

UNIVERSIDAD AUTONOMA  
DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



Espección Química de Macro Constituyentes  
del Agua de Mar por medio de un Modelo Matemático.



TESIS  
QUE PRESENTA PARA OBTENER  
EL TITULO DE  
OCEANOLOGO  
ROBERTO RAFAEL ORTIZ FRANCO

ENSENADA, B.C. A JUNIO DE 1992.

ESPECIACION QUIMICA DE MACRO CONSTITUYENTES DEL AGUA DE MAR  
POR MEDIO DE UN MODELO MATEMATICO

TESIS

QUE PRESENTA PARA OBTENER

EL TITULO DE

OCEANOLOGO


ROBERTO RAFAEL ORTIZ FRANCO

Aprobada por :




---

Presidente del Jurado  
M.C. Héctor Bustos Serrano



---

M.C. Armando Rodríguez Pinal  
Sinodal Propietario



---

Oc. Guillermo M. Martínez García  
Sinodal Propietario

## RESUMEN

Especiación química, término que involucra descripción de formas que se asumen se encuentran en solución. El objetivo de esta tesis es analizar la especiación existente en los macroconstituyentes del agua de mar, utilizando el modelo matemático MICROQL, basado en las asociaciones iónicas existentes entre los componentes para formar especies diversas, determinándose esta asociación mediante el cálculo de las constantes estequiométricas de formación para cada especie formada. A partir de 9 componentes utilizados,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}^-$ , y  $\text{H}^+$ , mediante las concentraciones reportadas por Garrels y Thompson (1962), con excepción del  $\text{Cl}^-$  que fué calculado a partir de datos de clorinidad de la región, obteniéndose un total de 49 especies. Se analizó el efecto directo sobre las concentraciones de dichas especies por tres parámetros fisicoquímicos, sus constantes de formación, temperatura y pH, siendo la primera la que más afecta al compuesto, los otros dos parámetros afectan al compuesto al alterar directamente su constante de formación.

Se generaron los comportamientos de concentración para las especies formadas, observándose que los macroconstituyentes del agua de mar se encuentran disociados mayormente. Encontrándose similitudes entre las especies formadas a partir de los carbonatos y bicarbonatos, presentando los primeros una relación concentración-temperatura directa al igual que con el pH. En tanto que los bicarbonatos acusan en su mayoría una relación inversa con el pH y directa con la temperatura, siendo a su vez éstos los más abundantes de los carbonatos. Las especies formadas con los sulfatos muestran una relación directa con la temperatura, mostrando una mayor facilidad de asociación con los cationes que el grupo de los carbonatos, al formarse con cationes monovalentes e inversa al formarse con divalentes, siendo en general directa su relación con el pH. A diferencia de éstos los bisulfatos presentan una relación directa con la temperatura e inversa con el pH y sólo se asocian con cationes monovalentes. Siendo el  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{SO}_4^{=}$  las especies más abundantes del grupo. Los cloruros en general evidencian una relación directa con la temperatura siendo el efecto por pH despreciable, asociándose principalmente con cationes monovalentes y siendo su especie más abundante el ión  $\text{Cl}^-$ . El ión hidrónico forma dos grupos de compuestos, los que presentan hidrógeno y los hidróxidos, siendo los bicarbonatos los más abundantes de los primeros, en cuanto a los hidróxidos en general, manifiestan una relación directa con la temperatura y pH.

## DEDICATORIA

Dedicar un trabajo a alguien en particular resulta un tanto hipócrita, porque no basta el escribir unas palabras bonitas a esa persona, que generalmente son: dedico este trabajo a fulanito de tal por ....., cuando esa persona casi siempre está a nuestro lado, y queramoslo o no, le estamos dedicando el mayor trabajo que existe, la vida. Aunque nunca estara de más, una vez hecha la aclaración, dar honor a quien honor merece.

Este trabajo más que una dedicatoria tiene un reconocimiento a esas personas que con su tezhón y sin saberlo, lo empezaron años, muchos años atras, y que lo continuarán aún cuando éste escrito quede abandonado en alguna biblioteca.

