ambos valores, $E^{0'}$ y A_{WE} se hallan para cada sistema a partir de los resultados experimentales obtenidos en los correspondientes estudios de velocidades del Fc, aplicando los principios de Randles-Sevcik y Laviron tal como se explica en el apartado 4.6.

Considerando lo descrito anteriormente, se presenta el tratamiento y discusión de los resultados para cada sistema y líquido iónico comenzando, como en las propiedades físicas, con el EAN. Partiendo de los potenciales de los picos (E_p) en V a cada velocidad de barrido (ν) en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.6, se realiza la representación de Laviron para el ferroceno en EAN con el electrodo DRP-C110. La Figura 6.6.1 resultante, que es la previamente mostrada Figura 5.6.5c, nos permite apreciar cómo los potenciales de los picos anódicos (E_{pa}) y catódicos (E_{pc}) se alejan a medida que se incrementa la velocidad de barrido, indicando un incremento de la separación de los picos como ya se podía observar en la Figura 5.6.9 y la Tabla 5.6.6. Basándose en el principio de Laviron, este comportamiento refleja que el par redox del ferroceno no presenta un carácter completamente reversible en este líquido iónico y sistema, aunque observando las ratios cercanas a 1 en la Tabla 5.6.6 puede considerarse como quasirreversible. Dado que no es idealmente reversible, el $E^{0'}$ del Fc, se halla mediante el punto de corte de las tendencias lineales de los puntos a altas velocidades de barrido. En este caso, se emplean los cuatro valores más altos de ambas series anódica y catódica, cuyas tendencias de $R^2 > 0.99$ vienen descritas por las ecuaciones (6.6.1) y (6.6.2) respectivamente, ubicándose su punto de corte en 0.075 V que se establece como el potencial de referencia.

$$E_{pa} = 0.2294 + 0.1257 \log \nu \quad (6.6.1)$$

$$E_{pc} = -0.09249 - 0.1359 \log \nu \quad (6.6.2)$$

¹⁶⁶ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2884–2891.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

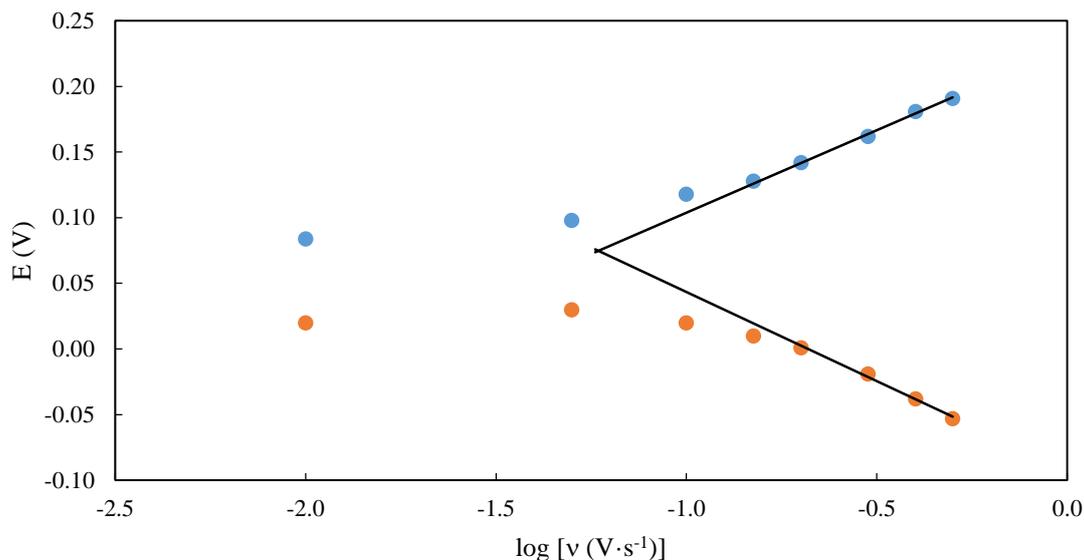


Figura 6.6.1. Representación de Laviron, tomada de la Figura 5.6.5c, para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo SPE DRP-C110.

Por otro lado, partiendo de las intensidades de respuesta de los picos (i_p) en A a cada v en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.6, se realiza la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el ferroceno en EAN con el electrodo DRP-C110. La Figura 6.6.2 resultante, que equivale a la Figura 5.6.5b previa, nos permite apreciar cómo las intensidades de los picos anódicos (i_{pa}) y catódicos (i_{pc}) presentan un comportamiento lineal frente a $v^{1/2}$, el cual se define mediante las ecuaciones (6.6.3) y (6.6.4), siendo sus coeficientes de correlación de 0.994 y 0.988 respectivamente.

$$i_{pa} = -3.7437 \cdot 10^{-5} + 4.6413 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.3)$$

$$i_{pc} = 4.5912 \cdot 10^{-5} - 4.4784 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.4)$$

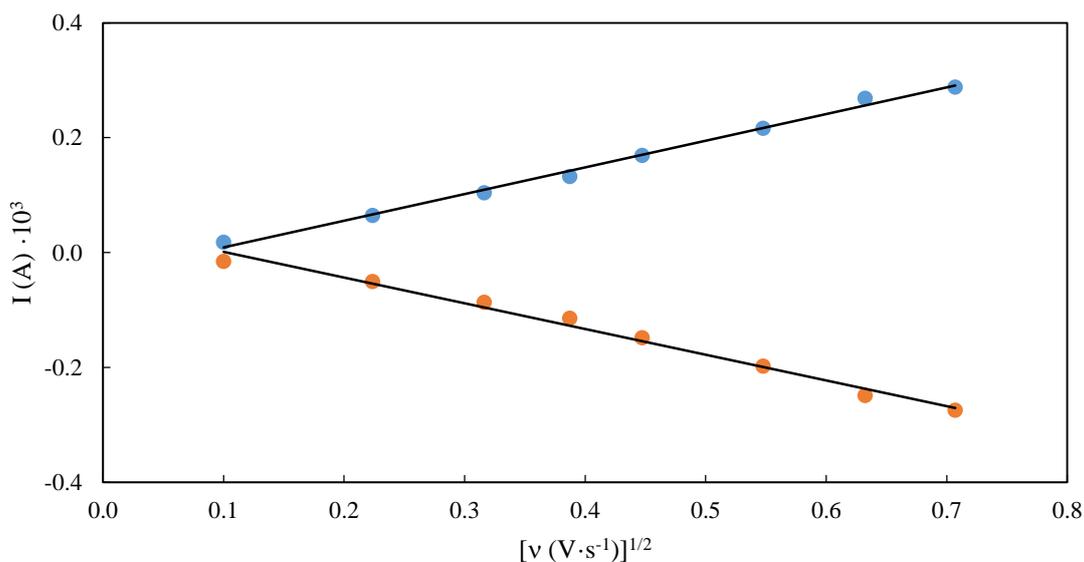


Figura 6.6.2. Representación de Randles-Sevcik, tomada de la Figura 5.6.5b, para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo SPE DRP-C110.

Esta relación lineal implica que los procesos de reducción y oxidación del par redox del ferroceno dependen de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.3) y (6.6.4) es de 1.04, indicando por su cercanía a la unidad que los coeficientes de difusión de las dos especies redox poseen valores muy cercanos. Por otra parte, teniendo en cuenta la ecuación (4.6.2) de Randles-Sevcik a 25 °C, la pendiente (H) obtenida para la serie de datos anódicos en la representación del mismo nombre puede definirse como:

$$H = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \quad (6.6.5)$$

donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso redox, A el área del electrodo de trabajo en cm², C la concentración molar de ferroceno y D el coeficiente de difusión de ferroceno en cm²·s⁻¹. El proceso redox del ferroceno se realiza entre Fe²⁺ y Fe³⁺ con el intercambio de 1 electrón, por lo que n es igual a 1. De esta forma, A_{WE} puede calcularse mediante la ecuación:

$$A_{WE} = \frac{H}{2.69 \cdot 10^5 C D^{1/2}} \quad (6.6.6)$$

De esta forma, siendo el coeficiente de difusión del ferroceno en EAN de 3.30·10⁻⁷ cm²·s⁻¹⁹⁷ e incorporando el valor de H en la ecuación (6.6.3) y C, se llega a un valor empírico de A_{WE} de 0.419 cm², que es superior que el teórico de 0.126 cm². C se calcula partiendo del resultado del ICP-MS para el Fc en EAN, de los datos de la Tabla 4.0.1 y de la masa atómica del hierro (55.847 g·mol⁻¹)¹¹⁹

Con los cálculos anteriores realizados, se tratan los resultados mostrados en la Figura 5.6.10, pasando la intensidad a densidad de corriente y escalando el potencial de tal manera que E⁰ del Fc se establece en 0 V. Los resultados tratados, correspondientes a la curva de oxidación a 0.100 V·s⁻¹, se muestran en la Figura 6.6.3 hasta el criterio de densidad de corriente absoluta de 5 mA·cm⁻². En esta figura, se puede apreciar que los límites de las ventanas de potencial electroquímico, mostradas en la Tabla 6.6.1, confirmando la generación de variaciones de esta propiedad ante la adición de las sales de nitrato. Asimismo, se aprecia en esta figura que el límite de la ventana en la oxidación de la mezcla con el catión de calcio no alcanza el criterio establecido, siendo en realidad más grande que el valor registrado.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

¹¹⁹ Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 4ª ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, **1996**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

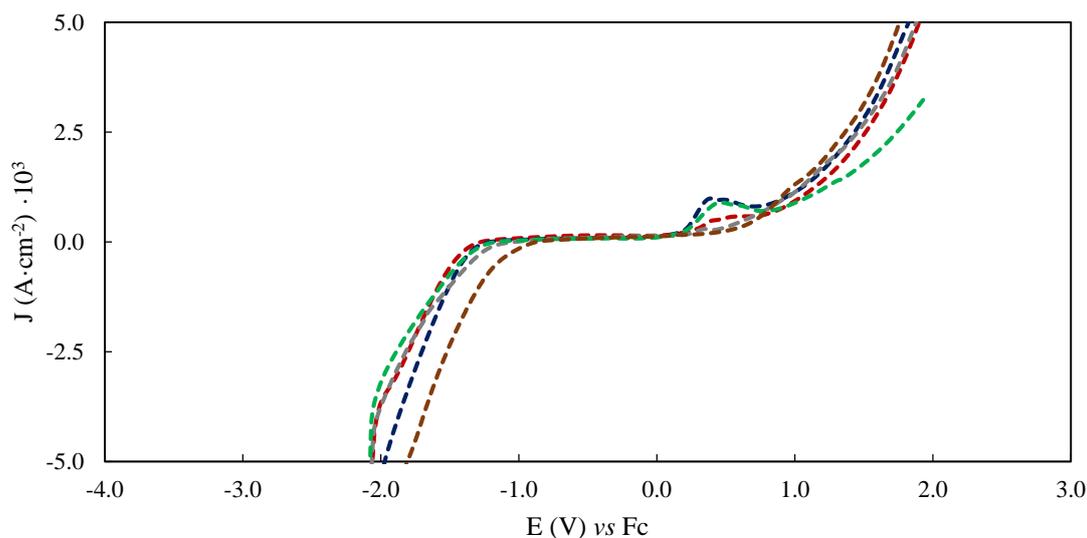


Figura 6.6.3. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para la oxidación con el electrodo DRP-C110 del EAN puro (rojo) y sus mezclas con las sales LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).

Tabla 6.6.1. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EAN puro y sus mezclas salinas, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

MUESTRA	WE	ν ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EAN	SPE	0.100	-2.060	1.900	3.960
EAN+ LiNO_3	SPE	0.100	-1.972	1.826	3.798
EAN+ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	SPE	0.100	<-2.075 ($-4.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>1.929 ($3.23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>4.004
EAN+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	SPE	0.100	-2.065	1.880	3.945
EAN+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	SPE	0.100	-1.806	1.758	3.564

En términos generales, se observa un decrecimiento de la ventana de potencial electroquímico ante la adición de cualquiera de las sales de nitrato con la excepción de la de calcio. Sin embargo, esta mezcla presenta un estado a temperatura ambiente sólido en contraste con el resto de las muestras que son líquidas. Este estado diferente, en el que la capacidad de movimiento de los iones está mucho más limitada, podría explicar el incremento de la ventana al presentarse una dificultad de los iones para alcanzar la superficie del electrodo de trabajo, requiriendo de un potencial más intenso e incrementando la ventana como consecuencia. Respecto al resto de las mezclas, se observa una disminución de la ventana ante la adición de las sales que sigue el orden inverso al radio del catión, de tal manera que la mayor disminución es producida por el catión metálico más pequeño, el de aluminio, seguido por el de litio y presentando el de magnesio una ventana solo ligeramente menor que el EAN puro.

Respecto a las reacciones responsables de los límites, en ambos extremos se ha observado la generación de gas. Por lo tanto, y considerando las moléculas del medio y trabajos

publicados, los límites se han asociado a la oxidación a oxígeno¹⁶⁸ y la reducción a hidrógeno^{39, 100, 115, 215-216}.

Las moléculas reactivas en el límite anódico que generan oxígeno pertenecen al agua del medio. A esta presencia de agua, junto a la de oxígeno disuelto, también se le asocia la suave progresión en la que se curva el voltamperograma en ambos límites^{39, 217}. Mientras tanto, el límite catódico está asociado a la reducción de los protones a hidrógeno, los cuales podrían provenir tanto del agua como de la cabeza amónica del líquido iónico. Considerando la diferencia de cantidades y que el EAN ($pK_s = 10.2$ ^{39, 69} o $pH \approx 5$ ¹⁰⁰) es más ácido que el agua ($pH = 7$), nuestros resultados parecen inclinarse a que los protones responsables del límite provienen del amonio, como apoyan otras publicaciones^{39, 115}.

Además de los límites de la EPW, se ha realizado un análisis general de los picos o, en otras palabras, de las posibles reacciones redox que ocurren entre los límites de la ventana de potencial electroquímico. Esta determinación proporciona información interesante a la hora de estudiar nuevos materiales para aplicaciones electroquímicas, debido a las limitaciones que pueden producir algunas reacciones. Así, se analizan los picos de la Figura 5.6.10, en la cual se muestra el voltamperograma cíclico completo de las muestras. En dicha figura, se aprecia una gran variabilidad en los picos que se encuentran para cada muestra. A pesar de esto, se puede establecer un estudio conjunto en el que se definen 4 picos, habiendo 1 anódico alrededor de 0.5 V y 3 catódicos, de los cuales uno se encuentra entre el límite inferior y -0.5 V mientras que los otros se ubican cerca de 0 y 1 V respectivamente. El pico catódico que aparece alrededor de 1 V se asocia a la reducción del oxígeno generado durante el proceso de oxidación debido a su cercanía al límite superior en un voltamperograma de ciclo voltamperometría. Por otro lado, al descartar este pico, se observa una estructura de 3 picos que ya se ha observado en curvas voltamperométricas de EAN por otros autores^{39, 74, 100, 105, 115}, así como para otros líquidos iónicos^{74, 105, 115, 166, 217-220}.

³⁹ Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44.

⁶⁹ Kanzaki, R.; Uchida, K.; Song, X.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1347–1349.

⁷⁴ Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹⁰⁵ Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.

¹¹⁵ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718*, 189–195.

¹⁶⁶ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884–2891.

¹⁶⁸ Tang, Y.; Zeng, X. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2016**, *120*, 23542–23551.

²¹⁵ Tang, Y.; Lin, L.; Kumar, A.; Guo, M.; Sevilla, M.; Zeng, X. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2017**, *121*, 5161–5167.

²¹⁶ Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.

²¹⁷ Silvester, D. S.; Compton, R. G. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1247–1274.

²¹⁸ Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S. *et al. New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009–1015.

²¹⁹ Lodovico, L.; Martins, V. L.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 460–468.

²²⁰ Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3491–3499.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Si bien no hay una unificación en las reacciones redox responsables de estos picos, los picos catódicos tienden a justificarse por reacciones redox del agua que incluyen varias etapas en la reducción de los protones a hidrógeno^{74, 100, 167, 215, 220, 221, 222}, mientras que el anódico se asocia a una reacción de formación de oxígeno^{39, 74, 105}. Otras posibilidades que se plantean es la asociación del pico a 0 V con la concentración de iones nitrato²²³ o la relación del pico anódico con presencia de cloruros como impureza, cuyas sales se emplean habitualmente para la síntesis comercial de estos líquidos iónicos y que poseen una variada actividad redox.

Entrando en la medida del EAN y sus mezclas en el laboratorio de la UDC, se parte de los E_p a cada v , mostrados en la Tabla 5.6.8 para la aplicación de la representación de Laviron en el electrodo DPt a la correspondiente mezcla de EAN con Fc. La Figura 6.6.4 resultante nos permite apreciar visualmente que el potencial de los picos se mantiene aproximadamente constante a lo largo del intervalo de velocidades de barrido aplicada, de tal manera que la separación entre los picos no varía con este parámetro. Este tipo de comportamiento indica que la pareja redox del ferroceno presenta un comportamiento reversible según el criterio de Laviron. Además, aunque las separaciones de los picos mostradas en la Tabla 5.6.8 son superiores al valor teórico, estas se encuentran dentro del rango aceptable para considerar el sistema reversible. Como se explica en el capítulo de procedimiento experimental, en un par redox reversible el potencial formal de reducción viene dado por la media de los potenciales de los picos correspondientes a un ciclo de oxidación y reducción, que en este caso resulta en un valor para el $E^{0'}$ del ferroceno en EAN medido con DPt igual a -0.282 V.

³⁹ Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44.

⁷⁴ Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹⁰⁵ Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.

¹⁶⁷ Meng, Y.; Aldous, L.; Belding, S. R.; Compton, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5222–5228.

²¹⁵ Tang, Y.; Lin, L.; Kumar, A.; Guo, M.; Sevilla, M.; Zeng, X. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* **2017**, *121*, 5161–5167.

²²⁰ Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3491–3499.

²²¹ Dubouis, N.; Grimaud, A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9165–9181.

²²² Ledezma-Yanez, I.; Díaz-Morales, O.; Figueiredo, M. C.; Koper, M. T. M. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1612–1622.

²²³ Broder, T. L.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Crossley, A.; Compton, R. G. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 966–972.

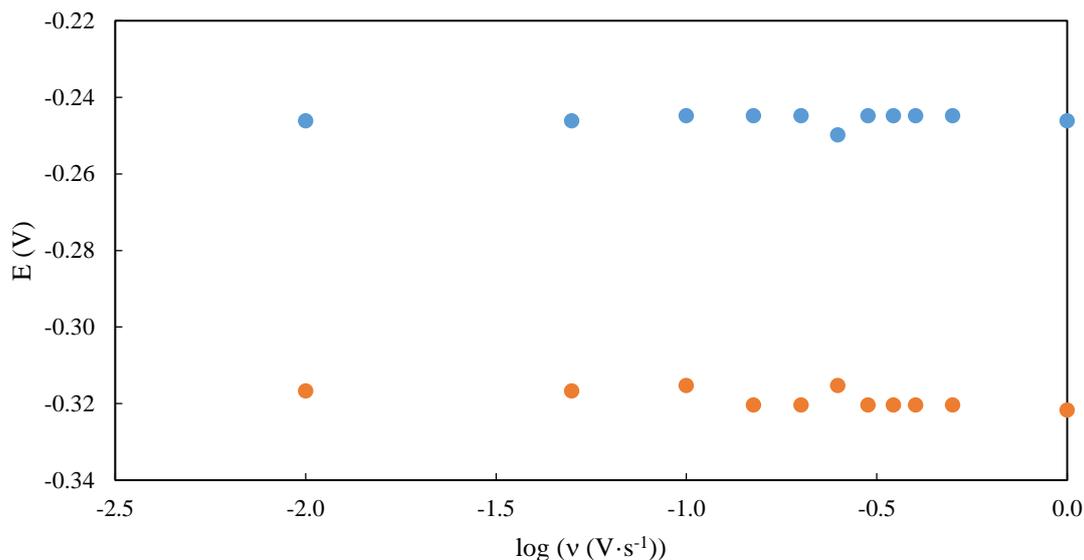


Figura 6.6.4. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DPt.

Por otro lado, partiendo de las intensidades de respuesta en A (i_p) a cada velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$ (v), mostrados en la Tabla 5.6.8, se realiza la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el ferroceno en EAN con el electrodo DPt. La Figura 6.6.5 resultante nos permite apreciar cómo las intensidades de los picos anódicos y catódicos presentan un comportamiento lineal frente a $v^{1/2}$, el cual se define con las ecuaciones (6.6.7) y (6.6.8) respectivamente, siendo sus coeficientes de correlación de 0.995 y 0.996.

$$i_{pa} = -5.3931 \cdot 10^{-6} + 1.2935 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.7)$$

$$i_{pc} = 5.3323 \cdot 10^{-6} - 1.2927 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.8)$$

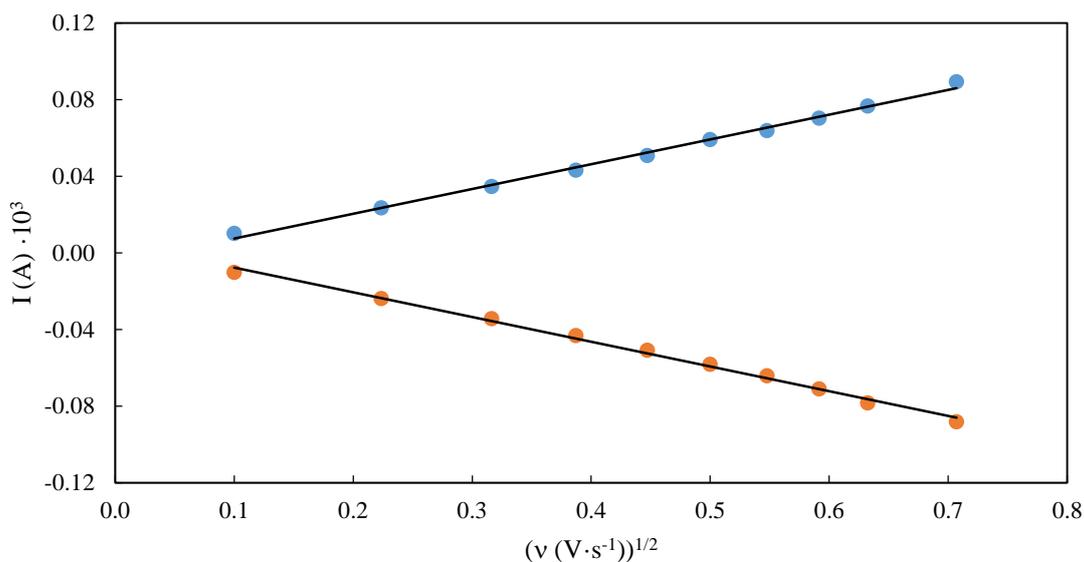


Figura 6.6.5. Representación de Randles-Sevcik para de los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DPt.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta relación lineal implica que los procesos de reducción y oxidación del par redox del Fc dependen de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies. Además, el ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.7) y (6.6.8) es de 1.00, indicando que los coeficientes de difusión de las dos especies redox poseen un igual valor cuantitativo. Al igual que para el electrodo DRP-C110, se calcula el área efectiva del electrodo de trabajo DPt a partir de la ecuación (6.6.6), aplicando el valor de D del Fc en EAN ($3.30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁷), mientras se emplea el valor H (pendiente) de la ecuación (6.6.7) y la C de la correspondiente mezcla de EAN con Fc, la cual se calcula como para el SPE. El resultado es un valor calculado de A_{WE} de 0.0432 cm^2 que es inferior que el teórico de 0.0707 cm^2 .

Terminados los cálculos anteriores, se realiza el tratamiento de los resultados experimentales para las mezclas de EAN con DPt, como se hizo para el DRP-C110, y a su discusión. Entre estas mezclas se hallan dos grandes grupos, estudiando primero el efecto del agua y luego la influencia de las sales de nitrato adicionadas.

El efecto de la presencia de agua en EAN sobre los voltamperogramas en DPt puede observarse en las Figuras 6.6.6-6.6.8, donde se presentan los resultados tratados a 0.100 , 0.010 y $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para las mezclas acuosas descritas en la Tabla 5.6.9. Como se indica en la misma tabla, en su composición inicial el rango de las concentraciones en agua abarca hasta los 70000 ppm , el cual queda reducido a 35000 ppm por la variación de los contenidos en agua durante los experimentos electroquímicos.

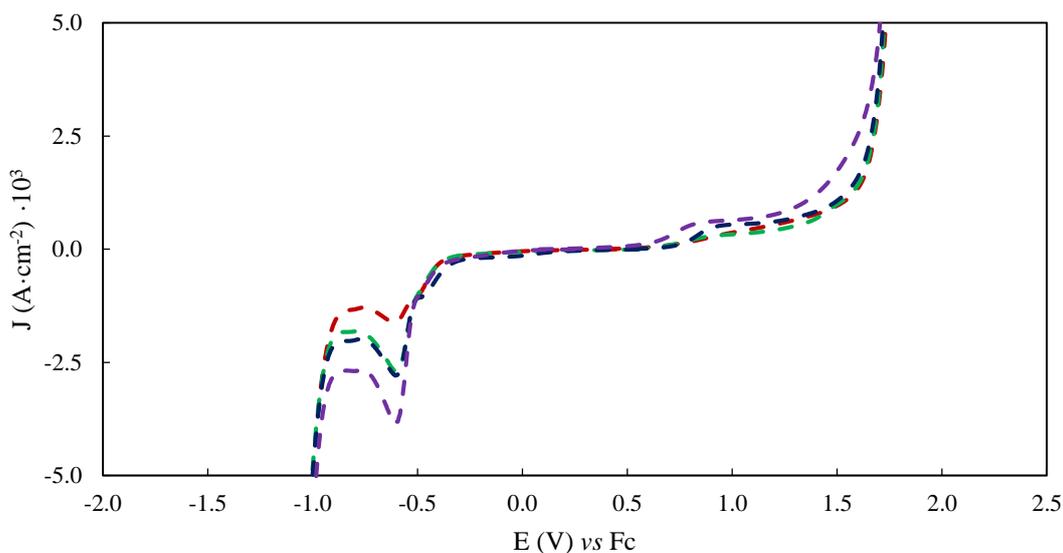


Figura 6.6.6. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rojo oscuro), 6310 (verde oscuro), 28190 (azul oscuro) y 68100 (púrpura) ppm.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

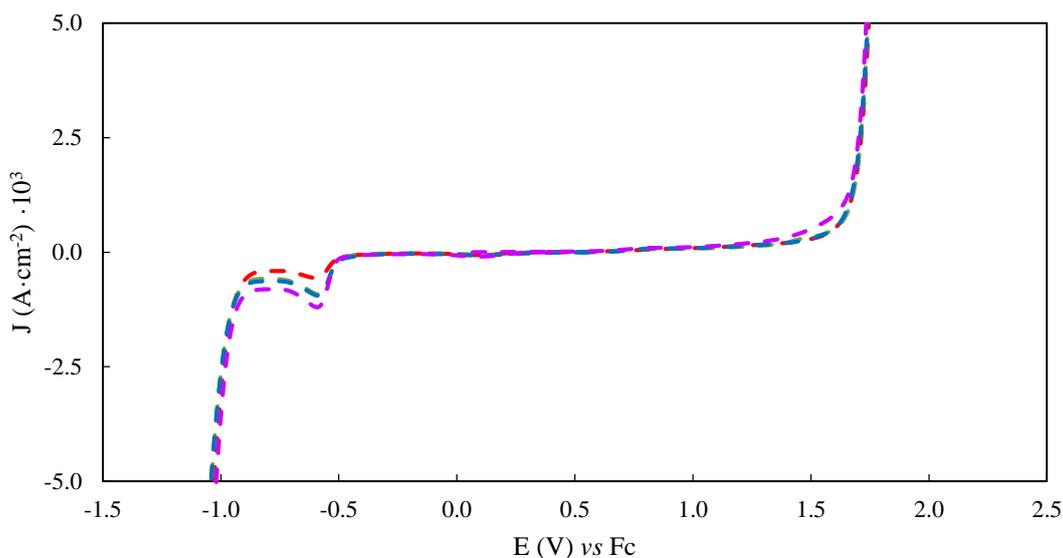


Figura 6.6.7. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rojo), 6310 (verde), 28190 (azul) y 68100 (malva) ppm.

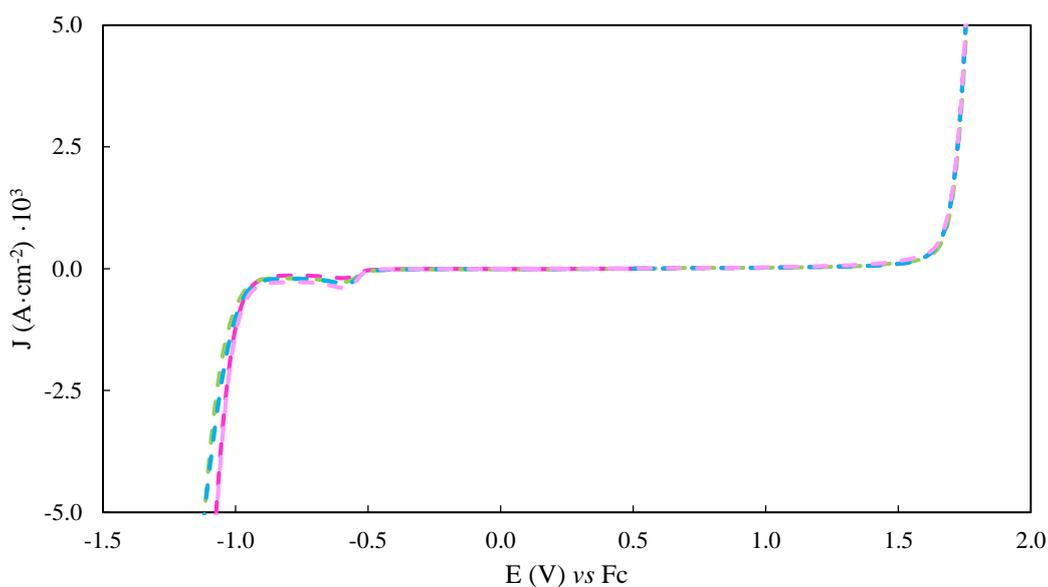


Figura 6.6.8. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rosa), 6310 (verde claro), 28190 (azul claro) y 68100 (lila) ppm.

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, la densidad de corriente registrada al aplicar un potencial es mayor a medida que se incrementa el contenido de agua. Además, estas diferencias son más apreciables a una velocidad de barrido mayor, que produce un aumento de la respuesta tal como describe la dependencia establecida entre I y v en la ecuación (4.6.2) de Randles-Sevcik. De esta manera, se puede ver que el pico catódico, situado alrededor de -0.7 V, y el pico anódico ubicado cerca de 0.9 V incrementan visiblemente su intensidad con la concentración de agua. Sin embargo, no se ha podido establecer una relación entre la altura o intensidad de estos picos y el contenido en agua de las disoluciones de EAN.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por otro lado, los límites de EPW se recogen en la Tabla 6.6.2. Se puede apreciar que los límites de la ventana disminuyen al incrementar la velocidad de barrido, que es el comportamiento general esperado debido a que, al incrementar la intensidad de respuesta como se explicó previamente, se alcanza a un potencial menor el criterio de densidad de corriente establecido. En contraste, el valor de las ventanas no presenta una variación destacable con el contenido en agua, siendo además irregular en las distintas velocidades de barrido. En la velocidad inicial medida de $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ se observa una disminución de la ventana con el contenido en agua, lo que coincide con datos publicados para este y otros líquidos iónicos como se comenta más adelante, pero los resultados de las otras velocidades no son descartables. En todo caso, de manera general y comparando las muestras de menor y mayor contenido en agua, no se encuentra una diferencia significativa en la ventana de potencial electroquímico dentro de los contenidos de agua en EAN medidos con DPt. Como se ha relacionado para el SPE, el límite catódico se asocia a la evolución de los protones a hidrógeno, a la vez que el anódico se vincula a la formación de oxígeno gas. En este electrodo de trabajo, se observa claramente y en todas las medidas la presencia de gas al alcanzar el final de la curva, lo que apoya la vinculación de los límites con estas reacciones redox. Por otro caso, en los voltamperogramas de las Figuras 6.6.7-6.6.9 se vuelve a ver una progresión en el comienzo del límite anódico que se suaviza al incrementar la velocidad de barrido y el contenido en agua, lo que implica la asociación de este efecto al agua como se relacionaba previamente en SPE. Por otra parte, a diferencia de en el SPE no se observa el mismo efecto en el límite catódico, que al usar DPt se acerca más al comportamiento ideal cayendo casi verticalmente. Este contraste se ha justificado por el efecto catalizador del platino en la reacción de reducción del protón a hidrógeno.

Tabla 6.6.2. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, de las mezclas acuosas de EAN con diferentes contenidos de agua iniciales (w inicial), medidas con DPt a diferentes velocidades de barrido (v).

MUESTRA	w inicial (ppm)	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EAN 0	2380	DPt	0.100	-0.998	1.732	2.730
EAN 0.5	6310	DPt	0.100	-1.004	1.725	2.729
EAN 1	28190	DPt	0.100	-0.999	1.721	2.720
EAN 2	68100	DPt	0.100	-0.981	1.703	2.684
EAN 0	2380	DPt	0.010	-1.028	1.747	2.775
EAN 0.5	6310	DPt	0.010	-1.039	1.740	2.779
EAN 1	28190	DPt	0.010	-1.044	1.740	2.784
EAN 2	68100	DPt	0.010	-1.018	1.734	2.752
EAN 0	2380	DPt	0.001	-1.075	1.756	2.831
EAN 0.5	6310	DPt	0.001	-1.115	1.756	2.871
EAN 1	28190	DPt	0.001	-1.115	1.756	2.871
EAN 2	68100	DPt	0.001	-1.069	1.755	2.824

Como en el SPE, la determinación de los picos o, en otras palabras, de las posibles reacciones redox que ocurren entre los límites de la ventana de potencial electroquímico proporciona información relevante a la hora de estudiar nuevos materiales para aplicaciones electroquímicas. Analizando las Figuras 6.6.6-6.6.8 con este fin, se detectan, aparte de los 2 mencionados previamente, 3 picos de mucha menor intensidad de los que 2 son anódicos y 1 anódico, situándose respectivamente en torno a -0.4, -0.1 y 0.4 V. De los 5 picos detectados, solo los ubicados a -0.7, -0.1 y 0.9 V se pueden observar en todas las curvas. Estos tres picos forman la misma estructura previamente observada en SPE, asociando principalmente los picos catódicos a las reacciones redox del agua que incluyen varias etapas en la reducción de los protones a hidrógeno^{74, 100, 167, 215, 220-222}, mientras que el anódico se asocia a una reacción de formación de oxígeno^{39, 74, 105}. Cabe resaltar, que el estudio de la reducción del hidrógeno en varias etapas ha sido estudiado en electrodos de platino^{215, 221}, pudiéndose asociar los dos picos negativos a una primera etapa, donde un átomo de hidrógeno del agua pasa a ser un protón adsorbido al electrodo de trabajo, y una segunda donde el protón adsorbido se reduce a hidrógeno. Los picos que no aparecen en todas las curvas se asocian también al conjunto de reacciones redox expuesto anteriormente.

Respecto al dopaje de EAN con las diferentes sales de nitrato, los efectos sobre los voltamperogramas pueden observarse en las Figuras 6.6.9-6.6.11, donde se presentan los resultados tratados a 0.100, 0.010 y 0.001 V·s⁻¹ para las muestras con cationes metálicos, descritas en la Tabla 5.6.9, y la mezcla acuosa con el menor contenido inicial de agua, EAN 0. Como se indica en la misma tabla, las mezclas poseen contenidos iniciales de agua diferentes, pero no se considera relevante dado que todos se encuentran dentro del rango estudiado previamente con las mezclas acuosas, en el que se ha determinado una falta de efecto significativo.

³⁹ Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44.

⁷⁴ Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹⁰⁵ Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.

¹⁶⁷ Meng, Y.; Aldous, L.; Belding, S. R.; Compton, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5222–5228.

²¹⁵ Tang, Y.; Lin, L.; Kumar, A.; Guo, M.; Sevilla, M.; Zeng, X. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* **2017**, *121*, 5161–5167.

²²⁰ Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3491–3499.

²²¹ Dubouis, N.; Grimaud, A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9165–9181.

²²² Ledezma-Yanez, I.; Díaz-Morales, O.; Figueiredo, M. C.; Koper, M. T. M. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1612–1622.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

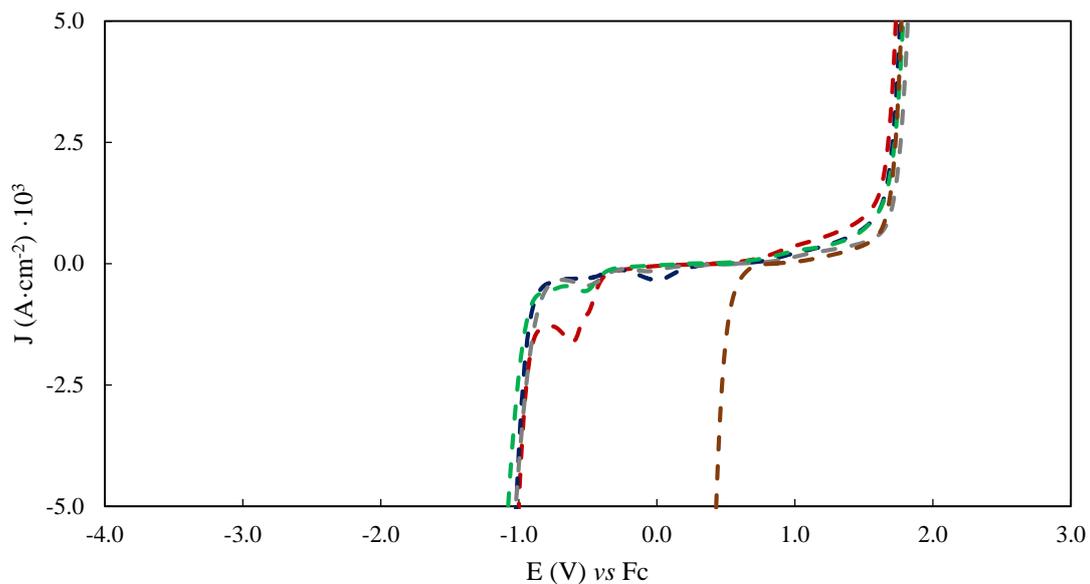


Figura 6.6.9. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 100 mV·s⁻¹ para el electrodo DPt del EAN 0 (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul oscuro), Ca(NO₃)₂ (verde oscuro), Mg(NO₃)₂ (gris oscuro) y Al(NO₃)₃ (marrón).

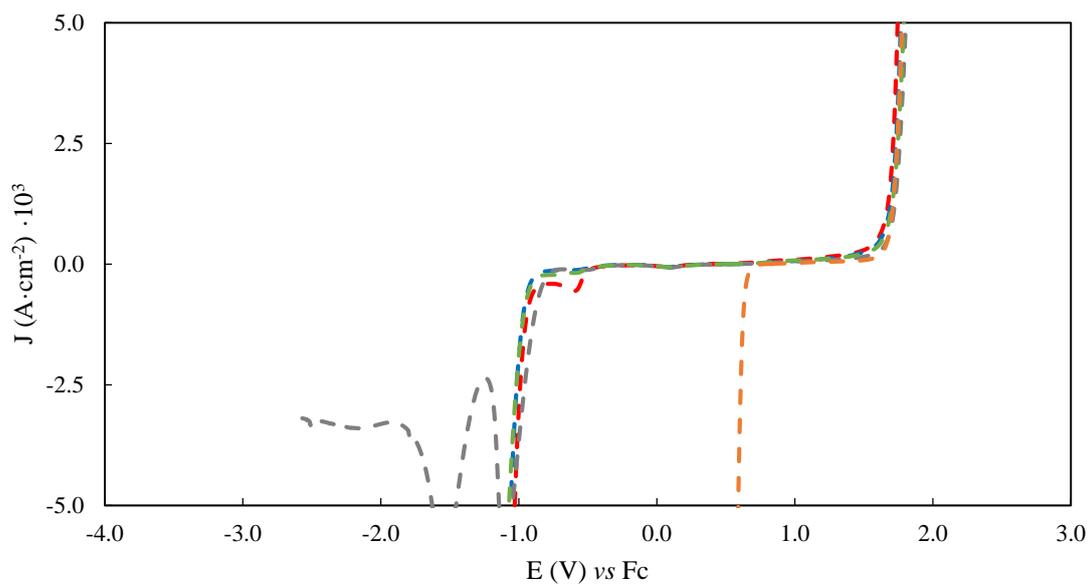


Figura 6.6.10. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 10 mV·s⁻¹ para el electrodo DPt del EAN 0 (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja).

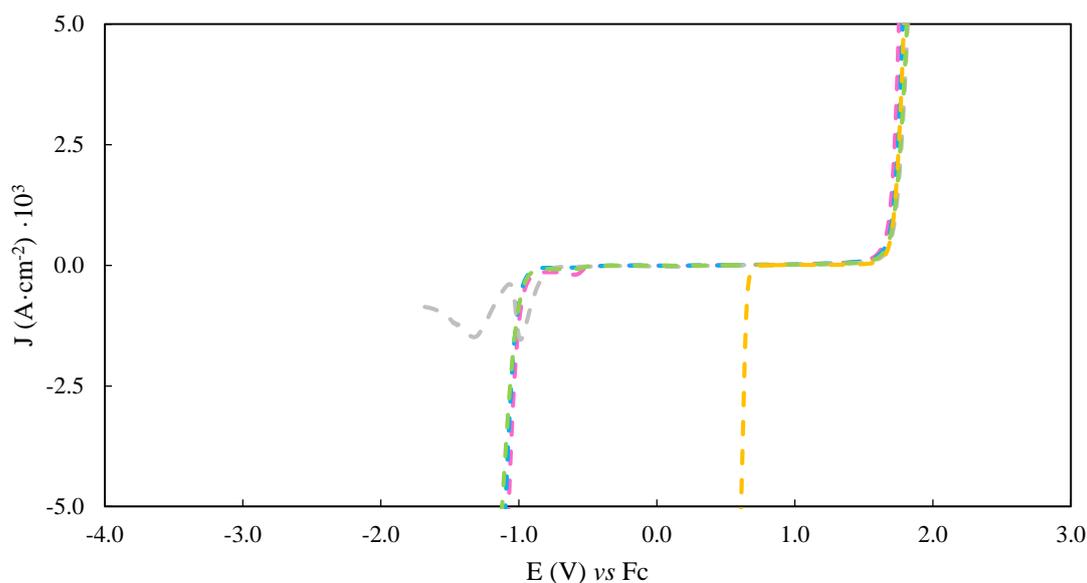


Figura 6.6.11. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del EAN 0 (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul claro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris claro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (amarillo).

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, la densidad de corriente registrada al aplicar un potencial es menor en las mezclas salinas del EAN que en el líquido iónico puro. Consecuentemente, se observan picos de menor intensidad, así como una disminución de la paulatina progresión en el límite catódico asociada al agua u oxígeno y acercando la forma de las curvas de las mezclas a la idealidad. Cabe destacar de las curvas anteriores la mezcla de magnesio que presenta dos picos en la zona general del límite de reducción, siendo el primero el que establece el valor. Estos picos no son visibles en la limitada Figura 6.6.7, mientras que a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ el límite viene dado por el mínimo de dicho pico ante la imposibilidad de alcanzar el criterio establecido.