Esté trabajo te lo dedico a ti Madre, que has sabido darme el coraje y caracter para no darme por vencido, por malo que pinte el horizonte, la lluvia solo moja, y aún con ella la flor renace día a día. Por tu cariño y apoyo incondicional que me has dado a la medida justa y en el momento necesario. Porque para bien o mal soy un reflejo de lo que eres, por éso y tantas otras razones que no podría enumerar por falta de espacio y tiempo.....Sabes que te quiero. Gracias por todo.

A mi Padre, mi tocayo, quien me dio una imagen a seguir, y por su apoyo moral e intelectual que me ha acompañado al paso de la vida.....Te quiero. Gracias.

A Keña, por el cariño que siempre nos hemos tenido, desde chiquitos, por entender la vida de una forma diferente a como la entiendo, por jalerme las orejas cuando lo he necesitado. En fin por ser así, como es.....Gracias por todo y ya sabes que contarás conmigo siempre, y que te quiero mucho.

Al rebelde sin causa de la casa, que es mi hermano, porque me ha enseñado tantas cosas, por dar ése cariño que tiene muy a su manera, por ser un porque no darme por vencido, al confiar en mi como lo hace. Sabes, sigue así condenado, enseñanos a vivir nuestros sueños. Gracias Armando, ya sabes que a ti también te quiero, ¿No?.

A mi abuela Hernestina, por su cariño tan especial que siempre me ha dado, Gracias abue.

A mi abuela Naborina, donde quiera que estés, espero que sigas sonriendo siempre.

Y muy especialmente a mi abuelo Francisco, que fué el troco espiritual de mi ser, sigue luchando donde estés.

## AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Marinas, que forjó algo diferente de mi.

A mi director de Tesis y amigo, el M.C. Héctor Bustos (patrón), por su amistad así como por su apoyo incondicional, para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Guillermo Martínez por su amistad, paciencia y confianza que siempre tuvo en mi. También por sus valiosos consejos y observaciones sobre el trabajo.

Al M.C. Armando Rodríguez Pinal, por sus consejos y apoyo tanto académico como durante mi desenvolvimiento como becario, su tiempo y aportaciones al trabajo.

Al Dr. Alberto Zirino, por su apoyo incondicional, tiempo y paciencia para conmigo.

Al Dr. Raúl Canino, por apoyo tan necesario para el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Cuitlahuac Cedillo, por su amistad.

A mis compañeros del área por formar tan buen equipo tanto para la talacha como para otras cosas. ¡Arriba generación XXI, área química!.

Pero de manera muy especial doy gracias:

A Jorge, amigo de hoy y siempre.

A Eduardo y Jose Luis por su amistad tan grande.

A Liliana que siempre me dio su cariño y apoyo incondicional tan valiosos, por saber como poner mis pies en tierra. Gracias chica.

A Horacio que siempre me brinda su amistad de la mejor manera posible.

A Livier que me enseñó a ser realista (aunque no mucho), brindandome su amistad y cariño. Por el apoyo que me ha dado y por los malos momentos que pasamos, que me han hecho crecer.

A Ricardo por la amistad que me brindo durante toda la carrera.

A Maricarmen por su amistad tan realista que me ha brindado siempre, por ser buena niña, por ser la calma que viene después

de la tormenta.

A Alejandro, por su apoyo incondicional y por su amistad sincera que me ha dado.

A Pablo, por su apoyo y su amistad que me brindó durante la carrera, por los buenos ratos de ocio y de trabajo que pasamos juntos.

A Ixchel, por ser tan buena amiga.

A Memín, por ser tan buen amigo. Por sus sanos consejos, y por enseñarme que la vida es algo sorprendente a cada paso. A Rosy, por aguantarnos y ser tan buena gente.

A Alejendrita, por ser tan entusiasta siempre, por la amistad que me brinda.

A Elsa y Benjamín, por esa amistad tan especial que hemos tenido. Por las noches de bohemia.

A Tania, por ser lo que posiblemente ya no pueda ser.

A Lourdes, por ser amiga y compartir tantos momentos tan bonitos.

A la familia Loyo de la Cuesta, por tantas atenciones recibidas, por su amistad verdadera. Especialmente a ti Alejandra que supiste despertar algo nuevo en mí.

A la señora Graciela Gastelum, por ese cariño tan grande que nos dio durante la carrera.

## INDICE

	<u>Página</u>
1.- Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	9
2.- Objetivos.....	12
3.- Metodología.....	13
4.- Resultados.....	24
5.- Discusión.....	75
6.- Conclusiones.....	92
7.- Sugerencias.....	94
8.- Apéndices.....	
8.1 Tabla A.1.....	95
8.2 Tabla A.2.....	96
8.3 Tabla A.3.....	97
9.- Anexos.....	
9.1.- Anexo (Nota sobre Especiación Química).....	98
9.2.- Anexo (Nota sobre electroquímica).....	101
9.3.- MICRO QL (un modelo matemático).....	103
10.- Bibliografía.....	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Comportamiento de la Especies de los Carbonatos en un intervalo de pH de 3 a 12 .....	23
Figuras del Efecto de la Temperatura y el pH sobre la especie:		
2	Ca <sup>++</sup> .....	26
3	Mg <sup>++</sup> .....	26
4	K <sup>+</sup> .....	28
5	Na <sup>+</sup> .....	28
6	Cl <sup>-</sup> .....	29
7	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .....	29
8	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> .....	31
9	CaCO <sub>3</sub> .....	31
10	MgCO <sub>3</sub> .....	33
11	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	34
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	34
13	KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	35
14	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	35
15	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	37
16	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	37
17	NaHCO <sub>3</sub> .....	38
18	KHCO <sub>3</sub> .....	38
19	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	39
20	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	39
21	CaSO <sub>4</sub> .....	42
22	MgSO <sub>4</sub> .....	42
23	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	43
24	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
25	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	44
26	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	44
27	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	46
28	NaHSO <sub>4</sub> .....	46
29	KHSO <sub>4</sub> .....	47
30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	47
31	CaCl <sub>2</sub> .....	49
32	MgCl <sub>2</sub> .....	49
33	KCl.....	50
34	NaCl.....	50
35	HCl.....	51
36	Ca(OH) <sub>2</sub> .....	53
37	CaOH <sup>+</sup> .....	53
38	Mg(OH) <sub>2</sub> .....	54
39	MgOH <sup>+</sup> .....	54
40	KOH.....	55
41	NaOH.....	55
42	OH <sup>-</sup> .....	56
43	H <sub>2</sub> .....	56
44	H <sup>+</sup> .....	58

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura Página

Logaritmo de la concentración de la diferentes  
Especies de:

45	Ca <sup>++</sup> .....	60
47	Mg <sup>++</sup> .....	62
49	Na <sup>+</sup> .....	64
51	K <sup>+</sup> .....	66
53	Cl <sup>-</sup> .....	68
55	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .....	69
57	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> .....	71
59	OH <sup>-</sup> .....	72
61	H <sup>+</sup> .....	74

Porcentaje de existencia de las Especies que se  
forman a partir del:

46	Ca <sup>++</sup> .....	60
48	Mg <sup>++</sup> .....	62
50	Na <sup>+</sup> .....	64
52	K <sup>+</sup> .....	66
54	Cl <sup>-</sup> .....	68
56	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .....	69
58	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> .....	71
60	OH <sup>-</sup> .....	72
62	H <sup>+</sup> .....	74

## LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
Tabla I:	Principales constituyentes del agua de mar.....4
Tabla II	Reacciones utilizadas para el cálculo de las constantes de equilibrio.....14
Tabla III	Matriz de posibles especies químicas en el agua de mar.....15
Tabla IV	Constantes de Equilibrio para las Especies.....17-18
Tablas Apéndice:	
Tabla A.1	Logaritmo de las Constantes de Equilibrio para las Especies y Compo- nentes a diferentes temperaturas (25° a 19° C).....95
Tabla A.2	Logaritmo de las Constantes de Equilibrio para las Especies y Compo- nentes a diferentes temperaturas (18° a 12° C).....96
Tabla A.3	Logaritmo de las Constantes de Equilibrio para las Especies y Compo- nentes a diferentes temperaturas (11° a 10° C).....97

## INTRODUCCION

Posiblemente los avances más importantes en la química marina han sido concernientes a la elucidación de varias especies químicas presentes en el agua de mar y sus propiedades termodinámicas. De este modo, procediendo a considerar las diversas reacciones que envuelven a los elementos del agua de mar, es importante el considerar las formas en que reaccionan las especies químicas (Goldberg, 1965).