Los límites de la ventana electroquímica se recogen en la Tabla 6.6.3, donde al comparar con los resultados mostrados en la Tabla 6.6.2 se aprecia que la adicción de las sales genera en general un ligero incremento de la ventana de potencial electroquímica con excepción del aluminio, que genera un significativo descenso marcado en el límite catódico. La desviación de la mezcla de magnesio a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ respecto a esta tendencia se asocia al establecimiento del valor de la ventana fuera del criterio, viendo que para las otras velocidades sí se presencia un incremento de la ventana frente al puro. Como se ha explicado para las disoluciones acuosas y el SPE, los límites se asocian a la reducción de los protones y la oxidación a oxígeno, viendo para estas curvas de nuevo la formación de gas en los extremos. De esta manera, la significativa variación provocada por el catión de aluminio se debe encontrar relacionada con los iones de hidrógeno del medio. Ya se ha explicado en la discusión de las propiedades físicas que la incorporación del catión de aluminio es, de los cationes metálicos estudiados, el que produce una mayor destrucción de la estructura, lo que podría estar permitiendo a cierto tipo de protones alcanzar el electrodo y reducirse a un mayor potencial. En este caso, teniendo en cuenta los picos y su discusión en apartados anteriores, el límite inferior de la mezcla aluminica se asocia a protones procedentes del agua a diferencia de las otras mezclas que provienen del etilamonio ocurriendo en el pico cuyo mínimo suele ubicarse alrededor de 0 V.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.6.3. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, de las mezclas de EAN con diferentes sales, medidas con DPt a diferentes velocidades de barrido (v).

MUESTRA	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EAN+LiNO ₃	DPt	0.100	-1.019	1.761	2.780
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.100	-1.074	1.783	2.857
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DPt	0.100	-1.024	1.821	2.845
EAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.100	0.429	1.774	1.345
EAN+Li NO ₃	DPt	0.010	-1.059	1.771	2.830
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.010	-1.069	1.791	2.860
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DPt	0.010	-1.045	1.806	2.851
EAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.010	0.590	1.779	1.189
EAN+Li NO ₃	DPt	0.001	-1.099	1.781	2.880
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.001	-1.120	1.811	2.931
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DPt	0.001	-0.984 ($-1.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1.816	2.800
EAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.001	0.610	1.789	1.179

Acerca del incremento generado por la adición de los cationes metálicos de los cationes metálicos mono y divalentes, se observa en la Tabla 6.6.3 un mayor efecto con el aumento del radio del correspondiente catión. De esta forma, Li⁺, con el menor radio de los tres, presenta el aumento más pequeño, seguido del Mg²⁺ y finalmente el Ca²⁺, cuyo efecto podrá estar también apoyado por el estado sólido de su mezcla. Este orden entre las mezclas salinas, con el litio presentando la ventana más estrecha, es el mismo que se observaba anteriormente para las medidas con el SPE.

Respecto a la velocidad de barrido, se observa que se sigue el orden habitual como en los resultados previos, disminuyendo la ventana al incrementar la velocidad de barrido. No cumple este comportamiento la mezcla de magnesio a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, que muestra un valor más pequeño por su límite catódico tomado fuera del criterio, y la muestra de aluminio que presenta el orden contrario, lo que se asocia a un efecto cinético donde los protones del agua necesitan tiempo para alcanzar la superficie del electrodo viendo un retraso del límite al incrementar la velocidad de aplicación del potencial.

Al analizar los picos de las curvas mostradas en las Figuras 6.6.9-6.6.11, se puede observar de nuevo la presencia de manera general de tres picos con una ubicación semejante a la observada en las disoluciones acuosas y cuya estructura similar sigue la misma justificación explicada previamente. Sin embargo, cabe destacar dos mezclas salinas que presentan una variación destacable en su forma respecto al resto. Por un lado, como se ha explicado previamente, se aprecia que la mezcla salina con el catión de magnesio, cuyo límite se establece cerca de -1 V a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, puede continuar hasta un menor potencial a velocidades de barrido más lentas mostrando dos picos tras lo cual continúa sin descender hasta que por causas físicas no es posible la continuación de la medida. No se ha encontrado una justificación completa para el efecto observado por la adicción de la sal de magnesio, pero se plantea la hipótesis de que el magnesio interacciona con el hidrógeno dificultando sus procesos redox, lo que genera que esta se

produzca en más etapas (generando la presencia de más picos), mientras impide la reducción de una parte de ellos o que estos alcancen el electrodo de trabajo (no actividad redox final). Por otro lado, se ve el caso contrario en la mezcla con la sal de aluminio adicionada, cuyo catión parece favorecer la reducción de los protones a 0 V. Volviendo a la Figura 5.6.19, se aprecia en la curva a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ que este límite se establece en un pico, el cual se encuadra dentro de los picos generales observados, pudiendo continuar la medida hasta impedimentos físicos como en la mezcla con el catión de magnesio. Como se ha mencionado en la explicación de los límites, la presencia de burbujas, parece apoyar que este pico se produce por una reacción de formación de gas hidrógeno, siendo en otras mezclas solamente una etapa en su proceso de reducción, y no una reacción de reducción de los nitratos que era una posible opción presentada en la sección del SPE. De manera general, el favorecimiento de la reacción se asocia en parte a la destrucción de la estructura del EAN así como el debilitamiento de los puentes de hidrógeno cuando se adiciona la sal de aluminio, lo que facilita que estos pueden liberarse y alcanzar el electrodo de trabajo para reducirse. Se profundizará más adelante en el efecto de esta sal, con el apoyo de los datos obtenidos con el electrodo de trabajo DGC.

Rematado el tratamiento de los resultados de EAN con el electrodo de DPt, se continúa con el último electrodo de trabajo, DGC. Siguiendo el tratamiento en los electrodos anteriormente presentados, se realiza la representación de Laviron con los E_p en V a cada v en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ mostrados en la Tabla 5.6.10, que se corresponden con los obtenidos para el electrodo DGC de la mezcla de Fc en EAN previamente aplicada al DPt.

La Figura 6.6.12 muestra que, al igual que se observaba en DPt, el potencial de los picos se mantiene aproximadamente constante independientemente a la velocidad de barrido aplicada con una separación dentro de lo aceptable, de tal forma que los procesos redox del ferroceno también son reversibles cuando se emplea DGC como electrodo de trabajo. En esta ocasión, el valor de $E^{0'}$ calculado para el ferroceno en EAN es -0.280 V , muy parecido al registrado para DPt.

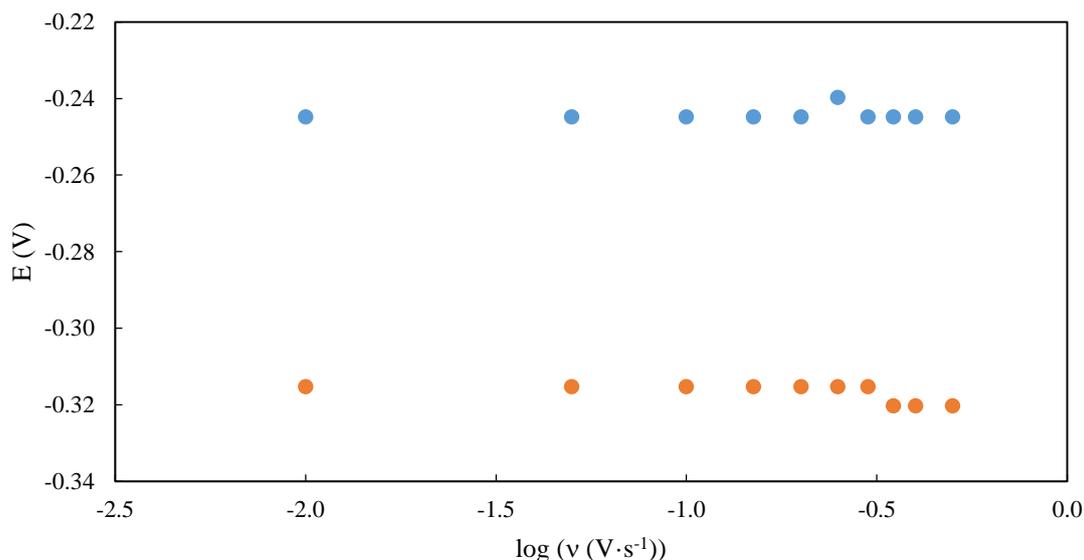


Figura 6.6.12. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DGC.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por otro lado, partiendo de las i_p en A a cada v en $V \cdot s^{-1}$ mostrados en la Tabla 5.6.10, se realiza la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el electrodo DGC. Al igual que se observa en los estudios de Randles-Sevcik para las celdas anteriores, la forma de los datos en la Figura 6.6.13 vuelve a mostrar una relación lineal entre las intensidades de los picos y $v^{1/2}$, la cual se define como las ecuaciones (6.6.9) y (6.6.10), siendo sus coeficientes de correlación de 0.9996 y 0.9991 respectivamente.

$$i_{pa} = -1.6970 \cdot 10^{-6} + 1.0373 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.9)$$

$$i_{pc} = 1.2290 \cdot 10^{-6} - 1.0281 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.10)$$

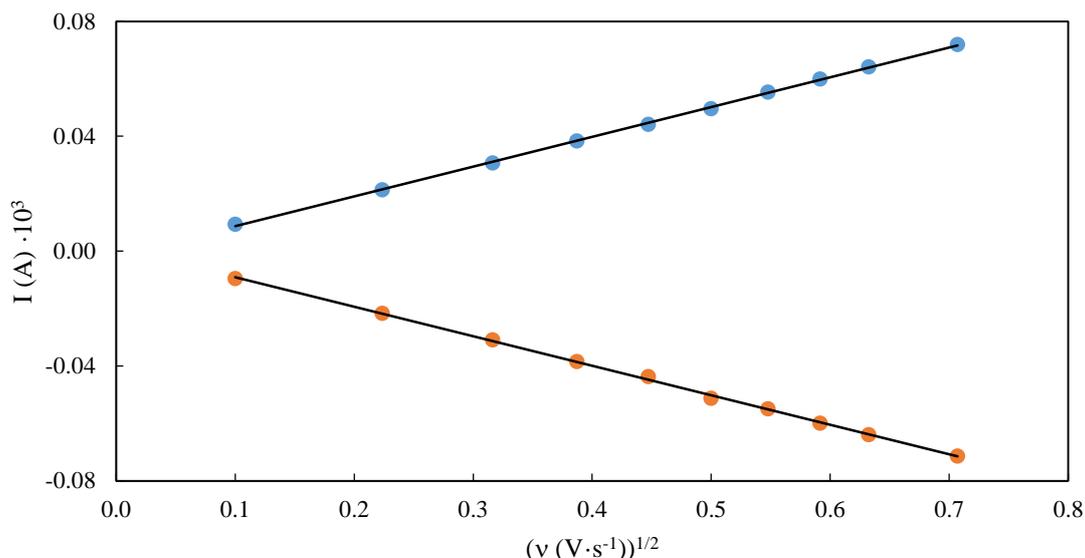


Figura 6.6.13. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DGC.

Teniendo en cuenta todos los estudios de Randles-Sevcik previamente presentados, se concluye que los procesos electroquímicos del par redox Fc-Fc^+ en EAN dependen exclusivamente de la capacidad de difusión de las especies involucradas cuando ocurren en cualquiera de los electrodos de trabajo empleados en este estudio. Además, considerando que la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.9) y (6.6.10) es de 1.01, se verifica que a partir de los tres estudios de Randles-Sevcik se obtiene que los coeficientes de difusión de las dos especies redox poseen un igual valor cuantitativo. Al igual que para los electrodos anteriores, se calcula el área efectiva del electrodo de trabajo DGC a partir de la ecuación (6.6.6), donde el D del Fc en EAN se señala con anterioridad como $3.30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁷ mientras se emplea el valor H (pendiente) de la ecuación (6.6.9) y la C calculada para la mezcla de EAN con Fc empleada, que es la misma que para DPt . El resultado es un valor calculado de A_{WE} de 0.0347 cm^2 , que es menor que el teórico de 0.0707 cm^2 . El valor inferior del área efectiva en el electrodo de disco de carbono vítreo en comparación al de platino se asocia a la presencia de la cadena alquílica en el líquido iónico, lo que le lleva a tener una mayor afinidad con el carbono por sus características orgánicas.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

Aplicando los resultados anteriores, se lleva a cabo el tratamiento de los resultados experimentales para las mezclas de EAN con DGC, como se hizo para los electrodos anteriores, y a su discusión. Al igual que con DPt, se realiza por una parte el estudio de las mezclas acuosas y por otra el efecto generado por la adición de sales inorgánicas.

El efecto de la presencia de agua en EAN sobre los voltamperogramas en DGC puede observarse en las Figuras 6.6.14-6.6.16, donde se presentan los resultados tratados a 0.100 , 0.010 y $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para las mezclas acuosas descritas en la Tabla 5.6.11. Como se indica en la misma tabla, en su composición inicial el rango de las concentraciones en agua abarca hasta los 35000 ppm , el cual queda reducido a 16000 ppm por la variación de los contenidos en agua durante los experimentos electroquímicos. Entre los resultados, se descarta el voltamperograma de la mezcla EAN 1 a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ debido a su significativa desviación del comportamiento general frente a la velocidad de barrido, visible en la Figura 5.6.23, así como frente al contenido en agua como se puede observar en la Figura 6.6.15.

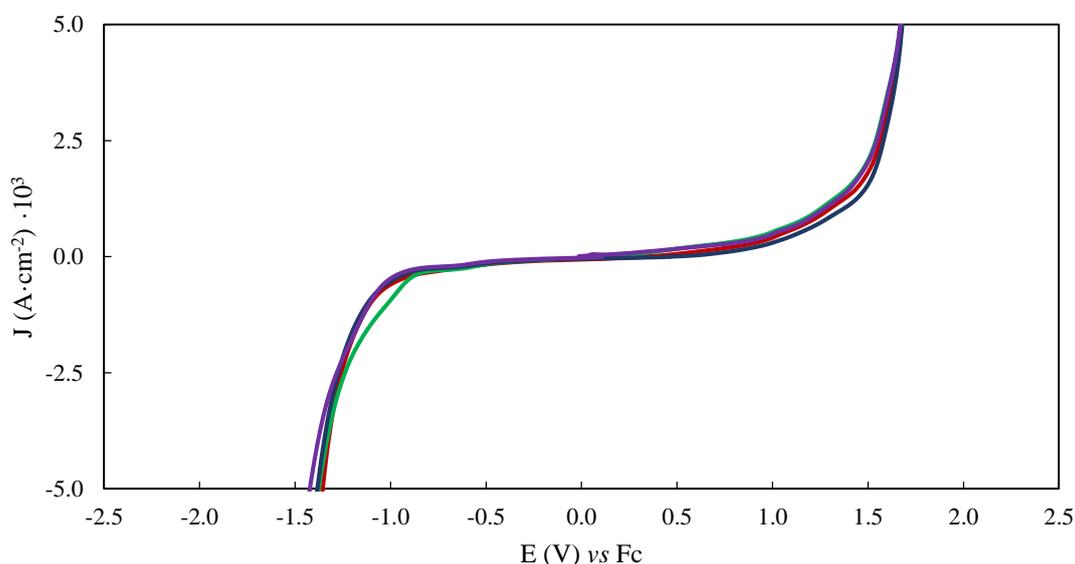


Figura 6.6.14. Voltamperogramas *vs Fc* entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rojo oscuro), 16390 (verde oscuro), 20650 (azul oscuro) y 32410 (púrpura) ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

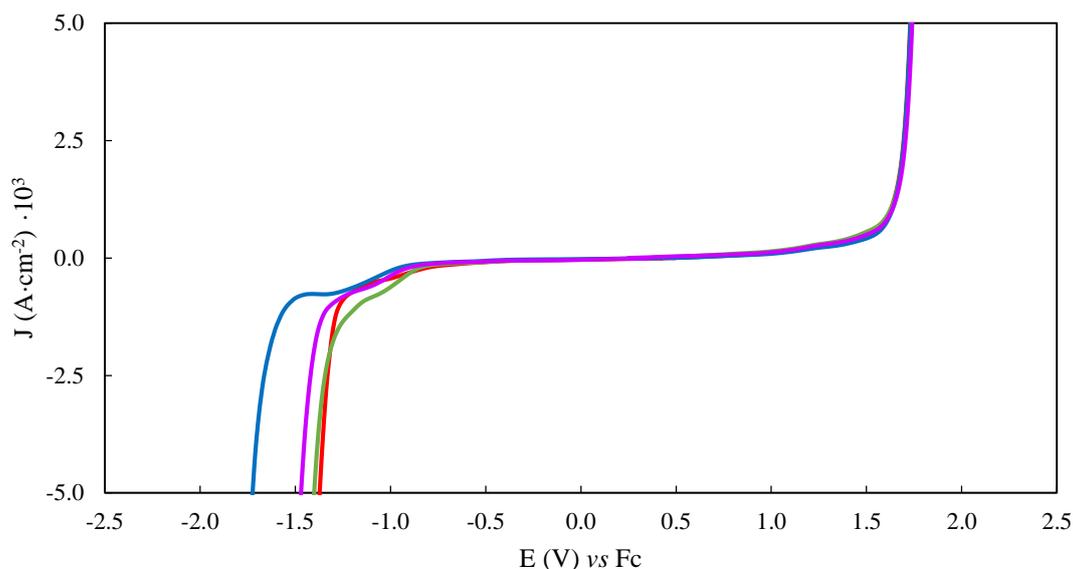


Figura 6.6.15. Voltamperogramas *vs* Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rojo), 16390 (verde), 20650 (azul) y 32410 (malva) ppm.

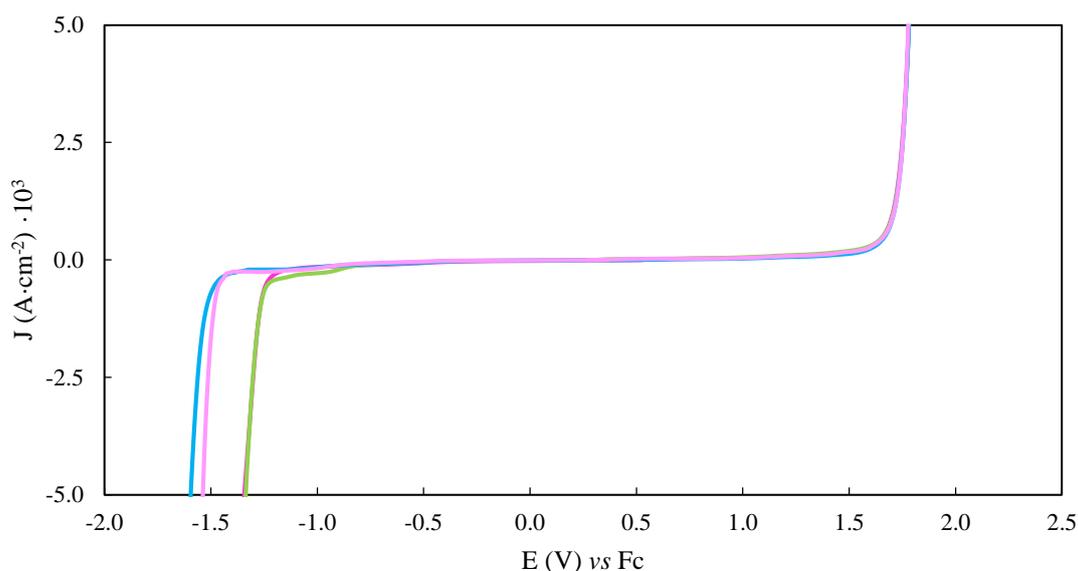


Figura 6.6.16. Voltamperogramas *vs* Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rosa), 16390 (verde claro), 20650 (azul claro) y 32410 (lila) ppm.

En esta ocasión, la densidad de corriente registrada para la línea base al aplicar un potencial no presenta diferencias apreciables a medida que se incrementa el contenido de agua. De esta forma, se diferencia de los resultados en DPt en que por una parte no hay elementos indicativos en DGC de una variación en la concentración de agua antes del inicio de los límites de la ventana electroquímica. Asimismo, los voltamperogramas permiten visualizar que el límite de la ventana asociado al proceso de oxidación de oxígeno, tal como se explica en SPE y DPt, no presenta una variación por la presencia de agua de una manera similar a lo que se muestra para DPt. Por otra parte, en esta ocasión sí se observa un efecto por el contenido en agua en el límite inferior de la ventana asociado

a un proceso de reducción. Dicho efecto no se observa a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, donde las curvas voltamperométricas prácticamente se encuentran solapadas, sino que aparece al disminuir la velocidad de barrido presentando ligeras variaciones a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y más notorias a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. A medida que se incrementa la velocidad de barrido, puede apreciarse un mayor suavizamiento en el proceso del límite para ambos extremos, lo cual era una observación ya realizada en el otro electrodo con base de carbono, el SPE, y se relacionaba con la presencia de agua u oxígeno en la muestra.

Los datos correspondientes a los límites de las ventanas de potencial electroquímico para cada disolución acuosa, que se muestran en la Tabla 6.6.4, permiten confirmar lo observado previamente. En ambas velocidades bajas, la ventana de potencial se incrementa (disminuye el potencial del límite inferior) al aumentar el contenido en agua, aunque no se ha podido establecer una relación definida entre ambos parámetros. Esta variación en el límite que genera la presencia de agua se asocia al incremento del número de puentes de hidrógeno al incorporar agua en la estructura del EAN, descrito previamente en el apartado 6.1, dificultando que este tipo de protones que los que se vincula el límite inferior como se ha explicado en SPE y DPt alcancen la superficie del electrodo de trabajo para reducirse. Este incremento de puentes no se ve reflejado en el DPt por la capacidad catalizadora del platino en la reacción de reducción de los protones a hidrógeno.

Tabla 6.6.4. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, de las mezclas acuosas de EAN con diferentes contenidos de agua iniciales (w inicial), medidas con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).

MUESTRA	w inicial (ppm)	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EAN 0	5420	DGC	0.100	-1.357	1.670	3.027
EAN 0.5	16390	DGC	0.100	-1.376	1.671	3.047
EAN 1	20650	DGC	0.100	-1.383	1.678	3.061
EAN 2	32410	DGC	0.100	-1.421	1.672	3.093
EAN 0	5420	DGC	0.010	-1.373	1.729	3.102
EAN 0.5	16390	DGC	0.010	-1.398	1.734	3.132
EAN 1	20650	DGC	0.010	-1.725	1.729	3.454
EAN 2	32410	DGC	0.010	-1.468	1.741	3.209
EAN 0	5420	DGC	0.001	-1.343	1.780	3.123
EAN 0.5	16390	DGC	0.001	-1.337	1.780	3.117
EAN 1	20650	DGC	0.001	-1.595	1.779	3.374
EAN 2	32410	DGC	0.001	-1.539	1.776	3.315

Respecto a la velocidad de barrido, se aprecia el comportamiento teórico incrementándose la ventana al disminuir la velocidad de barrido, tal como se observa de manera general para el DPt y que sigue los principios de la ecuación (4.6.2) de Randles-Sevcik.

Al contemplar las Figuras 6.6.14-6.6.16, se han encontrado 5 picos para las curvas medidas con DGC que son equivalentes a los previamente observados en DPt. Estos picos se justifican del mismo modo que los de DPt dada la similitud en la estructura de ambos conjuntos de voltamperogramas, de tal forma que se asocian los 3 catódicos a etapas en

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

el proceso de reducción de los protones a hidrógeno mientras que los 2 anódicos se deben o por una formación de oxígeno o por la actividad redox de impurezas como cloruros. Los 5 picos se encuentran distribuidos entre los límites de la ventana como en DPt, pero dado que esta es mayor en DGC, la posición de los picos es ligeramente diferente. De esta manera, en las curvas tratadas con DGC los picos anódicos se encuentran alrededor de -1.2, -0.9 y -0.6 V, mientras que los anódicos se ubican cercanos a 0.5 y 1.2 V. Al igual que en DPt, 3 de esos picos (-1.2, -0.6 y 1.2 V) se aprecian siempre al contrario que los otros 2. Por otro lado, todos ellos presentan unas densidades de corriente inferiores en comparación al DPt, siendo claramente visibles en las Figuras 6.6.14-6.6.16 solo los picos catódico y anódico más cercanos a los límites. Esta menor respuesta se asocia al uso del electrodo de carbono para estas curvas, que no es un material metálico a diferencia del platino del DPt. A esta discrepancia entre los electrodos también se le asocia la forma de los picos, siendo el más evidente el más cercano al límite inferior de la ventana de potencial electroquímico, que en DGC presenta una forma significativamente más achatada y ancha. Esta forma de los picos se asocia a las interacciones de la cadena alquílica del líquido iónico con el material (carbono vítreo) del DGC y al cambio en la distribución de iones al aplicar potenciales ²²⁴.

Respecto al dopaje de EAN con las diferentes sales de nitrato, los efectos sobre los voltamperogramas pueden observarse en las Figuras 6.6.17-6.6.19, donde se presentan los resultados tratados a $0.100, 0.010$ y $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para las mezclas salinas descritas en la Tabla 5.6.11, cuyas concentraciones de sal se muestran en la Tabla 5.6.9, y la mezcla acuosa con el menor contenido inicial de agua EAN 0. Como se indica en la misma tabla, cada mezcla posee un contenido inicial de agua diferente, pero cuyo valor máximo se encuentra cerca del rango estudiado previamente con las mezclas acuosas.

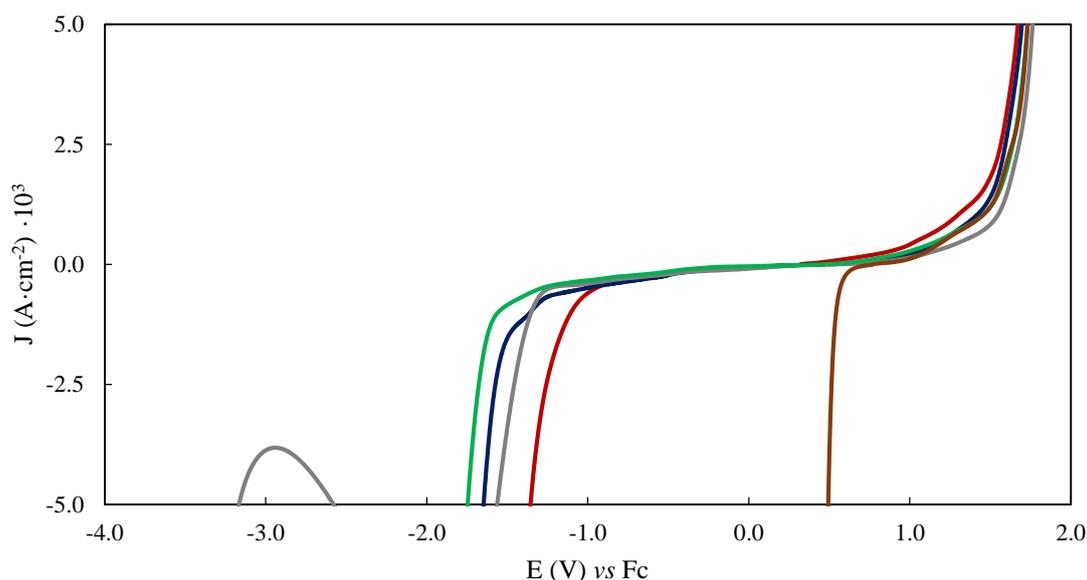


Figura 6.6.17. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del EAN 0 (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul oscuro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde oscuro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris oscuro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).

²²⁴ Li, H.; Atkin, R.; Page, A. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16047–16052.

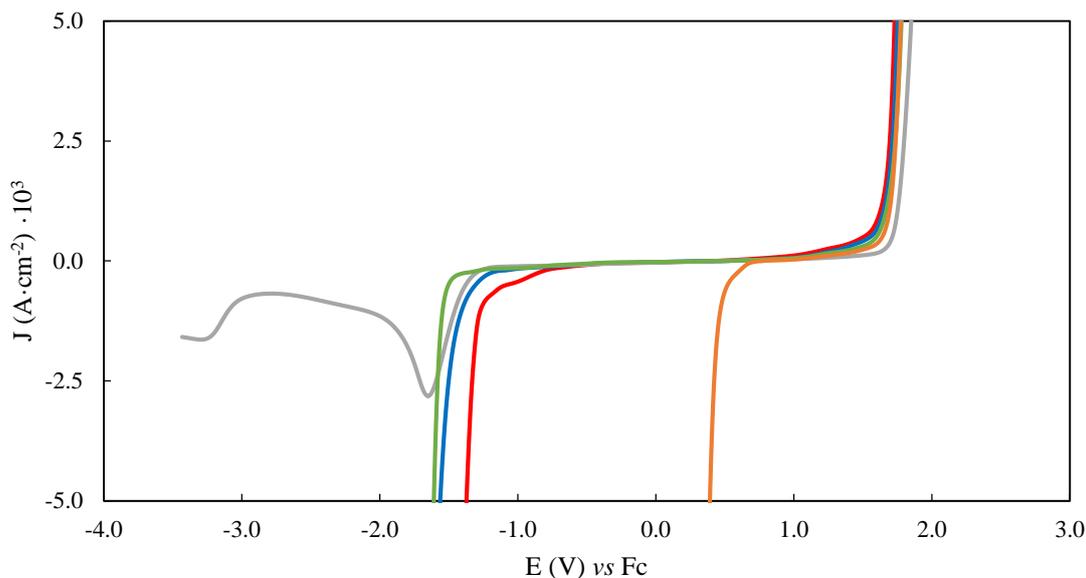


Figura 6.6.18. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EAN 0 (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja).

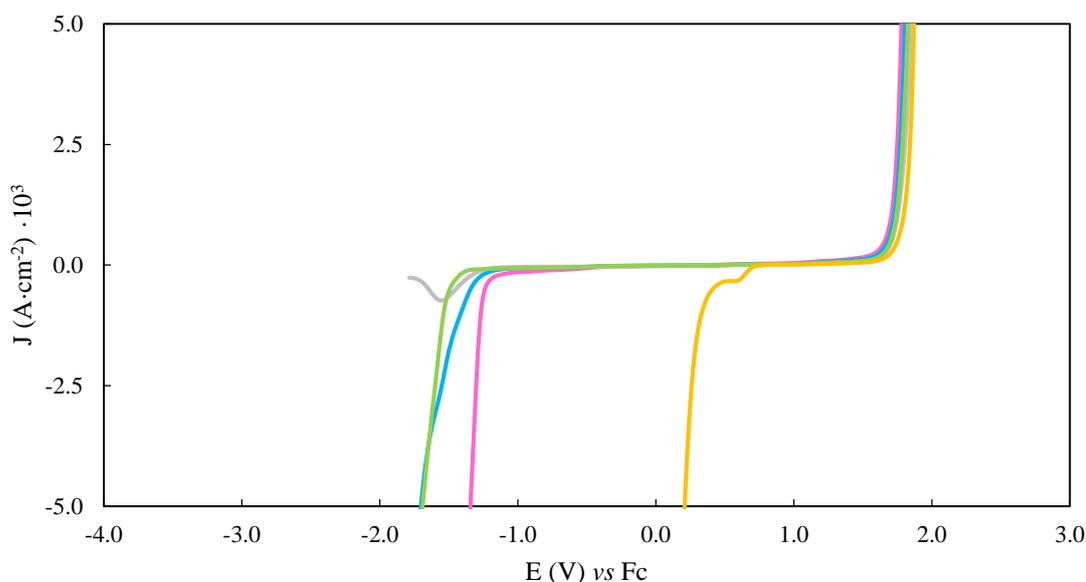


Figura 6.6.19. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EAN 0 (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul claro), Ca(NO₃)₂ (verde claro), Mg(NO₃)₂ (gris claro) y Al(NO₃)₃ (amarillo).

En las figuras anteriores, se puede apreciar que la densidad de corriente registrada al aplicar un potencial es menor en las mezclas salinas del EAN, tanto con respecto al líquido iónico puro como a sus curvas con DPT. De esta manera, los picos presentes en las curvas son difícilmente apreciable, así como se observa una reducción del efecto de progresión paulatina en los límites catódico asociada al agua u oxígeno y acercando la forma de las curvas de las mezclas a la idealidad. Asimismo, las mezclas con los cationes de magnesio y aluminio presentan comportamientos similares a los vistos en DPT, tomando en esta ocasión como valor límite inferior de la mezcla con magnesio el potencial del mínimo del pico definido en la zona del límite, tanto para 0.010 V·s⁻¹ como para 0.001 V·s⁻¹ donde no se alcanza el criterio de 5 mA·cm⁻². En las Figuras 5.6.26 y

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.6.27 se muestra el voltamperograma completo de estas dos mezclas, permitiendo confirmar que sus formas son equivalentes a las de las otras mezclas, pero que quedan cortadas por el criterio o por la formación de gas tanto en DGC como previamente en DPt y que el límite de la mezcla con el catión de aluminio coincide con uno de los picos asociados a protones del agua, tal como se vincula en discusiones anteriores.

Los límites de la ventana electroquímica se recogen en la Tabla 6.6.5, donde al comparar con los resultados mostrados en la Tabla 6.6.4 se aprecia que la adicción de las sales genera en general un ligero incremento de la ventana de potencial electroquímica con excepción del aluminio, que genera un significativo descenso marcado en el límite catódico. Comparando a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, velocidad a la que todas las mezclas alcanzan el criterio de densidad de corriente y no se ha observado un efecto por la presencia de agua, se aprecia que el efecto observado de las sales es mayor en las medidas de DGC que en las de DPt, lo cual se relaciona con la capacidad catalizadora del platino en la reacción límite de reducción que puede estar tamponando la influencia de las sales. A esta catálisis se le asocia también la discrepancia en el orden obtenido para las mezclas en DGC respecto al de DPt, presentando en este caso la mezcla con el catión de magnesio una ventana inferior a la del litio, si bien aún mayor que la del EAN puro. Como se explica para las disoluciones acuosas y el SPE, los límites se asocian a la reducción de los protones y la oxidación a oxígeno, viendo para la mayoría de estas curvas de nuevo la formación de gas en los extremos.

Tabla 6.6.5. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^0(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, de las mezclas de EAN con diferentes sales, medidas con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).

MUESTRA	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EAN+LiNO ₃	DGC	0.100	-1.645	1.694	3.339
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.100	-1.746	1.734	3.480
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DGC	0.100	-1.560	1.764	3.324
EAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.100	0.493	1.732	1.239
EAN+Li NO ₃	DGC	0.010	-1.564	1.754	3.318
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.010	-1.610	1.779	3.389
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DGC	0.010	-1.650 (-2.82 mA·cm ⁻²)	1.850	3.500
EAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.010	0.392	1.772	1.380
EAN+Li NO ₃	DGC	0.001	-1.700	1.805	3.505
EAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.001	-1.690	1.830	3.520
EAN+Mg(NO ₃) ₂	DGC	0.001	-1.555 (-0.74 mA·cm ⁻²)	1.855	3.410
EAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.001	0.211	1.873	1.662

Al analizar los picos de las curvas mostradas en las Figuras 6.6.17-6.6.19, se puede observar de nuevo la presencia de manera general de tres picos con una ubicación semejante a la observada en las disoluciones acuosas y cuya estructura similar sigue la misma justificación explicada previamente. Sin embargo, cabe destacar que, al igual que en DPt, las mezclas con el catión de magnesio y aluminio vuelven a presentar variaciones

destacables en su forma respecto al resto. Además, esta variación es equivalente a la observada en el electrodo de trabajo de platino.

En esta ocasión, la falta de catálisis del DGC en comparación con el DPt permite una mayor extensión de la medida en el extremo catódico, especialmente a la velocidad más alta de $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, como se observa en las Figuras 5.6.27 y 5.6.28. Por un lado, es posible ver que la curva de la mezcla con magnesio, en la Figura 5.6.27, llega a medirse hasta más de -6 V . En este voltamperograma, se observan tres picos catódicos altamente significativos antes de la respuesta final, donde el primero funcionaría como limitante en el establecimiento de la ventana. Por otro lado, la mezcla con el catión de aluminio, en la Figura 5.6.28, muestra una forma de la curva comparable con la de EAN con las sales de litio y calcio, donde el comienzo de la respuesta final se encuentra para todas en el entorno de -2 V . Se aprecia en este voltamperograma dos grupos de picos catódicos, en las posiciones de la estructura general de tres picos mencionada previamente, con el desglosamiento del pico ubicado alrededor de -0.7 V en dos picos altamente solapados, de los cuales el más cercano a 0 V es responsable del establecimiento del límite por su alta señal. De esta forma, se determina que para EAN y todas sus mezclas salinas se constatan voltamperogramas con una forma teórica similar, pero que a la hora de medir surgen distintivas diferencias en base a la distribución de la respuesta a lo largo de la curva y los impedimentos físicos, como la formación de gas.

Al comparar los resultados obtenidos para los diferentes electrodos de trabajo en las Tablas 6.6.1-6.6.5, se observa que, de manera general, las ventanas obtenidas para el DPt son las más estrechas, tras las que se encuentra las determinadas con DGC y, como las más amplias, las medidas con DRP-C110. Además, centrándose en los límites, se aprecia que las diferencias más significativas entre los electrodos de disco aparecen en el límite catódico. Esta apreciación se hizo notar con anterioridad, habiéndose relacionado con la capacidad de catálisis del platino en la reacción de reducción de los protones a hidrógeno. Por otro lado, esta diferencia entre las variaciones de los límites también se aprecia entre los electrodos de trabajo con base de carbono DGC y DRP-C110, de forma que se ve la sensibilidad de la reacción de reducción limitante ante el electrodo aplicado.

En la búsqueda del estado del arte se han encontrado trabajos relacionados con el EAN y el estudio de su ventana de potencial electroquímico, estando sus referencias recogidas en la Tabla 2.20. Existe una gran dificultad a la hora de comparar resultados debido a la variedad de condiciones experimentales, las cuales ejercen una significativa influencia en el resultado. Sin embargo, de manera general, se observa que los trabajos donde se emplean condiciones similares a las del presente trabajo, midiendo con los electrodos de DPt o DGC, presentan resultados conformes a los obtenidos^{30, 97, 100, 105, 115}. Estos resultados se dividen en dos grupos de valores, donde el primero emplea criterios similares a los aquí adoptados con una EPW en torno a 3.3 V para DGC, y el otro establece los picos catódico y anódico centrales como límites con una ventana cercana a 1.4 V . En el caso del trabajo aquí presentado, los correspondientes picos, ubicados alrededor de -

³⁰ Anareddy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

¹⁰⁰ Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.

¹⁰⁵ Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.

¹¹⁵ Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718*, 189–195.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

0.7 y 0.6 V, equivaldrían a una ventana bajo este criterio de 1.3 V. Dentro de los trabajos con este criterio destaca el de Anaredy *et al.*³⁰ que estudia la influencia del contenido agua, observando la disminución de la ventana con el incremento de su concentración. Sin embargo, asociamos sus conclusiones precisamente al criterio que emplea, habiendo observado en el trabajo de esta memoria para DPt que los picos equivalentes a los empleados por Anaredy *et al.* como límite crecen en ambas dimensiones con el contenido en agua, por lo que los puntos de inicio de ambos se acercan, resultando en un decrecimiento de la ventana bajo este criterio. No se encontraron estudios voltamperométricos con este líquido iónico empleando SPE ni para sus mezclas salinas.

A continuación, se presentan los resultados tratados para las mezclas basadas en PAN, siguiendo la estructura y cálculos realizados previamente para el tratamiento y discusión de los resultados en EAN. Partiendo de los E_p en V a cada v en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.11, se realiza la representación de Laviron para el ferroceno en PAN con el electrodo DRP-C110. De esta manera, en la Figura 6.6.20 se puede apreciar cómo los potenciales de los picos anódicos y catódicos se alejan a medida que se incrementa la velocidad de barrido, indicando un incremento de la separación de los picos como ya se podía observar en la Figura 5.6.29 y la Tabla 5.6.12. Basándose en el principio de Laviron y en las ratios de los picos, el par redox del ferroceno en PAN presenta un carácter semejante al observado en EAN para el electrodo SPE empleado. Esta similitud en su comportamiento lleva a aplicar el mismo procedimiento para el cálculo de $E^{0'}$ del ferroceno, empleando otra vez los cuatro valores más altos de ambas series anódica y catódica. Las tendencias que siguen estos datos se describen en la ecuación (6.6.11) para los picos anódicos y la ecuación (6.6.12) para los catódicos, siendo sus R^2 de 0.9962 y 0.9996 correspondientemente. El $E^{0'}$ obtenido para el ferroceno disuelto en PAN es de 0.038 V cuando se mide con el electrodo DRP-C110, el cual se corresponde con el punto de corte de estas ecuaciones como se explica en apartados anteriores.

$$E_{pa} = 0.2150 + 0.1386 \log v \quad (6.6.11)$$

$$E_{pc} = -0.1512 - 0.1482 \log v \quad (6.6.12)$$

³⁰ Anaredy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416.

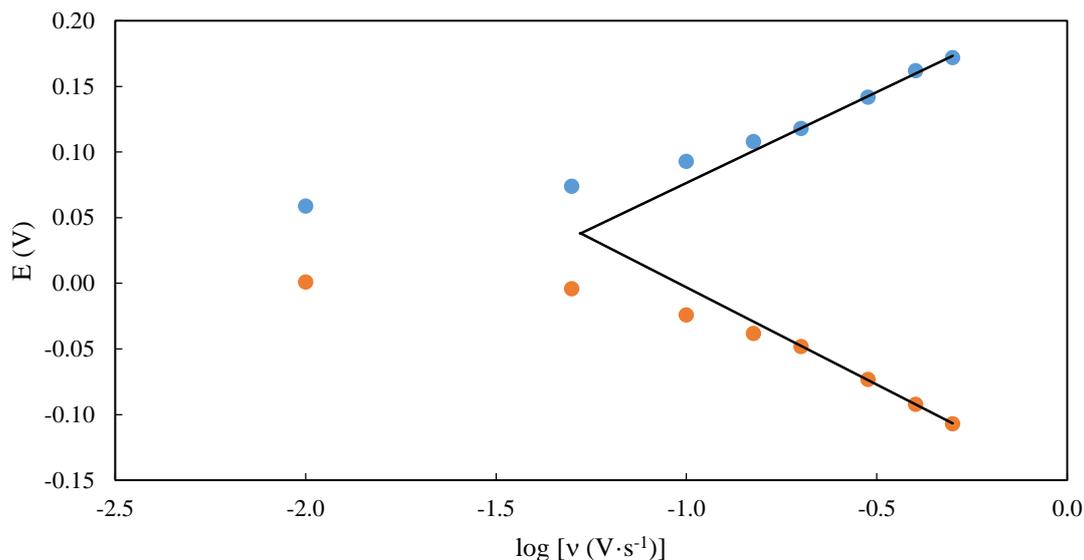


Figura 6.6.20. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo SPE DRP-C110.