Existen dos razones para hacer estudios de especiación química, una el entender los ciclos bioquímicos y segunda los ciclos geoquímicos de los elementos. Los primeros involucran, la bioacumulación, bioconcentración, biolabilidad y su toxicidad. Los segundos incluyen el transporte, adsorción, y precipitación de los elementos en el agua marina (Goldberg, 1965).

Una de las áreas generales de interés concerniente a las interacciones en la biósfera marina, con los elementos menores presentes en el agua de mar, envuelve la regulación de la abundancia de ciertas especies disueltas concernientes a la elucidación de varias especies químicas presentes en el agua de mar y sus propiedades termodinámicas. De este modo, procediendo a considerar las diversas reacciones que envuelven a los elementos del agua de mar, es importante el considerar las formas en que reaccionan las especies químicas (Goldberg, 1965).

Anteriormente, los análisis eran presentados en términos de sales individuales así como:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaSO}_4^-$ . Esto ha sido cambiado por el listado de más constituyentes en forma iónica como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ . Este cambio en el tipo de reportar, está relacionado con el desarrollo del concepto de disociación completa de los electrolitos fuertes. Por otra parte, se toma en cuenta la presencia de especies no disociadas o parcialmente disociadas, las cuales son bien conocidas, como es el  $\text{HCO}_3^-$  (Garrels y Thompson, 1962).

La actividad electrónica ( $e_h$ ) y el pH son los parámetros principales que pueden definir la naturaleza del sistema acuoso, y son las apropiadas para considerar las reacciones que presentan los elementos en base al tipo de ambiente (oxidante o reductor), (Goldberg, 1965). Además la temperatura juega un papel muy importante en la velocidad reacción, al afectar directamente la constante de equilibrio particular para la reacción.

Todas las reacciones químicas envuelven una transferencia de electrones, y su transporte en la solución va a ser controlado por la actividad de éstos en el medio. Este parámetro puede ser definido en términos de potencial redox, pero en sistemas naturales raramente ha sido medido directamente (Whithfield y Turner, 1981).

Las reacciones redox desempeñan una función importante en muchas de las reacciones que se producen en el agua y regulan el comportamiento de los compuestos que se encuentran en ella (Snoeyink y Jenkins, 1987). La determinación del estado de redox

en la solución (agua de mar), es una medición importante para la especiación química (Florence, 1989). En cuanto a las reacciones de disociación que se llevan a cabo en el agua de mar para los electrolitos fuertes, es la temperatura y el pH los factores que van a regular dicha especiación.

El agua de mar puede ser considerada como una solución de electrolitos con una cantidad menor aún de no electrolitos. Siguiendo el esquema sugerido por Robinson y Stokes (1959), los electrolitos pueden dividirse en dos grandes grupos: los no asociados y los asociados (Morrison, 1989).

Los no asociados, se presume existen en forma de cationes y aniones, los cuales muy posiblemente se encuentren solvatados. Substancias que no dan muestras de presentar uniones electrostáticas fuertes. Esta clase es típica de los iones metálicos alcalinos como:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  (Morrison, 1989).

Los electrolitos asociados pueden a su vez ser subdivididos en dos grupos. Los débiles, incluyen solutos que pueden existir indisociados (covalentes), moléculas que están en equilibrio con sus iones. Este grupo incluye también aquellas substancias que su nomenclatura señala como débiles (ácidos y bases). El segundo grupo comprende a los pares iónicos que resultan de la atracción electrostática únicamente. Además de los agregados iónicos en pares, donde idealmente existe solamente atracción electrostática, existen complejos disueltos donde su enlace covalente debe ser muy importante el cuál esta formado por la

interacción entre una especie catiónica (átomo - central o grupo central) y grupos ligandos (Morrison, 1989).

La solución electrostática del agua de mar contiene especies de todos los elementos, de los cuales sólo catorce (O, H, Na, Cl, Ca, Mg, S, K, C, Sr, B, Br, Si y F) tienen concentraciones iguales o mayores a una parte por millón por peso, y además de ser los más inactivos por lo que presentan el mayor tiempo de residencia en el agua. Los elementos restantes, a los que se le pueden denominar "menores", existen en concentraciones micromolares, estando envueltos en reacciones inorgánicas y bioquímicas importantes del ambiente marino (Goldberg, 1985).