Siguiendo el proceso aplicado al EAN, se parte de las i_p en A a cada v en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.12, para realizar la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) del Fc en PAN con el electrodo DRP-C110. La correspondiente gráfica se visualiza en la Figura 6.6.21, donde se aprecia un comportamiento lineal similar a la observada previamente para el Fc en EAN. Estas relaciones entre las intensidades y v se describen para los picos de oxidación en la ecuación (6.6.13) y para los de reducción en la ecuación (6.6.14), siendo sus coeficientes de correlación de 0.997 y 0.995 respectivamente.

$$i_{pa} = -3.2641 \cdot 10^{-5} + 4.7658 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.13)$$

$$i_{pc} = 3.1565 \cdot 10^{-5} - 4.3428 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.14)$$

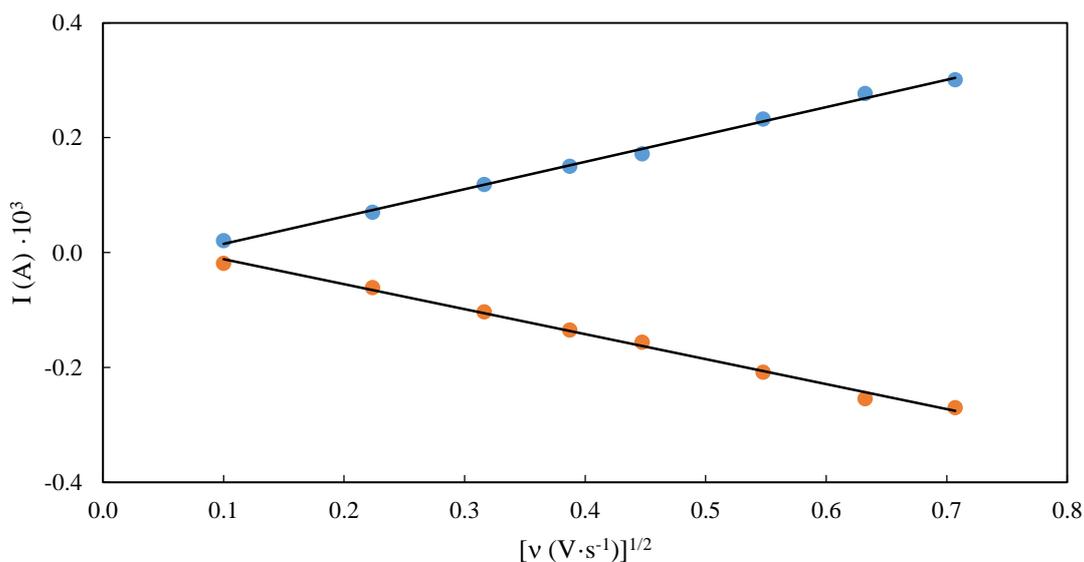


Figura 6.6.21. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo SPE DRP-C110.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta relación lineal implica que los procesos de reducción y oxidación del par redox del ferroceno dependen de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.13) y (6.6.14) es de 1.10, que no se considera significativamente alejado de la unidad por lo que los coeficientes de difusión de las dos especies redox poseen valores muy cercanos, que es la misma observación previamente realizada en los resultados del ferroceno en EAN. Como en esta disolución, se calcula el área efectiva del electrodo DRP-C110 para el PAN a partir de la ecuación (6.6.6). En esta ocasión, se sustituye el coeficiente de difusión del ferroceno en PAN, que es de $3.90 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁷, y el valor de la pendiente H de la ecuación (6.6.13), calculando C a partir de los datos de la correspondiente mezcla de PAN con Fc como en las ocasiones anteriores. El resultado es un área efectiva del electrodo DRP-C110 para las medidas de las mezclas de PAN de 0.233 cm^2 que, como en EAN, es mayor al teórico de 0.126 cm^2 . El valor del área es menor para el PAN posiblemente por la mayor afinidad presente entre este y el electrodo de trabajo de grafito, dado que el PAN posee un mayor carácter orgánico por su cadena alquílica más larga.

Los resultados de las mezclas de PAN, descritas en la Tabla 5.6.13, se trataron como los de las muestras con EAN, empleando los correspondientes $E^{0'}$ y A_{WE} . Se muestra, en la Figura 6.6.22, la curva voltamperométrica tratada correspondiente a los procesos de oxidación a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ del PAN puro y sus mezclas salinas hasta una densidad de corriente absoluta de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

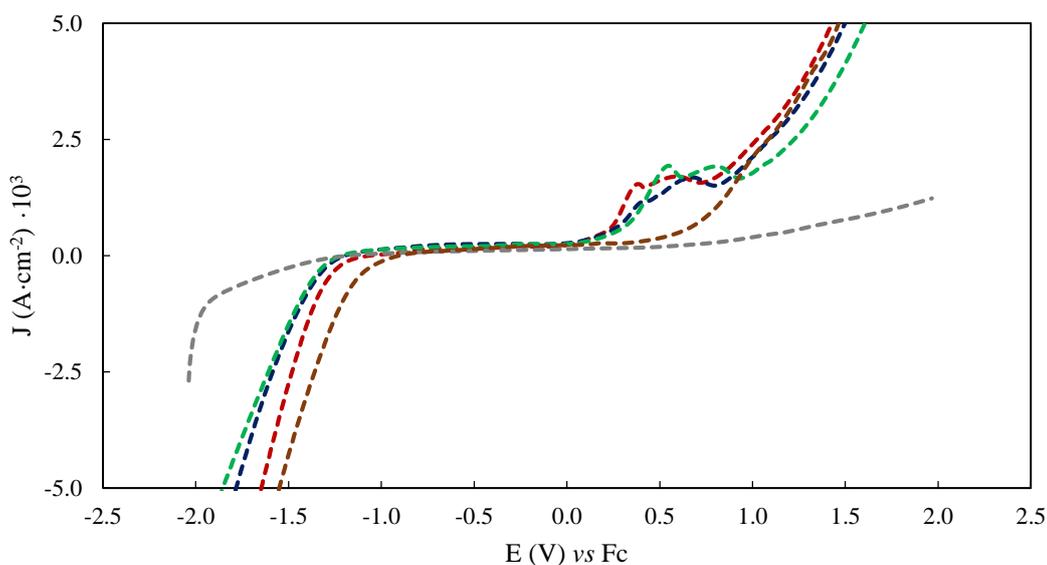


Figura 6.6.22. Voltamperogramas vs Fc a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para la oxidación con el electrodo DRP-C110 del PAN puro (rojo) y sus mezclas con sales: LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).

Los voltamperogramas de la Figura 6.6.22 muestran resultados para el PAN equivalentes a los observados previamente para el EAN en los electrodos de disco. De esta manera, la incorporación de los cationes mono y divalentes produce un incremento de la ventana de potencial electroquímico, mientras que el trivalente genera una disminución. En este caso, los datos mostrados en la Tabla 6.6.6 muestran que los cambios más destacables son los

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

producidos por la adición de la sal de magnesio y aluminio en sentidos opuestos, generando la primera un significativo incremento, donde los límites no han alcanzado el criterio, y la segunda una disminución. En general, se observa que las variaciones se centran en el límite catódico, asociado en discusiones anteriores a la reducción de los protones, mientras que el límite anódico, vinculado a la formación de oxígeno como se explica con el EAN, solo presenta una variación significativa para las mezclas de calcio y magnesio en forma de aumento. Ambas mezclas presentan un estado más rígido, siendo la de calcio sólida y la de magnesio un gel o con las características de uno, motivo por el que este tipo de mezclas no presentan medidas de viscosidad, por lo que estos cambios se asocian con los impedimentos a los protones para alcanzar la superficie del electrodo bajo estas condiciones mostrando respuesta a un potencial más elevado.

Tabla 6.6.6. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^0(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

MUESTRA	WE	ν ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
PAN	SPE	0.100	-1.647	1.429	3.076
PAN+LiNO ₃	SPE	0.100	-1.784	1.497	3.281
PAN+Ca(NO ₃) ₂	SPE	0.100	-1.857	1.605	3.457
PAN+Mg(NO ₃) ₂	SPE	0.100	<-2.038 (-2.69 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>1.966 (1.23 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>4.004
PAN+Al(NO ₃) ₃	SPE	0.100	-1.550	1.463	3.013

El orden de las ventanas medidas para las diferentes mezclas salinas sigue el ya visto para el EAN en SPE y DPt, en base al radio del catión metálico adicionado, con la excepción de la mezcla de magnesio que en este caso presenta una ventana excesivamente grande en comparación con resultados anteriores. El tamaño de esta ventana se asocia parcialmente al estado físico de la muestra, no obstante, no puede ser el único factor dado que en dicho caso la de calcio presentaría valores similares. Revisando los datos presentados para las propiedades físicas de la mezcla salina de PAN con nitrato de magnesio, se observa que esta mezcla muestra una conductividad especialmente baja, por lo que se ha planteado la hipótesis de que el tamaño de la ventana observado se debe a la baja capacidad de respuesta de los componentes de la mezcla, más que a la necesidad de un potencial determinado para reaccionar.

De manera equivalente a la realizada para las curvas del EAN, se realiza un análisis general de los picos observados en la Figura 5.6.30. Al igual que para las muestras anteriores en el SPE, se observa la formación habitual de 4 picos, ninguno de los cuales aparece en todas las curvas. Esta estructura es la misma que la observada en EAN, habiendo un pico anódico a 0.5 V, que se asocia a la formación de oxígeno o a la presencia de cloruros, mientras que se ven tres picos catódicos ubicados a 0.9 así como alrededor de 0 y -1.4 V, el primero de los cuales se asocia a la reducción del oxígeno generado en el límite de oxidación a la vez que los otros se relacionan con las varias etapas de evolución de los protones a hidrógeno. Además de los picos mencionados, la muestra con el catión de aluminio presenta un pico catódico adicional en torno a -0.6 V. Considerando su posición y los picos que se observan en la Figura 5.6.10 del EAN dopado con la sal de aluminio, se cree que en ambos casos se registran los mismos picos, donde parece

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

distinguirse que el pico alrededor de -0.9 V podría estar conformado por dos muy solapados.

Se continúa exponiendo el trabajo realizado con el PAN y sus mezclas aplicando los electrodos de disco como electrodos de trabajo. De manera similar al tratamiento de los datos obtenidos con el SPE, se parte de los potenciales de los picos en V a cada velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.14 para la aplicación de la representación de Laviron en la correspondiente disolución de ferroceno en PAN con el electrodo DPt. La Figura 6.6.23 muestra la gráfica resultante, que nos permite apreciar visualmente que, como se ve en la Tabla 5.6.14, la separación de potencial de los picos se incrementa ligeramente a medida que se aumenta la velocidad de barrido aplicada. Esta variación no se considera significativa, del mismo modo que no se llega a detectar el cambio exponencial que Laviron dicta para procesos irreversibles dentro del intervalo empleado para el estudio de velocidades, por debajo de $0.500 V \cdot s^{-1}$. La Figura 6.6.23 parece implicar que este cambio exponencial podría ocurrir a velocidades de barrido más altas. Sin embargo, dado que no se aprecia a las velocidades de barrido habituales para este tipo de estudios, así como que las medidas se realizan a velocidades inferiores de $0.100 V \cdot s^{-1}$ y en dichas velocidades la separación se mantiene cercana a 0.070 V, se ha considerado que el comportamiento del ferroceno en esta disolución puede tratarse como quasirreversible para este electrodo de trabajo, como en EAN, si bien con un carácter menos reversible. Calculando el valor de $E^{0'}$ del par redox del Fc por el mismo proceso que el EAN, se obtiene un valor de -0.255 V para el PAN con DPt.

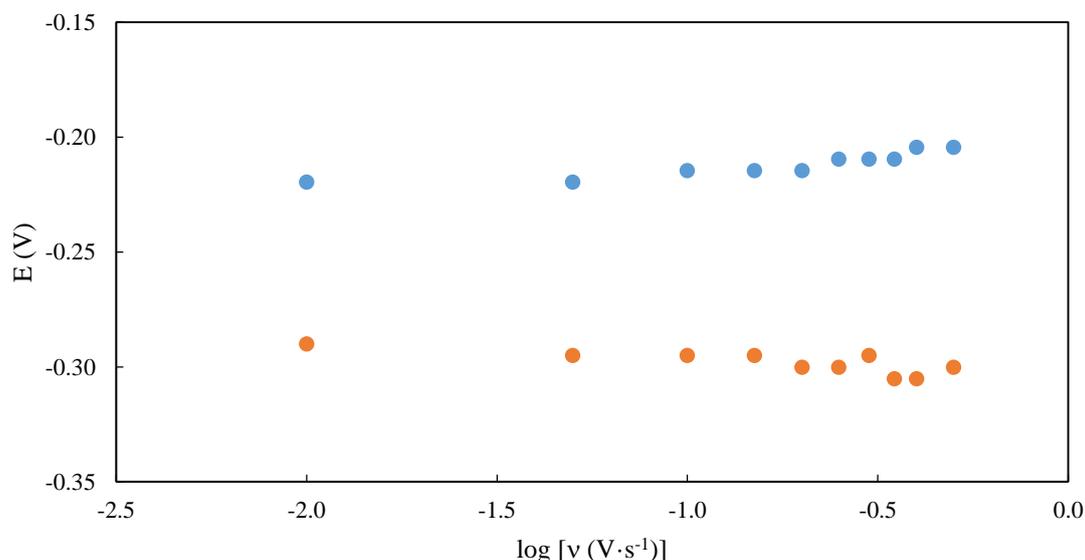


Figura 6.6.23. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el de electrodo DPt.

Por otro lado, partiendo de las intensidades de respuesta en A a cada velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.14, se realiza el estudio de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el ferroceno en PAN con el electrodo DPt. La representación de este estudio se muestra en la Figura 6.6.24, que nos permite apreciar cómo i_{pa} e i_{pc} presentan un comportamiento lineal frente a $v^{1/2}$, el cual se define por las ecuaciones (6.6.15) y (6.6.16), siendo sus coeficientes de correlación de 0.997 y 0.998 respectivamente.

$$i_{pa} = -5.7581 \cdot 10^{-6} + 1.7600 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.15)$$

$$i_{pc} = 4.6563 \cdot 10^{-6} - 1.6976 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.16)$$

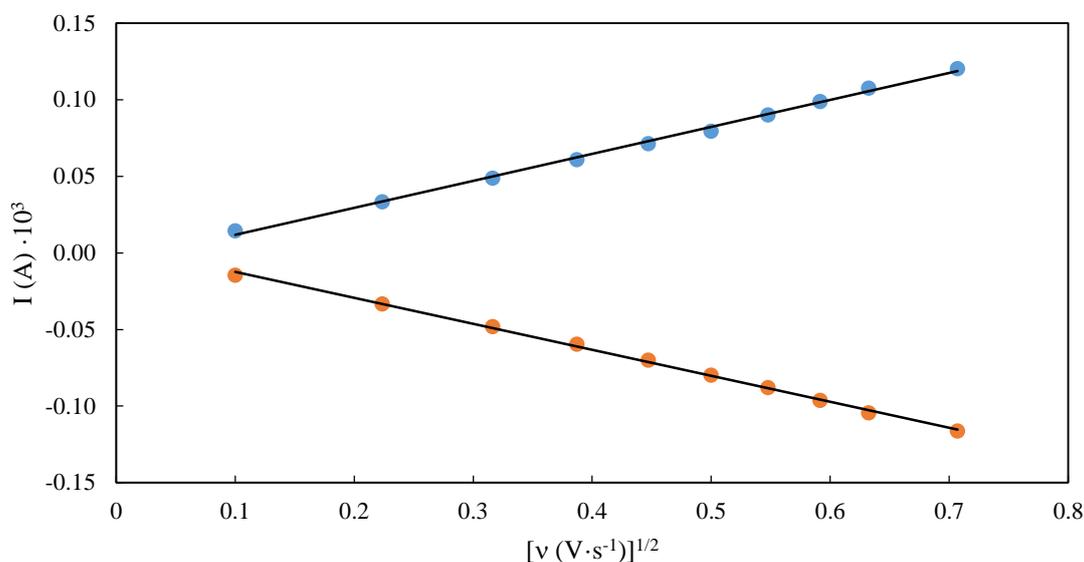


Figura 6.6.24. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DPt.

Este comportamiento, previamente observado para este compuesto disuelto en EAN, es un indicativo de que los procesos de reducción y oxidación del par redox del ferroceno dependen de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.7) y (6.6.8) es de 1.04, indicando que los coeficientes de difusión de las dos especies redox poseen un igual valor cuantitativo como mostraba el estudio de Randles-Sevcik de esta disolución en el electrodo DRP-C110. Siguiendo el tratamiento aplicado a los resultados en dicho electrodo, se calcula el área efectiva del DPt a partir de la ecuación (6.6.6), donde se toma como coeficiente de difusión el valor del Fc en PAN ($3.90 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁷) mientras se emplea el valor H (pendiente) de la ecuación (6.6.15) y la C correspondiente a la mezcla de ferroceno medida, calculada como en las ocasiones anteriores. El resultado es un valor calculado de A_{WE} de 0.0351 cm^2 que es menor, al igual que en EAN, al teórico de 0.0707 cm^2 . El valor inferior del área efectiva en el electrodo de disco de platino, en comparación al EAN, se asocia que la presencia de una cadena alquílica más larga en el PAN apantalla en mayor medida el electrodo de trabajo.

Con el potencial formal de reducción del compuesto de referencia y el área efectiva del electrodo de trabajo para el PAN, se tratan los resultados experimentales, mostrados en las Figuras 5.6.32-5.6.36, del PAN y sus mezclas, descritas en la Tabla 5.6.15, y a su discusión. Las curvas voltamperométricas que forman los datos tratados pueden observarse en las Figuras 6.6.25-6.6.27 para 0.100 , 0.010 y $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ dentro del rango de densidad de corriente absoluta de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

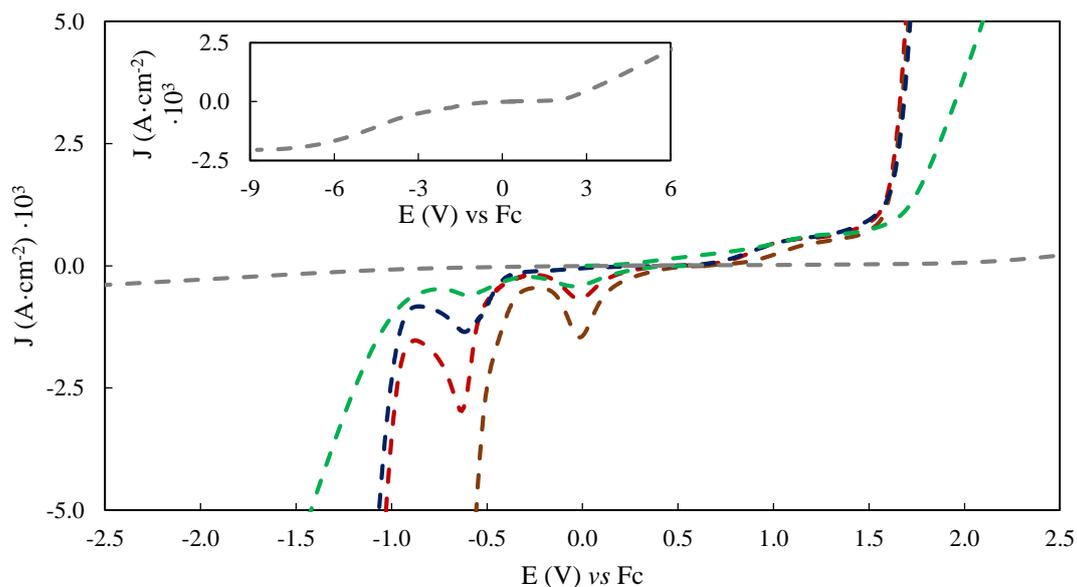


Figura 6.6.25. Voltamperogramas *vs* Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para el electrodo DPt del PAN puro (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul oscuro), Ca(NO₃)₂ (verde oscuro), Mg(NO₃)₂ (gris oscuro) y Al(NO₃)₃ (marrón). En el recuadro interno se muestra el voltamperograma completo de la mezcla salina de PAN con Mg(NO₃)₂.

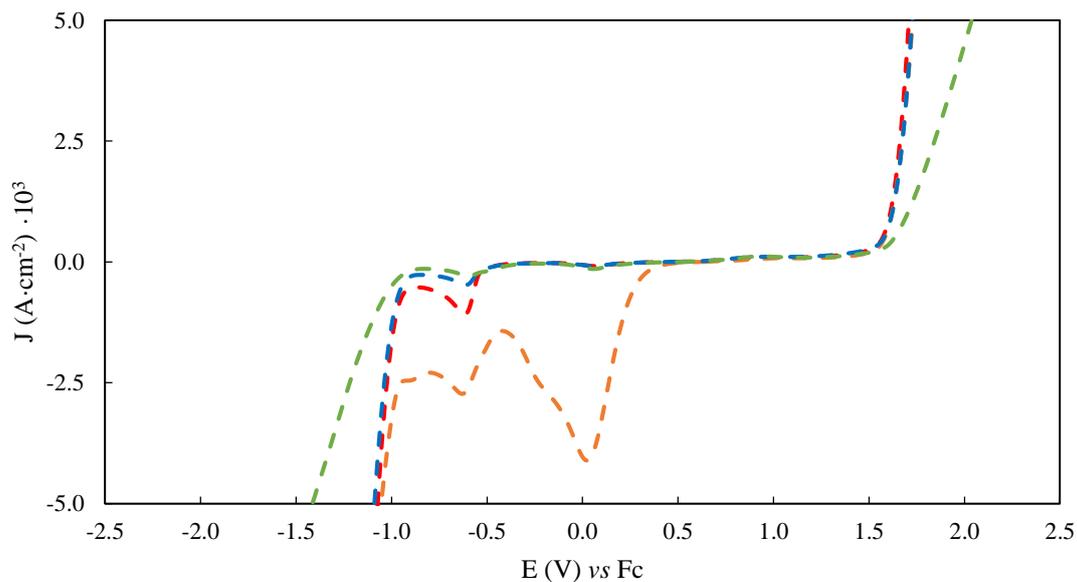


Figura 6.6.26. Voltamperogramas *vs* Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DPt del PAN puro (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde) y Al(NO₃)₃ (naranja).

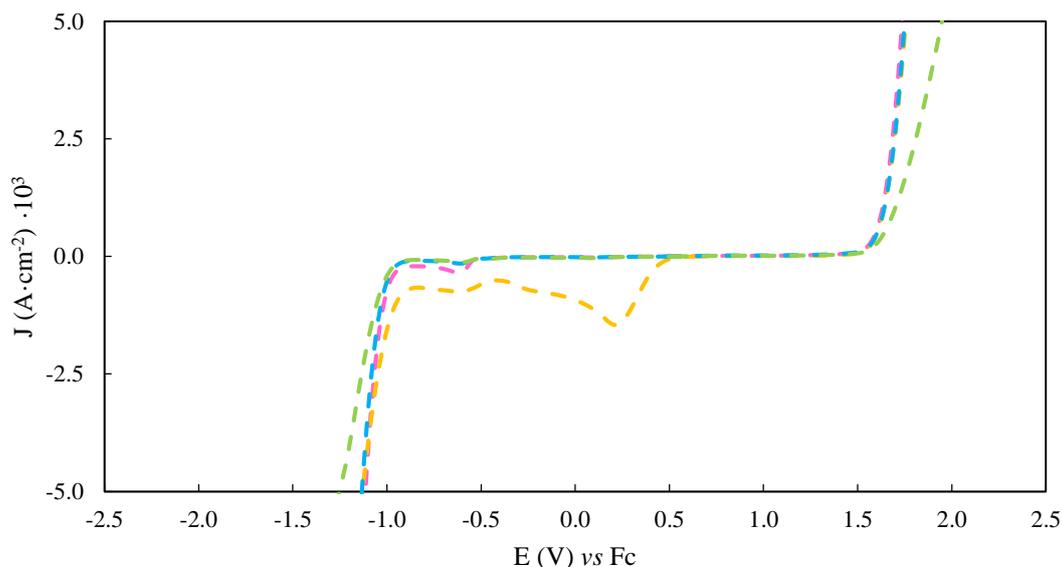


Figura 6.6.27. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DPt del PAN puro (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul claro), Ca(NO₃)₂ (verde claro) y Al(NO₃)₃ (amarillo).

Los voltamperogramas de las Figuras 6.6.25-6.6.27 muestran resultados en DPt a 0.100 V·s⁻¹ equivalentes a los observados previamente para el SPE. De esta manera, los cationes mono y divalentes producen un incremento de la ventana de potencial electroquímico, mientras que el trivalente genera una disminución. En general, se observa que las variaciones ocurren como en SPE, donde se centran en el límite catódico, asociado en discusiones anteriores a la reducción de los protones, mientras que el límite anódico, vinculado a la formación de oxígeno como se explica con el EAN, solo presenta una variación significativa para las mezclas de calcio y magnesio en forma de aumento. Como las mezclas equivalentes medidas con SPE, ambas muestras presentan un estado más rígido, por lo que estos cambios se asocian a los impedimentos de los protones para alcanzar la superficie del electrodo bajo estas condiciones mostrando respuesta a un potencial más elevado. Asimismo, resalta la muestra con magnesio como en SPE, donde no se ha alcanzado el criterio de densidad de corriente incluso a la mayor velocidad de barrido, 0.100 V·s⁻¹, tomando la decisión de no medir a menores velocidades. La baja densidad de respuesta que presenta esta mezcla al aplicar un potencial se ha discutido previamente en la discusión de los resultados de estas mezclas con SPE, siendo asociado tanto al estado físico de la mezcla como a su baja conductividad eléctrica, que a su vez se relaciona con una muy baja movilidad iónica. Por otra parte, destaca la mezcla con el catión trivalente, que presenta una significativa variación entre las diferentes velocidades.

Los datos de las ventanas electroquímicas se presentan en la Tabla 6.6.7, donde se puede observar que el orden de las ventanas a 0.100 V·s⁻¹ se corresponde con el mostrado para el SPE, pero que este cambia a medida que se reduce la velocidad por las variaciones que presenta la muestra con el catión de aluminio. De esta forma, a la mayor velocidad el aluminio genera una disminución significativa respecto al puro, mientras que el litio produce un ligero aumento seguido por el significativo incremento generado por el calcio y finaliza con el gran efecto del magnesio. A medida que pasa el tiempo y se miden v menores, la muestra con Al³⁺ presenta un comportamiento mucho más cercano al del puro y la mezcla dopada con la sal de litio, de tal manera que a 0.010 V·s⁻¹ su valor se coloca

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

entre las ventanas de estas dos muestras y a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ presenta una ventana mínimamente superior a la de la mezcla con el catión monovalente. Este importante cambio de comportamiento entre la velocidad más alta y las otras dos se asocia a la reacción que marca el límite de reducción en los diferentes casos, pudiendo ver al revisar la Figura 5.6.36 que, a pesar de poseer una curva similar a las otras mezclas y velocidades, a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ se alcanza el criterio en uno de los picos reduciendo el valor de la ventana respecto a los demás. Esto se diferencia claramente del EAN, donde la mezcla con aluminio siempre es limitada por uno de los picos previos. Este comportamiento diferente se asocia a una mayor capacidad del PAN de acomodar los cationes de aluminio incorporados en comparación al EAN, debido a las diferencias descritas en apartados anteriores entre sus estructuras. Otra muestra que presenta variaciones significativas con el tiempo es la de calcio, que pierde su estado sólido a medida que se mide por el incremento del contenido en agua, tal como se puede ver en la Tabla 5.6.15, provocando que la pendiente en sus límites aumente. Esto produce que a medida que pasa el tiempo se vaya reduciendo la ventana, desviándose así del orden esperado frente a la velocidad de barrido que sí siguen el resto de mezclas, donde el tamaño de la ventana aumenta al reducir la velocidad de barrido.

Tabla 6.6.7. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^0(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con DPt a varias velocidades de barrido (v).

MUESTRA	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
PAN	DPt	0.100	-1.031	1.694	2.725
PAN+LiNO ₃	DPt	0.100	-1.066	1.714	2.780
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.100	-1.424	2.095	3.519
PAN+Mg(NO ₃) ₂	DPt	0.100	<-8.750 (-2.06 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>6.071 (2.24 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	>14.821
PAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.100	-0.559	1.707	2.266
PAN	DPt	0.010	-1.071	1.708	2.779
PAN+LiNO ₃	DPt	0.010	-1.091	1.724	2.815
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.010	-1.414	2.036	3.450
PAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.010	-1.057	1.728	2.785
PAN	DPt	0.001	-1.117	1.734	2.851
PAN+LiNO ₃	DPt	0.001	-1.131	1.749	2.880
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DPt	0.001	-1.253	1.950	3.203
PAN+Al(NO ₃) ₃	DPt	0.001	-1.133	1.758	2.891

Al analizar los picos de las curvas mostradas en las Figuras 6.6.25-6.6.27, se puede observar de nuevo la presencia de manera general de tres picos semejante a la observada en las disoluciones de EAN para el electrodo de trabajo DPt. Debido a esta similitud, se justifica la presencia de los picos siguiendo la misma asociación explicada previamente, con el pico anódico relacionado con la formación de oxígeno o a algún proceso de oxidación de cloruros mientras que los catódicos se vinculan a las etapas de reducción de los protones a hidrógeno. En esta ocasión, el pico anódico se detecta cerca de 1.1 V, mientras los anódicos se presencian a 0 y -0.6 V. Asimismo, en muchas de las curvas se

puede observar la presencia de un pico catódico adicional entre los dos mencionados y que se encuentra altamente solapado en uno de ellos.

Al igual que en EAN, las mezclas salinas con el catión de magnesio y el de aluminio presentan un contraste significativo respecto a las otras muestras de su mismo líquido iónico. Como se ha mencionado anteriormente, la mezcla con magnesio muestra una limitada respuesta ante la aplicación del intervalo de la onda de potencial, no observando en esta curva los picos mencionados anteriormente y detectando únicamente un pico catódico en -2.3 V. Por otro lado, en la Figura 5.6.36 se puede apreciar que la mezcla con la sal de aluminio adicionada presenta para el PAN una estructura de picos equiparable a las otras mezclas salinas en contraste a lo observado en EAN. Sin embargo, al comparar las Figuras 6.6.25-6.6.27 se detecta una variación significativamente irregular en la distribución de la respuesta de los picos catódicos, de tal manera que el pico a 0 V con mayor respuesta es de la curva medida a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ el límite inferior de la ventana se establece en el pico de -0.6 V, como se expone más arriba. Estos resultados nos permiten afianzar el razonamiento realizado en EAN de que el catión de aluminio facilita la liberación de determinados protones, los cuales provocan que el límite de las curvas ocurra en picos catódicos asociados a etapas de la formación de hidrógeno más tempranas que para el puro o sus otras mezclas salinas.

Terminada la discusión de los resultados obtenidos con el DPt, se continúa con el DGC como en EAN. Siguiendo los pasos aplicados en los sistemas anteriores, se parte de los E_p a cada v , mostrados en la Tabla 5.6.16, para la aplicación de la representación de Laviron para DGC de la mezcla de ferroceno y PAN, previamente empleada en DPt.

La Figura 6.6.28 muestra que, al igual que se observaba en DPt, la separación de los picos se solo se incrementa ligeramente con el aumento de la velocidad de barrido aplicada. Por lo tanto, se considera también que se observa un comportamiento quasirreversible, calculando $E^{0'}$ como la media de las mitades de las sumas de cada par de potenciales de los picos que resulta en -0.255 V. Previamente, se había visto para EAN que los $E^{0'}$ del Fc con DPt y DGC eran muy parecidos, observando ahora para el PAN que el $E^{0'}$ del ferroceno no presenta diferencias significativas según el electrodo de disco empleado como electrodo de trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

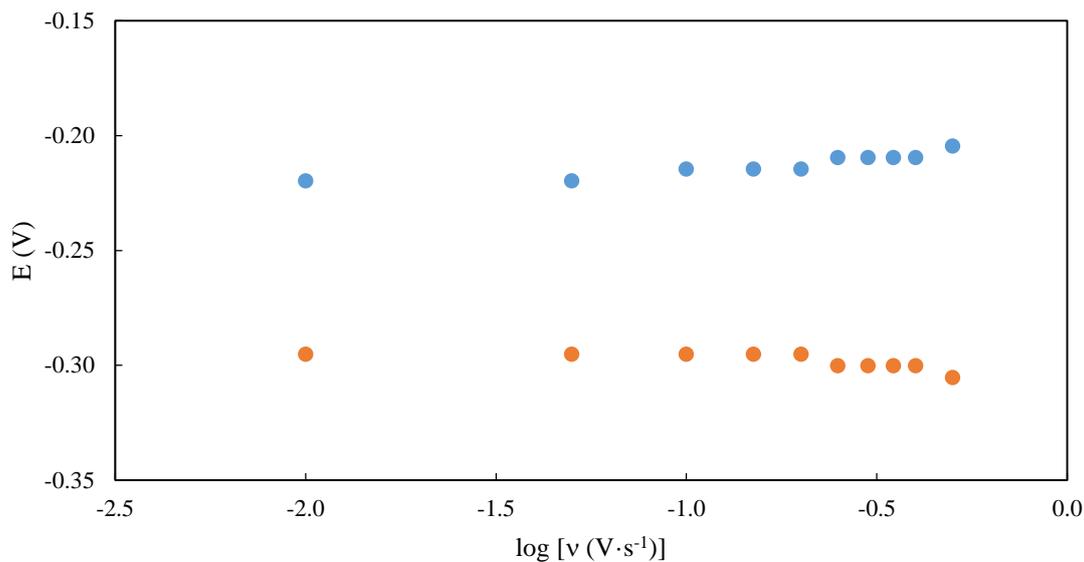


Figura 6.6.28. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DGC.

Por otro lado, partiendo de las i_p a cada v , mostrados en la Tabla 5.6.14, se realiza la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el electrodo DGC. Al igual que se observa en los estudios de Randles-Sevcik para las celdas anteriores, la forma de los datos en la Figura 6.6.29 vuelve a mostrar una relación lineal entre las intensidades de los picos y $v^{1/2}$, la cual se describe por las ecuaciones (6.6.17) y (6.6.18), siendo sus coeficientes de correlación de 0.996 y 0.997 respectivamente.

$$i_{pa} = -6.9005 \cdot 10^{-6} + 1.5091 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.17)$$

$$i_{pc} = 5.6570 \cdot 10^{-6} - 1.4654 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.18)$$

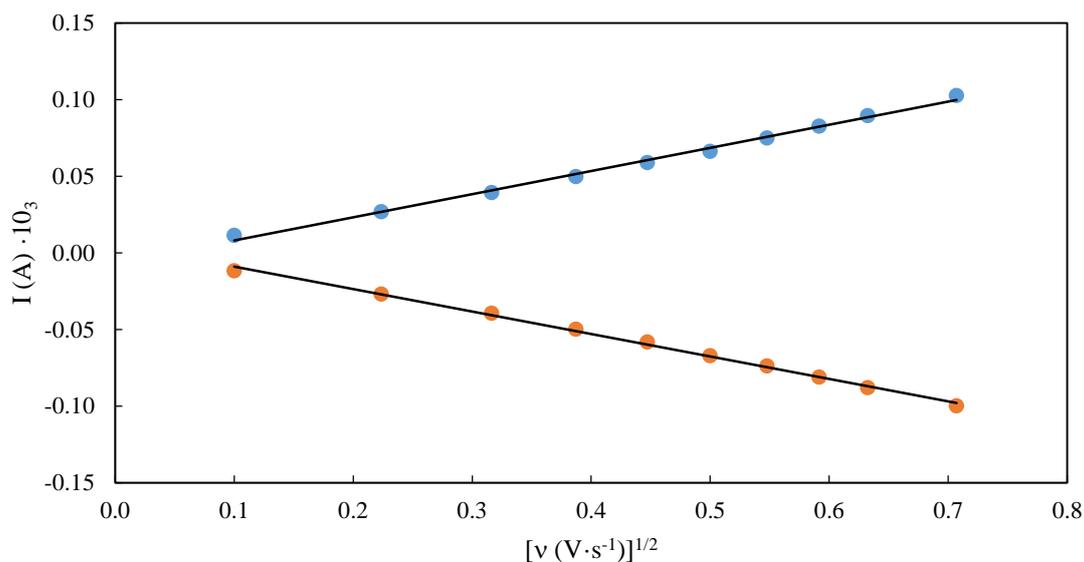


Figura 6.6.29. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DGC.

Teniendo en cuenta todos los estudios de Randles-Sevcik previamente presentados, se concluye que los procesos electroquímicos del par redox Fc-Fc^+ dependen exclusivamente de la capacidad de difusión de las especies involucradas cuando se emplea en los líquidos iónicos próticos y electrodos contenidos en este trabajo. Además, considerando que la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.17) y (6.6.18) es de 1.03, se verifica que para estos sistemas no solo los procesos dependen del coeficiente de difusión de las especies, sino que ambas especies poseen D que pueden considerarse de igual valor cuantitativo.

Al igual que para los electrodos anteriores, se calcula el área efectiva del electrodo de trabajo DGC a partir de la ecuación (6.6.6), donde se toma la D del ferroceno en PAN ($3.90 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁷), el valor H (pendiente) de la ecuación (6.6.17) y la C del ferroceno calculada para la mezcla de PAN, que es la empleada anteriormente para DPt. El resultado es un valor calculado de A_{WE} de 0.0301 cm^2 que, como en EAN, es menor que el teórico de 0.0707 cm^2 . El valor inferior del área efectiva en el electrodo de disco de carbono vítreo en comparación al de platino se asocia a la presencia de la cadena alquílica en el líquido iónico que le lleva a tener una mayor afinidad con el carbono por sus características orgánicas, del mismo modo que se observaba en el EAN. Asimismo, comparando las áreas efectivas de este electrodo con los resultados para EAN se observa que, como en el de platino, el área es menor para la cadena alquílica más larga, lo que se vuelve a asociar con un incremento del carácter orgánico al adicionar un grupo CH_2 , mejorando la afinidad del líquido iónico con el material del electrodo de carbono vítreo lo que reduce su eficacia al encontrarse apantallado por las cadenas.

Con los cálculos anteriores realizados, se lleva a cabo el tratamiento de los resultados experimentales mostrados en las Figuras 5.6.38-5.6.42 como se hizo para los electrodos anteriores, y a su discusión. Estos datos se corresponden a las medidas con el electrodo de trabajo DGC de las mezclas salinas de PAN, medidas previamente en DPt, cuya variación de agua se muestra en la Tabla 5.6.17. Los resultados tratados pueden observarse en las Figuras 6.6.30-6.6.32 para 0.100 , 0.010 y $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ dentro del rango de densidad de corriente absoluta de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

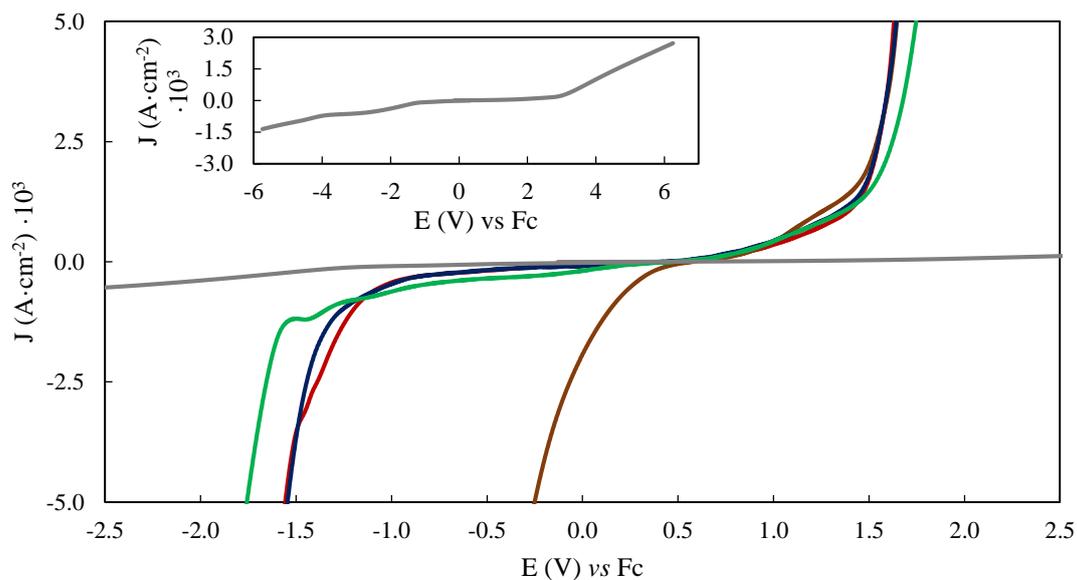


Figura 6.6.30. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul oscuro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde oscuro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris oscuro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón). En el recuadro interno se muestra el voltamperograma completo de la mezcla salina de PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

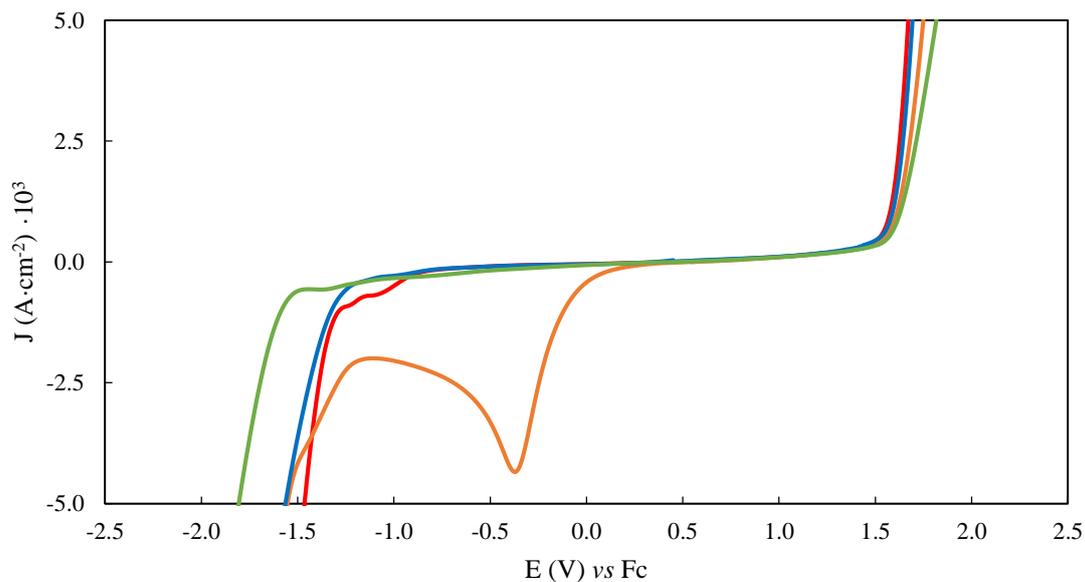


Figura 6.6.31. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja).

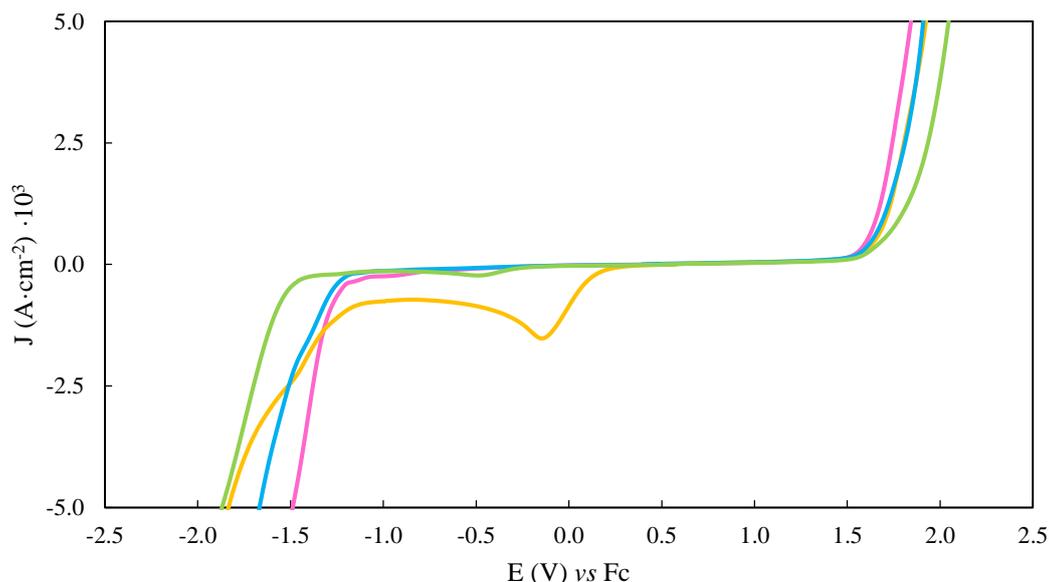


Figura 6.6.32. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul claro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (amarillo).

Los voltamperogramas de las Figuras 6.6.30-6.6.32 muestran resultados en DGC similares a los obtenidos para DPt. Esta similitud es visible en los diferentes puntos discutidos para el electrodo de disco anterior, donde se discute la extensión de la mezcla con el catión magnesio medida solo a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, el contraste del límite catódico en la de aluminio y el efecto en el límite anódico de los cationes divalentes. De nuevo, se observa que las variaciones ocurren como en SPE y DPt, donde se centran en el límite catódico, asociado en discusiones anteriores a la reducción de los protones, mientras que el límite anódico, vinculado a la formación de oxígeno como se explica con el EAN, solo presenta una variación significativa para las mezclas de calcio y magnesio en forma de aumento. Como se ha explicado antes para DPt, ambas de estas mezclas presentan un estado más rígido, haciendo la asociación de estos cambios con los impedimentos a los protones para alcanzar la superficie del electrodo bajo estas condiciones, mostrando respuesta a un potencial más elevado.