**TABLA I: Principales constituyentes del agua de mar.**

Constituyente	mg/Kg (ppm)
Sodio (Na <sup>+</sup> )	10,500
Magnesio (Mg <sup>++</sup> )	1,350
Calcio (Ca <sup>++</sup> )	400
Potasio (K <sup>+</sup> )	380
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	19,000
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	2,700
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	142
Bromuros (Br <sup>-</sup> )	65
Otros sólidos	34
Sólidos disueltos totales	34,500
Agua	965,517

Fuente: E.D. Goldberg "Oceans as a Chemical System", citado por Snoeyink, 1987.

Los constituyentes mayores, algunas veces llamados como elementos conservativos, del agua de mar son aquellos que contribuyen significativamente en la salinidad del agua, estos iones son los siguientes en orden de concentración: Cloruro, Sodio, Sulfato, Magnesio, Calcio, Potasio, Bicarbonato, Bromuro, Estroncio, Boro y Fluoruro (Culkin, 1965). Cálculos de Garrels y Thompson

(1962), basados en la suposición que las interacciones entre los iones mayoritarios resultaban sólo en la formación de pares iónicos, mostraron que los cationes más abundantes en el agua de mar pueden existir como iones libres. Aproximadamente el 9% del Calcio, 13% del Magnesio, y 1% del Sodio y Potasio están asociados con aniones. De los aniones, la mitad del fosfato, un tercio del bicarbonato y el 90% del carbonato se encuentran en pareja con cationes, en tanto el cloruro es completamente inactivo (Culkin, 1965).

Los cationes mayores  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , y los cuatro aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{F}^-$ , existen en el agua de mar en concentraciones mayores a  $1\text{mg/l}$  o  $50\mu\text{mol/Kg}$  (Burthland, 1983). Estos iones mayores, en conjunto contribuyen con el 99.5% de la fuerza iónica. Esta interacción ha sido estudiada experimentalmente por varios métodos, y los resultados han sido interpretados por diferentes modelos fisicoquímicos, incluyendo la formación de pares iónicos (Wedborg, 1979, citado por Jagner, 1981).

La asociación iónica es importante para la comprensión de muchas propiedades químicas del agua de mar. Se utiliza el término de par iónico para referirse a aquellas especies que son el resultado de fuerzas electrostáticas, reservándose el término complejo para especies que sean resultado de enlaces covalentes (Kester y Pytkowicz, 1967).

Las técnicas utilizadas en los estudios de pares iónicos generalmente no revelan su forma estructural como par iónico. La formación del par iónico en el agua de mar puede representarse

por una constante de asociación estequiométrica que es denominada  $K^*$  (Kester y Pytkowicz, 1967).

Alternativamente el modelaje matemático en la determinación de la especiación química, puede proveer parámetros termodinámicos y posiblemente cinéticos tanto para la formación de especies o rangos de constantes para el sistema de interés (Waite, 1989).

El modelo matemático presenta un acceso para encontrar la composición en equilibrio del sistema de interés (Waite, 1989). Por ejemplo el agua natural contiene varias especies en fases sólidas. El intercambio de materia con los alrededores ha sido omitida y generalmente asumida como ideal, el tratamiento termodinámico a un sistema cerrado y su composición en el equilibrio es dada por la energía libre de Gibbs o equivalentemente por la ley de acción de masas, ambos sujetos a las condiciones de conservación del balance de moles. No obstante la simplicidad de la termodinámica de este problema, una variedad de aproximaciones en modelos han sido adoptadas y aplicadas en algoritmos matemáticos (Waite, 1989).

Un sistema cerrado puede ser definido por un grupo de ecuaciones que expresen la conservación de los componentes químicos del sistema. Existe una ecuación para cada componente:

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0 \quad k = 1 \dots M \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde  $n_i$  es el número de especies  $i$ ,  $N$  es el número total de especies en el sistema,  $M$  es el número de componentes independientes,  $a_{ki}$  es el número de componentes  $k$  en una mol de especies

$i$  y  $b_k$  es el número total de moles de cada componente  $k$ . La solución general de esta ecuación es un grupo de  $M$  ecuaciones lineales en  $N$  variables desconocidas y se define:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \sigma_{ij} \zeta_{ij} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde  $n_i^0$  es cualquier solución particular, y  $\sigma_{ij}$  es el rango de cambio en el número de moles de las especies  $n_i$  con respecto al parámetro  $\zeta$  de reacción (cualquiera que sea).