Los datos de las ventanas electroquímicas se presentan en la Tabla 6.6.8, donde se puede observar que, en general, las ventanas muestran el comportamiento esperado aumentado su valor a medida que se incrementa la velocidad de barrido. Asimismo, se puede apreciar en conjunto con las figuras anteriores que se han tomado valores para la mezcla con magnesio sin alcanzar el criterio de densidad de corriente, así como que el orden de las ventanas a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ se corresponde con el mostrado para el SPE y DPt a la misma velocidad, pero que este cambia a medida que se reduce la velocidad igualándose con el presenciad a la menor velocidad en DPt. Al igual que en DPt, esta variación es debida al cambio significativo en la mezcla con el catión de aluminio, la cual a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ alcanza el criterio en uno de sus picos visibles en la Figura 5.6.42 siendo la reacción limitante la posible reducción de protones provenientes del agua frente al límite del resto donde el protón proviene del etilamonio como se explica en la discusión del EAN. De esta forma, a la mayor v el catión de aluminio genera una disminución significativa respecto al puro, mientras que el de litio produce un ligero aumento seguido por el significativo incremento generado por el calcio y finaliza con el gran efecto del magnesio. En contraste, a menores

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

velocidades, manteniendo el orden del resto de muestras el aluminio incrementa su ventana hasta valores entre la EPW de la mezcla con el catión de litio y la del de calcio, acercándose más a los valores del segundo al disminuir la velocidad.

Tabla 6.6.8. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^0(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con DGC a varias velocidades de barrido (v).

MUESTRA	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
PAN	DGC	0.100	-1.554	1.628	3.182
PAN+LiNO ₃	DGC	0.100	-1.544	1.644	3.188
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.100	-1.761	1.749	3.510
PAN+Mg(NO ₃) ₂	DGC	0.100	<-5.748 (-1.36 mA·cm ⁻²)	>6.255 (2.71 mA·cm ⁻²)	>12.003
PAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.100	-0.251	1.648	1.899
PAN	DGC	0.010	-1.463	1.668	3.131
PAN+LiNO ₃	DGC	0.010	-1.564	1.694	3.258
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.010	-1.806	1.814	3.620
PAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.010	-1.555	1.748	3.303
PAN	DGC	0.001	-1.489	1.845	3.334
PAN+LiNO ₃	DGC	0.001	-1.665	1.910	3.575
PAN+Ca(NO ₃) ₂	DGC	0.001	-1.867	2.046	3.913
PAN+Al(NO ₃) ₃	DGC	0.001	-1.837	1.925	3.762

Al analizar los picos de las curvas mostradas en las Figuras 6.6.30-6.6.32, se puede observar una estructura de picos para el DGC similar a la previa de las medidas con DPt, detectando un pico anódico en la zona de 1.2 V y dos picos catódicos alrededor de -0.3 V y cerca del límite de reducción de cada mezcla. En esta ocasión, no se aprecia la presencia de un cuarto pico, aunque esto puede ser debido a la menor densidad de corriente de respuesta obtenida para el DGC en comparación al DPt. Asimismo, se vuelve a ver resultados parecidos para la mezcla salina del catión de magnesio, observando un único pico muy ancho en -3.0 V. Dada la similitud en la forma de las curvas, los picos observados en esta ocasión se asocian a los mismos procesos redox que las descritas para el PAN en los anteriores electrodos de trabajo y para las de EAN. De esta forma, el pico anódico se relaciona con la formación de oxígeno o procesos redox de posibles compuestos de cloruro presentes mientras que los catódicos se vinculan a reacciones de evolución de los protones a hidrógeno. Por su parte, la mezcla de PAN con nitrato de aluminio presenta voltamperogramas con la misma estructura que la de EAN, con la diferencia de que no muestran irregularidad en la distribución de los picos siendo mayor el pico de -0.3 V que el cercano al límite inferior de la ventana. En esta mezcla se vuelve a observar que a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ el límite de la ventana de potencial electroquímica se sitúa en uno de los picos debido al criterio empleado, a pesar de que la forma de la curva es similar a las del EAN y las otras mezclas de PAN, con excepción en ambos casos de las de magnesio, como se puede observar en la Figura 5.6.42.

Los resultados del PAN y sus mezclas salinas con las diferentes celdas electroquímicas, presentados en las Tablas 6.6.6-6.6.8, se comparan como previamente se realizó con

EAN. Por un lado, se observa que, entre los electrodos de disco se vuelven a obtener de manera general ventanas mayores en DGC que en DPt, encontrando las diferencias más significativas en el límite catódico, lo que se ha asociado en discusiones anteriores a la distinta catálisis de la reacción limitante en los diferentes electrodos. Destacan como excepciones las mezclas con los cationes di y trivalentes a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, que muestran ventanas mayores en platino. Sin embargo, todos estos casos presentan situaciones que pueden explicar esta inversión y que se mencionan en diferentes puntos de la discusión previamente. Para hacer un breve recordatorio, la mezcla con el catión de calcio presenta originalmente un estado sólido, el cual se pierde con el tiempo por la contaminación con agua de la atmósfera generando una reducción de la ventana, mientras que la mezcla con aluminio no sitúa su límite en el mismo pico en cada electrodo y la de magnesio no alcanza el límite real en ninguno de los dos electrodos. Por otro lado, en esta ocasión los resultados con SPE presentan ventanas ligeramente más estrechas que el DGC, detectando, al centrarse en los límites, un ligero desplazamiento hacia potenciales más negativos. Aparece en este grupo la mezcla con el catión de aluminio como excepción con una ventana significativamente más ancha, lo que se ha asociado al procedimiento empleado, en el que se toma solo el sentido de la oxidación para el establecimiento de la ventana.

Se han encontrado durante el establecimiento del estado del arte pocos estudios voltamperométricos del PAN ^{74, 97}, donde el trabajo de Shotwell *et al.* ⁹⁷, que emplea electrodos comunes a los nuestros, aplica los límites en los picos internos como ocurre con algunos de los estudios publicados para EAN. Considerando este mismo criterio, los resultados del trabajo presentado está de acuerdo con los publicados.

Comparando los resultados obtenidos para los líquidos iónicos próticos con menores contenidos de agua, se observa que no hay diferencias significativas en los valores de las ventanas cuando se emplea DPt como electrodo de trabajo. Sin embargo, en DGC el PAN muestra una mayor amplitud mientras en DRP-C110 es el EAN el que presenta una mayor anchura con una significativa diferencia. Estas comparaciones son una muestra más de la importancia y la influencia de los electrodos empleados a la hora de la realización de estudios voltamperométricos.

En adelante, se presentan los resultados tratados para las mezclas basadas en EMImOS. Partiendo de los potenciales de los picos $n \text{ V}$ a cada velocidad de barrido en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.18, se realiza la representación de Laviron para el ferroceno en la disolución acuosa al 20 %p/p de agua en EMImOS con el electrodo DRP-C110. De esta manera, en la Figura 6.6.33 se puede apreciar cómo los potenciales de los picos anódicos y catódicos se alejan notoriamente a medida que se incrementa la velocidad de barrido, indicando un incremento de la separación de los picos como ya se podía observar en la Figura 5.6.43 y la Tabla 5.6.18. Basándose en el principio de Laviron y las ratios de la Tabla 5.6.18, se considera que el par redox del ferroceno en esta disolución acuosa de EMImOS presenta un carácter menos reversible que el observado en los líquidos iónicos próticos para el electrodo SPE empleado. Por lo tanto, se aplica el procedimiento de los sistemas irreversibles para el cálculo de $E^{0'}$ del ferroceno, como se hizo en los PLIs,

⁷⁴ Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.

⁹⁷ Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

empleando en esta ocasión los cinco valores más altos de ambas series anódica y catódica. Las tendencias que siguen estos datos se describen mediante la ecuación (6.6.19) para los picos anódicos y la ecuación (6.6.20) para los catódicos, siendo sus R^2 de 0.9867 y 0.9606 correspondientemente. El $E^{0'}$ para el ferroceno disuelto en la disolución acuosa de EMImOS es de 0.185 V cuando se mide con el electrodo DRP-C110, el cual se corresponde con el punto de corte de estas ecuaciones como se explica en apartados anteriores.

$$E_{pa} = 0.3714 + 0.1455 \log v \quad (6.6.19)$$

$$E_{pc} = -0.1763 - 0.1307 \log v \quad (6.6.20)$$

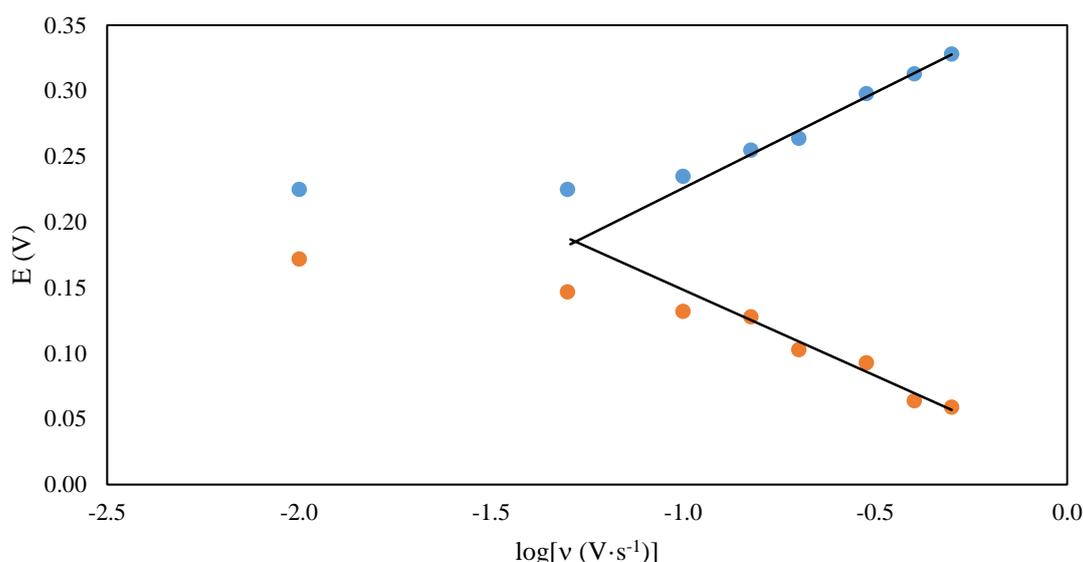


Figura 6.6.33. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en la disolución 20 %p/p de agua de EMImOS con el electrodo SPE DRP-C110.

Siguiendo el proceso aplicado a los líquidos iónicos próticos, se parte de las i_p en A a cada v en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.18, para realizar la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) del ferroceno disuelto en la disolución acuosa de EMImOS con el electrodo DRP-C110. La correspondiente gráfica se visualiza en la Figura 6.6.34, donde se aprecia un comportamiento que puede ajustarse a una línea recta, de manera equiparable a la observada previamente para el Fc disuelto en los líquidos iónicos próticos. Estas relaciones se describen para los picos de oxidación en la ecuación (6.6.21) y para los de reducción en la ecuación (6.6.22), siendo sus coeficientes de correlación de 0.991 y 0.992 respectivamente.

$$i_{pa} = -2.9639 \cdot 10^{-5} + 4.7574 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.21)$$

$$i_{pc} = 2.9559 \cdot 10^{-5} - 3.8516 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.22)$$

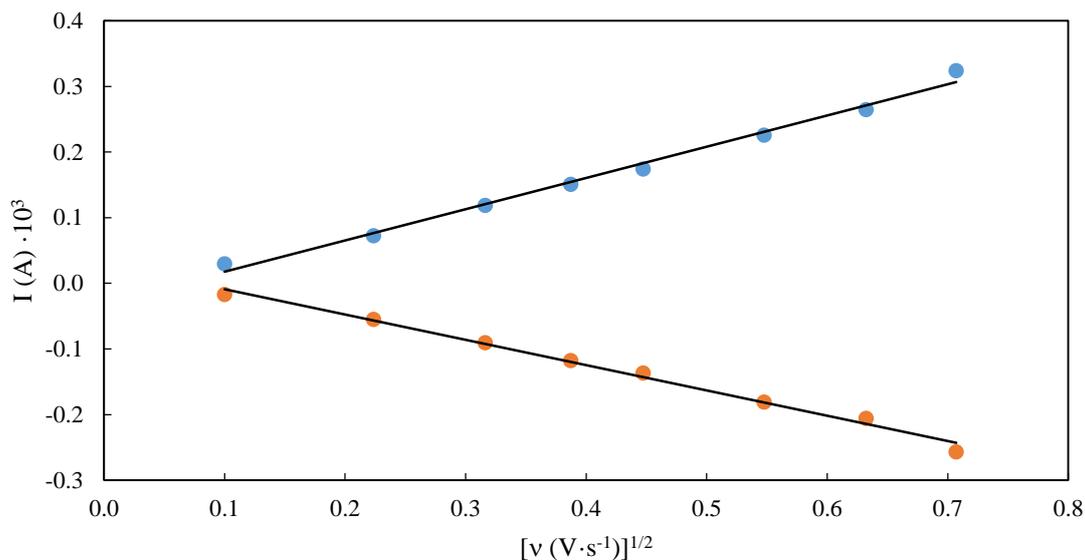


Figura 6.6.34. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en la disolución al 20 %p/p de agua de EMImOS con el electrodo SPE DRP-C110.

Esta relación lineal implica que los procesos de reducción y oxidación del par redox del ferroceno dependen de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.21) y (6.6.22) es de 1.24, lo que indica que el coeficiente de la especie oxidada es ligeramente mayor que el de la especie reducida. A diferencia de las disoluciones de referencia anteriores, no se encuentra publicado el coeficiente de difusión del ferroceno en EMImOS puro o en su mezcla acuosa. Por lo tanto, no se ha podido hallar empíricamente el área efectiva de trabajo del electrodo SPE como en los casos anteriores, utilizando para el tratamiento de estos datos el área teórica del DRP-C110 que es 0.126 cm^2 .

Los datos escalados, de las curvas voltamperométricas correspondientes a los procesos de oxidación a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, se presentan en la Figura 6.6.35 hasta una densidad de corriente de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ del correspondiente EMImOS puro y sus mezclas con 20 %p/p de contenido en agua sin sulfato de magnesio incorporado y en estado de saturación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

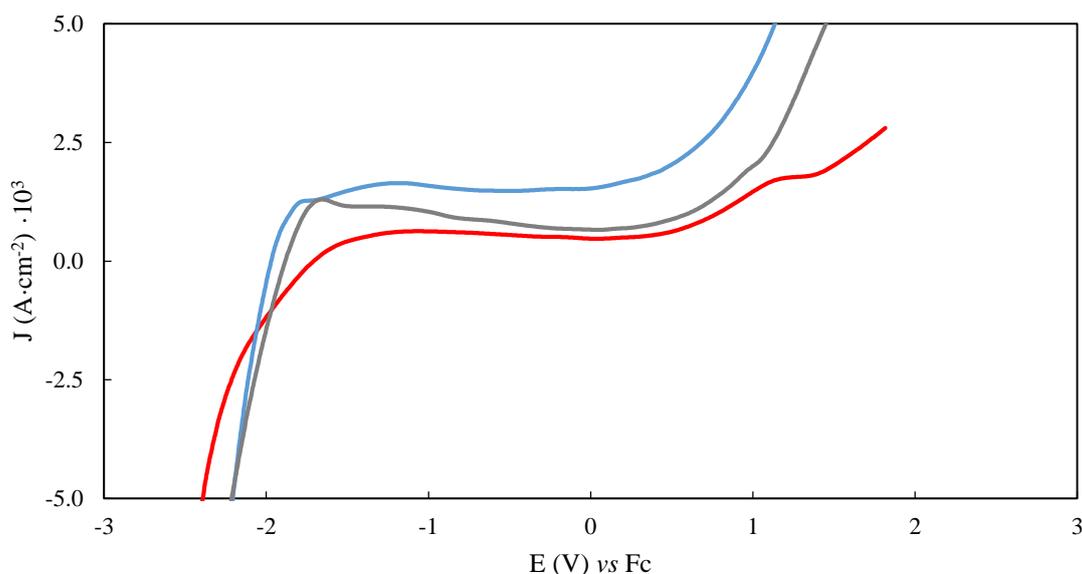


Figura 6.6.35. Voltamperogramas vs Fc a $0.100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para el electrodo DRP-C110 del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas al 20 %p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul) y otra saturada (gris).

Los voltamperogramas de la Figura 6.6.35 muestran que la adición de agua al EMImOS provoca que las reacciones redox limitantes ocurran a potenciales más cercanos a 0 V que el líquido iónico puro, lo cual es parecido a lo observado en otros líquidos iónicos con base de imidazolio^{166, 217}. Al mismo tiempo que se aprecia que la mezcla con sulfato de magnesio muestra una reducción de la ventana menor en la respuesta de oxidación, pudiéndose ver un efecto parecido al observado previamente en los líquidos iónicos próticos, generándose un incremento de la ventana ante la incorporación del catión de magnesio. Además, es en este límite anódico donde se aprecia la variación más significativa apreciando visiblemente los efectos de los diferentes compuestos incorporados al imidazolio, como se puede confirmar en la Tabla 6.6.9 que permite ver los valores de potencial correspondientes a los límites y el ancho de las ventanas de potencial electroquímico de cada mezcla. Debido a la cercanía en la posición de ambos extremos a los previamente vistos para los líquidos iónicos próticos, las reacciones en los límites anódico y catódico se asocian como en EAN y PAN a la evolución a oxígeno e hidrógeno respectivamente. En este caso, el principal aportador para ambas reacciones sería el agua, lo que explica el gran efecto que genera la incorporación de este compuesto, así como la incapacidad del puro de alcanzar el criterio en su límite anódico ante la falta de este componente en comparación con las otras dos mezclas. De esta manera, los cambios en las ventanas se asocian fundamentalmente a la influencia del agua, mientras que el efecto del catión de magnesio se discute con mayor profundidad más adelante con el apoyo de los experimentos en los electrodos de disco de platino y carbono vítreo.

¹⁶⁶ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2884–2891.

²¹⁷ Silvester, D. S.; Compton, R. G. *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1247–1274.

Tabla 6.6.9. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^0(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

MUESTRA	WE	v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EMImOS	SPE	0.100	-2.392	1.817 ($2.81 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	4.209
EMImOS+H ₂ O	SPE	0.100	-2.207	1.138	3.345
EMImOS+MgSO ₄	SPE	0.100	-2.212	1.451	3.663

Al igual que para los líquidos iónicos próticos, se realiza un análisis de los picos observados con el SPE en la curva completa de CV, que para el EMImOS se observa en la Figura 5.6.44. De manera general, solo se encuentra un pico catódico en torno a -0.5 V que es común para todas las curvas y que se relaciona con los observados a un potencial parecido en las mezclas de EAN y PAN, siendo asociado a las etapas de evolución de hidrógeno y al agua. Por otro lado, se puede observar un pico anódico definido a 1 V en la curva del EMImOS puro que también se ha observado en otros líquidos iónicos con base de imidazolio donde se asocia a procesos de oxidación relacionados con el agua^{166,217}. Este pico anódico se encuentra en una posición muy cercana al límite superior, por lo que al reducirse la ventana por la incorporación de los aditivos al líquido iónico aprótico se deja de apreciar, siendo aun ligeramente visible en la curva de la mezcla ternaria. Como el pico catódico a -0.5 V , se observan picos equivalentes al de 1 V en las mezclas de EAN y PAN, donde ya se había asociado a la formación de oxígeno por la presencia de agua. Además de los anteriores, se observan picos anódicos en los voltamperogramas de las disoluciones acuosas próximos al límite catódico que se deben a la oxidación del hidrógeno recién formado al comienzo de la medida²¹⁹.

Se continúa exponiendo el trabajo realizado con el líquido iónico aprótico y sus mezclas, aplicando los electrodos de disco como electrodos de trabajo. De manera similar al tratamiento de los datos obtenidos con el SPE, se parte de los potenciales de los picos en V a cada v en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.19, para la aplicación de la representación de Laviron en la disolución de ferroceno en EMImOS puro con el electrodo DPt. La Figura 6.6.36 muestra la gráfica resultante, que permite apreciar visualmente que, como se ve en la Tabla 5.6.19, la separación de potencial de los picos se incrementa a medida que se aumenta la velocidad de barrido aplicada. A diferencia de los estudios equivalentes para EAN y PAN, esta variación es comparable a la de los SPE, determinando que el par redox del ferroceno presenta un comportamiento en el electrodo de platino quasirreversible. De esta manera, se aplica el mismo procedimiento para el cálculo de E^0 del ferroceno que en SPE, empleando de nuevo los cinco valores de mayor para v de ambas series anódica y catódica. Las tendencias que siguen estos datos se describen en la ecuación (6.6.23) para los picos anódicos y la ecuación (6.6.24) para los catódicos, siendo sus R^2 de 0.995 y 0.941 respectivamente. El E^0 para el ferroceno disuelto en EMImOS

¹⁶⁶ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2884–2891.

²¹⁷ Silvester, D. S.; Compton, R. G. *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1247–1274.

²¹⁹ Lodovico, L.; Martins, V. L.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 460–468.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

es de 0.084 V cuando se mide con el electrodo DPt, el cual se corresponde con el punto de corte de estas ecuaciones como se explica en apartados anteriores.

$$E_{pa} = 0.6770 + 0.3165 \log \nu \quad (6.6.23)$$

$$E_{pc} = -0.2463 - 0.1759 \log \nu \quad (6.6.24)$$

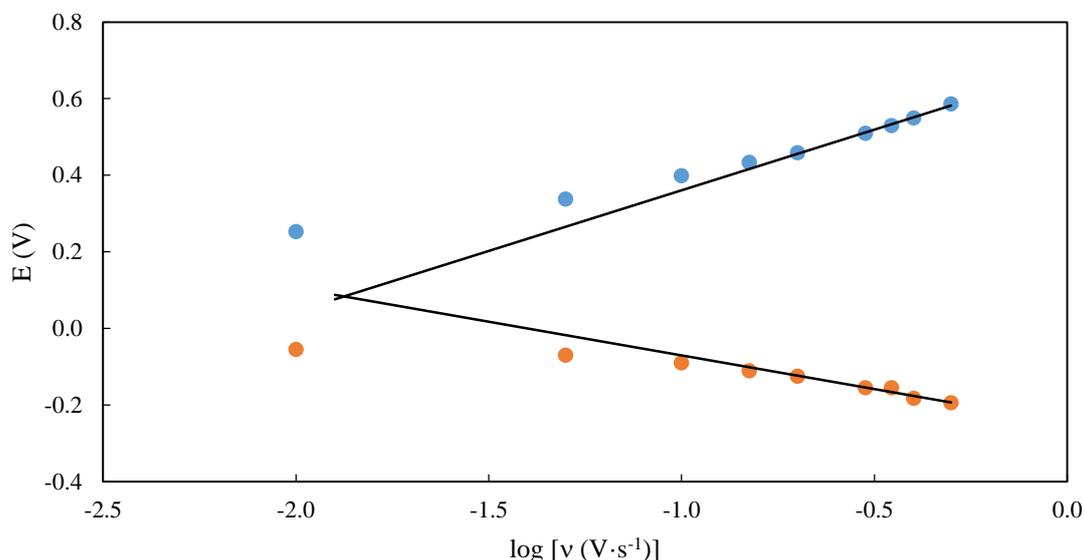


Figura 6.6.36. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DPt.

Por otro lado, partiendo de las i_p en A a cada ν en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.19, se realiza el estudio de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el ferroceno en EMImOS con el electrodo DPt. La representación de este estudio se muestra en la Figura 6.6.37, que nos permite apreciar cómo las i_{pa} e i_{pc} presentan un comportamiento lineal frente a $\nu^{1/2}$, el cual se define como las ecuaciones (6.6.25) y (6.6.26), siendo sus coeficientes de correlación de 0.995 y 0.9987 respectivamente.

$$i_{pa} = 1.3397 \cdot 10^{-5} + 1.4075 \cdot 10^{-4} \nu^{1/2} \quad (6.6.25)$$

$$i_{pc} = -3.0916 \cdot 10^{-7} - 1.4280 \cdot 10^{-4} \nu^{1/2} \quad (6.6.26)$$

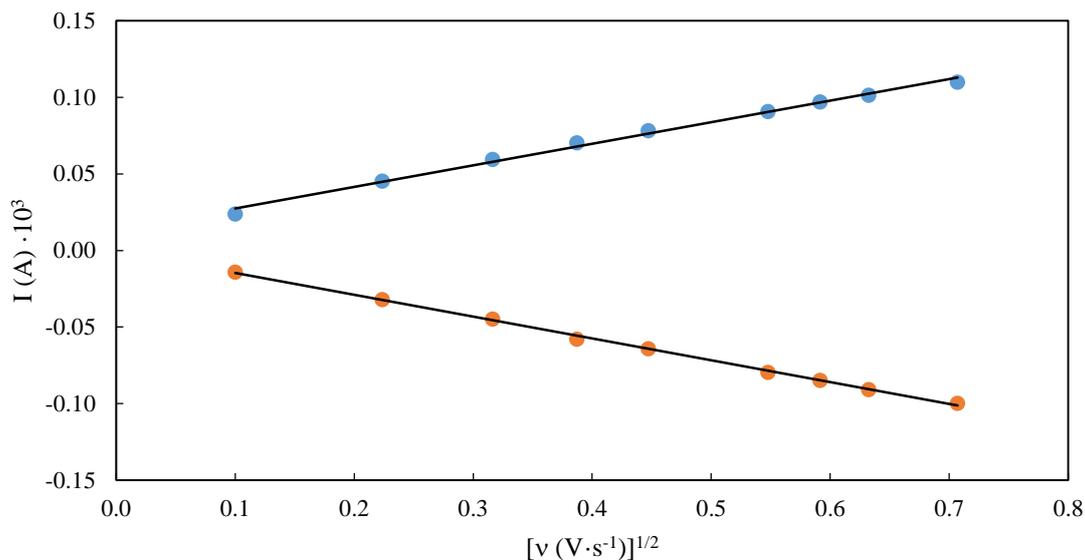


Figura 6.6.37. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DPt.

Este comportamiento, observado en mezclas de Fc anteriores, es un indicativo de que los procesos de reducción y oxidación del par redox dependen de los D de las correspondientes especies. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.25) y (6.6.26) es de 0.99, indicando que ambos D poseen un igual valor cuantitativo. Al igual que en SPE, al no poseer el coeficiente de difusión del ferroceno en este medio, se asume como área la teórica del electrodo de trabajo, 0.0707 cm^2 .

Los resultados tratados para DPt, correspondientes a EMImOS puro y sus mezclas mostradas en la Tabla 5.6.20 y las Figuras 5.6.46-5.6.48, se representan en las Figuras 6.6.38-6.6.40 para $0.100, 0.010$ y $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

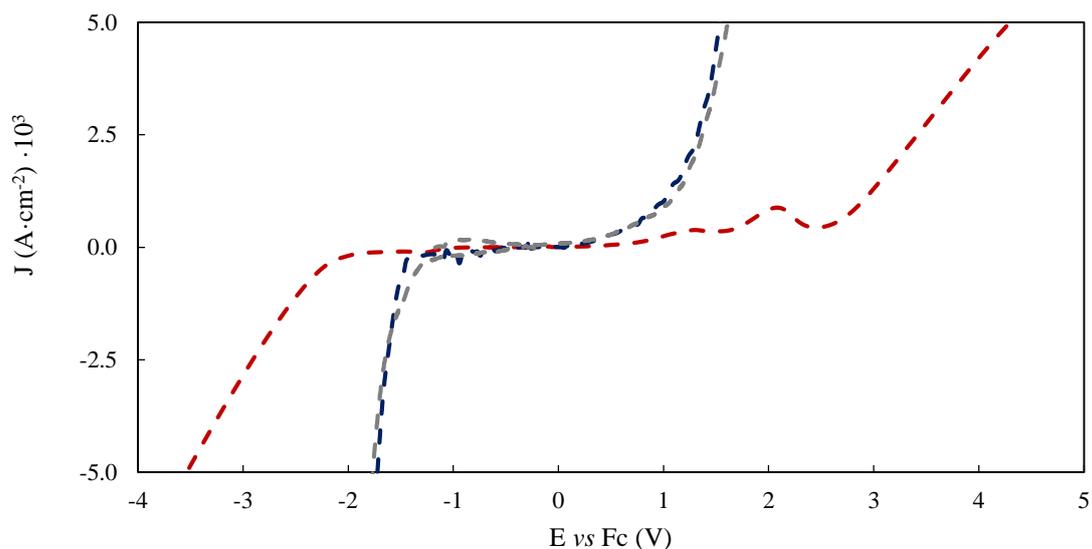


Figura 6.6.38. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rojo oscuro) y sus dos mezclas con 20 \%p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul oscuro) y otra en saturación (gris oscuro).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

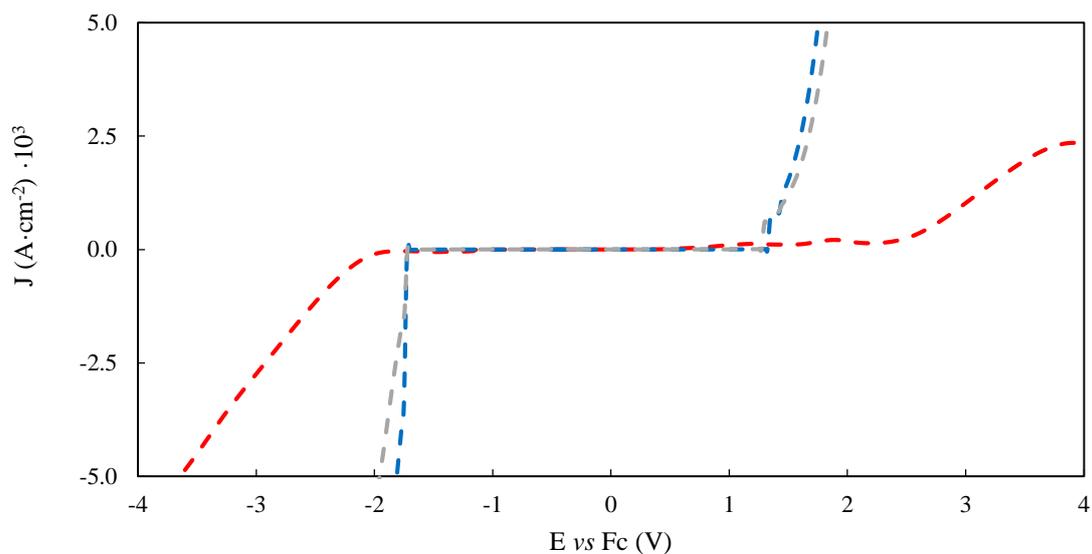


Figura 6.6.39. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul) y otra en saturación (gris).

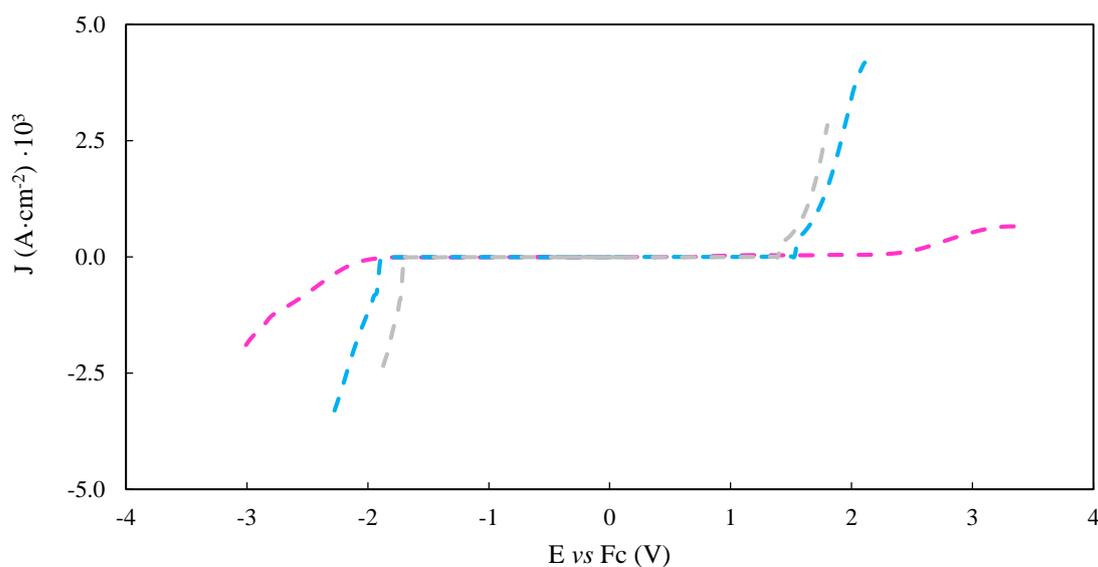


Figura 6.6.40. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rosa) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul claro) y otra en saturación (gris claro).

Los voltamperogramas de las Figuras 6.6.38-6.6.40 muestran que, al igual que se observaba en DRP-C110, la adición de agua al EMImOS provoca en DPt una reducción importante de la ventana de potencial electroquímico respecto al EMImOS puro. Asimismo, en contraste a las EPW obtenidas con los electrodos con base de carbono (DRP-C110 que se ha discutido antes y DGC que se muestra más adelante), esta variación no solo es significativa en el límite anódico, sino que también en el catódico, lo que se asocia a la capacidad catalizadora del platino en la reducción de los protones. Sin embargo, al comparar las curvas voltamperométricas de las disoluciones acuosas en las Figuras 6.6.38-6.6.40, se observa un cambio en las tendencias de las curvas a medida que

disminuye la velocidad de barrido en otras palabras, avanza el tiempo que se encuentra cada muestra en la celda electroquímica siguiendo lo descrito en el apartado 4.6. De esta manera, a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ambas aparecen altamente solapadas para empezar a observar separación a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en un orden igual al visto con el SPE, pero que se invierte a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ mostrando la mezcla con el catión de magnesio la ventana más pequeña.

Recordando el procedimiento experimental descrito, las muestras se han medido primero con DPt tras lo que se estudiaron con el electrodo DGC. Durante este procedimiento se observa, al comparar las Tablas 5.6.20 y 5.6.22, que las disoluciones acuosas del EMImOS presentan una pérdida considerable de agua durante el procedimiento de medida, llegando en el caso de la mezcla binaria al 95 % y en la ternaria al 70 %. Dado que, como se explica en la discusión de los resultados con el electrodo SPE, se ha considerado que el principal responsable del decrecimiento de la ventana es el contenido en agua de la mezcla, la pérdida de una mayor cantidad de agua por parte de la mezcla sin magnesio genera que su ventana acabe siendo mayor con el tiempo que la saturada con el catión metálico. De esta forma, los resultados parecen mostrar que el contenido en agua es la única variable de composición significativa a la hora de influir directamente en la ventana electroquímica de las muestras estudiadas, disminuyendo su valor a medida que se adiciona este componente. Por otro lado, el catión de magnesio parece dificultar el intercambio de agua con la atmósfera, en este caso de argón, reduciendo la pérdida de agua en las muestras y, consecuentemente, generando que la EPW de su mezcla sea, a medida que pasa el tiempo, menor que la de su equivalente sin el catión metálico incorporado.

Este efecto ralentizador del catión de magnesio también se puede relacionar con los resultados obtenidos con el electrodo DRP-C110. Al usar este SPE, las muestras se encuentran en contacto con la atmósfera, que posee una alta humedad relativa, lo que genera que aumente el contenido de agua en ellas con el tiempo. En este caso, el catión de magnesio produciría que la incorporación de agua a la mezcla ternaria se realizara a una velocidad menor que la binaria, de tal manera que esta última poseería un mayor contenido en agua a la hora de medir, presentando una menor ventana de potencial electroquímico, tal como se observa en los resultados mostrados.

Los valores de potencial tomados para los límites y las ventanas de potencial electroquímico resultantes para cada mezcla se muestran en la Tabla 6.6.10, donde se verifica cuantitativamente las observaciones realizadas para las Figuras 6.6.38-6.6.40. Asimismo, se puede comprobar que los valores tomados siguen la tendencia general de esta técnica, mostrando valores de ventana mayores al disminuir la velocidad de barrido lo que se relaciona con la ecuación (4.6.2) de Randles-Sevcik como se ha mencionado anteriormente. Se observa, sin embargo, que la separación entre las velocidades más pequeñas de la disolución acuosa sin magnesio es relativamente mayor que la mezcla ternaria, lo que podría estar relacionado con que la disolución acuosa pierda agua más rápido incrementando la separación de las ventanas a distintas velocidades en comparación con la mezcla salina. Por otro lado, la formación de gas en los límites impide que se alcance el criterio a la velocidad más lenta, así como en el límite anódico del puro a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En las Figuras 6.6.39-6.6.40 se ve que ambos límites catódicos del puro terminan en picos, lo cual apoya la asociación de este límite a un componente minoritario como es el agua.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6.6.10. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con DPt a varias velocidades de barrido (ν).

MUESTRA	WE	ν ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EMImOS	DPt	0.100	-3.537	4.301	7.838
EMImOS+H ₂ O	DPt	0.100	-1.725	1.538	3.263
EMImOS+MgSO ₄	DPt	0.100	-1.767	1.611	3.378
EMImOS	DPt	0.010	-3.642	3.912 ($2.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	7.554
EMImOS+H ₂ O	DPt	0.010	-1.811	1.752	3.563
EMImOS+MgSO ₄	DPt	0.010	-1.956	1.836	3.792
EMImOS	DPt	0.001	-3.084 ($-2.14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	3.324 ($0.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	6.408
EMImOS+H ₂ O	DPt	0.001	-2.325 ($-3.55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	2.109 ($4.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	4.434
EMImOS+MgSO ₄	DPt	0.001	-1.883 ($-2.40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1.801 ($2.84 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	3.684

Al igual que para el SPE, se realiza un análisis de los picos que aparecen en las curvas voltamperométricas mostradas en las Figuras 6.6.38-6.6.40. De manera general, solo se aprecian picos definidos en la curva correspondiente al líquido iónico puro, en el que se aprecia una estructura de tres picos con uno catódico a -1.5 V y dos anódicos alrededor de 1.0 y 2.0 V . Estos picos se relacionan hasta cierto punto con los observados para el SPE y los líquidos iónicos próticos, siendo asociado el catódico a una etapa en la evolución a hidrógeno y los anódicos a procesos de oxidación del agua. Cabe destacar que, al comparar los resultados obtenidos, el límite establecido en el DRP-C110 para el EMImOS puro parece corresponderse con el pico a 2 V definido en estas curvas.

Rematada la discusión de los resultados obtenidos con el DPt, se continúa con el DGC como en los líquidos iónicos próticos. Siguiendo los pasos aplicados en los sistemas anteriores, se parte de los E_p en V a cada velocidad de barrido en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, mostrados en la Tabla 5.6.21, para la aplicación de la representación de Laviron en DGC de la disolución de ferroceno en EMImOS que se empleó anteriormente como referencia para el DPt.

La Figura 6.6.41 muestra que, al igual que se observaba en DPt, la separación de los picos se incrementa significativamente con el aumento de la velocidad de barrido aplicada. La forma de la representación, y los datos recogidos en la Tabla 5.6.21, indican que el par redox del ferroceno muestra un comportamiento quasirreversible en DGC cuando está disuelto en EMImOS, similar al observado en los estudios con los otros electrodos de trabajo. Por lo tanto, se aplica el mismo procedimiento para el cálculo de $E^{0'}$ del par redox usado para los electrodos anteriores, empleando de nuevo los cinco valores más altos de ambas series anódica y catódica. Las tendencias que siguen estos datos se describen en la ecuación (6.6.27) para los picos anódicos y en la ecuación (6.6.28) para los catódicos, siendo sus R^2 de 0.971 y 0.985 correspondientemente. El $E^{0'}$ de la referencia es de 0.093 V cuando se mide con el electrodo DGC, el cual se corresponde con el punto de corte de estas ecuaciones como se explica en apartados anteriores.

$$E_{pa} = 0.6049 + 0.2380 \log \nu \quad (6.6.27)$$

$$E_{pc} = -0.2147 - 0.1432 \log v \quad (6.6.28)$$

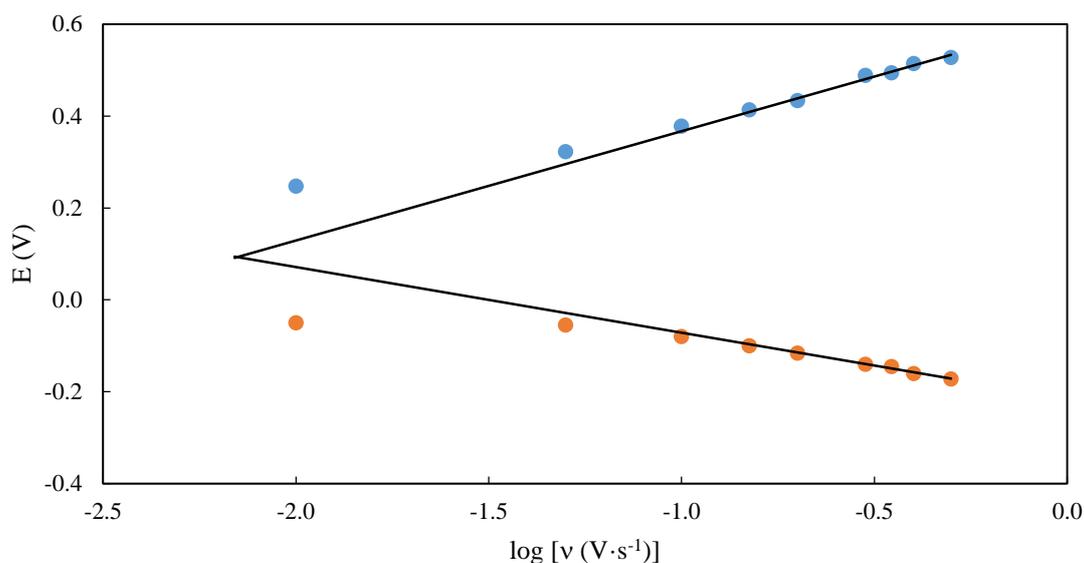


Figura 6.6.41. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DGC.

Por otro lado, partiendo de las i_p en A a cada v en $V \cdot s^{-1}$ de la Tabla 5.6.21, se realiza la representación de Randles-Sevcik (ecuación 4.6.2) para el electrodo DGC. Como en las celdas anteriores, la forma de los datos en la Figura 6.6.42 muestra una relación lineal entre i_p y $v^{1/2}$, la cual se encuentra descrita por las ecuaciones (6.6.29) y (6.6.30), siendo sus coeficientes de correlación de 0.985 y 0.9988 respectivamente.

$$i_{pa} = -1.6685 \cdot 10^{-5} + 1.2709 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.29)$$

$$i_{pc} = 1.0740 \cdot 10^{-6} - 1.3951 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad (6.6.30)$$

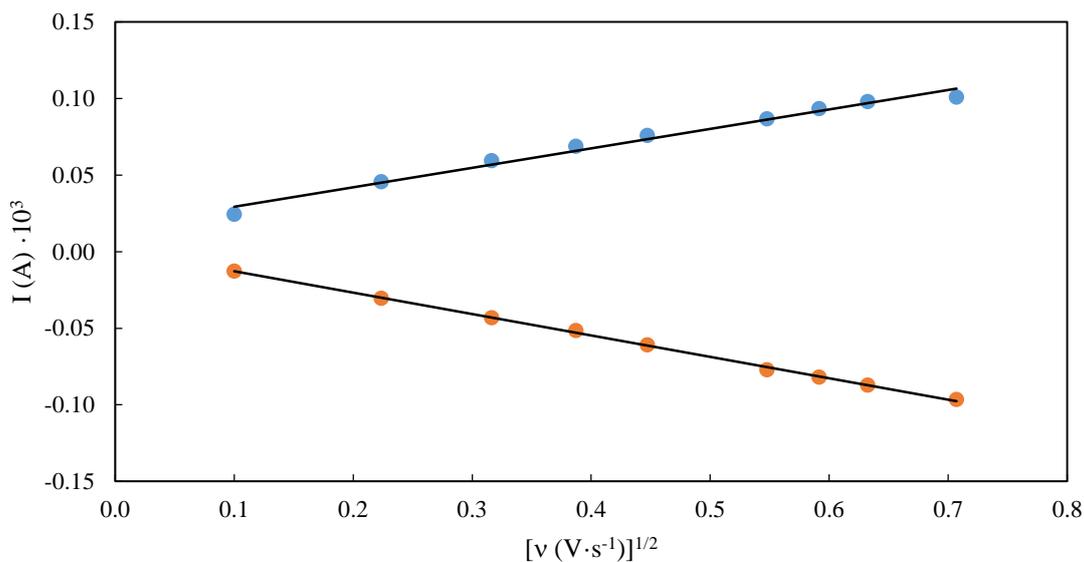


Figura 6.6.42. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DGC.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha explicado para estudios de Randles-Sevcik previos, este comportamiento indica la dependencia exclusiva de los procesos de reducción y oxidación del par redox del ferroceno con sus coeficientes de difusión bajo las condiciones experimentales empleadas. Además, la ratio entre las pendientes de las ecuaciones (6.6.29) y (6.6.30) es de 0.91, indicando que los coeficientes de difusión de las dos especies redox no presentan una diferencia significativa entre sus valores cuantitativos en estas condiciones. Al igual que en los electrodos de trabajo anteriores, al no poseer el coeficiente de difusión del ferroceno en este medio, se aplica al área teórica del electrodo de trabajo de carbono vítreo, 0.0707 cm^2 , para la conversión de los datos de intensidad de respuesta medidos por el equipo a densidad de corriente.

A continuación, se realiza al tratamiento de los resultados experimentales mostrados en las Figuras 5.6.49-5.6.51, como se hizo para los electrodos anteriores, y a su discusión. Estos datos se corresponden a las medidas con DGC de las mezclas salinas de PAN, previamente medidas con DPT, cuyo contenido de agua al final de la medida se recoge en la Tabla 5.6.22. Las curvas voltamperométricas que forman estos datos pueden observarse en las Figuras 6.6.43-6.6.45 para 0.100 , 0.010 y $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ dentro del rango de densidad de corriente absoluta de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

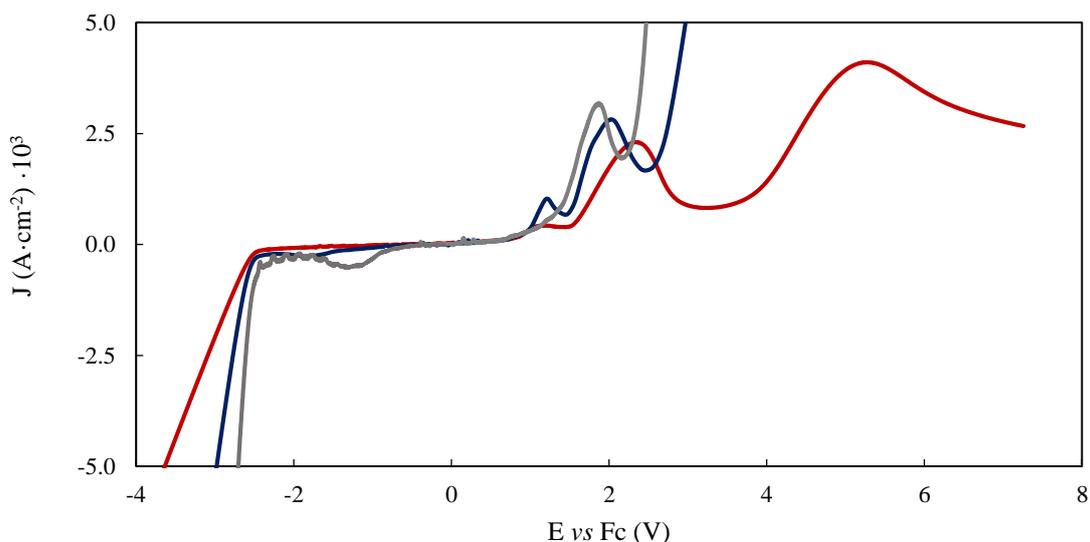


Figura 6.6.43. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rojo oscuro) y sus dos mezclas con 20 \%p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul oscuro) y otra en saturación (gris oscuro).

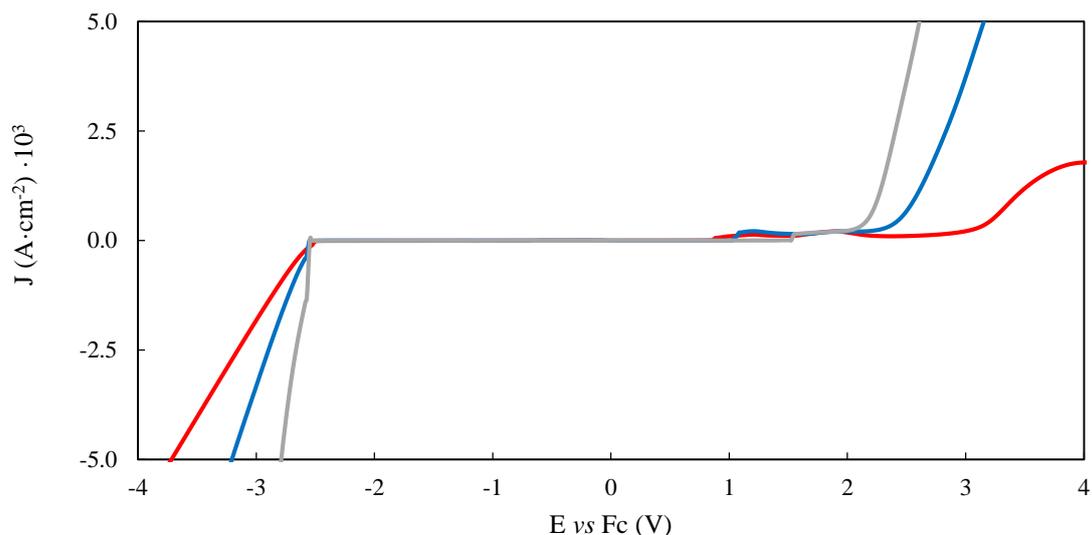


Figura 6.6.44. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul) y otra en saturación (gris).

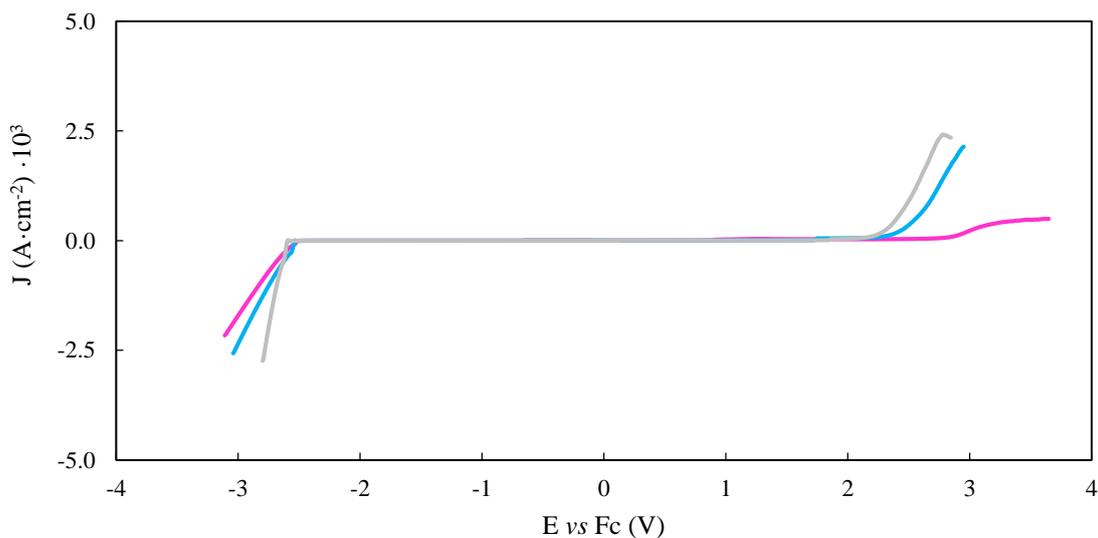


Figura 6.6.45. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rosa) y sus mezclas con 20 %p/p de agua sin Mg(SO₄) (azul claro) y en saturación (gris claro).

Los voltamperogramas de las Figuras 6.6.43-6.6.45 muestran que, como bien se observa para los otros dos electrodos de trabajo, el EMImOS puro presenta la ventana de potencial electroquímico más amplia entre las tres mezclas medidas, mostrando una gran variación de la forma de las curvas en el límite anódico. Por otro lado, el inicio de la respuesta de los voltamperogramas en el límite catódico no presenta una gran variación, como en SPE, aunque sí presenta pendientes diferentes para cada mezcla, mostrando variaciones notorias al alcanzar el criterio como en DPT. Asimismo, se aprecia en la Figura 6.6.45 que las curvas no alcanzan el criterio para ninguno de sus límites, destacando la mezcla con magnesio y el puro, que finalizan su límite anódico en un pico. Esta finalización en pico

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

del líquido iónico puro se aprecia a todas las velocidades y es comparable a la situación observada en DPt para 0.010 y 0.001 $V \cdot s^{-1}$. Al igual que para los electrodos anteriores, se asocian los límites de estos voltamperogramas con los procesos redox del agua, el cual se considera la variable principal que influye en la ventana como se explica en SPE y DPt, generándose hidrógeno y oxígeno en los extremos catódico y anódico respectivamente. De esta manera, el pico que establece el límite superior de la ventana en el puro correspondería al proceso de oxidación del agua, que al no ser el componente principal no permite alcanzar el criterio.

Asimismo, se aprecia que las ventanas mantienen el orden durante todas las velocidades de barrido medidas, la cual es la misma que la observada para el DPt a 0.001 $V \cdot s^{-1}$. Como se ha explicado en DPt, al comparar las Tablas 5.6.20 y 5.6.22 se detecta una pérdida considerable de agua que es mayor para la mezcla binaria. Previamente se ha determinado que en las medidas de DPt a 0.001 $V \cdot s^{-1}$ la mezcla binaria, con mayor contenido de agua inicial, tiene menos contenido de este componente que la ternaria, por lo que en todas las medidas posteriores en el tiempo que se corresponden con el electrodo de carbono vítreo DGC se mantiene el orden de concentración de agua. De esta forma, el EMImOS posee el menor contenido de agua presentando la ventana más amplia, seguido por la mezcla binaria y finalmente la disolución acuosa con sulfato de magnesio que presenta la más estrecha.

Los valores de potencial tomados para los límites y las ventanas de potencial electroquímico resultantes para cada mezcla se muestran en la Tabla 6.6.11, donde se verifica cuantitativamente las observaciones realizadas para las Figuras 6.6.43-6.6.45. Asimismo, se puede ver que los valores registrados no siguen la tendencia general respecto a v , si bien esto se relaciona con la toma necesaria de valores por debajo del criterio establecido, pudiendo ver en las Figuras 5.6.51 y 5.6.52 que las curvas voltamperométricas de las disoluciones acuosas sí presentan una forma que indica un aumento de EPW con la disminución de la velocidad de barrido.

Tabla 6.6.11. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a 5 $mA \cdot cm^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 V$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).

MUESTRA	WE	v ($V \cdot s^{-1}$)	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)	EPW (V)
EMImOS	DGC	0.100	-3.636	5.268 (4.11 $mA \cdot cm^{-2}$)	8.904
EMImOS+H ₂ O	DGC	0.100	-2.978	2.970	5.948
EMImOS+MgSO ₄	DGC	0.100	-2.701	2.472	5.173
EMImOS	DGC	0.010	-3.718	4.020 (1.78 $mA \cdot cm^{-2}$)	7.738
EMImOS+H ₂ O	DGC	0.010	-3.205	3.153	6.358
EMImOS+MgSO ₄	DGC	0.010	-2.787	2.610	5.397
EMImOS	DGC	0.001	-3.109 (-2.16 $mA \cdot cm^{-2}$)	3.647 (4.95 $mA \cdot cm^{-2}$)	6.756
EMImOS+H ₂ O	DGC	0.001	-3.039 (-2.57 $mA \cdot cm^{-2}$)	2.952 (2.14 $mA \cdot cm^{-2}$)	5.991
EMImOS+MgSO ₄	DGC	0.001	-2.799 (-2.74 $mA \cdot cm^{-2}$)	2.781 (2.42 $mA \cdot cm^{-2}$)	5.580

Al igual que para los electrodos anteriores, se realiza un análisis de los picos que aparecen en las curvas voltamperométricas mostradas en las Figuras 6.6.43-6.6.45. De manera general, se aprecia una estructura de tres picos, similar a los observados en DPt, con uno catódico alrededor de -1.8 V, que solo es detectable a la mayor velocidad de barrido, y dos anódicos alrededor de 1.5 y 2.0 V. Debido a la semejanza de estos picos con los determinados en los estudios anteriores, se realiza la misma asociación vinculando el catódico a una etapa en la evolución a hidrógeno y los anódicos a procesos de oxidación del agua.

Como en el estudio de los líquidos iónicos próticos, se procede a comparar los resultados en los diferentes electrodos de trabajo para el EMImOS puro y sus mezclas. Sin embargo, en esta ocasión la comparación presenta complicaciones por la variación en el contenido de agua de las muestras, como se refleja en las Tablas 5.6.20 y 5.6.22. Por este motivo, la comparación se centra en el ALI puro, que presenta una variación en la concentración de agua relativamente despreciable respecto las mezclas acuosas.

Al igual que para los PLIs, en los resultados del EMImOS puro se presentan valores de ventana de potencial electroquímico más anchos con DGC que DPt. Sin embargo, al contrario que para EAN y PAN, en este caso se aprecian diferencias en ambos límites, siendo las observadas en el límite anódico mucho más significativas. Por otro lado, la EPW medida en DRP-C110 muestra límites más estrechos que los electrodos de disco, lo que en parte se relaciona con el uso de la técnica de voltamperometría cíclica que requiere de un intervalo de trabajo fijo, el cual no abarca toda la ventana del EMImOS. Además, se ha observado una gran interacción entre el ALI y el SPE, de tal manera que se aprecia visualmente como este líquido iónico disuelve la capa de protección del electrodo, encontrando en ocasiones partículas de grafito en suspensión en la muestra que invalidan las medidas requiriendo su repetición.

7. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo, se ha realizado una caracterización física y electroquímica de mezclas de dos PLIs (EAN y PAN) con agua o sales de nitrato de diferentes cationes, entre los que se encuentran el litio, el calcio, el magnesio y el aluminio. El estudio de estos LIs y sus mezclas ha comprendido cinco propiedades físicas (ρ , η , κ , n_D y σ) y medidas voltamperométricas con tres electrodos de trabajo (DRP-C110, DPt y DGC), aunque algunas de las muestras no se han podido medir en todas las propiedades. Por otra parte, también se ha realizado el estudio voltamperométrico del EMImOS y sus dos mezclas con un 20 %p/p de agua, sin sulfato de magnesio incorporado y en saturación.

Como parte del estudio, se han comparado los resultados obtenidos con los valores encontrados en el estado del arte, del que se ha hecho una exhaustiva búsqueda bibliográfica. Los datos publicados, los cuales poseen habitualmente una limitación en la información del contenido en agua o en el intervalo medido, tanto de concentración como de temperatura, presentan una gran dispersión. Con este trabajo se constata la importancia de estudiar el efecto del agua en pequeñas cantidades en EAN y PAN, así como la necesidad de un control preciso de esta sustancia cuando se miden algunas de sus propiedades, especialmente las de transporte. Por otra parte, a pesar de esta abundancia de publicaciones, se han encontrado pocos estudios que aborden un estudio experimental de las propiedades físicas del EAN y PAN con sales de su mismo anión, aportando en este trabajo un amplio estudio para cuatro de estas sales.

En términos globales, el trabajo realizado ha alcanzado una gran parte de los objetivos propuestos, con algunas limitaciones en parte de la caracterización. De esta forma, los resultados experimentales obtenidos permiten, tras su tratamiento y discusión, extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Las cinco propiedades físicas estudiadas pueden correlacionarse con el contenido en agua en los rangos trabajados. Las expresiones que describen estas relaciones establecen que, a un incremento de la concentración de agua, se produce un aumento de κ y σ , mientras que se reducen ρ , η y n_D .
2. ρ , η y κ también pueden correlacionarse con la temperatura. Estas correlaciones se han ajustado mediante el modelo VTF, siendo no lineales por el de Arrhenius. Dentro del intervalo estudiado, el incremento de temperatura presenta los mismos efectos en las propiedades físicas que los descritos para el contenido de agua.
3. La influencia de la temperatura en ρ , η y κ es más significativa que la del contenido de agua en los rangos estudiados.
4. El efecto producido por ambas variables, w y T , presenta una mayor intensidad en las propiedades relacionadas con los fenómenos de transporte, η y κ .
5. Se han establecido expresiones que relacionan ρ , η y κ con el contenido de agua y la temperatura simultáneamente, pudiendo ajustar los datos con buenas desviaciones.
6. La incorporación de las sales de nitrato a los PLIs produce efectos inversos a los descritos para el contenido de agua, pudiendo correlacionarse con la concentración del catión metálico, salvo para σ . En esta propiedad física, sólo la adición de la sal de aluminio genera este efecto inverso al del agua.

CONCLUSIONES GENERALES

7. En general, la intensidad del efecto de las sales dentro de una propiedad física puede asociarse con el $U(r_{ion})$ de sus cationes metálicos ($Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$), si bien hay excepciones puntuales. Asimismo, su influencia en las propiedades de transporte decrece al aumentar la temperatura.

8. Específicamente en las mezclas EAN+LiNO₃, se puede asociar la intensidad del efecto con el contenido final del catión metálico. De manera que, al incrementar la cantidad de sal, se produce una mayor variación. Sin embargo, en algunas propiedades también se observa una reducción de la influencia por unidad molar con este incremento.

9. Exceptuando para σ , el efecto de la adición de LiNO₃ a EAN se ha correlacionado con la temperatura y/o el contenido del catión metálico, adicionándose como nuevos parámetros en las expresiones indicadas en el punto 3 de estas conclusiones. Así se obtuvieron expresiones que correlacionan las diferentes propiedades con hasta tres variables diferentes: contenido en agua, concentración de Li⁺ y temperatura.

10. En relación con los fenómenos de transporte, se ha aplicado la regla de Walden, por la cual se ha determinado que todas las mezclas presentan un comportamiento subiónico, salvo la mezcla PAN+Al(NO₃)₃, que tiene carácter superiónico.

11. Los cambios observados en las propiedades físicas se han podido relacionar, en su mayoría, con las alteraciones en la estructura que se genera en los PLIs. Un ejemplo, es el doble salto estructural que produce el catión de litio en la superficie del EAN, cuyo efecto se refleja en σ de esta mezcla.

12. En relación con el estudio voltamperométrico, el par redox de referencia, usando ferroceno, presenta un comportamiento reversible o quasirreversible para todos los sistemas, siendo sus procesos de reducción y oxidación dependientes de manera exclusiva de los coeficientes de difusión de las correspondientes especies.

13. Basándose en estudios publicados y en la generación de gases, se han vinculado las reacciones limitantes con la reducción a hidrógeno (límite catódico) y con la oxidación a oxígeno (límite anódico). Entre ambas reacciones redox limitantes, se han encontrado varias de menor intensidad que se asocian a etapas redox de la evolución de estos dos compuestos.

14. La disminución de la velocidad de barrido aplicada produce, por norma general, un ensanchamiento de la ventana de potencial electroquímico, al mismo tiempo que realza los efectos producidos por las sustancias adicionadas.

15. No se ha podido establecer una dependencia definida entre el contenido de agua y la ventana de potencial electroquímico del EAN, observándose la ausencia de cambios significativos en D_{Pt} y un salto entre dos potenciales límite de reducción cuando se emplea DGC.

16. La incorporación de las sales inorgánicas, a los PLIs, genera efectos variables en las curvas voltamperométricas que no se han podido vincular globalmente a las características propias de los cationes adicionados. Dentro de estos efectos se observa que:

16.1. El catión de calcio genera, en general, un aumento de EPW.

16.2. El catión de litio ha generado, dependiendo del electrodo de trabajo y la velocidad de barrido aplicadas, un efecto de ampliación de la EPW de una intensidad variable entre no significativo y el del catión de calcio. La única excepción es en la medida con SPE, donde ha producido una reducción de la EPW del EAN.

16.3. El catión de magnesio tiende a reducir la respuesta de las reacciones redox, provocando en ocasiones que no se alcance el criterio para establecer el límite o que los picos aparezcan a potenciales más alejados, ampliando en ambos casos EPW, pero de forma irregular. Destaca la mezcla PAN+Mg(NO₃)₂ que ha mostrado una escasa respuesta de intensidad.

16.4. El catión de aluminio actúa irregularmente, influyendo de manera contraria al de magnesio. Esto implica que, en ocasiones, ha favorecido reacciones tempranas de reducción, estrechando significativamente EPW.

17. Las variaciones generadas en las ventanas de potencial electroquímico por la adición de sustancias aparecen principalmente en el límite catódico para los PLIs, salvo que se encuentren relacionados con el estado físico de la mezcla como puede ser en las mezclas con los cationes de calcio y magnesio.

18. La adición de agua han mostrado una influencia fundamental en el EMImOS, siendo el principal responsable de la significativa reducción de la ventana de potencial electroquímico.

19. El catión de magnesio parece funcionar como ralentizador del intercambio de agua entre la mezcla de EMImOS y la atmósfera, pero no parece presentar un efecto significativo por su propia presencia en las ventanas de potencial electroquímico.

20. Las mezclas basadas en el EMImOS presentan las variaciones de su ventana de potencial electroquímico en ambos límites.

21. En general, con todos los líquidos iónicos, se han obtenido ventanas más anchas al medir con los electrodos basados en carbono, lo cual se vincula a una capacidad catalítica de la reacción de reducción por parte del platino.

22. Respecto al punto anterior, se ha encontrado una excepción en el EMImOS puro con el electrodo DRP-C110, en la que se ha observado una EPW menor que en los otros electrodos de trabajo. Este hecho se ha asociado a que, durante la medida, el ALI disolvía la capa de protección del electrodo, produciendo una pérdida de material, además de la contaminación de la muestra, si no se trabajaba con precaución.

Volviendo al objetivo general, parece prometedor la posibilidad de incorporar a los líquidos iónicos estudiados un cosolvente o nuevos iones sin producir grandes variaciones en algunas de las propiedades. Si bien, algunas mezclas como PAN con nitrato de magnesio, se podrían descartar como posibles electrolitos, siendo en este caso por su reducida conductividad eléctrica y la correspondiente consecuencia en su ventana de potencial electroquímico sin significativa actividad redox.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Sochová, I.; Hofman, J.; Holoubek, I. Effects of seven organic pollutants on soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environ. Int.* **2007**, *33*, 798–804.
2. White, R. F.; Proctor, S. P. Solvents and neurotoxicity. *Lancet*, **1997**, *349*, 1239–1243.
3. Schenker, M. B.; Jacobs, J. A. Respiratory effects of organic solvent exposure. *Tuber. Lung Dis.* **1996**, *77*, 4–18.
4. Guo, F.; Hase, W.; Ozaki, Y.; Konno, Y.; Inatsuki, M.; Nishimura, K.; Hashimoto, N.; Fujita, O. Experimental study on flammability limits of electrolyte solvents in lithium-ion batteries using a wick combustion method. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2019**, *109*, 109858.
5. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imp. Sci. Petersbg.* **1914**, 405–422.
6. Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
7. Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, 1^a ed.; Springer-Science+Business Media, Nueva York, USA, **2002**; *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*.
8. Pham T. P.; Cho, C.-W.; Yun, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water Res.* **2010**, *44*, 352–372.
9. Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z. Toxicity of Ionic Liquids. *CLEAN – Soil Air Water* **2007**, *35*, 42–48.
10. Bubalo, M. C.; Radošević, K.; Redovniković, I. R.; Halambek, J.; Srček, V. G. A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *99*, 1–12.
11. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Chemistry. Ionic Liquids--Solvents of the Future?. *Science* **2003**, *302*, 792–793.
12. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, 1^a ed.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2003**; *ACS Symposium Series Volume 856*.
13. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2002**; *ACS Symposium Series Volume 818*.
14. Chiappe, C.; Pieraccini, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297.
15. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethylether mixtures. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23–25.

BIBLIOGRAFÍA

16. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Reddy, R. G.; Rogers, R. D. Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids. In *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, 1^a ed.; Rogers, R. D., Seddon, K. R., Eds.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, 2003; *ACS Symposium Series Volume 856*, pp. 121–133.
17. Gordon, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *222*, 101–117.
18. Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilke, J. S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181–188.
19. Piotr Marszał, M.; Kaliszan, R. Application of Ionic Liquids in Liquid Chromatography. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 127–140.
20. Ferraz, R.; Prudêncio, C.; Vieira, M.; Fernandes, R.; Noronha, J. P.; Petrovski, Z. Ionic Liquids Synthesis – Methodologies. *Organic Chem. Curr. Res.* **2015**, *4*, 1.
21. Kärkkäinen, J. Preparation and Characterization of Some Ionic Liquids and Their Use in the Dimerization Reaction of 2-methylpropene. *Acta Universitatis Ouluensis, Universidad de Oulu, Finlandia*, **2007**.
22. Galiński, M.; Lewandowski, A.; Sępnia, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
23. Lewandowski, A.; Świdorska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
24. Menne, S.; Pires, J.; Anouti, M.; Balducci, A. Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 39–41.
25. Giffin, G. A. Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery technologies. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13378–13389.
26. Liu, Z.; Bertram, P.; Endres, F. Bio-degradable zinc-ion battery based on a Prussian blue analogue cathode and a bio-ionic liquid-base electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 2021–2027.
27. Gao, X.; Mariani, A.; Jeong, S.; Liu, X.; Dou, X.; Ding, M.; Moretti, A.; Passerini, S. Prototype rechargeable magnesium batteries using ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources* **2019**, *423*, 52–59.
28. Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Ausín, D.; Martinelli, A.; Yaghini, N.; Gollas, B.; Kriechbaum, M.; Russina, O.; Triolo, A.; López-Lago, E.; Varela, L. M. Mesostructure and physical properties of aqueous mixtures of the ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium octyl sulfate doped with divalente sulfate salts in the liquid and the mesomorphic states. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8724–8736.
29. Allen, M.; Evans, D. F.; Lumry, R. Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate + water system: Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities. *J. Solut. Chem.* **1985**, *14*, 549–560.

30. Anaredy, R. S.; Lucio, A. J.; Shaw, S. K. Adventitious Water Sorption in a Hydrophilic and a Hydrophobic Ionic Liquid: Analysis and Implications. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416.
31. Angell, C. A.; Xu, W.; Belieres, J.; Yoshizawa, M. Ionic liquids and ionic liquid acids with high temperature stability for fuel cell and other high temperature applications, method of making and cell employing same. US Patent US 7,867,658 B2; filed 03 May 2004 and issued 11 January 2011.
32. Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Dridi, Y.; Galiano, H.; Lemordant, D. Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13335–13343.
33. Atkin, R.; Warr, G. G. Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162–5168.
34. Atkin, R.; Warr, G. G. The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166.
35. Atkin, R.; Warr, G. G. Bulk and Interfacial Nanostructure in Protic Room Temperature Ionic Liquids. In *Ionic Liquids: From Knowledge to Application*; Plechkova, N. V., Rogers, R. D., Seddon, K. R.; American Chemical Society, Washington D.C., USA, **2009**; *ACS Symposium Series Volume 1030*, pp. 317–333.
36. Bahadur, I.; Naidoo, M.; Naidoo, P.; Ramdath, S.; Ramjugernath, D.; Ebenso, E. E. Screening of environmental friendly ionic liquid as a solvent for the different types of separations problem: Insight from activity coefficients at infinite dilution measurement using (gas + liquid) chromatography technique. *J. Chem. Thermodynamics* **2016**, *92*, 35–42.
37. Barycki, M.; Sosnowska, A.; Gajewicz, A.; Bobrowski, M.; Wileńska, D.; Skurski, P.; Gieldoń, A.; Czaplowski, C.; Uhl, S.; Laux, E.; Journot, T.; Jeandupeux, L.; Keppner, H.; Puzyn, T. Temperature-dependent structure-property modeling of viscosity for ionic liquids. *Fluid Ph. Equilibria* **2016**, *427*, 9–17.
38. Belieres, J.; Gervasio, D.; Angell, A. Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for >100 °C fuel cells. *Chem. Commun.* **2006**, 4799–4801.
39. Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. Étude électrochimique du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K : établissement d'une échelle de potentiel redox. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44.
40. Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. Ionic liquids in separation techniques. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 6–18.
41. Bonetti, M.; Oleinikova, A.; Bervillier, C. Coexistence Curve of the Ionic Binary Mixture Ethylammonium Nitrate-n-Octanol: Critical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2164–2173.

BIBLIOGRAFÍA

42. Bouzón Capelo, S.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O.; Rodríguez, J. R.; Turmine, M.; Varela, L. M. Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312.
43. Cabeza, O.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Otero-Cemadas, L.; López-Lago, E.; Méndez-Morales, T.; Varela, L. M. Physical properties of aqueous mixtures of the ionic 1-ethyl-3-methylimidazolium octyl sulfate: A new ionic rigid gel. *J. Chem. Thermodynamics* **2014**, *75*, 52–57.
44. Cabeza, O.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Ausín, D.; Martinelli, A.; López-Lago, E.; Varela, L. M. Tuning physical properties and mesomorphic structures in aqueous 1-ethyl-3-methylimidazolium octylsulfate rigid-gel with univalent salt doping. *J. Chem. Thermodynamics* **2017**, *112*, 267–275.
45. Campetella, M.; Mariani, A.; Sadun, C.; Wu, E.; Castner, E. W.; Gontrani, L. Structure and dynamics of propylammonium nitrate-acetonitrile mixtures: An intricate multi-scale system probed with experimental and theoretical techniques. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 134507.
46. Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R.; Vázquez-Fernández, I. Protonic Ammonium Nitrate Ionic Liquids and Their Mixtures: Insights into Their Thermophysical Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406.
47. Chagnes, A.; Tougui, A.; Carré, B.; Ranganathan, N.; Lemordant, D. Abnormal Temperature Dependence of the Viscosity of Ethylammonium Nitrate–Methanol Ionic Mixtures. *J. Sol. Chem.* **2004**, *33*, 247–255.
48. Costa, A. J. L.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. Densities and Viscosities of 1-Ethyl-3-methylimidazolium n-Alkyl Sulfates. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 3433–3441.
49. Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Roman, R.; Casassa, E. Z. Micelle Formation in Ethylammonium Nitrate, a Low-Melting Fused Salt. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *88*, 89–96.
50. Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. Micelle Size in Ethylammonium Nitrate As Determined by Classical and Quasi-Elastic Light Scattering. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541.
51. Filippov, A.; Alexandrov, A. S.; Gimatdinov, R.; Ullah Shah, F. Unusual ion transport behaviour of ethylammonium nitrate mixed with lithium nitrate. *J. Mol. Liq.* **2021**, *340*, 116841.
52. Frost, D. S.; Ngan, M.; Dai, L. L. Spontaneous Transport of Microparticles across Liquid–Liquid Interfaces. *Langmuir* **2013**, *29*, 9310–9315.
53. Frost, D. S.; Machas, M.; Perea, B.; Dai, L. L. Nonconvective Mixing of Miscible Ionic Liquids. *Langmuir* **2013**, *29*, 10159–10165.

54. García-Garabal, S.; Vila, J.; Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Segade, L.; Tojo, E.; Verdía, P.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Transport properties for 1-ethyl-3-methylimidazolium n-alkyl sulfates: Possible evidence of grotthuss mechanism. *Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 94–102.
55. Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O.; Fedorov, M.; Lynden-Bell, R. M.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Molecular dynamics simulations of the structure and single-particle dynamics of mixtures of divalent salts and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124507.
56. Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Montes-Campos, A.; Otero, J. C.; López Lago, E.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Solvation of Al³⁺ cations in bulk and confined protic ionic liquids: a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19071–19081.
57. Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.
58. Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. Formation of Amphiphile Self-Assembly Phases in Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4082–4088.
59. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
60. Greaves, T. L.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J. Effect of protic ionic liquids (PILs) on the formation of non-ionic dodecyl poly(ethylene oxide) surfactant self-assembly structures and the effect of these surfactants on the nanostructure of PILs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20441–20452.
61. Hadded, M.; Biquard, M.; Letellier, P.; Schaal, R. Propriétés volumiques du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K et de ses mélanges avec l'eau. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 565–570.
62. Hadded, M.; Bahri, H.; Letellier, P. Tensions superficielles des mélanges binaires EAU-Nitrate d'éthylammonium à 298 K. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 419–426.
63. Hadded, M.; Mayaffre, A.; Letellier, P. Tensions superficielles des solutions idéales: Application aux solvants binaires constitués de méthanol et de nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K. *J. Chim. Phys.* **1989**, *86*, 525–537.
64. Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P. Viscosity, Interfacial Tension, Density, and Refractive Index of Ionic Liquids [EMIM][MeSO₃], [EMIM][MeOHPO₂], [EMIM][OcSO₄], and [BBIM][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2576–2583.
65. Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. Effect of Lithium Ions on Rheology and Interfacial Forces in Ethylammonium Nitrate and Ethanolammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967.

BIBLIOGRAFÍA

66. Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M. W. Is the boundary layer of an ionic liquid equally lubricating at higher temperature?. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9232–9239.
67. Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. Water concentration dependence of the refractive index of various ionic liquid-water mixtures. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 283–286.
68. Kaneko, K.; Izumi, Y.; Kitawaki, K.; Hattori, S.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. Effect of alkyl chain length of protic ionic liquids on dynamic and static properties of alkylammonium nitrate/water mixtures. *J. Mol. Liq.* **2021**, *329*, 115610.
69. Kanzaki, R.; Uchida, K.; Song, X.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. Acidity and Basicity of Aqueous Mixtures of a Protic Ionic Liquid, Ethylammonium Nitrate. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1347–1349.
70. Kawada, S.; Watanabe, S.; Tadokoro, C.; Sasaki, S. Effects of Alkyl Chain Length of Sulfate and Phosphate Anion-Based Ionic Liquids on Tribochemical Reactions. *Tribology Letters* **2018**, *66*, 8.
71. Krueger, M.; Bründermann, E.; Funkner, S.; Weingärtner, H.; Havenith, M. Communications: Polarity fluctuations of the protic ionic liquid ethylammonium nitrate in the terahertz regime. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 101101.
72. Kundu, N.; Roy, A.; Dutta, R.; Sarkar, N. Translational and Rotational Diffusion of Two Differently Charged Solutes in Ethylammonium Nitrate–Methanol Mixture: Does the Nanostructure of the Amphiphiles Influence the Motion of the Solute?. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 5481–5490.
73. López-Barrón, C. R.; Wagner, N. J. Structural Transitions of CTAB Micelles in a Protic Ionic Liquid. *Langmuir* **2012**, *28*, 12722–12730.
74. Lucio, A. J.; Shaw, S. K.; Zhang, J.; Bond, A. M. Double-Layer Capacitance at Ionic Liquid–Boron-Doped Diamond Electrode Interfaces Studied by Fourier Transformed Alternating Current Voltammetry. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11777–11788.
75. Malham, I. B.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. Part I: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoro borate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory. *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 1132–1143.
76. Mariani, A.; Russina, O.; Caminiti, R.; Triolo, A. Structural organization in a methanol:ethylammonium nitrate (1 :4) mixture: A joint X-ray /Neutron diffraction and computational study. *J. Mol. Liq.* **2015**, *212*, 947–956.
77. Mariani, A.; Caminiti, R.; Ramondo, F.; Salvitti, G.; Mocci, F.; Gontrani, L. Inhomogeneity in Ethylammonium Nitrate–Acetonitrile Binary Mixtures: The Highest “Low q Excess” Reported to Date. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3512–3522.

78. Mariani, A.; Bonomo, M.; Wu, B.; Centrella, B.; Dini, D.; Castner Jr., E. W.; Gontrani, L. Intriguing transport dynamics of ethylammonium nitrate–acetonitrile binary mixtures arising from nano-inhomogeneity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27212–27220.
79. Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Solvation of Lithium Salts in Protic Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 761–770.
80. Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodriguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Russina, O.; Varela, L. M. Nanostructure of mixtures of protic ionic liquids and lithium salts: effect of alkyl chain length. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5298–5307.
81. Moore, L. J.; Summers, M. D.; Ritchie, A. D. Optical trapping and spectroscopic characterisation of ionic liquid Sol.s. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13489–13498.
82. Nancarrow, P.; Al-Othman, A.; Kumar Mital, D.; Döpking, S. Comprehensive analysis and correlation of ionic liquid conductivity data for energy applications. *Energy* **2021**, *220*, 119761.
83. Oleinikova, A.; Bonetti, M. Critical Behavior of the Electrical Conductivity of Concentrated Electrolytes: Ethylammonium Nitrate in n-Octanol Binary Mixture. *J. Sol. Chem.* **2002**, *31*, 397–413.
84. Perlt, E.; Ray, P.; Hansen, A.; Malberg, F.; Grimme, S.; Kirchner, B. Finding the best density functional approximation to describe interaction energies and structures of ionic liquids in molecular dynamics studies. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 193835.
85. Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J. E. Model System for Concentrated Electrolyte Solutions: Thermodynamic and Transport Properties of Ethylammonium Nitrate in Acetonitrile and in Water. *J. Solution Chem.* **1993**, *22*, 1159–1178.
86. Poole, C. F.; Kersten, B. R.; Ho, S. S.; Coddens, M. E.; Furton, K. G. Organic Salts, Liquid at Room Temperature, as Mobile Phases in Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1986**, *352*, 407–425.
87. Poole, C. F. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037*, 49–82.
88. Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. Excess enthalpy and excess volume for binary systems of two ionic liquids + water. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 29–33.
89. Prabhu, S. R.; Dutt, G. B. Does Addition of an Electrolyte Influence the Rotational Diffusion of Nondipolar Solutes in a Protic Ionic Liquid?. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316.
90. Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. Surface Ordering in Binary Mixtures of Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4264–4267.

BIBLIOGRAFÍA

91. Rilo, E.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Density and Derived Thermodynamic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alkyl Sulfate Ionic Liquid Binary Mixtures with Water and with Ethanol from 288 K to 318 K. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2136–2142.
92. Rilo, E.; Vila, J.; García-Garabal, S.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Electrical Conductivity of Seven Binary Systems Containing 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium Alkyl Sulfate Ionic Liquids with Water or Ethanol at Four Temperatures. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1411–1418.
93. Russina, O.; Gontrani, L.; Fazio, B.; Lombardo, D.; Triolo, A.; Caminiti, R. Selected chemical-physical properties and structural heterogeneities in 1-ethyl-3-methylimidazolium alkyl-sulfate room temperature ionic liquids. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 259–262.
94. Russina, O.; Mariani, A.; Caminiti, R.; Triolo, A. Structure of a Binary Mixture of Ethylammonium Nitrate and Methanol. *J. Solution Chem.* **2015**, *44*, 669–685.
95. Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M.; Varela, L. M.; Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O. Surface and bulk characterisation of mixtures containing alkylammonium nitrates and water or ethanol: Experimental and simulated properties at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670.
96. Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersen, B. R.; Poole, C. F. Solvent properties of liquid organic salts used as mobile phases in microcolumn reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **1987**, *411*, 61–79.
97. Shotwell, J. B.; Flowers II, R. A. Electrochemical Investigation of the Solvolytic Properties of Ethylammonium Nitrate (EAN) and Propylammonium Nitrate (PAN). *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226.
98. Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Atkin, R. Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.
99. Smith, J. A.; Webber, G. B.; Warr, G. G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. Shear dependent viscosity of poly(ethylene oxide) in two protic ionic liquids. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 56–60.
100. Snook, G. A.; Greaves, T. L.; Best, A. S. A comparative study of the electrodeposition of polyaniline from a protic ionic liquid, an aprotic ionic liquid and neutral aqueous solution using anilinium nitrate. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7622–7629.
101. Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y.; Kohara, S.; Watanabe, M.; Ishiguro, S.; Umabayashi, Y. Structural Heterogeneity and Unique Distorted Hydrogen Bonding in Primary Ammonium Nitrate Ionic Liquids Studied by High-Energy X-ray Diffraction Experiments and MD Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2801–2813.

102. Sonnleitner, T.; Nikitina, V.; Nazet, A.; Buchner, R. Do H-bonds explain strong ion aggregation in ethylammonium nitrate + acetonitrile mixtures?. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18445–18452.
103. Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M.; Wynne, K.; Buchner, R. Ultra-Broadband Dielectric and Optical Kerr-Effect Study of the Ionic Liquids Ethyl and Propylammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8826–8841.
104. Sugden, S.; Wilkins, H. CLXVII.—The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298.
105. Suryanto, B. H. R.; Gunawan, C. A.; Lu, X.; Zhao, C. Tuning the electrodeposition parameters of silver to yield micro/nano structures from room temperature protic ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 98–105.
106. Thater, J. C.; Gérard, V.; Stubenrauch, C. Microemulsions with the Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate: Phase Behavior, Composition, and Microstructure. *Langmuir* **2014**, *30*, 8283–8289.
107. Turton, D. A.; Sonnleitner, T.; Ortner, A.; Walther, M.; Hefter, G.; Seddon, K. R.; Stana, S.; Plechkova, N. V.; Buchner, R.; Wynne, K. Structure and dynamics in protic ionic liquids: A combined optical Kerr-effect and dielectric relaxation spectroscopy study. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 145–153.
108. Usula, M.; Matteoli, E.; Leonelli, F.; Mocci, F.; Marincola, F. C.; Gontrani, L.; Porcedda, S. Thermo-physical properties of ammonium-based ionic liquid + N-methyl-2-pyrrolidone mixtures at 298.15 K. *Fluid Ph. Equilibria* **2014**, *383*, 49–54.
109. Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. Probing the protic ionic liquid surface using X-ray reflectivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20828–20835.
110. Wakeham, D.; Eschebach, D.; Webber, G. B.; Atkin, R.; Warr, G. G. Surface Composition of Mixtures of Ethylammonium Nitrate, Ethanolammonium Nitrate, and Water. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1554–1556.
111. Weingärtner, H.; Merkel, T.; Käshammer, S.; Schröer, W.; Wiegand, S. The Effect of Short-Range Hydrogen-Bonded Interactions on the Nature of the Critical Point of Ionic Fluids. Part I: General Properties of the New System Ethylammonium Nitrate+n-Octanol with an Upper Consolute Point Near Room Temperature. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 970–975.
112. Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatze, U. Dielectric Spectroscopy of the Room Temperature Molten Salt Ethylammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8646–8650.
113. Yalcin, D.; Drummond, C. J.; Greaves, T. L. High throughput approach to investigating ternary solvents of aqueous non-stoichiometric protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6810–6827.