$$\frac{\delta n_i}{\delta \zeta_j} = \sigma_{ij} \quad i = 1 \dots N ; j = 1 \dots R \quad (\text{Ecuación 3})$$

La energía libre de Gibbs ( $G$ ), en el sistema está definida por:

$$G = \sum_{i=1}^N N_i \mu_i \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde la energía libre molar parcial de las especies  $i, \mu_i$ , es definida en términos de su fracción molar  $X_i$  y un valor estandar de energía libre:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad (\text{Ecuación 5})$$

Si tenemos que

$$\frac{\delta G}{\delta \zeta_j} = 0 \quad j = 1 \dots R \quad (\text{Ecuación 6})$$

entonces:

$$\frac{\delta G}{\delta \zeta_j} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta G}{\delta n_i} \frac{\delta n_i}{\delta \zeta_j} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\frac{\delta G}{\delta n_i} = \mu_i \quad (\text{Ecuación 8})$$

mientras

$$\sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \mu_{ij} = 0 \quad j = 1, \dots, R \quad (\text{Ecuación 9})$$

de la ecuación 5 tenemos:

$$\sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \mu^{\circ}_i + RT \sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \ln X_i = 0$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \ln X_i$$

$$= -RT \ln \prod_{i=1}^N X_i^{\sigma_{ij}}$$

$$= -RT \ln K_j \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde  $\Delta G^{\circ}$  es el cambio estándar de la energía libre para la

ecuación y:

$$K_j = \prod_{i=1}^N X_{ij}^{\sigma_{ij}}$$

es la constante de equilibrio para la ecuación estequiométrica  $j$ , escrita en términos de fracciones molares (Waite, 1989).

Los modelos matemáticos para equilibrios son categorizados de acuerdo a la aproximación adoptada en la implementación de las ecuaciones mencionadas anteriormente (Waite, 1989).

## ANTECEDENTES

El presente trabajo es el primero que se realiza, sobre el tema de especiación química de macroconstituyentes en la Facultad de Ciencias Marinas, y muy posiblemente a nivel nacional. Siendo un tema preferentemente dirigido al estudio de metales pesados en el medio marino, en la investigación nacional e internacional.

Manheim (1961), investigó las relaciones existentes entre el tipo de ambiente depositacional y la distribución de los elementos menores en los sedimentos del mar Báltico (Goldberg, 1965).

Garrels y Thompson (1962), consideraron la distribución de los cationes mayores en el agua de mar como pares iónicos asociándose con los ligandos sulfato, bicarbonato y carbonato en agua con clorinidad de 19%, pH de 8.1 a 25° C y una atmósfera de presión, encontrando para magnesio y calcio una relación importante con el ligando sulfato (Goldberg, 1965).

En 1972, Zirino y Yamamoto, desarrollaron un modelo para determinar la especiación química del cobre, cadmio, zinc y plomo (iones divalentes), en el agua de mar, que depende directamente del pH del agua. Este modelo se calculó en base a las interacciones entre cada ión metálico con los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,

$\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{OH}^-$  en función del pH. Basándose en la suposición de Goldberg (1965), de que el modelo de Garrels y Thompson podía ser aplicado a metales traza del agua de mar (Zirino y Yamamoto, 1972).

Pytkowicz y Hawley en 1974, estimaron un modelo para la formación de iones pares de bicarbonatos y carbonatos en el agua de mar a 25°C donde la constante estequiométrica aparente de los pares iónicos de los constituyentes mayores fué determinada experimentalmente. Los resultados fueron utilizados, junto con los datos de los pares iónicos de sulfatos, para calcular las concentraciones de las especies mayores presentes en el agua de mar. Explicando a su vez las razones de la variación de las constantes de disociación del ácido carbónico y el producto de solubilidad del carbonato de calcio.

Dickson y Whitfield (1981), desarrollaron un modelo de asociación iónica para los constituyentes mayores del agua de mar, que no utilizaba el concepto par iónico sino que era una extensión de la ecuación de Debye-Hückel para actividad. El modelo fué utilizado para la estimación de las constantes estequiométricas de acidez para ácidos débiles presentes en el agua de mar. Las estimaciones obtenidas tuvieron en general una buena correlación con los resultados experimentales, lo que confirmó la alta confiabilidad y utilidad del modelo.

En 1982 Millero y Schreiber, desarrollaron un modelo a

partir de la asociación par iónico, para estimar los coeficientes de actividad ( $\tau$ ), de los iones libres del agua de mar. Obteniendo buenos resultados para la  $\tau_T$  teniendo alta correlación con las obtenidas experimentalmente. Esta correlación fué especialmente buena para los aniones formados por la ionización de ácidos débiles ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{=}$ , y  $\text{PO}_4^{-3}$ ).

Turner, D. y M. Whitfield (1987), realizaron un modelo para cobre, glicina, EDTA y NTA en el mar y aguas estuarinas, este modelo se basa en el modelo de Dickson y Whitfield (1981) para pares iónicos para los componentes mayores del agua de mar, este modelo se intentó utilizar en los métodos de calibración de la capacidad de complejación, y en la interpretación de las mediciones en bioensayos.

### OBJETIVOS

Determinar la abundancia y el comportamiento de las especies químicas existentes para Sodio, Potasio, Magnesio, y Calcio, al formarse iones pares con aniones carbonato, sulfato, bicarbonato, hidroxilo y cloruro, además de otras especies que se forman con el Hidrógeno iónico, a partir de asociaciones iónicas y covalentes en el agua marina.

Determinar el efecto de la temperatura y el pH sobre la concentración de estas especies.

## METODOLOGIA

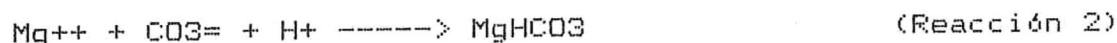
Para los componentes del modelo, se tomaron las concentraciones molales, reportadas por Garrels y Thompson (1962), donde la concentración de H<sup>+</sup> fué el pH utilizado en un intervalo de 7.6 a 8.4, simulando una aproximación al rango existente en agua marina. La concentración de Cl<sup>-</sup>, fué calculada a partir de datos de salinidad reportados para aguas de la región. Las concentraciones totales utilizadas fuéron las siguientes: Calcio 0.01 m, sodio 0.48 m, potasio 0.01 m, magnesio 0.054 m, cloro 0.524836 m, sulfatos 0.028, y carbonatos 0.00109 m.

Las reacciones donde se observan la presencia de electrones (e<sup>-</sup>), indican que en ellas se lleva a cabo una reacción redox. Aquellas reacciones marcadas con un asterisco (\*) no fueron utilizadas para el cálculo de las constantes de formación porque presuponen la formación primaria de una especie a partir de otra especie previamente formada, involucrando la formación indirecta de la primera especie que funge como componente.

En el caso de éstas reacciones existen varias maneras de formar las especies que producen, por ejemplo para formar al MgHCO<sub>3</sub>, puede utilizarse la reacción:



Implicando la existencia previa del ión bicarbonato, pero para el modelo se utilizó el  $\text{CO}_3^{=}$  como componente, por lo que es necesario formar el bicarbonato de magnesio a partir de este componente, quedando la reacción:



donde la reacción utiliza tres componentes comprendidos en el modelo.

TABLA II: Reacciones utilizadas para el cálculo de las constantes de equilibrio (en la dirección utilizada, no necesariamente dirigida a la oxidación)