BIBLIOGRAFÍA

114. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Volumetric Properties of Ethylammonium Nitrate + γ -Butyrolactone Binary Systems: Solvation Phenomena from Density and Raman Spectroscopy. *J. Solut. Chem.* **2010**, *39*, 1531–1548.
115. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic RTILs: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and ethylammonium nitrate. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718*, 189–195.
116. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Transport and Thermodynamic Properties of Ethylammonium Nitrate–Water Binary Mixtures: Effect of Temperature and Composition. *J. Solut. Chem.* **2015**, *44*, 686–702.
117. Chen, Y.; Cao, Y.; Lu, X.; Zhao, C.; Yan, C.; Mu, T. Water sorption in protic ionic liquids: correlation between hygroscopicity and polarity. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1959–1967.
118. Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Franjo, C.; Cabeza, O. Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Ph. Equilibria* **2009**, *278*, 36–40.
119. Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 4ª ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, **1996**.
120. De Caro, C. A.; Aichert, A. Coulometric Karl Fischer Titration. Presentación. Mettler-Toledo GmbH, Analytical **2017**. (https://www.researchgate.net/publication/320833939_Coulometric_Karl_Fischer_Titration) (última fecha de acceso 16/01/2022)
121. Piller, S.; Perrin, M.; Jossen, A. Methods for state-of-charge determination and their applications. *J. Power Sources* **2001**, *96*, 113–120.
122. Popp, H.; Koller, M.; Jahn, M.; Bergmann, A. Mechanical methods for state determination of Lithium-Ion secondary batteries: A review. *J. Energy Storage* **2020**, *32*, 101859.
123. Cao-Paz, A. M.; Marcos-Acevedo, J.; del Río-Vázquez, A.; Martínez-Peñalver, C.; Lago-Ferreiro, A.; Nogueiras-Meléndez, A. A.; Doval-Gandoy, J. A Multi-Point Sensor Based on Optical Fiber for the Measurement of Electrolyte Density in Lead-Acid Batteries. *Sensors* **2010**, *10*, 2587–2608.
124. Tipler, P. A.; Mosca, G. *Física para la ciencia y la tecnología. I: Mecánica, oscilaciones y ondas, termodinámica*, 6ª ed., Vol. 1; Reverté, Barcelona, España, **2010**.
125. Creus Solé, A. *Instrumentación Industrial*, 7ª ed.; Marcombo, Barcelona, España, **2005**.
126. Webster, J. G. *Mechanical Variables Measurement - Solid, Fluid, and Thermal*, 1ª ed.; CRC Press, USA, **1999**.
127. Tropea, C.; Yarin, A. L.; Foss, J. F. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*; Springer, Berlín, Alemania, **2007**.
128. Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 5ª ed., Vol. 2; McGraw-Hill, Madrid, España, **2004**.

129. Colliou, A. M.; Powney, D. J. *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*; Reverté, Barcelona, España, **1977**.
130. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases & liquids*, 4ª ed.; McGraw-Hill, Nueva York, USA, **1987**.
131. Página web Stabinger: <http://www.lab-stabinger.at/en/das-stabinger-viskosimeter/> (fecha de acceso 16/01/2022)
132. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*; Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, **1993**.
133. Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C. *Electrochemistry: The Basics, with examples*; Springer, Berlín, Alemania, **2012**.
134. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry: Ionics*, 2ª ed., Vol. 1; Plenum, Nueva York, USA, **1998**.
135. Klug, O.; Lopatin, B. A. *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*; Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, **1988**.
136. Marsh, K.N. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*; Blackwell, Oxford, Reino Unido, **1987**.
137. Jones, G.; Bradshaw, B. C. The Measurement of the Conductance of Electrolytes. V. A Redetermination of the Conductance of Standard Potassium Chloride Solutions in Absolute Units. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1780–1800.
138. Pallás Aredy, R. *Sensores y Acondicionadores de Señal*, 4ª ed.; Marcombo, Barcelona, España, **2003**.
139. Jones, G.; Christian, S. M. The Measurement of the Conductance of Electrolytes. VI. Galvanic Polarization by Alternating Current. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 272–280.
140. Jones, G.; Bollinger, G. M. The measurement of the conductance of electrolytes.¹ III. The design of cells. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 411–451.
141. Booth, F. The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 391–394.
142. Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Vila, J.; Segade, L.; García, M.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Easy prediction of the refractive index for binary mixtures of ionic liquids with water or ethanol. *J. Chem. Thermodynamics* **2012**, *47*, 219–222.
143. Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverté, Barcelona, España, **1990**.
144. Root, W. C. An equation relating density and concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 850–851.
145. Findlay, A. *Química-física practica de Findlay*, 9a ed.; Reverte, Barcelona, España, **1979**.
146. Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*, 2ª ed.; Elsevier, Londres, Reino Unido, **1992**.

BIBLIOGRAFÍA

147. Smith, D. R.; Kroll, N. Negative Refractive Index in Left-Handed Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2933–2936.
148. Velasco Aparicio, F. *Analizadores de proceso en línea: Introducción a sus técnicas analíticas*; Ediciones Díaz de Santos, Madrid, España, **2015**.
149. Albella, J. M.; Cintas, A. M.; Miranda, T.; Serratosa, J. M. *Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización*; Editorial CSIC - CSIC Press, Madrid, España, **1993**.
150. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 3^a ed.; Elsevier, USA, **2011**.
151. Burbano de Ercilla, S.; Burbano García, E.; Gracia Muñoz, C. *Física General*, 32^a ed.; Editorial Tébar, Madrid, España, **2003**.
152. Fuentes, J.; López de Ramos, A. Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante. *Información Tecnológica* **2001**, *12*, 181–188.
153. Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **1997**.
154. Lohnstein, T. Zur Théorie des Abtropfens mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten durch Tropfversuche. *Ann. Physik* **1906**, *20*, 237–269.
155. Lohnstein, T. Zur Théorie des Abtropfens mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten durch Tropfversuche. *Ann. Physik* **1906**, *20*, 606–618.
156. Lohnstein, T. Zur Théorie des Abtropfens. Zweiter Nachtrag. *Ann. Physik* **1907**, *21*, 1030–1048.
157. Lohnstein, T. Kritisches über das sogenannte Gesetz von Tate. *Z. Phys. Chem.* **1908**, *64*, 686–692.
158. Lohnstein, T. Nochmals das Gesetz von Tate. *Z. Phys. Chem.* **1913**, *84*, 410–418.
159. Miller, R.; Hofmann, A.; Hartmann, R.; Halbig, A.; Schano, K.-H. Measuring Dynamic Surface and Interfacial Tensions. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 370–374.
160. Wilkinson, M. C. Extended use of, and comments on, the drop-weight (drop-volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 14–26.
161. Harkins, W. D.; Brown, F. E. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 499–524.
162. Marchiori, C. F. N.; Carvalho, R. P.; Ebadi, M.; Brandell, D.; Araujo, C. M. Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries from Atomic-Scale Modeling: The Role of Li-Ion Salts. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7237–7246.
163. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed.; John Wiley & Sons, Nueva York, USA, **2001**.

164. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
165. Eftekhari, A. Comments on “Li diffusion in LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition” by Xia et al. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3434.
166. O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884–2891.
167. Meng, Y.; Aldous, L.; Belding, S. R.; Compton, R. G. The hydrogen evolution reaction in a room temperature ionic liquid: mechanism and electrocatalyst trends. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5222–5228.
168. Tang, Y.; Zeng, X. Electrochemical Oxidation of Hydrogen in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids under Anaerobic and Aerobic Conditions. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* **2016**, *120*, 23542–23551.
169. Gagné, R. R.; Koval, C. A.; George C. Lisensky, G. C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855.
170. Frenzel, N.; Hartley, J.; Frisch, G. Voltammetric and spectroscopic study of ferrocene and hexacyanoferrate and the suitability of their redox couples as internal standards in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28841–28852.
171. Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Howlett, P. C. Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 60–68.
172. Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Forsyth, M.; Pozo-Gonzalo, C. Assessment of permethylated transition-metal sandwich complexes as internal reference redox systems in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2547–2553.
173. Trasatti, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955–966.
174. Bard, A. J. *Electrogenerated Chemiluminescence*; Marcel Dekker, Nueva York, USA, **2004**.
175. Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical chemistry* **1964**, *36*, 706–723.
176. Dickinson, E. J. F.; Limon-Petersen, J. G.; Rees, N. V.; Compton, R. G. How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11157–11171.
177. Laviron, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19–28.

BIBLIOGRAFÍA

178. Neghmouche, N. S.; Khelef, A.; Lanez, T. Electrochemistry characterization of ferrocene/ferricenium redox couple at glassy carbon electrode. *J. Fundam. Appl. Sci.* **2009**, *1*, 23–30.
179. Kumari, M.; Sharma, D. K. Electrochemical Behaviour of (2,4-difluoro-phenyl)-(2-phenyl-1H-quinolin-4-ylidene)-amine in Aprotic Media. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*, 50–56.
180. Zhao, C.; Burrell, G.; Torriero, A. A. J.; Separovic, F.; Dunlop, N. F.; MacFarlane, D. R.; Bond, A. M. Electrochemistry of Room Temperature Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6923–6936.
181. Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3237–3247.
182. Abe, H.; Nakama, K.; Hayashi, R.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Saihara, K.; Shimizu, A. Electrochemical anomalies of protic ionic liquid – Water systems: A case study using ethylammonium nitrate – Water system. *Chemical Physics* **2016**, *475*, 119–125.
183. Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P. Unravelling the Structure of Protic Ionic Liquids with Theoretical and Experimental Methods: Ethyl-, Propyl- and Butylammonium Nitrate Explored by Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13878–13888.
184. Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Tse, N. M. K.; Kirby, N.; Drummond, C. J. Nanostructured Protic Ionic Liquids Retain Nanoscale Features in Aqueous Solution While Precursor Brønsted Acids and Bases Exhibit Different Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.
185. Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. Phase behavior of water-mediated protic ionic liquid: Ethylammonium nitrate. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301–307.
186. Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. How Water Dissolves in Protic Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.
187. Evans, D. F.; Chen, S.-H. Thermodynamics of Solution of Nonpolar Gases in a Fused Salt. “Hydrophobic Bonding” Behavior in a Nonaqueous System. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 481–482.
188. Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 5192–5200.
189. Umaphathi, R.; Attri, P.; Venkatesu, P. Thermophysical Properties of Aqueous Solution of Ammonium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5971–5982.

190. Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Otero-Mato, J. M.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Molecular dynamics simulations of the structure of mixtures of protic ionic liquids and monovalent and divalent salts at the electrochemical interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767–12776.
191. Hayes, R.; Bernard, S. A.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Solvation of Inorganic Nitrate Salts in Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21215–21225.
192. Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M.; Triolo, A. How does lithium nitrate dissolve in a protic ionic liquid?. *J. Mol. Liq.* **2015**, *205*, 16–21.
193. Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. Liquid range of ionic liquid – Metal salt mixtures for electrochemical applications. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *134*, 164–174.
194. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Ceccacci, F.; Caminiti, R.; Aquilanti, G. Structural characterization of zinc(II) chloride in aqueous solution and in the protic ionic liquid ethyl ammonium nitrate by x-ray absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 154509.
195. McDonald, S.; Elbourne, A.; Warr, G. G.; Atkin, R. Metal ion adsorption at the ionic liquid–mica interface. *Nanoscale* **2016**, *8*, 906–914.
196. Cabeza, O.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Varela, L. M. Physical Properties of Binary Mixtures of ILs with Water and Ethanol. A Review. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*; Kokorin, A. Ed.; InTech, Rijeka, Croatia, **2011**; pp. 111–136.
197. Vogel, H. The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
198. Tammam, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
199. Fulcher, G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1952**, *8*, 339–360.
200. Petrowsky, M.; Fleshman, A. M.; Frech, R. Application of the Compensated Arrhenius Formalism to Fluidity Data of Polar Organic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2971–2978.
201. Thoms, E.; Grzybowski, A.; Pawlus, S.; Paluch, M. Breakdown of the Simple Arrhenius Law in the Normal Liquid State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1783–1787.
202. Sonnleitner, T.; Turton, D. A.; Waselikowski, S.; Hunger, J.; Stoppa, A.; Walther, M.; Wynne, K.; Buchner, R. Dynamics of RTILs: A comparative dielectric and OKE study. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 19–25.
203. Vila, J.; Ginés, P.; Pico, J.M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Temperature dependence of electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids.

BIBLIOGRAFÍA

- Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher behavior. *Fluid Ph. Equilibria* **2006**, *242*, 141–146.
204. Aniya, M.; Ikeda, M. A Model for Non-Arrhenius Ionic Conductivity. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 911.
205. Komayko, A. I.; Arkhipova, E. A.; Ivanov, A. S.; Maslakov, K. I.; Kupreenko, S. Y.; Xia, H.; Savirov, S. V.; Lunin, V. V. Conductivity of N-(2-methoxyethyl)-substituted morpholinium- and piperidinium-based ionic liquids and their acetonitrile solutions. *Funct. Mater. Lett.* **2018**, *11*, 1840009.
206. Hansen, J.-P.; McDonald, I. *Theory of Simple Liquids*, 2^a ed.; Elsevier, Suffolk, Reino Unido, **1986**.
207. Bockris, J. O'M.; Hooper, G. W. Self-diffusion in molten alkali halides. *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, *32*, 218–236.
208. Walden, P. Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen. *Z. Phys. Chem.* **1906**, *55*, 207–246.
209. Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H.J. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1784–178.
210. Xu, W.; Cooper, E. I.; Austen Angell, C. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170–6178.
211. Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C.A. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
212. Govinda, V.; Vasantha, T.; Khan, I.; Venkatesu, P. Effect of the Alkyl Chain Length of the Cation on the Interactions between Water and Ammonium-Based Ionic Liquids: Experimental and COSMO-RS Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 9013–9026.
213. Ridings, C.; Warr, G. G.; Andersson, G. G. Composition of the outermost layer and concentration depth profiles of ammonium nitrate ionic liquid surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16088–16095.
214. Niga, P.; Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G. G.; Rutland, M.; Atkin, R. Structure of the Ethylammonium Nitrate Surface: An X-ray Reflectivity and Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study. *Langmuir* **2010**, *26*, 8282–8288.
215. Tang, Y.; Lin, L.; Kumar, A.; Guo, M.; Sevilla, M.; Zeng, X. Hydrogen Electrooxidation in Ionic Liquids Catalyzed by the NTf₂ Radical. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* **2017**, *121*, 5161–5167.
216. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.

217. Silvester, D. S.; Compton, R. G. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1247–1274.
218. Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009–1015.
219. Lodovico, L.; Martins, V. L.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. Electrochemical Behavior of Iron and Magnesium in Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 460–468.
220. Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A. The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3491–3499.
221. Dubouis, N.; Grimaud, A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9165–9181.
222. Ledezma-Yanez, I.; Díaz-Morales, O.; Figueiredo, M. C.; Koper, M. T. M. Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution on a Platinum Electrode in Acetonitrile. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1612–1622.
223. Broder, T. L.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Crossley, A.; Compton, R. G. The electrochemical oxidation and reduction of nitrate ions in the room temperature ionic liquid [C₂mim][NTf₂]; the latter behaves as a ‘melt’ rather than an ‘organic solvent’. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 966–972.
224. Li, H.; Atkin, R.; Page, A. J. Combined friction force microscopy and quantum chemical investigation of the tribotronic response at the propylammonium nitrate–graphite interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16047–16052.

ANEXO I. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Referencias con valores de densidad para EAN y sus mezclas acuosas.	9
Tabla 2.2. Referencias con valores de densidad para PAN y sus mezclas acuosas.	10
Tabla 2.3. Referencias con valores de densidad para mezclas de EAN con sales.	11
Tabla 2.4. Referencias con valores de densidad para mezclas de PAN con sales.	11
Tabla 2.5. Referencias con valores de densidad para EMImOS y sus mezclas.	11
Tabla 2.6. Referencias con valores de viscosidad para EAN y sus mezclas acuosas.	12
Tabla 2.7. Referencias con valores de viscosidad para PAN y sus mezclas acuosas.	13
Tabla 2.8. Referencias con valores de viscosidad para mezclas de EAN con sales.	13
Tabla 2.9. Referencias con valores de viscosidad para EMImOS y sus mezclas.	14
Tabla 2.10. Referencias con valores de conductividad eléctrica para EAN y sus mezclas acuosas.	14
Tabla 2.11. Referencias con valores de conductividad eléctrica para PAN y sus mezclas acuosas.	15
Tabla 2.12. Referencias con valores de conductividad eléctrica para mezclas de EAN con sales.	15
Tabla 2.13. Referencias con valores de conductividad eléctrica para EMImOS y sus mezclas.	15
Tabla 2.14. Referencias con valores de índice de refracción para EAN y sus mezclas acuosas.	15
Tabla 2.15. Referencias con valores de índice de refracción para PAN y sus mezclas acuosas.	16
Tabla 2.16. Referencias con valores de índice de refracción para EMImOS y sus mezclas.	16
Tabla 2.17. Referencias con valores de tensión superficial para EAN y sus mezclas acuosas.	16
Tabla 2.18. Referencias con valores de tensión superficial para PAN y sus mezclas acuosas.	17
Tabla 2.19. Referencias con valores de tensión superficial para EMImOS y sus mezclas.	17
Tabla 2.20. Referencias con estudios voltamperométricos para EAN y sus mezclas acuosas.	17
Tabla 2.21. Referencias con estudios voltamperométricos para PAN y sus mezclas acuosas.	17
Tabla 4.0.1. Compuestos de partida empleados en este trabajo con su masa molar, procedencia y pureza.	26
Tabla 4.0.2. Cationes metálicos adicionados durante el estudio y sus características de masa atómica, carga (z), radio iónico (r_{ion}), densidad superficial de carga (σ_{ion}) y campo electrostático en la superficie ($U(r_{ion})$).	30
Tabla 5.1.1. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).	72
Tabla 5.1.2. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y su contenido en agua (w).	75
Tabla 5.2.1. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).	77
Tabla 5.2.2. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y su contenido en agua (w).	80
Tabla 5.3.1. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con agua (w) frente a la temperatura (T).	82
Tabla 5.3.2. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos (PLIs) con sales de nitrato frente a la temperatura (T), la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y su contenido en agua (w).	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.4.1. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con agua (w) a 25 °C.	87
Tabla 5.4.2. Datos experimentales de índice de refracción (n_D) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con sales de nitrato a 25 °C, la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y su contenido en agua (w).	88
Tabla 5.5.1. Datos experimentales de tensión superficial (σ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con agua (w) a 25 °C.	89
Tabla 5.5.2. Datos experimentales de tensión superficial (σ) de las mezclas de líquidos iónicos próticos con sales de nitrato a 25 °C, la concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y su contenido en agua (w).	91
Tabla 5.6.1. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a 0.100 V·s ⁻¹ con DRP-C110 CNT, en diferentes ciclos, comenzando el barrido en potenciales iniciales (E_i) opuestos.	94
Tabla 5.6.2. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a 0.100 V·s ⁻¹ con diferentes SPE DRP.	95
Tabla 5.6.3. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a 0.100 V·s ⁻¹ con diferentes SPE DRP.	96
Tabla 5.6.4. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS con 20 %p/p de agua y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a 0.100 V·s ⁻¹ con diferentes SPE DRP.	96
Tabla 5.6.5. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de diferentes compuestos de referencia (CR) en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110. Los datos a 0.100 V·s ⁻¹ se recogen de nuevo al final junto el potencial formal de reducción ($E^{0'}$) de su par redox.	101
Tabla 5.6.6. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110, tomados de la Tabla 5.6.5.	103
Tabla 5.6.7. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) en las mezclas de EAN con diferentes sales para su estudio voltamperométrico con DRP-C110.	104
Tabla 5.6.8. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPT.	105
Tabla 5.6.9. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y variación del contenido de agua (w) en las mezclas de EAN durante su estudio con DPT.	106
Tabla 5.6.10. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC.	111
Tabla 5.6.11. Variación del contenido de agua (w) en las mezclas de EAN durante su estudio con DGC.	111
Tabla 5.6.12. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110.	116
Tabla 5.6.13. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) en las mezclas de PAN con diferentes sales para su estudio voltamperométrico con DRP-C110.	116
Tabla 5.6.14. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPT.	118
Tabla 5.6.15. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y variación del contenido de agua (w) en el PAN y sus mezclas con sales durante su estudio con DPT.	118

Tabla 5.6.16. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en PAN y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC. _____122

Tabla 5.6.17. Variación del contenido de agua (w) en el PAN y sus mezclas con sales durante su estudio con DGC. _____122

Tabla 5.6.18. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS con 20 %p/p de agua y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DRP-C110. _____126

Tabla 5.6.19. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DPt. _____128

Tabla 5.6.20. Concentración del catión metálico adicionado (ICP-MS y $[Me^{n+}]$) y el contenido de agua inicial (w inicial) en el EMImOS y sus mezclas para su estudio con DPt. _____128

Tabla 5.6.21. Potencial (E_p) e intensidad (i_p) de los picos anódicos (a) y catódicos (c) de ferroceno en EMImOS y su separación (ΔE) y ratio (i_{pa}/i_{pc}) a diferentes velocidades de barrido (v) con DGC. _____130

Tabla 5.6.22. Contenido de agua final (w final) en el EMImOS y sus mezclas tras su estudio con DGC. _____130

Tabla 6.1.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{EAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias temperaturas (T). _____137

Tabla 6.1.2. Parámetro de ajuste (C), densidad a $T = 0$ °C ($\rho_{EAN, *}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.2) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w). _____144

Tabla 6.1.3. Parámetro de ajuste (A_{PAN}), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{PAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.1) para el sistema binario de PAN con agua a varias temperaturas (T). _____147

Tabla 6.1.4. Parámetro de ajuste (C), densidad a $T = 0$ °C ($\rho_{PAN, *}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w). _____154

Tabla 6.1.5. Parámetros de ajuste (D_i), densidad con contenido nulo agua ($\rho_{EAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.9) para el sistema binario de EAN-Li a varias temperaturas (T). _____159

Tabla 6.1.6. Parámetro de ajuste (C), densidad a $T = 0$ °C (ρ^*) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.10) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[Me^{n+}]$). _____165

Tabla 6.1.7. Parámetro de ajuste ($D_{\Delta i}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.1.11) para el sistema binario de EAN con nitrato de litio a varias temperaturas. _____168

Tabla 6.2.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), viscosidad con contenido nulo agua ($\eta_{EAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias temperaturas (T). _____173

Tabla 6.2.2. Parámetros de ajuste VTF (A, B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.2.1) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w). _____179

Tabla 6.2.3. Parámetros de ajuste ($A_{PAN, 1}$ y $A_{PAN, 2}$), viscosidad PAN puro ($\eta_{PAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) calculados para la ecuación (6.2.7) en el sistema binario de PAN con agua a varias temperaturas (T). _____183

Tabla 6.2.4. Parámetros de ajuste (A, B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.2.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w). _____189

Tabla 6.2.5. Parámetros de ajuste (D_i), viscosidad con contenido nulo agua ($\eta_{LI, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.12) para el sistema EAN-Li a varias temperaturas (T). _____194

Tabla 6.2.6. Parámetros de ajuste (A, B, T_0) y desviación porcentual (R^2) de la ecuación (6.2.2) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[Me^{n+}]$). _____197

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.2.7. Parámetros de ajuste ($D_{\Delta 2}$ y $D_{\Delta 1}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.2.13) para el sistema binario de EAN con nitrato de litio a varias temperaturas.	201
Tabla 6.3.1. Parámetro de ajuste (A_{EAN}), conductividad eléctrica del EAN puro sin agua ($\kappa_{EAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.1) para el sistema EAN-agua a varias temperaturas (T).	206
Tabla 6.3.2. Parámetros de ajuste VTF (A, B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de EAN con agua a varias concentraciones de agua (w).	210
Tabla 6.3.3. Parámetro de ajuste (A_{PAN}), conductividad eléctrica del PAN puro ($\kappa_{PAN, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) calculados para la ecuación (6.3.1) en el sistema PAN-agua a varias temperaturas (T).	214
Tabla 6.3.4. Parámetros de ajuste (A, B y T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de PAN con agua a varias concentraciones de agua (w).	218
Tabla 6.3.5. Parámetros de ajuste (D_i), conductividad con contenido nulo agua ($\kappa_{LI, 0}$) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.10) para el sistema EAN-Li a varias temperaturas (T).	223
Tabla 6.3.6. Parámetro de ajuste (A, B, T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario de EAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[Me^{n+}]$).	225
Tabla 6.3.7. Parámetros de ajuste ($D_{\Delta 2}$ y $D_{\Delta 1}$) de la ecuación (6.3.11) y sus coeficientes de correlación (R^2) para cada temperatura.	229
Tabla 6.3.8. Parámetro de ajuste (A, B, T_0) y desviación porcentual ($s\%$) de la ecuación (6.3.2) para el sistema binario corregido de PAN con sales a diferentes concentraciones del catión metálico ($[Me^{n+}]$).	231
Tabla 6.3.9. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de EAN a diferentes concentraciones de agua (w).	235
Tabla 6.3.10. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de EAN a diferentes temperaturas (T).	236
Tabla 6.3.11. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de PAN a diferentes concentraciones de agua (w).	237
Tabla 6.3.12. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las disoluciones acuosas de PAN a diferentes temperaturas (T).	238
Tabla 6.3.13. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las mezclas EAN-Li a varias concentraciones de Li^+ ($[Li^+]$).	240
Tabla 6.3.14. Parámetros (F_i) y coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación (6.3.16) para las mezclas EAN-Li a diferentes temperaturas (T).	240
Tabla 6.6.1. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 \text{ V}$, del EAN puro y sus mezclas salinas, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.	262
Tabla 6.6.2. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 \text{ V}$, de las mezclas acuosas de EAN con diferentes contenidos de agua iniciales (w inicial), medidas con DPt a diferentes velocidades de barrido (v).	268
Tabla 6.6.3. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 \text{ V}$, de las mezclas de EAN con diferentes sales, medidas con DPt a diferentes velocidades de barrido (v).	272
Tabla 6.6.4. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 \text{ V}$, de las mezclas acuosas de EAN con diferentes contenidos de agua iniciales (w inicial), medidas con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).	277
Tabla 6.6.5. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(Fc) = 0 \text{ V}$, de las mezclas de EAN con diferentes sales, medidas con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).	280

Tabla 6.6.6. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____285

Tabla 6.6.7. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con DPt a varias velocidades de barrido (v)._____290

Tabla 6.6.8. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del PAN puro y sus mezclas con sales, medidos con DGC a varias velocidades de barrido (v).____296

Tabla 6.6.9. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con el SPE DRP-C110 a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____301

Tabla 6.6.10. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con DPt a varias velocidades de barrido (v)._____306

Tabla 6.6.11. Límites de las ventanas de potencial electroquímico (EPW), a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $E^{0'}(\text{Fc}) = 0 \text{ V}$, del EMImOS puro y sus mezclas, medidos con DGC a diferentes velocidades de barrido (v).____310

ANEXO II. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.0.1. Cámara hermética con atmósfera de humedad controlada.	25
Figura 4.0.2. Curva termogravimétrica del EAN comercial.	28
Figura 4.0.3. Curva termogravimétrica del PAN comercial.	28
Figura 4.0.4. Curva termogravimétrica del EMImOS comercial.	29
Figura 4.0.5. Equipo de secado con Rotavapor R-210 BUCHI.	29
Figura 4.0.6. Equipo de valoración Karl-Fischer C10S.	31
Figura 4.1.1. Viscodensímetro Anton-Paar Stabinger VTM 3000.	34
Figura 4.2.1. Velocidad (v) de desplazamiento estratificado en un fluido al aplicar una fuerza F en su superficie.	36
Figura 4.2.2. Esquema del sistema de medida de viscosidad por el equipo de Stabinger.	38
Figura 4.3.1. Imagen de una celda de medida de conductividad y sus parámetros.	40
Figura 4.3.2. Puente de Wheatstone.	41
Figura 4.3.3. Conductivímetro (A), baño termostático (B) y termómetro externo (C).	43
Figura 4.4.1. Cambio de dirección de un haz de luz al cambiar de medio.	46
Figura 4.4.2. Esquema de la incidencia de luz en el refractómetro empleado.	47
Figura 4.4.3. Refractómetro Anton Paar Abbemat-WR.	49
Figura 4.5.1. Fuerzas de atracción entre las moléculas de un líquido.	50
Figura 4.5.2. Caída de la muestra en el método de la gota.	51
Figura 4.5.3. Parámetros de la gota antes de caer durante el método de la gota.	52
Figura 4.5.4. Esquema de los elementos del tensiómetro Lauda TVT1.	54
Figura 4.5.5. Equipo Lauda TVT (A) y baño termostático Lauda RC6 CP (B).	54
Figura 4.6.1. Aplicación de potencial frente al tiempo en la voltamperometría lineal (A) y cíclica (B).	56
Figura 4.6.2. Ejemplo de un voltamperograma según el convenio de USA y de la IUPAC.	56
Figura 4.6.3. Celda electroquímica de 3 electrodos.	58
Figura 4.6.4. Conector de electrodos serigrafiados con un SPE.	61
Figura 4.6.5. Electrodos serigrafiados DRP de grafito (C110), grafito activado (C110 ACT), grafito con nanotubos de carbono (C110 CNT) y oro tratado a baja (C220 BT) y alta (C220 AT) temperatura.	61
Figura 4.6.6. Par redox ferrocianuro-ferricianuro.	62
Figura 4.6.7. Par redox ferroceno-ferricinio.	62
Figura 4.6.8. Celda electroquímica del laboratorio en la UDC.	63
Figura 4.6.9. Proceso de preparación del electrodo de referencia casero.	64
Figura 4.6.10. Sistemas de comandos de los programas en NOVA para la voltamperometría cíclica (izquierda) y lineal (derecha).	65
Figura 5.1.1. Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) en de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 1140 ppm (azul claro), 1320 ppm (naranja), 1760 ppm (gris), 2110 ppm (amarillo), 2120 ppm (verde claro), 2490 ppm (rosa), 2930 ppm (azul), 3660 ppm (rojo), 4580 ppm (negro), 5290 ppm (marrón), 11790 ppm (verde) y 16070 ppm (malva). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C.	73

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 5.1.2.** Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 1300 ppm (azul claro), 1430 ppm (naranja), 6240 ppm (gris), 9890 ppm (amarillo), 15460 ppm (verde claro), 20580 ppm (rosa), 23990 ppm (azul) y 29190 ppm (rojo). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C. _____ 73
- Figura 5.1.3.** Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro). _____ 76
- Figura 5.1.4.** Datos experimentales de densidad (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). _____ 76
- Figura 5.2.1.** Datos experimentales de viscosidad (η) en mPa·s frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 660 ppm (azul claro), 1480 ppm (naranja), 1680 ppm (gris), 1760 ppm (amarillo), 2110 ppm (verde claro), 3660 ppm (rosa), 4580 ppm (azul), 5290 ppm (rojo), 11790 ppm (negro) y 16070 ppm (marrón). _____ 78
- Figura 5.2.2.** Datos experimentales de viscosidad (η) en mPa·s frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 370 ppm (azul claro), 870 ppm (naranja), 1300 ppm (gris), 1430 ppm (amarillo), 1600 ppm (verde claro), 3890 ppm (rosa), 6240 ppm (azul), 9890 ppm (rojo), 15460 ppm (negro), 20580 ppm (marrón), 23990 ppm (verde) y 29190 ppm (malva). _____ 78
- Figura 5.2.3.** Datos experimentales viscosidad (η) de frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro). _____ 81
- Figura 5.2.4.** Datos experimentales de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ 1.58 m (azul), y $Al(NO_3)_3$ (naranja). _____ 81
- Figura 5.3.1.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes contenidos en agua: 580 ppm (azul claro), 1020 ppm (naranja), 1320 ppm (gris), 1620 ppm (amarillo), 1640 ppm (verde claro), 2120 ppm (rosa), 2530 ppm (azul), 2930 ppm (rojo), 3660 ppm (negro), 4540 ppm (marrón), 5310 ppm (verde), 11750 ppm (malva) y 16170 ppm (rojo oscuro). Cuadro interno es una ampliación de las medidas a 25 °C. _____ 83
- Figura 5.3.2.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes contenidos en agua: 310 ppm (azul claro), 1630 ppm (naranja), 3350 ppm (gris), 5050 ppm (amarillo), 6540 ppm (verde claro), 10570 ppm (rosa), 16430 ppm (azul) y 21340 ppm (rojo). _____ 83
- Figura 5.3.3.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja), $Ca(NO_3)_2$ (descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro)) y varias concentraciones de $LiNO_3$: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul oscuro). _____ 86
- Figura 5.3.4.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T) de las mezclas binarias estudiadas de PAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde claro), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). _____ 86
- Figura 5.4.1.** Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las mezclas acuosas de líquidos iónicos próticos EAN (sólidos) y PAN (abiertos) frente al contenido en agua (w). _____ 87
- Figura 5.4.2.** Datos experimentales de índice de refracción (n_D) frente a la concentración del catión metálico ($[Me^{n+}]$) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul claro), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). _____ 89
- Figura 5.5.1.** Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25 °C de las mezclas acuosas de líquidos iónicos próticos EAN (sólidos) y PAN (abiertos) frente al contenido en agua (w). _____ 90
- Figura 5.5.2.** Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25 °C frente a la concentración del catión metálico ($[Me^{n+}]$) de las mezclas binarias estudiadas de EAN con diferentes sales de nitrato: $LiNO_3$ (azul claro), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). _____ 91

Figura 5.6.1. Voltamperogramas de ferroceno en EAN a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con DRP-C110 CNT del 1 ^{er} ciclo (continua) y 2 ^o and 3 ^{er} ciclos (discontinua), empezando desde el potencial más bajo (azul) y el más alto (rojo).	93
Figura 5.6.2. Voltamperogramas de ferroceno en EAN a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).	95
Figura 5.6.3. Voltamperogramas de ferroceno en PAN a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).	95
Figura 5.6.4. Voltamperogramas de ferroceno en EMImOS con 20 %p/p de agua a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con SPE de grafito (DRP-C110, azul), grafito activado (DRP-C110 act, gris), grafito con nanotubos de carbono (DRP-C110 CNT, rojo), oro tratado a baja temperatura (DRP-C220 BT, naranja) y oro tratado a alta temperatura (DRP-C220 AT, verde).	96
Figura 5.6.5. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del ferroceno en EAN con DRP-C110.	98
Figura 5.6.6. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del anión ferrocianuro en EAN con DRP-C110.	99
Figura 5.6.7. Estudio de velocidades de barrido (a), Randles-Sevcik (b) y Laviron (c) del anión ferricianuro en EAN con DRP-C110.	100
Figura 5.6.9. Voltamperogramas, tomados de la Figura 5.6.5a, del ferroceno en EAN con DRP-C110 aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	103
Figura 5.6.10. Voltamperogramas del sistema EAN medidos a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo) y con la adición de LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).	104
Figura 5.6.11. Voltamperogramas del ferroceno en EAN medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	105
Figura 5.6.12. Voltamperogramas con DPt de EAN 0 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	106
Figura 5.6.13. Voltamperogramas con DPt de EAN 0.5 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	107
Figura 5.6.14. Voltamperogramas con DPt de EAN 1 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	107
Figura 5.6.15. Voltamperogramas con DPt de EAN 2 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (lila), 0.010 (malva) y 0.100 (púrpura) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	108
Figura 5.6.16. Voltamperogramas con DPt de EAN Li a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	108
Figura 5.6.17. Voltamperogramas con DPt de EAN Ca a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	109
Figura 5.6.18. Voltamperogramas con DPt de EAN Mg a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	109
Figura 5.6.19. Voltamperogramas con DPt de EAN Al a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.	110

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 5.6.20.** Voltamperogramas del ferroceno en EAN medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$. _____ 110
- Figura 5.6.21.** Voltamperogramas con DGC de EAN 0 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 112
- Figura 5.6.22.** Voltamperogramas con DGC de EAN 0.5 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 112
- Figura 5.6.23.** Voltamperogramas con DGC de EAN 1 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 113
- Figura 5.6.24.** Voltamperogramas con DGC de EAN 2 a distintas velocidades de barrido: 0.001 (lila), 0.010 (malva) y 0.100 (púrpura) $V \cdot s^{-1}$. _____ 113
- Figura 5.6.25.** Voltamperogramas con DGC de EAN Li a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 114
- Figura 5.6.26.** Voltamperogramas con DGC de EAN Ca a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 114
- Figura 5.6.27.** Voltamperogramas con DGC de EAN Mg a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y 0.100 (gris oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 115
- Figura 5.6.28.** Voltamperogramas ampliados con DGC de EAN Al a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $V \cdot s^{-1}$. En el recuadro interno se muestra la gráfica completa. _____ 115
- Figura 5.6.29.** Voltamperogramas del ferroceno en PAN con el SPE DRP-C110 aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$. _____ 116
- Figura 5.6.30.** Voltamperogramas del sistema PAN medido a 0.100 $V \cdot s^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo) y con la adición de $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (marrón). _____ 117
- Figura 5.6.31.** Voltamperogramas del ferroceno en PAN medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$. _____ 117
- Figura 5.6.32.** Voltamperogramas con DPt de PAN puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 119
- Figura 5.6.33.** Voltamperogramas con DPt de PAN con $LiNO_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 119
- Figura 5.6.34.** Voltamperogramas con DPt de PAN con $Ca(NO_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 120
- Figura 5.6.35.** Voltamperogramas con DPt de PAN con $Mg(NO_3)_2$ a 0.100 $V \cdot s^{-1}$. _____ 120
- Figura 5.6.36.** Voltamperogramas con DPt de PAN con $Al(NO_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y 0.100 (marrón) $V \cdot s^{-1}$. _____ 121
- Figura 5.6.37.** Voltamperogramas del ferroceno en PAN medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.250 (rojo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y 0.500 (azul) $V \cdot s^{-1}$. _____ 121
- Figura 5.6.38.** Voltamperogramas con DGC de PAN puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y 0.100 (rojo oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 123
- Figura 5.6.39.** Voltamperogramas con DGC de PAN con $LiNO_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y 0.100 (azul oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 123
- Figura 5.6.40.** Voltamperogramas con DGC de PAN con $Ca(NO_3)_2$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (verde claro), 0.010 (verde) y 0.100 (verde oscuro) $V \cdot s^{-1}$. _____ 124

- Figura 5.6.41.** Voltamperogramas con DGC de PAN con $Mg(NO_3)_2$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____124
- Figura 5.6.42.** Voltamperogramas con DGC de PAN con $Al(NO_3)_3$ a distintas velocidades de barrido: 0.001 (amarillo), 0.010 (naranja) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____125
- Figura 5.6.43.** Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS con 20% p/p de agua empleando el SPE DRP-C110 y aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.400 (naranja) y $0.500 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____126
- Figura 5.6.44.** Voltamperogramas del sistema EMImOS medido a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en DRP-C110: puro (rojo), con agua (azul) y con agua saturada de sulfato de magnesio (gris)._____127
- Figura 5.6.45.** Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS medidos en DPt aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y $0.500 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____127
- Figura 5.6.46.** Voltamperogramas con DPt de EMImOS puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____128
- Figura 5.6.47.** Voltamperogramas con DPt de EMImOS con agua a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____129
- Figura 5.6.48.** Voltamperogramas con DPt de EMImOS con agua y sulfato de magnesio a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____129
- Figura 5.6.49.** Voltamperogramas del ferroceno en EMImOS medidos en DGC aplicando varias velocidades de barrido: 0.010 (marrón), 0.050 (azul oscuro), 0.100 (verde), 0.150 (azul claro), 0.200 (amarillo), 0.300 (gris), 0.350 (púrpura), 0.400 (naranja) y $0.500 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____130
- Figura 5.6.50.** Voltamperogramas con DGC de EMImOS puro a distintas velocidades de barrido: 0.001 (rosa), 0.010 (rojo) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____131
- Figura 5.6.51.** Voltamperogramas con DGC de EMImOS con agua a distintas velocidades de barrido: 0.001 (azul claro), 0.010 (azul) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____131
- Figura 5.6.52.** Voltamperogramas con DGC de EMImOS con agua y sulfato de magnesio a distintas velocidades de barrido: 0.001 (gris claro), 0.010 (gris) y $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$._____132
- Figura 6.1.1.** Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C._____136
- Figura 6.1.2.** Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.1, 29 (\bullet , \square), 30 (\blacksquare), 31 (\square), 33 (\circ), 34 (\circ), 35 (\square), 37 (\blacklozenge), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 52 (\blacksquare), 59 (\blacksquare), 61 (\square), 63 (\blacksquare), 69 (\circ), 73 (\bullet), 75 (\square), 77 (\bullet), 79 (\blacksquare), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 94 (\bullet), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 101 (\circ , \blacksquare), 102 (\bullet), 103 (\circ), 104 (\times , \blacksquare), 108 (\circ), 109 (\bullet), 112 (\blacksquare), 113 (\bullet), 114 (\bullet) y 116 (\bullet).138
- Figura 6.1.3.** Datos de densidad (ρ) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\rho_{EAN,0}$) frente a la temperatura (T)._____144
- Figura 6.1.4.** Parámetros de ajuste A de la ecuación (6.1.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T)._____146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1.5. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 147

Figura 6.1.6. Comparación gráfica de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.2, 33 (\circ), 34 (\square), 35 (\square), 40 (\square), 46 (\bullet), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 88 (\blacksquare), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 y 99 (\bullet), 101 (\square), 103 (\bullet), 108 (\circ) y 109 (\bullet). _____ 149

Figura 6.1.7. Datos de densidad (ρ) calculados para PAN con contenido nulo de agua ($\rho_{\text{PAN},0}$) frente a la temperatura (T). _____ 154

Figura 6.1.8. Parámetros de ajuste A_{PAN} , ajustados (punto) y descartado (cruz), de la ecuación (6.1.1) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T). _____ 155

Figura 6.1.9. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración molar del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 46 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 158

Figura 6.1.10. Datos corregidos de densidad (ρ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 159

Figura 6.1.11. Comparación de los resultados de densidad (ρ) frente al contenido en sal (%sal) de las mezclas de EAN y LiNO_3 , del presente trabajo (azul), con los datos en la Tabla 2.3 de la ref. 79, de simulación (negro) y experimentales (rojo). _____ 163

Figura 6.1.12. Datos de densidad corregidos a $w = 0$ ppm (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas de EAN puro (negro) y sus mezclas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo) y 1.59 m (azul claro). _____ 164

Figura 6.1.13. Variaciones de la densidad por unidad molar ($\Delta\rho/[\text{Me}^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo) y 1.59 m (azul claro). _____ 166

Figura 6.1.14. Variación de la densidad ($\Delta\rho$) del EAN por la adición de concentraciones de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) a las temperaturas de 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranjas), 65 (puntos naranjas), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 168

Figura 6.1.15. Representación de los parámetros de ajuste de la ecuación (6.1.11), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T). _____ 169

Figura 6.1.16. Datos de densidad corregidos a $w = 0$ ppm (ρ) frente a la temperatura (T) de las mezclas de PAN puro y sus mezclas con LiNO_3 (azul), y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja). _____ 170

Figura 6.1.17. Variaciones de la densidad por unidad molar ($\Delta\rho/[\text{Me}^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de PAN con nitrato de litio (azul) y nitrato de aluminio (naranja). _____ 172

Figura 6.2.1. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____173

Figura 6.2.2. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.6, 30 (\blacksquare), 31 (\square), 37 (\blacksquare), 39 (\square), 40 (\blacksquare), 46 (\bullet), 42 (\square), 47 (\square), 49 (\blacksquare), 50 (\blacksquare), 58 (\bullet), 72 (\circ), 73 (\bullet , \times), 78 (\bullet), 83 (\times , \blacksquare), 85 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 89 (\bullet), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 112 (\blacksquare), 115 (\bullet) y 116 (\bullet). ____174

Figura 6.2.3. Datos de viscosidad (η) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\eta_{EAN,0}$) frente a la temperatura (T). _____179

Figura 6.2.4. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius de EAN con diferentes contenidos en agua: 660 ppm (azul claro), 1480 ppm (naranja), 1680 ppm (gris), 1760 ppm (amarillo), 2110 ppm (verde claro), 3660 ppm (rosa), 4580 ppm (azul), 5290 ppm (rojo), 11790 ppm (negro) y 16070 ppm (marrón). _____181

Figura 6.2.5. Parámetro de ajuste A_{EAN} de la ecuación (6.2.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T). _____182

Figura 6.2.6. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____183

Figura 6.2.7. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con contenido en agua conocido (punto) y desconocido (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.7, 40 (\blacksquare), 45 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\blacksquare), 96 (\blacksquare), 98 (\bullet), 99 (\circ) y 103 (\bullet). _____184

Figura 6.2.8. Datos de viscosidad (η) calculados para PAN con contenido nulo de agua ($\eta_{PAN,0}$) frente a la temperatura (T). _____189

Figura 6.2.9. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius de PAN con diferentes contenidos en agua: 370 ppm (azul claro), 870 ppm (naranja), 1300 ppm (gris), 1430 ppm (amarillo), 1600 ppm (verde claro), 3890 ppm (rosa), 6240 ppm (azul), 9890 ppm (rojo), 15460 ppm (negro), 20580 ppm (marrón), 23990 ppm (verde) y 29190 ppm (malva). _____190

Figura 6.2.10. Parámetros de ajuste $A_{PAN,1}$ (a) y $A_{PAN,2}$ (b) de la ecuación (6.2.7) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T). _____191

Figura 6.2.11. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____193

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.2.12. Datos de viscosidad corregidos a $w = 0$ ppm (η) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranja), 65 (puntos naranja), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 194

Figura 6.2.13. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) para las mezclas de EAN con LiNO_3 del presente trabajo con los de la referencia 65 de la Tabla 2.8. Resultados del presente trabajo (abiertos) para EAN puro (negro) y sus mezclas al 3.28 (amarillo), 6.46 (rosa), 8.15 (naranja) y 9.83 % (púrpura). Resultados de la ref. 65 para EAN puro (rombo) y sus mezclas al 0.5 (+), 1 (-), 3 (punto), 6 (triángulo) y 10 % (cuadrado). _____ 196

Figura 6.2.14. Comparación gráfica de los resultados de viscosidad (η) para las mezclas de EAN con LiNO_3 del presente trabajo con los de la referencia 89 de la Tabla 2.8. Resultados del presente trabajo para EAN puro (negro) y sus mezclas a $X = 0.05$ (amarillo), 0.10 (rosa), 0.12 (naranja) y 0.14 (púrpura). Resultados de la ref. 89 para EAN puro (rojo) y sus mezclas a $X = 0.1$ (azul), 0.2 (verde). _____ 196

Figura 6.2.15. Datos de viscosidad corregidos a $w = 0$ ppm (η) frente a la temperatura (T) de EAN puro (negro) y de sus mezclas salinas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.58 m (azul claro). _____ 197

Figura 6.2.16. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro). _____ 198

Figura 6.2.17. Variaciones de la viscosidad por unidad molal ($\Delta\eta/[\text{Me}^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de EAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja) y varias concentraciones de LiNO_3 : 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva) y 1.59 m (azul claro). _____ 199

Figura 6.2.18. Variación de viscosidad ($\Delta\eta$) en EAN por la adición de concentraciones de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) a diferentes temperaturas: 5 (puntos verdes), 10 (cuadros verdes), 15 (puntos amarillos), 20 (cuadros amarillos), 25 (puntos negros), 30 (cuadros marrones), 35 (puntos marrones), 40 (cuadros azules), 45 (puntos azules), 50 (cuadros grises), 55 (puntos grises), 60 (cuadros naranjas), 65 (puntos naranjas), 70 (cuadros rojos), 75 (puntos rojos), 80 (cuadros rosas), 85 (puntos rosas), 90 (cuadros púrpuras) y 95 (puntos púrpuras) °C. _____ 200

Figura 6.2.19. Parámetros de ajuste de la ecuación (6.2.13), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T). _____ 202

Figura 6.2.20. Datos de viscosidad corregidos (η) frente a la temperatura (T) de las mezclas de PAN puro (negro) y con sales adicionadas: LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja). _____ 203

Figura 6.2.21. Datos de viscosidad (η) frente a la temperatura (T) siguiendo el modelo de Arrhenius del PAN puro (negro) y su mezcla salina con nitrato de litio (azul). _____ 204

Figura 6.2.22. Variaciones de la viscosidad por unidad molal ($\Delta\eta/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de PAN con nitrato de litio (azul) y de aluminio (naranja). _____ 204

Figura 6.3.1. Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas acuosas de EAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. _____ 205

Figura 6.3.2. Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.10, 31 (\square), 32 (\blacksquare), 39 (\square), 46 (\bullet), 42 (\square), 57 (\circ), 73 (\otimes), 78 (\bullet), 83 (\times , \blacksquare), 102 (\bullet), 103 (\bullet), 115 (\bullet) y 116 (\bullet). _____ 207

Figura 6.3.3. Datos de conductividad eléctrica (κ) calculados para EAN con contenido nulo de agua ($\kappa_{\text{EAN}, 0}$; puntos) y su ajuste VTF (línea) frente a la temperatura (T). _____ 210

- Figura 6.3.4.** Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados, de conductividad (κ) frente a la temperatura (T), para las mezclas acuosas de EAN a diferentes concentraciones: 580 ppm (azul), 1020 ppm (naranja), 1620 ppm (gris), 1640 ppm (amarillo), 4540 ppm (verde), 5300 ppm (rosa), 11750 ppm (rojo) y 16170 ppm (marrón). En el recuadro interno se muestra ampliado una parte del gráfico para mejor visualización del orden de los puntos. _____ 211
- Figura 6.3.5.** Parámetro de ajuste A_{EAN} de la ecuación (6.3.1) para el sistema EAN-agua frente a la temperatura (T). _____ 212
- Figura 6.3.6.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas acuosas de PAN frente al contenido en agua (w) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. _____ 213
- Figura 6.3.7.** Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.11, 46 (\bullet) y 42 (\square). _____ 215
- Figura 6.3.8.** Datos de conductividad eléctrica (κ) calculados para PAN puro ($\kappa_{PAN, 0}$) frente a la temperatura (T). _____ 217
- Figura 6.3.9.** Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados, de conductividad eléctrica (κ) frente a la temperatura (T), para las mezclas acuosas de PAN a diferentes concentraciones: 310 ppm (azul), 1630 ppm (naranja), 3350 ppm (gris), 5050 ppm (amarillo), 6540 ppm (verde), 10570 ppm (rosa), 16430 ppm (rojo) y 21340 ppm (marrón). En el recuadro interno se muestra ampliado una parte del gráfico para mejor visualización del orden de los puntos. _____ 219
- Figura 6.3.10.** Parámetro de ajuste A_{PAN} de la ecuación (6.3.1) para el sistema PAN-agua frente a la temperatura (T). _____ 220
- Figura 6.3.11.** Datos de conductividad eléctrica (κ), tomados de la Figura 5.3.3, correspondientes a la mezcla EAN-Ca(NO₃)₂, frente a la temperatura (T) aplicando la rampa de temperaturas en orden descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro). _____ 221
- Figura 6.3.12.** Datos experimentales de conductividad eléctrica (κ) de las mezclas con LiNO₃ de EAN frente a la concentración del catión metálico ([Li⁺]) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. _____ 221
- Figura 6.3.13.** Datos de conductividad eléctrica corregidos a w = 0 ppm (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), de las mezclas con LiNO₃ de EAN frente a la concentración del catión metálico ([Li⁺]) a diferentes temperaturas: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. _____ 222
- Figura 6.3.14.** Comparación gráfica de los resultados de conductividad eléctrica (κ) frente al contenido de LiNO₃ ([LiNO₃]), para las disoluciones salinas de EAN, del presente trabajo (azul) y los publicados experimentales en la referencia 51 (naranja), recogida en la Tabla 2.10. _____ 224
- Figura 6.3.15.** Datos de conductividad eléctrica corregidos a w = 0 ppm (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), frente a la temperatura (T) de EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con Mg(NO₃)₂ (gris), Al(NO₃)₃ (naranja), Ca(NO₃)₂ (verde claro) y varias concentraciones de LiNO₃: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul). _____ 225
- Figura 6.3.16.** Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados de conductividad eléctrica (κ), empleados (puntos) y descartados (cruces), para las mezclas salinas de EAN con Mg(NO₃)₂ (gris), Al(NO₃)₃ (naranja), Ca(NO₃)₂ (descendente (verde claro) y ascendente (verde oscuro)) y varias concentraciones de LiNO₃: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul). _____ 226
- Figura 6.3.17.** Variaciones de la conductividad eléctrica por unidad molal ($\Delta\kappa/[Me^{n+}]$) frente a la temperatura (T), empleados (puntos) y descartados (cruces), de las mezclas salinas de EAN con Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris), Al(NO₃)₃ (naranja), y varias concentraciones de LiNO₃: 0.49 m (rosa), 1.00 m (rojo), 1.29 m (malva), 1.59 m (azul claro), 1.77 m (amarillo) y 2.01 m (azul). _____ 227

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 6.3.18.** Variaciones absolutas de la conductividad eléctrica por unidad molal ($|\Delta\kappa|/[Me^{n+}]$) frente al campo electrostático en la superficie del catión metálico ($U_{r_{ion}}$), a 25 °C, de las mezclas salinas de EAN con 1.59 m $LiNO_3$ (azul claro), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris), $Al(NO_3)_3$ (naranja). 228
- Figura 6.3.19.** Variaciones de la conductividad eléctrica ($\Delta\kappa$) de las mezclas salinas de EAN con $LiNO_3$ frente a la concentración del catión ($[Li^+]$) a las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. 228
- Figura 6.3.20.** Parámetros de ajuste de la ecuación (6.3.11), $D_{\Delta 1}$ (a) y $D_{\Delta 2}$ (b), frente a la temperatura (T). 230
- Figura 6.3.21.** Datos de conductividad eléctrica corregidos (κ) frente a la temperatura (T) de PAN puro (negro) y sus mezclas con $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 231
- Figura 6.3.22.** Representación siguiendo el modelo de Arrhenius de los resultados de conductividad para las mezclas salinas de PAN con $LiNO_3$ (azul) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 232
- Figura 6.3.23.** Variaciones de la conductividad eléctrica por unidad molal ($\Delta\kappa/[Me^{n+}]$) frente a la temperatura (T) de las mezclas salinas de PAN con $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 233
- Figura 6.3.24.** Variaciones absolutas de la conductividad eléctrica por unidad molal ($|\Delta\kappa|/[Me^{n+}]$) frente al campo electrostático en la superficie del catión ($U_{r_{ion}}$), a 25 °C, de las mezclas salinas de PAN con $LiNO_3$ (azul), $Ca(NO_3)_2$ (verde), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 233
- Figura 6.3.25.** Representación de Walden de las disoluciones acuosas de EAN con 0 (azul claro), 1000 ppm (naranja), 2000 ppm (gris), 3000 ppm (amarillo), 4000 ppm (verde claro), 5000 ppm (rosa), 10000 ppm (azul), 15000 ppm (rojo), 20000 ppm (negro), 25000 ppm (marrón), 30000 ppm (verde). 235
- Figura 6.3.26.** Representación de Walden de las disoluciones acuosas de EAN para cada temperatura: 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. 236
- Figura 6.3.27.** Representación de Walden de las disoluciones acuosas de PAN con 0 (azul claro), 1000 ppm (naranja), 2000 ppm (gris), 3000 ppm (amarillo), 4000 ppm (verde claro), 5000 ppm (rosa), 10000 ppm (azul), 15000 ppm (rojo), 20000 ppm (negro), 25000 ppm (marrón), 30000 ppm (verde). 237
- Figura 6.3.28.** Representación de Walden de las disoluciones acuosas de PAN para las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. 238
- Figura 6.3.29.** Representación de Walden entre 5 y 95 °C de las mezclas de EAN con $LiNO_3$ a concentraciones de 0 (verde), 0.25 (amarillo), 0.50 (rojo), 0.75 (púrpura), 1.00 (azul), 1.25 (gris) y 1.50 (naranja) m. 239
- Figura 6.3.30.** Representación de Walden de las mezclas de EAN con $LiNO_3$ entre 0 y 1.5 m a las temperaturas de 5 (verde), 15 (amarillo), 25 (negro), 35 (marrón), 45 (azul), 55 (gris), 65 (naranja), 75 (rojo), 85 (rosa) y 95 (púrpura) °C. 240
- Figura 6.3.31.** Representación de Walden del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con 1.59 m $LiNO_3$ (azul), $Mg(NO_3)_2$ (gris) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 241
- Figura 6.3.32.** Representación de Walden del PAN puro (negro) y sus mezclas salinas con $LiNO_3$ (azul) y $Al(NO_3)_3$ (naranja). 242
- Figura 6.4.1.** Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las disoluciones acuosas de EAN frente al contenido en agua (w). 243
- Figura 6.4.2.** Comparación gráfica de los resultados de índice de refracción (n_D) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (\blacktriangle) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado), extrapolados (cruz) y de simulación (rombo). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.14, 40 (\blacksquare), 42 (\square), 50 (\bullet), 53 (\blacksquare), 57 (\bullet), 81 (\square), 86 (\blacksquare), 87 (\square), 95 (\bullet), 96 (\blacksquare) y 112 (\blacksquare). 244

- Figura 6.4.3.** Datos experimentales de índice de refracción (n_D) a 25 °C de las disoluciones acuosas de PAN frente al contenido en agua (w)._____245
- Figura 6.4.4.** Comparación gráfica de los resultados de índice de refracción (n_D) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (▲) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) y desconocida (cuadrado). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.15, 40 (■), 42 (□), 86 (■), 87 (■), 95 (●), 96 (■)._____246
- Figura 6.4.5.** Datos de índice de refracción corregidos a $w = 0$ ppm (n_D) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a 25 °C:_____247
- Figura 6.4.6.** Variación en el índice de refracción (Δn_D) en función de la concentración adicionada de LiNO_3 ($[\text{Li}^+]$) al EAN._____248
- Figura 6.4.7.** Variaciones del índice de refracción por unidad molar ($\Delta n_D/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de EAN, con 1.59 m de LiNO_3 (azul), con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la carga del catión metálico (z):_____249
- Figura 6.4.8.** Variaciones del índice de refracción por unidad molar ($\Delta n_D/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de PAN, con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la carga del catión metálico (z):_____250
- Figura 6.5.1.** Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25°C de las disoluciones acuosas de EAN frente al contenido en agua (w)._____250
- Figura 6.5.2.** Comparación gráfica de los resultados de tensión superficial (σ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de EAN, del presente trabajo (▲) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.17, 39 (□), 42 (□), 50 (■), 62 (□), 63 (■), 90 (■), 95 (●), 104 (×) y 113 (●)._____251
- Figura 6.5.3.** Datos experimentales de tensión superficial (σ) a 25°C de las disoluciones acuosas de PAN frente al contenido en agua (w)._____252
- Figura 6.5.4.** Comparación gráfica de los resultados de tensión superficial (σ) frente al contenido de agua (w), para las disoluciones acuosas de PAN, del presente trabajo (▲) y los publicados experimentales con concentración de agua conocida (punto) o desconocida (cuadrado) y extrapolados (cruz). Los datos publicados provienen de las referencias, listadas en la Tabla 2.17, 42 (□), 59 (■), 90 (■) y 95 (●)._____253
- Figura 6.5.5.** Datos de tensión superficial corregidos a $w = 0$ ppm (σ) de las mezclas con LiNO_3 de EAN frente a la concentración del catión metálico ($[\text{Li}^+]$) a 25 °C._____255
- Figura 6.5.6.** Resultados de tensión superficial corregidos a $w = 0$ ppm (σ) del EAN puro (negro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 a 1.59 m (azul), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la concentración molar del catión metálico ($[\text{Me}^{n+}]$)._____256
- Figura 6.5.7.** Variaciones en valor absoluto de la tensión superficial por unidad molar del catión metálico ($|\Delta\sigma|/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de EAN con LiNO_3 a 1.59 m (azul), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente al campo eléctrico en la superficie del catión metálico (U_{rion})._____257
- Figura 6.5.8.** Resultados corregidos de tensión superficial (σ) del PAN puro (negro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente a la concentración molar del catión adicionado ($[\text{Me}^{n+}]$)._____258
- Figura 6.5.9.** Variaciones en valor absoluto de la tensión superficial por unidad molar ($|\Delta\sigma|/[\text{Me}^{n+}]$) a 25 °C de las mezclas salinas de PAN con LiNO_3 (azul) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja), frente al campo eléctrico en la superficie del catión metálico (U_{rion})._____258
- Figura 6.6.1.** Representación de Laviron, tomada de la Figura 5.6.5c, para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo SPE DRP-C110._____260
- Figura 6.6.2.** Representación de Randles-Sevcik, tomada de la Figura 5.6.5b, para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo SPE DRP-C110._____260

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 6.6.3.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para la oxidación con el electrodo DRP-C110 del EAN puro (rojo) y sus mezclas con las sales LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (marrón)._____262
- Figura 6.6.4.** Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DPt._____265
- Figura 6.6.5.** Representación de Randles-Sevcik para de los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DPt._____265
- Figura 6.6.6.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rojo oscuro), 6310 (verde oscuro), 28190 (azul oscuro) y 68100 (púrpura) ppm._____266
- Figura 6.6.7.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rojo), 6310 (verde), 28190 (azul) y 68100 (malva) ppm._____267
- Figura 6.6.8.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DPt de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 2380 (rosa), 6310 (verde claro), 28190 (azul claro) y 68100 (lila) ppm._____267
- Figura 6.6.9.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 100 mV·s⁻¹ para el electrodo DPt del EAN 0 (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul oscuro), Ca(NO₃)₂ (verde oscuro), Mg(NO₃)₂ (gris oscuro) y Al(NO₃)₃ (marrón)._____270
- Figura 6.6.10.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 10 mV·s⁻¹ para el electrodo DPt del EAN 0 (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja)._____270
- Figura 6.6.11.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 1 mV·s⁻¹ para el electrodo DPt del EAN 0 (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul claro), Ca(NO₃)₂ (verde claro), Mg(NO₃)₂ (gris claro) y Al(NO₃)₃ (amarillo)._____271
- Figura 6.6.12.** Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DGC._____273
- Figura 6.6.13.** Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EAN con el electrodo DGC._____274
- Figura 6.6.14.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rojo oscuro), 16390 (verde oscuro), 20650 (azul oscuro) y 32410 (púrpura) ppm._____275
- Figura 6.6.15.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rojo), 16390 (verde), 20650 (azul) y 32410 (malva) ppm._____276
- Figura 6.6.16.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DGC de las mezclas acuosa de EAN con concentraciones iniciales de 5420 (rosa), 16390 (verde claro), 20650 (azul claro) y 32410 (lila) ppm._____276
- Figura 6.6.17.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EAN 0 (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul oscuro), Ca(NO₃)₂ (verde oscuro), Mg(NO₃)₂ (gris oscuro) y Al(NO₃)₃ (marrón)._____278
- Figura 6.6.18.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EAN 0 (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul), Ca(NO₃)₂ (verde), Mg(NO₃)₂ (gris) y Al(NO₃)₃ (naranja)._____279
- Figura 6.6.19.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 mV·s⁻¹ para el electrodo DGC del EAN 0 (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO₃ (azul claro), Ca(NO₃)₂ (verde claro), Mg(NO₃)₂ (gris claro) y Al(NO₃)₃ (amarillo)._____279

Figura 6.6.20. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo SPE DRP-C110.	283
Figura 6.6.21. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo SPE DRP-C110.	283
Figura 6.6.22. Voltamperogramas vs Fc a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para la oxidación con el electrodo DRP-C110 del PAN puro (rojo) y sus mezclas con sales: LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón).	284
Figura 6.6.23. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DPt.	286
Figura 6.6.24. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DPt.	287
Figura 6.6.25. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del PAN puro (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul oscuro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde oscuro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris oscuro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón). En el recuadro interno se muestra el voltamperograma completo de la mezcla salina de PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.	288
Figura 6.6.26. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del PAN puro (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja).	288
Figura 6.6.27. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del PAN puro (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul claro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (amarillo).	289
Figura 6.6.28. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DGC.	292
Figura 6.6.29. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en PAN con el electrodo DGC.	292
Figura 6.6.30. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rojo oscuro) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul oscuro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde oscuro), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (gris oscuro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (marrón). En el recuadro interno se muestra el voltamperograma completo de la mezcla salina de PAN con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.	294
Figura 6.6.31. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rojo) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (naranja).	294
Figura 6.6.32. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DGC del PAN puro (rosa) y sus mezclas salinas con LiNO_3 (azul claro), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (verde claro) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (amarillo).	295
Figura 6.6.33. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en la disolución 20 \%p/p de agua de EMImOS con el electrodo SPE DRP-C110.	298
Figura 6.6.34. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en la disolución al 20 \%p/p de agua de EMImOS con el electrodo SPE DRP-C110.	299
Figura 6.6.35. Voltamperogramas vs Fc a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DRP-C110 del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas al 20 \%p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul) y otra saturada (gris).	300
Figura 6.6.36. Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DPt.	302
Figura 6.6.37. Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DPt.	303
Figura 6.6.38. Voltamperogramas vs Fc entre 5 y $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0.100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rojo oscuro) y sus dos mezclas con 20 \%p/p de agua, una sin $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ (azul oscuro) y otra en saturación (gris oscuro).	303

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 6.6.39.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul) y otra en saturación (gris)._____304
- Figura 6.6.40.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DPt del EMImOS puro (rosa) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul claro) y otra en saturación (gris claro)._____304
- Figura 6.6.41.** Representación de Laviron para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DGC._____307
- Figura 6.6.42.** Representación de Randles-Sevcik para los picos anódicos (azul) y catódicos (naranja) del ferroceno en EMImOS con el electrodo DGC._____307
- Figura 6.6.43.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.100 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rojo oscuro) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul oscuro) y otra en saturación (gris oscuro)._____308
- Figura 6.6.44.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.010 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rojo) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul) y otra en saturación (gris)._____309
- Figura 6.6.45.** Voltamperogramas vs Fc entre 5 y -5 mA·cm⁻² a 0.001 V·s⁻¹ para el electrodo DGC del EMImOS puro (rosa) y sus dos mezclas con 20 %p/p de agua, una sin Mg(SO₄) (azul claro) y otra en saturación (gris claro)._____309

ANEXO III. ARTÍCULO



Article

Influence of Small Quantities of Water on the Physical Properties of Alkylammonium Nitrate Ionic Liquids

David Ausín ¹, Juan J. Parajó ^{2,3}, José L. Trenzado ⁴, Luis M. Varela ², Oscar Cabeza ¹ and Luisa Segade ^{1,*}

¹ Departamento de Física, Facultade de Ciencias, Campus da Zapateira, Universidade da Coruña, 15071 A Coruña, Spain; david.ausin.neira@udc.es (D.A.); oscar.cabeza@udc.es (O.C.)

² Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamento de Física de Partículas y Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain; juanjose.parajo@usc.es (J.J.P.); luismiguel.varela@usc.es (L.M.V.)

³ Departamento de Química e Bioquímica, CIQUP-Centro de Investigación em Química da Universidade do Porto, Universidade do Porto, P-4169-007 Porto, Portugal

⁴ Departamento de Física, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas Gran Canaria, Spain; jose.trenzado@ulpgc.es

* Correspondence: luisa.segade@udc.es; Tel.: +34-981167000

Abstract: This paper presents a comprehensive study of two alkylammonium nitrate ionic liquids. As part of this family of materials, mainly ethylammonium nitrate (EAN) and also propylammonium nitrate (PAN) have attracted a great deal of attention during the last decades due to their potential applications in many fields. Although there have been numerous publications focused on the measurement of their physical properties, a great dispersion can be observed in the results obtained for the same magnitude. One of the critical points to be taken into account in their physical characterization is their water content. Thus, the main objective of this work was to determine the degree of influence of the presence of small quantities of water in EAN and PAN on the measurement of density, viscosity, electrical conductivity, refractive index and surface tension. For this purpose, the first three properties were determined in samples of EAN and PAN with water contents below 30,000 ppm in a wide range of temperatures, between 5 and 95 °C, while the last two were obtained at 25 °C. As a result of this study, it has been concluded that the presence of water is critical in those physical properties that involve mass or charge transport processes, resulting in the finding that the absolute value of the average percentage change in both viscosity and electrical conductivity is above 40%. Meanwhile, refractive index ($\leq 0.3\%$), density ($\leq 0.5\%$) and surface tension ($\leq 2\%$) present much less significant changes.

Keywords: ionic liquid; ethylammonium nitrate; propylammonium nitrate; water-free; density; viscosity; electrical conductivity; refractive index; surface tension



Citation: Ausín, D.; Parajó, J.J.; Trenzado, J.L.; Varela, L.M.; Cabeza, O.; Segade, L. Influence of Small Quantities of Water on the Physical Properties of Alkylammonium Nitrate Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 7334. <https://doi.org/10.3390/ijms22147334>

Academic Editors: José S. Urieta and Ana M. Mainar

Received: 8 June 2021

Accepted: 2 July 2021

Published: 8 July 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

During the last decades, the study of ionic liquids (ILs) has aroused enormous interest in the scientific community because of their extraordinary physical properties and versatility, which have made them worthy of becoming a true field of research [1]. The main feature that made them attractive is that they can be tailor-made by combining the cations and anions of which they can be composed, obtaining a great variety of ILs with very different properties and applications.

After a couple of decades of extensive development in the study of the potential uses of ILs, their applications are now a reality in many branches of science and industry. Thus, their uses have been demonstrated in a wide range of areas of analytical chemistry [2], organic chemistry [3,4], electrochemical conversion and energy storage [5], biosensing technology [6], pharmaceutical and biomedical industry [7,8] or recovery of industrial solvents [9,10], to name but a few. In this context, the characterization of these materi-

als through experimental, theoretical or computational methods plays a decisive role to promote their industrial applications [11].

In this work, we continue with the experimental study of ILs to which our groups have been devoted in the past years [12–14], and specifically, we focus on one of our lines of work dedicated to protic ionic liquids (PILs) [15,16], the usefulness of which has been widely tested. Within this class of materials, two representatives of the family of alkylammonium nitrates, ethylammonium nitrate (EAN) and propylammonium nitrate (PAN), have attracted great attention as a result of their multiple applications. Many examples of them can be found in fields as diverse as electrodeposition, electrochemical exfoliation, liquid–liquid extraction, organic or inorganic synthesis, biocatalysis, lubrication or biological medium solvents, among others [17,18]. More recent works have already explored their utility as components of smart materials [19], in hydrogen sorption processes [20], in thermoelectric generator devices [21] or in studies on the structural stability and aggregation state of proteins [22]. In general, EAN and PAN have been the subject of many studies, reported in more than 700 bibliographic references (SciFinderⁿ database), as can be seen in Figure 1. A large part of these references has been devoted to exploring the uses of these compounds, while approximately half of them have focused on the determination of their physicochemical properties.

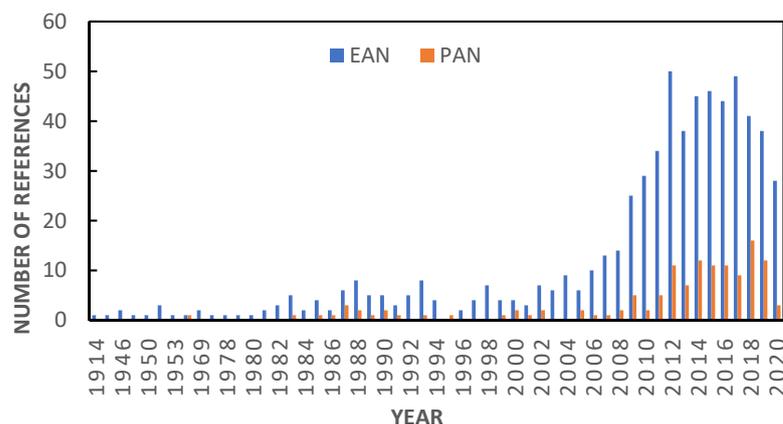


Figure 1. Increase in the number of bibliographic references related to EAN and PAN from their discovery to nowadays (SciFinderⁿ database).

Considering that a thorough and accurate characterization of these materials has a direct impact on the knowledge of their structure and in the design of their potential applications, we have performed an exhaustive compilation of some of the most relevant physical properties. Thus, we have reviewed the state of the art of density, viscosity, electrical conductivity, refractive index and surface tension for EAN and PAN at different temperatures [23–89].

These properties enable us to anticipate the suitability of an IL in some applications. For instance, density and refractive index are two remarkably interesting parameters because, besides being useful to identify a substance, they allow obtaining other information such as ionic conductivities or electronic polarizabilities, respectively. Viscosity could be related to extraction processes, either facilitating dispersion (low viscosity) or by avoiding losses (high viscosity) [2]. In the case of batteries or electrochemical sensing systems, it is essential information to know thermal stability, electrochemical stability, electrical conductivity and viscosity [5]. Other studies that have analyzed the ability of certain ILs to act as surfactants have made use of the information provided by surface tension data, with the aim of developing drug delivery systems [8]. In all cases, it must be taken into account that the properties tend to depend on temperature, especially those related to mass or charge transport, which could limit their applications, it being necessary to have studies that establish this dependence.

The aforementioned highlights the fact that, in order to properly design a process, the systematic and precise measurement of physicochemical properties is of the utmost importance. Despite this, we have found that the published results for a given property at the same temperature vary very significantly. According to all the data gathered in the literature, it could be assumed that water absorption from the atmosphere is one of the main reasons for the dispersion observed for a given property and temperature, since the two ILs studied here are hygroscopic substances, as are many ILs [90]. As a representative case, previously published densities (ρ) of EAN measured at 25 °C are presented in Figure 2, along with the experimental densities studied here. In this figure, the property as a function of the water content (w) accurately reported in the papers is represented using solid symbols, and with open ones if it was not.

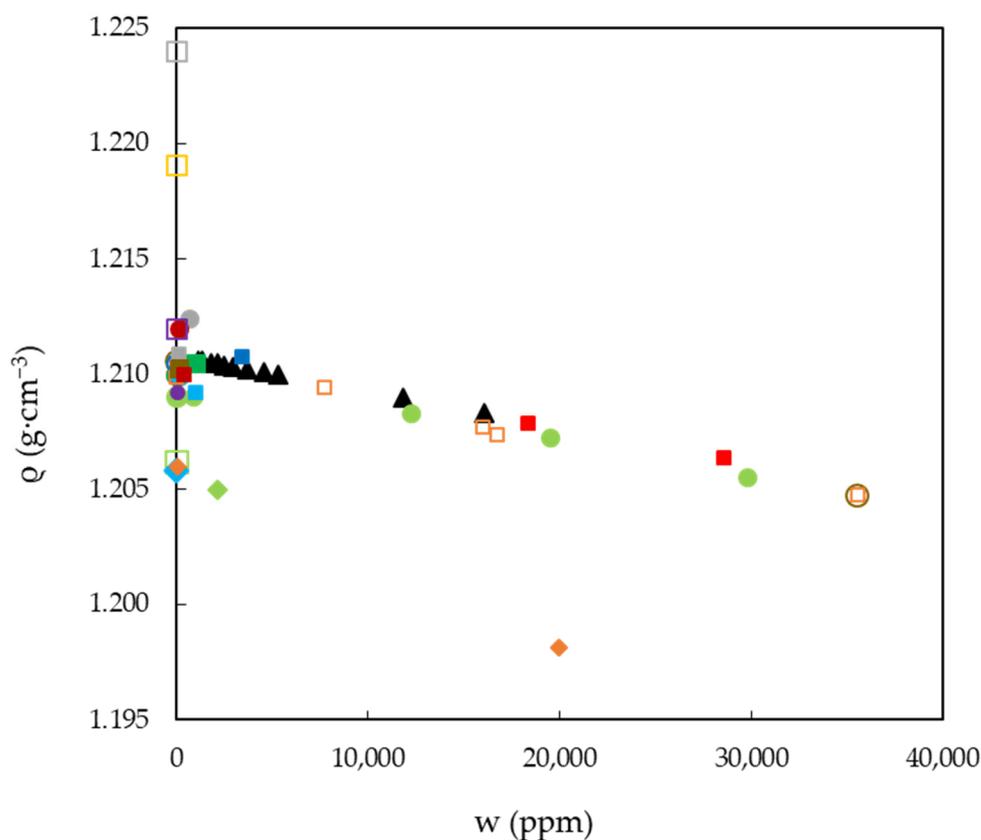


Figure 2. Experimental and published densities, ρ , of EAN as a function of the water content, w , at 25 °C. Symbols: present work (black solid triangles) and a compilation of those published data with an accurate measure of water content (solid) or not (open): [15] (red squares), [23] (green dots), [24] (yellow dots), [27] (orange dots), [28] (cyan dots), [29] (red dots), [32] (pink dots), [36] (grey dots), [41] (dark green dots), [46] (brown dots), [48] (blue dots), [52] (dark red dots), [58] (purple dots), [60] (green squares), [65] (yellow squares), [67] (orange squares), [70] (cyan squares), [71] (pink squares), [75] (grey squares), [76] (dark green squares), [77] (brown squares), [81] (blue squares), [82] (dark red squares), [85] (purple squares), [86] (green rhombs), [87] (cyan rhombs) and [89] (orange rhombs).

In view of the results, it seems critical to control and determine the water content if an accurate characterization is to be made. For this reason, in this work we have proposed as an objective to study systematically the influence of the content of small quantities of water (from about 300 to 30,000 ppm) in EAN and PAN on the measurement of density, viscosity and electrical conductivity from 5 to 95 °C, and the refractive index and surface tension at 25 °C. To our knowledge, this comprehensive study of EAN and PAN has not been carried out over such a wide temperature range with a strict control of water content.

2. Results

The characterization of EAN and PAN involves the measurement of physical properties covering a wide range of temperatures, between 5 and 95 °C, when possible. This was the case for density, viscosity and electrical conductivity, which were measured every 5 °C for the first two and 10 °C for the latter. Thus, Figure 3a,b shows the results obtained for the density of EAN and PAN as a function of the water content, respectively. In the same way, Figure 4a,b and Figure 5a,b display the experimental results of viscosity (on a semi logarithmic scale) and electrical conductivity. Finally, the refractive index and surface tension at 25 °C of both LIs are plotted in Figure 6. As can be seen, all the physical properties studied depend linearly on the composition in the concentration range studied, with the exception of the refractive index of EAN and the viscosity of PAN, whose relationship is better fitted through a polynomial of degree 2.

All the experimental results obtained are shown in Tables S1–S5 in the Supporting Materials section. In all cases, the data were fitted to an equation of the type:

$$Q = Q_{IL} + \sum_{i=1}^N A_i w^i, \quad (1)$$

where Q is the property studied (ρ , η , κ , n_D or σ) of the IL at a given temperature and content in water (w), Q_{IL} is the corresponding property of the IL without any water content (ρ_{IL} , η_{IL} , κ_{IL} , $n_{D,IL}$ or σ_{IL}) and Q_{IL} and A_i are fitting parameters. All the best values for the fitting parameters, Q_{IL} and A_i , together with the coefficient of determinations, are shown in Tables 1–4.

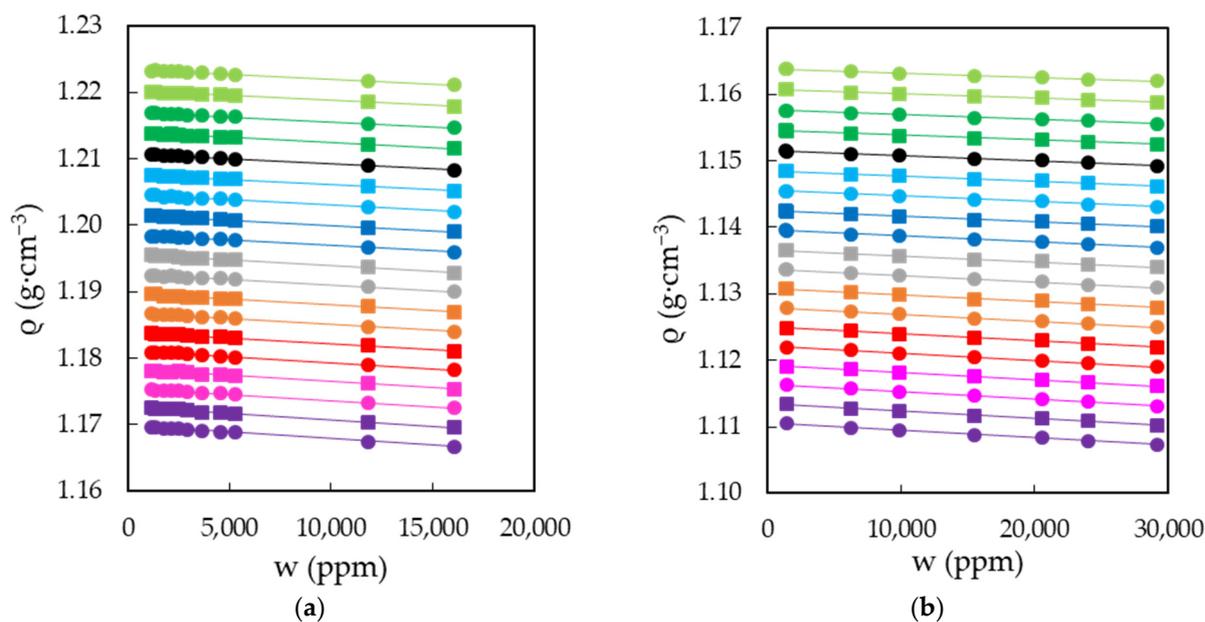


Figure 3. Densities, ρ , of EAN (a) and PAN (b) as a function of the water content, w , for the temperatures studied: 5 (green dots), 10 (green squares), 15 (dark green dots), 20 (dark green squares), 25 (black dots), 30 (cyan squares), 35 (cyan dots), 40 (blue squares), 45 (blue dots), 50 (grey squares), 55 (grey dots), 60 (orange squares), 65 (orange dots), 70 (red squares), 75 (red dots), 80 (pink squares), 85 (pink dots), 90 (purple squares) and 95 °C (purple dots). Solid lines were obtained from Equation (1).

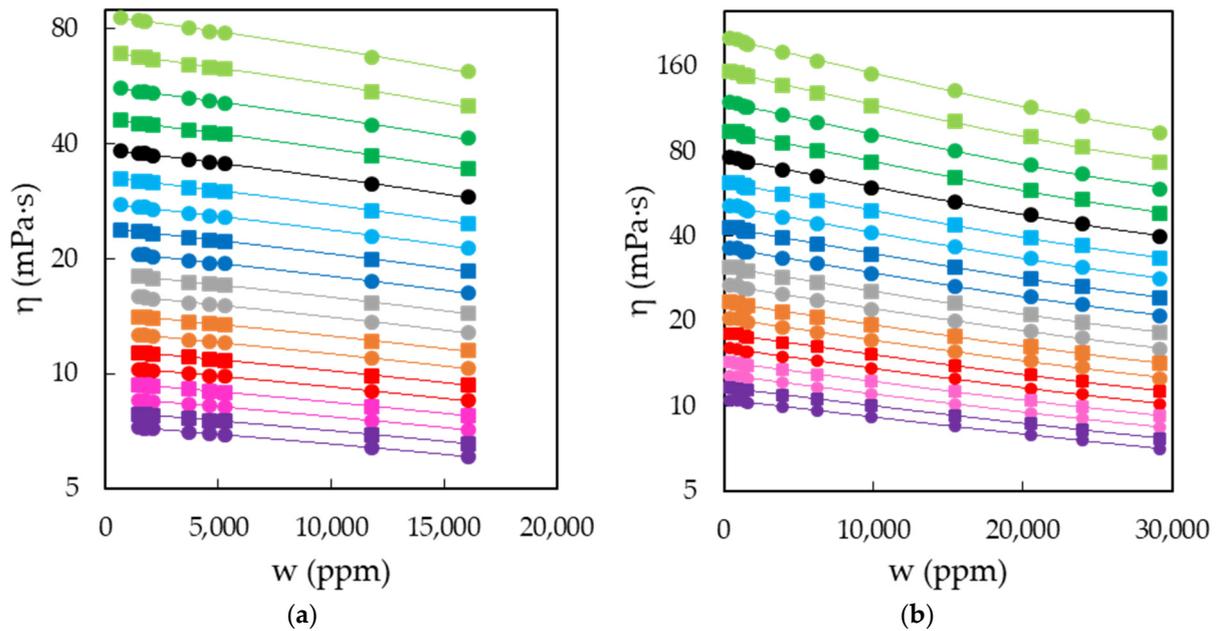


Figure 4. Viscosities, η , of EAN (a) and PAN (b) as a function of the water content, w , on a semi logarithmic scale for the temperatures studied: 5 (green dots), 10 (green squares), 15 (dark green dots), 20 (dark green squares), 25 (black dots), 30 (cyan squares), 35 (cyan dots), 40 (blue squares), 45 (blue dots), 50 (grey squares), 55 (grey dots), 60 (orange squares), 65 (orange dots), 70 (red squares), 75 (red dots), 80 (pink squares), 85 (pink dots), 90 (purple squares) and 95 °C (purple dots). Solid lines were obtained from Equation (1).

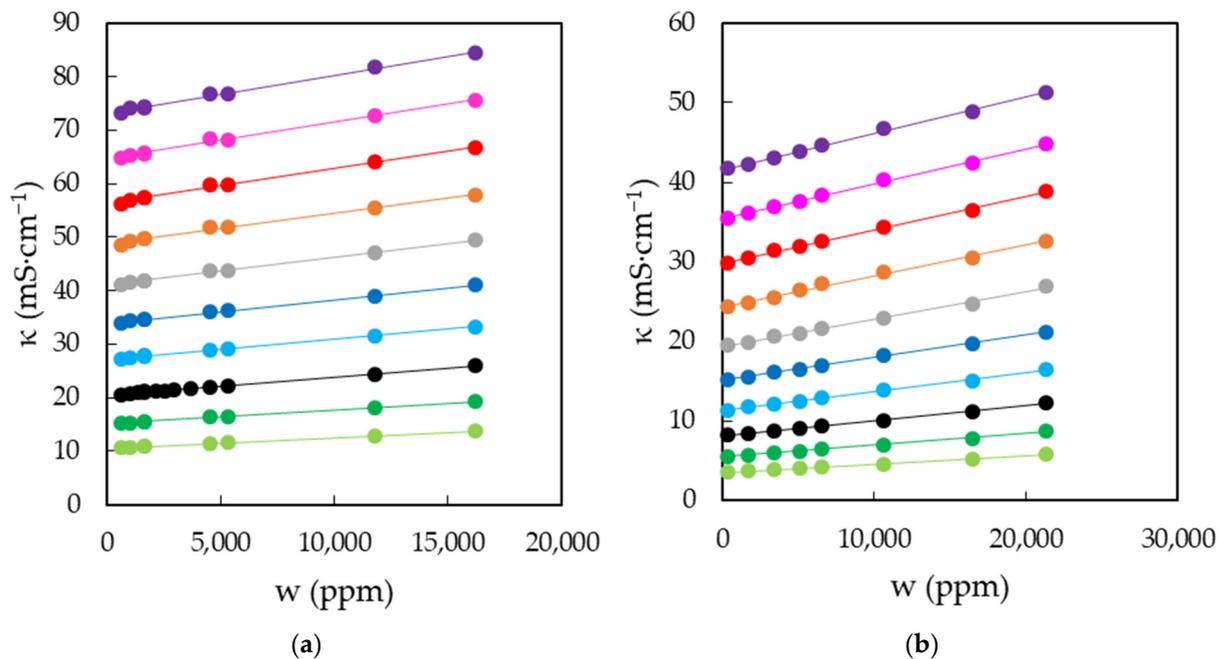


Figure 5. Electrical conductivities, κ , of EAN (a) and PAN (b) as a function of the water content, w , for the temperatures studied: 5 (green dots), 15 (dark green dots), 25 (black dots), 35 (cyan dots), 45 (blue dots), 55 (grey dots), 65 (orange dots), 75 (red dots), 85 (pink dots) and 95 °C (purple dots). Solid lines were obtained from Equation (1).

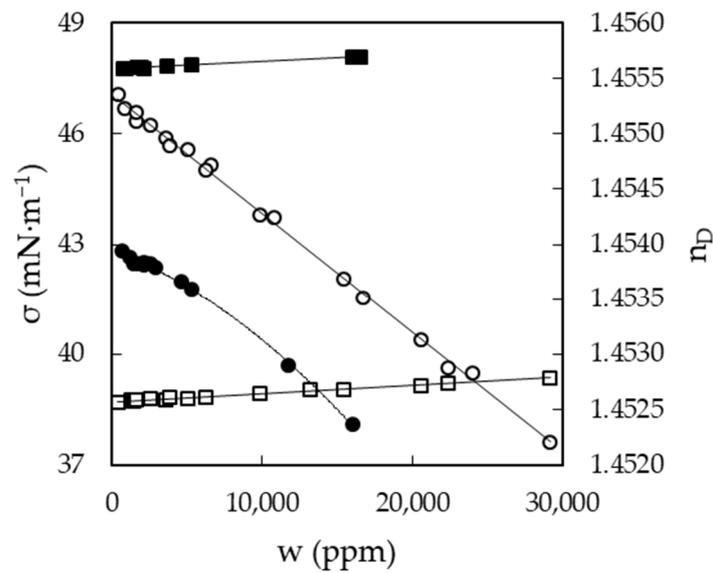


Figure 6. Refractive index, n_D (dots), and surface tension, σ (squares), of EAN (solid symbols) and PAN (open symbols) as a function of the water content, w , at 25 °C. Solid lines were obtained from Equation (1).

Table 1. Fitting Equation (1) to density data ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) of EAN and PAN as a function of water content (ppm): parameters and coefficient of determination R^2 .

T (°C)	EAN			PAN		
	ρ_{IL}	$A_1 (10^7)$	R^2	ρ_{IL}	$A_1 (10^7)$	R^2
5	1.2234	−1.4448	0.9963	1.1639	−0.66515	0.9941
10	1.2202	−1.4610	0.9971	1.1608	−0.67382	0.9941
15	1.2171	−1.4745	0.9988	1.1577	−0.70588	0.9958
20	1.2140	−1.5136	0.9939	1.1546	−0.73063	0.9913
25	1.2108	−1.5354	0.9989	1.1516	−0.76511	0.9945
30	1.2077	−1.5516	0.9978	1.1485	−0.79664	0.9938
35	1.2046	−1.5800	0.9934	1.1456	−0.83059	0.9926
40	1.2016	−1.6151	0.9988	1.1425	−0.83760	0.9920
45	1.1986	−1.6151	0.9988	1.1396	−0.89210	0.9908
50	1.1956	−1.6805	0.9977	1.1366	−0.90778	0.9920
55	1.1927	−1.6700	0.9944	1.1337	−0.96657	0.9944
60	1.1898	−1.6959	0.9969	1.1309	−1.0122	0.9956
65	1.1869	−1.7551	0.9947	1.1279	−1.0033	0.9986
70	1.1840	−1.7654	0.9913	1.1250	−1.0411	0.9980
75	1.1812	−1.8331	0.9907	1.1222	−1.0732	0.9995
80	1.1783	−1.8467	0.9922	1.1193	−1.0732	0.9995
85	1.1755	−1.8688	0.9945	1.1164	−1.1194	0.9981
90	1.1727	−1.9341	0.9969	1.1136	−1.1428	0.9953
95	1.1699	−1.9799	0.9954	1.1106	−1.1107	0.9927

Table 2. Fitting Equation (1) to viscosity data (mPa·s) of EAN and PAN as a function of water content (ppm): parameters of Equation (1) and coefficient of determination R^2 .

T (°C)	EAN			PAN			
	η_{IL}	$A_1 (10^4)$	R^2	η_{IL}	$A_1 (10^4)$	$A_2 (10^9)$	R^2
5	86.5	−15.60	0.9981	201.6	−57.29	70.74	0.9990
10	69.3	−12.10	0.9983	153.7	−41.82	50.26	0.9990
15	56.3	−9.517	0.9983	119.7	−31.40	37.31	0.9989
20	46.3	−7.504	0.9984	94.8	−23.98	28.02	0.9989
25	38.7	−6.084	0.9982	76.3	−18.51	21.00	0.9988
30	32.7	−4.960	0.9989	62.3	−14.56	16.29	0.9988
35	27.9	−4.125	0.9985	51.6	−11.64	12.83	0.9987
40	24.05	−3.439	0.9987	43.2	−9.434	10.30	0.9984
45	20.92	−2.901	0.9987	36.5	−7.642	8.041	0.9987
50	18.33	−2.468	0.9987	31.2	−6.293	6.465	0.9986
55	16.19	−2.120	0.9989	26.9	−5.220	5.206	0.9983
60	14.40	−1.832	0.9989	23.39	−4.362	4.224	0.9982
65	12.88	−1.600	0.9989	20.56	−3.748	3.623	0.9989
70	11.59	−1.405	0.9990	18.15	−3.191	2.991	0.9991
75	10.48	−1.239	0.9988	16.11	−2.722	2.455	0.9993
80	9.53	−1.094	0.9987	14.40	−2.340	2.026	0.9995
85	8.69	−0.9741	0.9987	12.93	−2.021	1.673	0.9996
90	7.97	−0.8775	0.9989	11.68	−1.764	1.419	0.9998
95	7.34	−0.7932	0.9989	10.59	−1.534	1.157	0.9999

Table 3. Fitting Equation (1) to electrical conductivity data ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) of EAN and PAN as a function of water content (ppm): parameters and coefficient of determination R^2 .

T (°C)	EAN			PAN		
	κ_{IL}	$A_1 (10^4)$	R^2	κ_{IL}	$A_1 (10^4)$	R^2
5	10.55	1.989	0.9991	3.50	1.053	0.9982
15	15.10	2.566	0.9990	5.52	1.451	0.9987
25	20.4	3.436	0.9978	8.12	1.891	0.9986
35	27.1	3.849	0.9982	11.34	2.364	0.9984
45	33.9	4.469	0.9980	15.11	2.831	0.9990
55	41.1	5.141	0.9968	19.37	3.450	0.9954
65	48.7	5.780	0.9911	24.4	3.875	0.9927
75	56.3	6.504	0.9951	29.9	4.185	0.9984
85	64.7	6.795	0.9936	35.5	4.361	0.9981
95	73.2	7.087	0.9942	41.6	4.548	0.9974

Table 4. Fitting Equation (1) to refractive index and surface tension ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) data at 25 °C of EAN and PAN as a function of water content (ppm): parameters and coefficient of determination R^2 .

Property	EAN				PAN		
	Q_{IL}	A_1	A_2	R^2	Q_{IL}	A_1	R^2
n_D	1.45395	-5.14135×10^{-8}	-3.00678×10^{-12}	0.9979	1.45536	-1.08059×10^{-7}	0.9980
$\sigma (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	47.75	2.008×10^{-5}		0.9932	38.72	2.201×10^{-5}	0.9929

3. Discussion

3.1. Experimental Measurements as a Function of Water Content

Analyzing the results obtained from the perspective of the influence of a low water content on the physical characterization of EAN and PAN, it can be clearly observed that not all properties are equally affected. Thus, the quantities most significantly modified by the presence of water are those of transport. The percentage change in viscosity averaged

over all temperatures between water-free content (η_{IL}) and 30,000 ppm reaches -39% and -42% for EAN and PAN, respectively. Meanwhile, in the case of electrical conductivity, the corresponding percentage change is even greater, representing 43 and 56%, respectively. At the other extreme, we find refractive index (-0.11% and -0.22% , respectively), density (-0.42% and -0.22%) and surface tension (1.3% and 1.7%).

As can be deduced from the data obtained, the presence of small quantities of water generates a considerable increase in both the fluidity of the liquid and the mobility of the charge. Although from a volumetric and surface point of view the liquids do not undergo such a marked change, it can be sufficiently significant when a characterization of the liquid structure is pursued.

3.2. Experimental Measurements as a Function of Temperature

From the fitting parameter Q_{IL} of each property at each temperature, which corresponds to the values of the properties at water content $w = 0$, in Figures 7 and 8 we have plotted the densities, viscosities and electrical conductivities of EAN and PAN as a function of temperature.

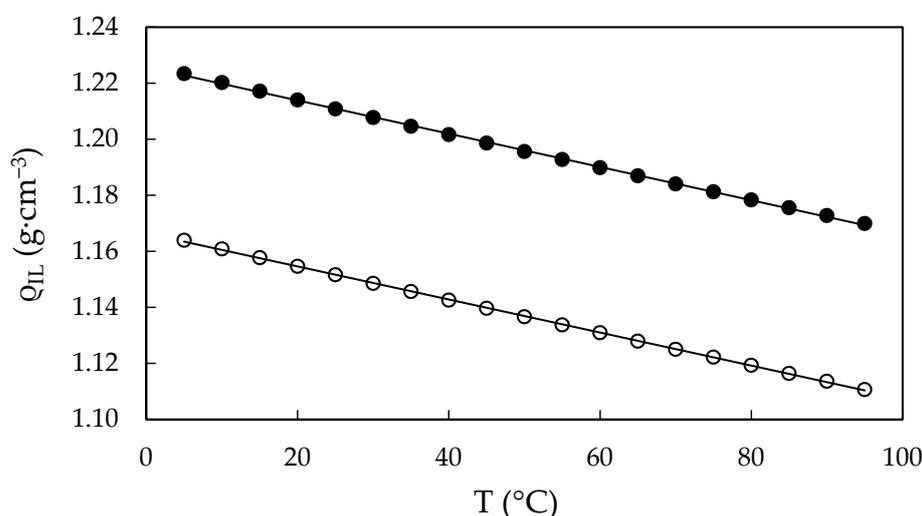


Figure 7. Calculated densities, ρ_{IL} , of *water-free* EAN (solid dots) and PAN (open dots) as a function of the temperature, obtained from Equation (1). Solid line obtained from the best straight line.

The density data follow a linear trend with temperature as follows:

$$\rho_{IL} = A_{\rho,0} + A_{\rho,1}T, \quad (2)$$

where ρ_{IL} is the density of water-free IL, T is the temperature in $^{\circ}\text{C}$ and $A_{\rho,0}$ and $A_{\rho,1}$ are the fitting parameters presented in Table 5. These densities for both *water-free* ILs present a very similar slope, differing by 1.3%.

In the case of viscosity and electrical conductivity, they can be correlated by the Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) equation, as is usual for liquids of this nature [91]. This equation can be generally written as:

$$Q_{IL} = Q_{\infty}e^{B/(T+273,15-T_0)}, \quad (3)$$

where Q_{IL} describes η_{IL} or κ_{IL} , Q_{∞} is the limit of viscosity or electrical conductivity at infinite temperature, B is related to the activation energy of ions to flow or to the activation energy for the ion hopping and, finally, T_0 is related with the glass transition temperature in K [12,92–94] and T is the temperature expressed in $^{\circ}\text{C}$. The fitting parameters Q_{∞} , B

and T_0 are given in Table 5, as well as the corresponding percentual deviation, which is defined as:

$$s = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_{IL,i} - Q_{VTF,i}}{Q_{IL,i}} \right)^2}{N - 1}}, \tag{4}$$

where Q_{VTF} is the value of the calculated quantity obtained from the best fit of the VTF equation. The resulting curves are shown in Figure 8, showing a very good agreement with Q_{IL} data.

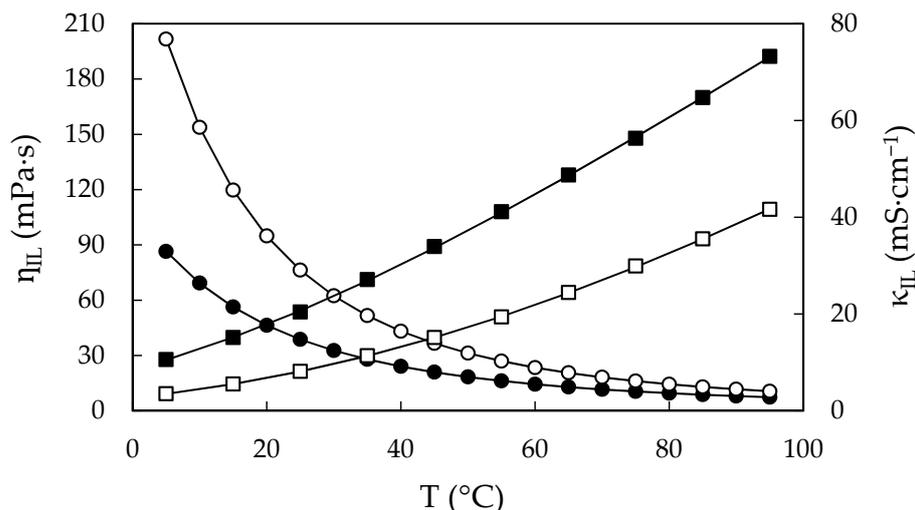


Figure 8. Calculated viscosities, η_{IL} , and calculated electrical conductivities, κ_{IL} , of *water-free* EAN (solid symbols) and PAN (open symbols) as a function of the temperature, obtained from Equation (1). Dots correspond to the left axis (viscosity) and squares to the right axis (electrical conductivity). Solid line obtained from VTF Equation (3).

Table 5. Fitting of density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), viscosity ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) and electrical conductivity ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) data of water-free EAN and PAN as function of temperature: parameters of Equations (2) and (3), coefficient of determination R^2 and percentual deviation (s).

IL	$A_{\rho,0}$	$A_{\rho,1} (10^4)$	R^2_{ρ}	$Q_{\infty, \eta}$	B_{η}	$T_{0,\eta}$	s_{η}	$Q_{\infty, \kappa}$	B_{κ}	$T_{0,\kappa}$	s_{κ}
EAN	1.2257	-5.9379	0.9996	0.2111	778.8	148.7	0.06	666.2	-424.9	175.8	0.7
PAN	1.1664	-5.8998	0.9998	0.1823	869.5	154.1	0.10	904.1	-620.8	166.4	0.3

3.3. Experimental Measurements as a Function of Water Content and Temperature

The two properties most affected by the presence of water impurities can be expressed as a function of water content and temperature by means of a single equation. Thus, the fitting equation for the viscosity and electrical conductivity of the IL at a given water content and temperature is:

$$Q(w, T) = Q_{IL}(T) + \sum_{i=1}^N A_{Q,i}(T) w^i, \tag{5}$$

where $Q(w, T)$ is $\eta(w, T)$ or $\kappa(w, T)$, $Q_{IL}(T)$ is the calculated water-free viscosity or electrical conductivity of the IL given by Equation (3) and the corresponding fitting parameters can be defined as:

$$A_{\eta,i}(T) = (-1)^i e^{i \sum_{j=0}^M C_j T^j}, \tag{6}$$

$$A_{\kappa,i}(T) = \sum_{j=0}^M C_j T^j, \tag{7}$$

T being the temperature in °C in the 5 to 95 °C range. Finally, parameter C_j was the result of the best fit of parameter A_i from Equation (1) and is reported in Table 6 together with the coefficients of determination R^2 .

Table 6. Fitting of viscosity (mPa·s) and electrical conductivity ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) data of EAN and PAN as a function of water content and temperature: parameters of Equations (6) and (7) and coefficients of determination R^2 .

IL A (T)	EAN				PAN			
	C_0	C_1	C_2	R^2	C_0	C_1	C_2	R^2
A_κ (T)	1.554×10^{-4}	7.445×10^{-6}	-1.549×10^{-8}	0.9954	6.294×10^{-5}	5.924×10^{-6}	-1.775×10^{-8}	0.9923
$A_{\eta,1}$ (T)	-6.246	-4.994×10^{-2}	1.740×10^{-4}	0.9997	-4.917	-5.883×10^{-2}	1.951×10^{-4}	0.9996
$A_{\eta,2}$ (T)					-16.22	-6.074×10^{-2}	1.633×10^{-4}	0.9994

The values obtained from Equation (5) show a very good agreement with experimental data for all water contents and temperatures studied, resulting in findings very similar to those calculated from Equations (1)–(3). Thus, the average percentual deviation for viscosities of EAN and PAN are 0.4 and 1.0, respectively, while those for electrical conductivities are 0.7 and 1.2, respectively.

3.4. Comparison with Published Data

As mentioned in Introduction, an exhaustive review of the present state of the art in the densities, viscosities, electrical conductivities, refractive indexes and surface tension of EAN and PAN at different temperatures was performed. As a result, the published experimental physical properties here studied at 25 °C are represented in Figures S1–S10 along with the properties measured in this work. On the other hand, Table S5 is also included in this section, which compiles in detail the properties studied in each bibliographic reference. From this review, it can be deduced that:

- Previously published data show a wide dispersion in all the properties studied;
- A significant number of papers do not present accurate information on the water content of pure ILs. In general, these data are the ones that differ the most from those presented here (open symbols in Figures S1–S10);
- Overall, those papers that do report on water content are in good agreement with those presented here;
- The data presented here provide systematic measurements and homogeneity, as well as covering previously unpublished temperature or water content ranges.

4. Materials and Methods

4.1. Materials

Ethylammonium nitrate (EAN) and propylammonium nitrate (PAN) are room temperature yellow to orange liquids that are commercially available. Both ILs were supplied by Iolitec and their mass fraction purity and percentage of water content certified by the supplier were >0.97 and <2%, respectively. To preserve the ILs from moisture, the bottles were sealed with film and handled in a chamber in which the relative humidity was maintained at <15%.

4.2. Preparation of Materials

The preparation of the samples started with a drying process which was different depending on their water content. For contents higher than 1000 ppm, the water removal was carried out under a reduced pressure of 10 mbar at a temperature of 120 °C for 8 to 10 h. Thereafter, the samples of IL were prepared by weight by adding the required amount of water to cover a range of concentrations up to 30,000 ppm. For water contents below 1000 ppm, the IL was exposed to pressures of 10^{-3} mbar for 48 h and used without further modifications. At the end of both processes, the liquids were kept in a hermetically sealed flask with an internal argon atmosphere.

The final water contents (w) were determined using a Mettler Toledo coulometric Karl Fischer titrator C10S, the estimated uncertainty of which is 50 ppm.

4.3. Density and Viscosity

Densities (ρ) and viscosities (η) were determined using an Anton Paar Stabinger VTM 3000 viscodensimeter with a repeatability of $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and 0.4% of the measured value for viscosity. The device has an internal Peltier thermostat presenting an uncertainty of $0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ in temperature.

4.4. Refractive Index

Refractive indexes (n_D) were measured with an Anton Paar Abbemat-WR automatic refractometer with an uncertainty of 4×10^{-5} . The device has an internal Peltier thermostat featuring an uncertainty of $0.03 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5. Surface Tension

Surface tensions (σ) were determined using a Lauda TVT1 automated tensiometer, which presents an uncertainty of $0.02 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A Lauda RC6 CP thermostatic bath controlled the temperature with an uncertainty $< 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6. Electrical Conductivity

The electrical conductivity of the samples was measured by means of a Crison GLP 31 conductivity meter, which works with an alternating current of 500 Hz and a voltage of 4.5 V. The measuring cell Hach 52 92 connected to it operates in a range from $0.2 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. It also allows a working temperature range from -30 to $80 \text{ }^\circ\text{C}$ with a repeatability of 0.5%, it being possible to measure at higher temperatures as long as these are very stable. A Julabo F25 thermostatic bath controlled the temperature with an uncertainty of $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Conclusions

This work contributes to an exhaustive physical characterization of EAN and PAN, two ILs widely used in many different fields of work. These are two hygroscopic liquids that require careful moisture control in their handling. In spite of the existence of a considerable number of articles published on their physical properties, it was found after a detailed bibliographic search that there is a great dispersion in the results obtained, and that in numerous cases, the water content of the pure materials was not provided.

In this work, several physical properties of EAN and PAN with water contents between 300 and 30,000 ppm were measured systematically. Thus, experimental densities, viscosities and electrical conductivity were reported for a wide range of temperatures between 5 and $95 \text{ }^\circ\text{C}$, while the refractive index and surface tension were measured at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As a result of this work, experimental measurements that have not previously been published over such a wide temperature range with a strict control of water content are provided.

The properties most significantly modified by the presence of water in EAN and PAN were those of transport. The calculated absolute value of the average percentage change from water-free to 30,000 ppm is between 39 and 56%. Finally, a correlation equation dependent on both water content in the IL and temperature was provided for viscosity and electrical conductivity, resulting in a very good fit to all experimental data.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms22147334/s1>.

Author Contributions: Conceptualization, L.S. and O.C.; methodology, D.A., L.S. and O.C.; validation, D.A.; formal analysis, D.A. and L.S.; investigation, D.A. and J.J.P.; resources, O.C. and L.S.; data curation, D.A.; writing—original draft preparation, L.S.; writing—review and editing, L.S., D.A., O.C., L.M.V., J.J.P. and J.L.T.; visualization, D.A. and L.S.; supervision, L.S.; project administration, O.C., L.M.V. and L.S.; funding acquisition, O.C. and L.M.V. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Spanish MINISTRY OF ECONOMY AND COMPETITIVENESS, grant numbers MAT2017-89239-C2-1-P and MAT2017-89239-C2-2-P. D. Ausín thanks the funding support of Fundación Segundo Gil Dávila. J.J. Parajó thanks the funding support of I2C postdoctoral program of Xunta de Galicia.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article or supplementary material.

Acknowledgments: The authors acknowledge the technical support given by Manuel Ramón Cabanas Vázquez.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Welton, T. Ionic liquids: A brief history. *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691–706. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Trujillo-Rodríguez, M.J.; Nan, H.; Varona, M.; Emaus, M.N.; Souza, I.D.; Anderson, J.L. Advances of Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 505–531. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Keaveney, S.T.; Haines, R.S.; Harper, J.B. Ionic liquid solvents: The importance of microscopic interactions in predicting organic reaction outcomes. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 745–757. [[CrossRef](#)]
4. Xia, S.-M.; Chen, K.-H.; Fu, H.-C.; He, L.-N. Ionic liquids catalysis for carbon dioxide conversion with nucleophiles. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 462. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Martins, V.L.; Torresi, R.M. Ionic liquids in electrochemical energy storage. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *9*, 26–32. [[CrossRef](#)]
6. Upasham, S.; Banga, I.K.; Jagannath, B.; Paul, A.; Lin, K.-C.; Muthukumar, S.; Prasad, S. Electrochemical impedimetric biosensors, featuring the use of Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Special focus on non-faradaic sensing. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *177*, 112940. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Florio, W.; Becherini, S.; D’Andrea, F.; Lupetti, A.; Chiappe, C.; Guazzelli, L. Comparative evaluation of antimicrobial activity of different types of ionic liquids. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *104*, 109907. [[CrossRef](#)]
8. Tampucci, S.; Guazzelli, L.; Burgalassi, S.; Carpi, S.; Chetoni, P.; Mezzetta, A.; Nieri, P.; Polini, B.; Pomelli, C.S.; Terreni, E.; et al. pH-responsive nanostructures based on surface active fatty acid-protic ionic liquids for imiquimod delivery in skin cancer topical therapy. *Pharmaceutics* **2020**, *12*, 1078. [[CrossRef](#)]
9. Moodley, K.; Mabaso, M.; Bahadur, I.; Redhi, G.G. Industrial application of ionic liquids for the recoveries of spent paint solvent. *J. Mol. Liq.* **2016**, *219*, 206–210. [[CrossRef](#)]
10. Khan, A.S.; Ibrahim, T.H.; Jabbar, N.A.; Khamis, M.I.; Nancarrow, P.; Mjalli, F.S. Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: Effect of ionic liquids structure and process parameters. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 12398. [[CrossRef](#)]
11. Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D.R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633–6635. [[CrossRef](#)]
12. Vila, J.; Gines, P.; Pico, J.M.; Franjo, C.; Jimenez, E.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM—Based ionic liquids: Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behaviour. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *242*, 141–146. [[CrossRef](#)]
13. Rilo, E.; Dominguez-Perez, M.; Vila, J.; Segade, L.; Garcia, M.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Easy prediction of the refractive index for binary mixtures of ionic liquids with water or ethanol. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *47*, 219–222. [[CrossRef](#)]
14. Cabeza, O.; Varela, L.M.; Rilo, E.; Segade, L.; Dominguez-Perez, M.; Ausin, D.; de Pedro, I.; Rodriguez Fernandez, J.; Gonzalez, J.; Vazquez-Tato, M.P.; et al. Synthesis, microstructure and volumetry of novel metal thiocyanate ionic liquids with [BMIM] cation. *J. Mol. Liq.* **2019**, *283*, 638–651. [[CrossRef](#)]
15. Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M.; Varela, L.M.; Gómez-González, V.; Docampo-Álvarez, B.; Cabeza, O. Surface and bulk characterisation of mixtures containing alkylammonium nitrates and water or ethanol: Experimental and simulated properties at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670. [[CrossRef](#)]
16. Salgado, J.; Parajó, J.J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J.R.; Cabeza, O.; Varela, L.M. Liquid range of ionic liquid—Metal salt mixtures for electrochemical applications. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *134*, 164–174. [[CrossRef](#)]
17. Greaves, T.L.; Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237. [[CrossRef](#)]
18. Greaves, T.L.; Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448. [[CrossRef](#)]

19. Bhattacharya, K.; Sarkar, M.; Salez, T.J.; Nakamae, S.; Demouchy, G.; Cousin, F.; Dubois, E.; Michot, L.; Perzynski, R.; Peyre, V. Structural, Thermodiffusive and Thermoelectric Properties of Maghemite Nanoparticles Dispersed in Ethylammonium Nitrate. *Chem. Eng.* **2020**, *4*, 5. [[CrossRef](#)]
20. Pajak, M.; Hubkowska, K.; Czerwinski, A. Nitrate protic ionic liquids as electrolytes: Towards hydrogen sorption in Pd. *Electrochim. Acta* **2019**, *324*, 134851. [[CrossRef](#)]
21. Laux, E.; Jeandupeux, L.; Uhl, S.; Keppner, H.; Perez Lopez, P.; Sanglard, P.; Vanoli, E.; Marti, R. Novel Ionic Liquids for Thermoelectric Generator Devices. *Mater. Today Proc.* **2019**, *8*, 672–679. [[CrossRef](#)]
22. Yoshida, K.; Zenin, T.; Fujiyoshi, A.; Sanada, Y.; Yamaguchi, T.; Murata, K.; Takata, S.-I.; Hiroi, K.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. The effect of alkyl ammonium ionic liquids on thermal denaturation aggregation of β -lactoglobulin. *J. Mol. Liq.* **2019**, *293*, 111477. [[CrossRef](#)]
23. Allen, M.; Evans, D.F.; Lumry, R. Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate + water system: Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities. *J. Sol. Chem.* **1985**, *14*, 549–560. [[CrossRef](#)]
24. Anareddy, R.S.; Lucio, A.J.; Shaw, S.K. Adventitious Water Sorption in a Hydrophilic and a Hydrophobic Ionic Liquid: Analysis and Implications. *ACS Omega* **2016**, *1*, 407–416. [[CrossRef](#)]
25. Angell, C.A.; Xu, W.; Belieres, J.; Yoshizawa, M. Ionic Liquids and Ionic Liquid Acids with High Temperature Stability for Fuel Cell and Other High Temperature Applications, Method of Making and Cell Employing Same. US Patent US 7,867,658 B2; filed 3 May 2004 and issued 11 January 2011.
26. Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Dridi, Y.; Galiano, H.; Lemordant, D. Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13335–13343. [[CrossRef](#)]
27. Atkin, R.; Warr, G.G. Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162–5168. [[CrossRef](#)]
28. Atkin, R.; Warr, G.G. The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166. [[CrossRef](#)]
29. Atkin, R.; Warr, G.G. Bulk and Interfacial Nanostructure in Protic Room Temperature Ionic Liquids. In *Ionic Liquids: From Knowledge to Application*; ACS Symposium, Series; Plechkova, N.V., Rogers, R.D., Seddon, K.R., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2009; Volume 1030, pp. 317–333.
30. Barycki, M.; Sosnowska, A.; Gajewicz, A.; Bobrowski, M.; Wileńska, D.; Skurski, P.; Gieldoń, A.; Czaplewski, C.; Uhl, S.; Laux, E.; et al. Temperature-dependent structure-property modeling of viscosity for ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *427*, 9–17. [[CrossRef](#)]
31. Belieres, J.; Gervasio, D.; Angell, A. Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for >100 °C fuel cells. *Chem. Commun.* **2006**, *14*, 4799–4801. [[CrossRef](#)]
32. Benhlima, N.; Turmine, M.; Letellier, P.; Naejus, R.; Lemordant, D. Étude électrochimique du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K: Établissement d'une échelle de potentiel redox. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 25–44. [[CrossRef](#)]
33. Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M.J.; Carda-Broch, S. Ionic liquids in separation techniques. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 6–18. [[CrossRef](#)]
34. Bonetti, M.; Oleinikova, A.; Bervillier, C. Coexistence Curve of the Ionic Binary Mixture Ethylammonium Nitrate-n-Octanol: Critical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2164–2173. [[CrossRef](#)]
35. Campetella, M.; Mariani, A.; Sadun, C.; Wu, E.; Castner, E.W.; Gontrani, L. Structure and dynamics of propylammonium nitrate-acetonitrile mixtures: An intricate multi-scale system probed with experimental and theoretical techniques. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 134507. [[CrossRef](#)]
36. Canongia Lopes, J.N.; Esperança, J.M.S.S.; Mão de Ferro, A.; Pereiro, A.B.; Plechkova, N.V.; Rebelo, L.P.N.; Seddon, K.R.; Vázquez-Fernández, I. Protic Ammonium Nitrate Ionic Liquids and Their Mixtures: Insights into Their Thermophysical Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2397–2406. [[CrossRef](#)]
37. Capelo, S.B.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; López Lago, E.; Vila, J.; Cabeza, O.; Rodríguez, J.R.; Turmine, M.; Varela, L.M. Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11302–11312. [[CrossRef](#)]
38. Chagnes, A.; Tougui, A.; Carré, B.; Ranganathan, N.; Lemordant, D. Abnormal Temperature Dependence of the Viscosity of Ethylammonium Nitrate–Methanol Ionic Mixtures. *J. Solut. Chem.* **2004**, *33*, 247–255. [[CrossRef](#)]
39. Evans, D.F.; Yamauchi, A.; Roman, R.; Casassa, E.Z. Micelle Formation in Ethylammonium Nitrate, a Low-Melting Fused Salt. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *88*, 89–96. [[CrossRef](#)]
40. Evans, D.F.; Yamauchi, A.; Wei, G.J.; Bloomfield, V.A. Micelle Size in Ethylammonium Nitrate As Determined by Classical and Quasi-Elastic Light Scattering. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3537–3541. [[CrossRef](#)]
41. Frost, D.S.; Ngan, M.; Dai, L.L. Spontaneous Transport of Microparticles across Liquid-Liquid Interfaces. *Langmuir* **2013**, *29*, 9310–9315. [[CrossRef](#)]
42. Frost, D.S.; Machas, M.; Perea, B.; Dai, L.L. Nonconvective Mixing of Miscible Ionic Liquids. *Langmuir* **2013**, *29*, 10159–10165. [[CrossRef](#)]
43. Greaves, T.L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodziewska, I.; Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487. [[CrossRef](#)]
44. Greaves, T.L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C.J. Formation of Amphiphile Self-Assembly Phases in Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4082–4088. [[CrossRef](#)]

45. Greaves, T.L.; Mudie, S.T.; Drummond, C.J. Effect of protic ionic liquids (PILs) on the formation of non-ionic dodecyl poly(ethylene oxide) surfactant self-assembly structures and the effect of these surfactants on the nanostructure of PILs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20441–20452. [[CrossRef](#)]
46. Hadded, M.; Biquard, M.; Letellier, P.; Schaal, R. Propriétés volumiques du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K et de ses mélanges avec l'eau. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 565–570. [[CrossRef](#)]
47. Hadded, M.; Bahri, H.; Letellier, P. Tensions superficielles des mélanges binaires EAU-Nitrate d'éthylammonium à 298 K. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 419–426. [[CrossRef](#)]
48. Hadded, M.; Mayaffre, A.; Letellier, P. Tensions superficielles des solutions idéales: Application aux solvants binaires constitués de méthanol et de nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K. *J. Chim. Phys.* **1989**, *86*, 525–537. [[CrossRef](#)]
49. Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M.W. Effect of Lithium Ions on Rheology and Interfacial Forces in Ethylammonium Nitrate and Ethanolammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26960–26967. [[CrossRef](#)]
50. Hjalmarsson, N.; Atkin, R.; Rutland, M.W. Is the boundary layer of an ionic liquid equally lubricating at higher temperature? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9232–9239. [[CrossRef](#)]
51. Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. Water concentration dependence of the refractive index of various ionic liquid-water mixtures. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 283–286. [[CrossRef](#)]
52. Kanzaki, R.; Uchida, K.; Song, X.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. Acidity and Basicity of Aqueous Mixtures of a Protic Ionic Liquid, Ethylammonium Nitrate. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1347–1349. [[CrossRef](#)]
53. Krueger, M.; Bründermann, E.; Funkner, S.; Weingärtner, H.; Havenith, M. Communications: Polarity fluctuations of the protic ionic liquid ethylammonium nitrate in the terahertz regime. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 101101. [[CrossRef](#)]
54. Kundu, N.; Roy, A.; Dutta, R.; Sarkar, N. Translational and Rotational Diffusion of Two Differently Charged Solutes in Ethylammonium Nitrate-Methanol Mixture: Does the Nanostructure of the Amphiphiles Influence the Motion of the Solute? *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 5481–5490. [[CrossRef](#)]
55. López-Barrón, C.R.; Wagner, N.J. Structural Transitions of CTAB Micelles in a Protic Ionic Liquid. *Langmuir* **2012**, *28*, 12722–12730. [[CrossRef](#)]
56. Malham, I.B.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. Part I: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 1132–1143. [[CrossRef](#)]
57. Mariani, A.; Russina, O.; Caminiti, R.; Triolo, A. Structural organization in a methanol:ethylammonium nitrate (1:4) mixture: A joint X-ray/Neutron diffraction and computational study. *J. Mol. Liq.* **2015**, *212*, 947–956. [[CrossRef](#)]
58. Mariani, A.; Caminiti, R.; Ramondo, F.; Salvitti, G.; Mocchi, F.; Gontrani, L. Inhomogeneity in Ethylammonium Nitrate-Acetonitrile Binary Mixtures: The Highest “Low q Excess” Reported to Date. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3512–3522. [[CrossRef](#)]
59. Mariani, A.; Bonomo, M.; Wu, B.; Centrella, B.; Dini, D.; Castner, E.W., Jr.; Gontrani, L. Intriguing transport dynamics of ethylammonium nitrate-acetonitrile binary mixtures arising from nano-inhomogeneity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27212–27220. [[CrossRef](#)]
60. Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Russina, O.; Triolo, A.; Gallego, L.J.; Varela, L.M. Solvation of Lithium Salts in Protic Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 761–770. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
61. Moore, L.J.; Summers, M.D.; Ritchie, A.D. Optical trapping and spectroscopic characterisation of ionic liquid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13489–13498. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Oleinikova, A.; Bonetti, M. Critical Behavior of the Electrical Conductivity of Concentrated Electrolytes: Ethylammonium Nitrate in n-Octanol Binary Mixture. *J. Sol. Chem.* **2002**, *31*, 397–413. [[CrossRef](#)]
63. Perlt, E.; Ray, P.; Hansen, A.; Malberg, F.; Grimme, S.; Kirchner, B. Finding the best density functional approximation to describe interaction energies and structures of ionic liquids in molecular dynamics studies. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 193835. [[CrossRef](#)]
64. Perron, G.; Hardy, A.; Justice, J.-C.; Desnoyers, J.E. Model System for Concentrated Electrolyte Solutions: Thermodynamic and Transport Properties of Ethylammonium Nitrate in Acetonitrile and in Water. *J. Sol. Chem.* **1993**, *22*, 1159–1178. [[CrossRef](#)]
65. Poole, C.F.; Kersten, B.R.; Ho, S.S.; Coddens, M.E.; Furton, K.G. Organic Salts, Liquid at Room Temperature, as Mobile Phases in Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1986**, *352*, 407–425. [[CrossRef](#)]
66. Poole, C.F. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037*, 49–82. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Porcedda, S.; Marongiu, B.; Schirru, M.; Falconieri, D.; Piras, A. Excess enthalpy and excess volume for binary systems of two ionic liquids + water. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 29–33. [[CrossRef](#)]
68. Prabhu, S.R.; Dutt, G.B. Does Addition of an Electrolyte Influence the Rotational Diffusion of Nondipolar Solutes in a Protic Ionic Liquid? *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6311–6316. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
69. Ridings, C.; Warr, G.G.; Andersson, G.G. Surface Ordering in Binary Mixtures of Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4264–4267. [[CrossRef](#)]
70. Russina, O.; Mariani, A.; Caminiti, R.; Triolo, A. Structure of a Binary Mixture of Ethylammonium Nitrate and Methanol. *J. Sol. Chem.* **2015**, *44*, 669–685. [[CrossRef](#)]
71. Shetty, P.H.; Youngberg, P.J.; Kersen, B.R.; Poole, C.F. Solvent properties of liquid organic salts used as mobile phases in microcolumn reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **1987**, *411*, 61–79. [[CrossRef](#)]

72. Shotwell, J.B.; Flowers II, R.A. Electrochemical Investigation of the Solvolytic Properties of Ethylammonium Nitrate (EAN) and Propylammonium Nitrate (PAN). *Electroanalysis* **2000**, *12*, 223–226. [CrossRef]
73. Smith, J.A.; Webber, G.B.; Warr, G.G.; Atkin, R. Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935. [CrossRef]
74. Smith, J.A.; Webber, G.B.; Warr, G.G.; Zimmer, A.; Atkin, R.; Werzer, O. Shear dependent viscosity of poly(ethylene oxide) in two protic ionic liquids. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 56–60. [CrossRef]
75. Song, X.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y.; Kohara, S.; Watanabe, M.; Ishiguro, S.; Umeybayashi, Y. Structural Heterogeneity and Unique Distorted Hydrogen Bonding in Primary Ammonium Nitrate Ionic Liquids Studied by High-Energy X-ray Diffraction Experiments and MD Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2801–2813. [CrossRef]
76. Sonnleitner, T.; Nikitina, V.; Nazet, A.; Buchner, R. Do H-bonds explain strong ion aggregation in ethylammonium nitrate + acetonitrile mixtures? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18445–18452. [CrossRef]
77. Sonnleitner, T.; Turton, D.A.; Hefter, G.; Ortner, A.; Waselikowski, S.; Walther, M.; Wynne, K.; Buchner, R. Ultra-Broadband Dielectric and Optical Kerr-Effect Study of the Ionic Liquids Ethyl and Propylammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8826–8841. [CrossRef]
78. Sugden, S.; Wilkins, H. CLXVII.—The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298. [CrossRef]
79. Thater, J.C.; Gérard, V.; Stubenrauch, C. Microemulsions with the Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate: Phase Behavior, Composition, and Microstructure. *Langmuir* **2014**, *30*, 8283–8289. [CrossRef]
80. Turton, D.A.; Sonnleitner, T.; Ortner, A.; Walther, M.; Hefter, G.; Seddon, K.R.; Stana, S.; Plechkova, N.V.; Buchner, R.; Wynne, K. Structure and dynamics in protic ionic liquids: A combined optical Kerr-effect and dielectric relaxation spectroscopy study. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 145–153. [CrossRef] [PubMed]
81. Usula, M.; Matteoli, E.; Leonelli, F.; Mocci, F.; Marincola, F.C.; Gontrani, L.; Porcedda, S. Thermo-physical properties of ammonium-based ionic liquid + N-methyl-2-pyrrolidone mixtures at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *383*, 49–54. [CrossRef]
82. Wakeham, D.; Nelson, A.; Warr, G.G.; Atkin, R. Probing the protic ionic liquid surface using X-ray reflectivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20828–20835. [CrossRef] [PubMed]
83. Wakeham, D.; Eschebach, D.; Webber, G.B.; Atkin, R.; Warr, G.G. Surface Composition of Mixtures of Ethylammonium Nitrate, Ethanolammonium Nitrate, and Water. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1554–1556. [CrossRef]
84. Weingärtner, H.; Merkel, T.; Käshammer, S.; Schröer, W.; Wiegand, S. The Effect of Short-Range Hydrogen-Bonded Interactions on the Nature of the Critical Point of Ionic Fluids. Part I: General Properties of the New System Ethylammonium Nitrate+n-Octanol with an Upper Consolute Point Near Room Temperature. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 970–975. [CrossRef]
85. Weingärtner, H.; Knocks, A.; Schrader, W.; Kaatz, U. Dielectric Spectroscopy of the Room Temperature Molten Salt Ethylammonium Nitrate. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8646–8650. [CrossRef]
86. Yalcin, D.; Drummond, C.J.; Greaves, T.L. High throughput approach to investigating ternary solvents of aqueous non-stoichiometric protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6810–6827. [CrossRef]
87. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Volumetric Properties of Ethylammonium Nitrate + γ -Butyrolactone Binary Systems: Solvation Phenomena from Density and Raman Spectroscopy. *J. Sol. Chem.* **2010**, *39*, 1531–1548. [CrossRef]
88. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordan, D. Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic RTILs: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and ethylammonium nitrate. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718*, 189–195. [CrossRef]
89. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Transport and Thermodynamic Properties of Ethylammonium Nitrate–Water Binary Mixtures: Effect of Temperature and Composition. *J. Sol. Chem.* **2015**, *44*, 686–702. [CrossRef]
90. Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Franjo, C.; Cabeza, O. Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *278*, 36–40. [CrossRef]
91. Cabeza, O.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Varela, L.M. Physical Properties of Binary Mixtures of ILs with Water and Ethanol. A Review. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*; Kokorin, A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 111–136. Available online: <https://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-new-approaches/physical-properties-of-binary-mixtures-of-ils-with-water-and-ethanol-a-review/> (accessed on 6 July 2021).
92. Vogel, H. The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
93. Tammam, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257. [CrossRef]
94. Fulcher, G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1952**, *8*, 339–360. [CrossRef]

FE DE ERRATAS

1. En el prefacio, donde dice “El primero de ellos titulado “Aplicación de líquidos iónicos dopados con sales como electrolitos avanzados para dispositivos electroquímicos y fotónicos” y concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad con la referencia MAT2014-57943-C3-3-P, mientras el segundo titulado “Caracterización de la estabilidad electroquímica y del transporte de carga en líquidos iónicos e ionogeles híbridos” fue financiado por el Ministerio de Ciencia, Investigación y Universidades, bajo la referencia MAT2017-89239-C2-2-P” debería decir “Ambos proyectos fueron concedidos consecutivamente por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO). El primero de ellos con el título “Aplicación de líquidos iónicos dopados con sales como electrolitos avanzados para dispositivos electroquímicos y fotónicos” y la referencia MAT2014-57943-C3-3-P, mientras que el segundo presentaba el título “Caracterización de la estabilidad electroquímica y del transporte de carga en líquidos iónicos e ionogeles híbridos” bajo la referencia MAT2017-89239-C2-2-P”.
2. En la página 29, donde dice “1000 y 1300 ppm” debe decir “1000 y 1300 ppm en peso”.
3. En la página 32, donde dice “del KF” debería decir “de la valoración Karl-Fischer”.
4. En la página 94, donde dice “(EAN, PAN y EMImOS con 20 %p/p de agua)” debería decir “(EAN, PAN y la mezcla acuosa de EMImOS al 20 %p/p de agua)”.
5. En la página 170, donde dice “los datos calculados muestran una caída media de la densidad con la adición de 1.59 m de la sal de litio es del 4.0 %” debería decir “los datos calculados muestran un incremento medio de la densidad con la adición de 1.59 m de la sal de litio es del 4.0 % respecto al puro”
6. En la página 165, donde dice “las mezclas con Li^+ presenta un descenso medio de $0.055 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un 4.4 %, mientras que en las de Mg^{2+} y Al^{3+} es de $0.062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, que se corresponde a un 4.6 % para ambos cationes.” debería decir “las mezclas con Li^+ presenta un descenso medio de $0.055 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que supone un 4.4 % respecto al valor medido a 5°C , mientras que en las de Mg^{2+} y Al^{3+} es de $0.062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, que se corresponde con un 4.6 % para ambos cationes.”
7. Todos los porcentajes relacionados con las ecuaciones se realizan respecto a los valores correspondientes del puro. De esta forma, esta aclaración se realiza para los correspondientes porcentajes en las páginas 146, 156, 170, 182, 193, 202, 213, 220, 230, 243, 245, 248 y 249.
8. Cuando la influencia en las propiedades por parte de los cationes metálicos incorporados se relaciona con su carga, también se está relacionando con el campo electrostático que presentan en su superficie ($U_{r_{\text{ion}}}$). De esta manera, las asociaciones con la carga de los iones en las páginas 165, 171, 199 y 248 también se aplican en el mismo sentido con $U_{r_{\text{ion}}}$.
9. En las páginas 243, 245, 251 y 253, el porcentaje correspondiente a los datos experimentales se calcula respecto al valor medido con el menor contenido de agua.
10. Donde se emplea el símbolo $U(r_{\text{ion}})$ debe figurar $U_{r_{\text{ion}}}$.