$\text{Ca}^{++} + 2\text{e}^- \text{-----} \text{Ca}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{-----} \text{OH}^-$
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \text{-----} \text{Na}$	$\text{Ca}^{++} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{-----} \text{CaOH}^+$
$\text{K}^+ + \text{e}^- \text{-----} \text{K}$	$\text{Ca}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \text{-----} \text{Ca(OH)}_2$
$2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \text{-----} 2\text{Cl}$	$\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{-----} \text{NaOH}$
$\text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}^- \text{-----} \text{CaCl}_2$	$\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \text{-----} \text{KOH}$
$\text{Ca}^{++} + \text{Cl}^- \text{-----} \text{CaCl}^-$	$\text{Mg}^{++} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{-----} \text{MgOH}^+$
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \text{-----} \text{NaCl}$	$\text{Mg}^{++} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{-----} \text{Mg(OH)}_2$
$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \text{-----} \text{KCl}$	* $\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- \text{-----} \text{CaHCO}_3^+$
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \text{-----} \text{HCl}$	* $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \text{-----} \text{NaHCO}_3$
$\text{Mg}^{++} + \text{Cl}^- \text{-----} \text{MgCl}^+$	* $\text{K}^+ + \text{HCO}_3^- \text{-----} \text{KHCO}_3$
$\text{Mg}^{++} + 2\text{Cl}^- \text{-----} \text{MgCl}_2$	* $\text{Mg}^{++} + \text{HCO}_3^- \text{-----} \text{MgHCO}_3^+$
$\text{CO}_3^{=} + \text{H}^+ \text{-----} \text{HCO}_3^-$	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \text{-----} \text{H}_2\text{CO}_3$
$\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{=} \text{-----} \text{CaCO}_3$	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{HSO}_4^-$
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{=} \text{-----} \text{NaCO}_3^-$	$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{H}_2\text{SO}_4$
$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{=} \text{-----} \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{MgSO}_4$
$2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{=} \text{-----} \text{K}_2\text{CO}_3^-$	$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{CaSO}_4$
$\text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{=} \text{-----} \text{MgCO}_3$	$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{NaSO}_4^-$
$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{KSO}_4^-$	$2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{Na}_2\text{SO}_4$
$2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{=} \text{-----} \text{K}_2\text{SO}_4$	* $\text{Ca}^{++} + \text{HSO}_4^- \text{-----} \text{CaHSO}_4^+$
* $\text{K}^+ + \text{HSO}_4^- \text{-----} \text{KHSO}_4$	* $\text{Mg}^{++} + \text{HSO}_4^- \text{-----} \text{MgHSO}_4$
* $\text{Na}^+ + \text{HSO}_4^- \text{-----} \text{NaHSO}_4$	

Tabla III: Matriz de posibles especies químicas en el agua de mar

COMPONENTES	
ESPECIES	Ca <sup>++</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> Mg <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> H <sup>+</sup>
Ca <sup>++</sup>	1 0 0 0 0 0 0 0
Na <sup>+</sup>	0 1 0 0 0 0 0 0
K <sup>+</sup>	0 0 1 0 0 0 0 0
Cl <sup>-</sup>	0 0 0 1 0 0 0 0
CaCl <sub>2</sub>	1 0 0 2 0 0 0 0
CaCl <sup>-</sup>	1 0 0 1 0 0 0 0
NaCl	0 1 0 1 0 0 0 0
KCl	0 0 1 1 0 0 0 0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0 0 0 0 1 0 0 1
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0 0 0 0 1 0 0 2
CaHCO <sub>3</sub>	1 0 0 0 1 0 0 1
CaCO <sub>3</sub>	1 0 0 0 1 0 0 0
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0 0 0 0 1 0 0 0
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0 1 0 0 1 0 0 0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0 1 0 0 1 0 0 0
KCO <sub>3</sub>	0 0 1 0 1 0 0 0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0 0 1 0 1 0 0 0
NaHCO <sub>3</sub>	0 1 0 0 1 0 0 1
KHCO <sub>3</sub>	0 0 1 0 1 0 0 1
CaOH <sup>+</sup>	1 0 0 0 0 0 0 -1
Ca(OH) <sub>2</sub>	1 0 0 0 0 0 0 -2
NaOH	0 1 0 0 0 0 0 -1
KOH	0 0 1 0 0 0 0 -1
Mg <sup>++</sup>	0 0 0 0 0 1 0 0
MgCl <sup>-</sup>	0 0 0 1 0 0 1 0
MgCl <sub>2</sub>	0 0 0 2 0 1 0 0
MgCO <sub>3</sub>	0 0 0 0 1 1 0 0
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0 0 0 0 1 1 0 1
MgSO <sub>4</sub>	0 0 0 0 0 1 1 0
MgOH <sup>+</sup>	0 0 0 0 0 1 0 -1
Mg(OH) <sub>2</sub>	0 0 0 0 0 1 0 -2
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0 0 0 0 0 0 1 0
CaSO <sub>4</sub>	1 0 0 0 0 0 1 0
CaHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 0 0 0 0 0 1 1
NaSO <sub>4</sub>	0 1 0 0 0 0 1 0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 2 0 0 0 0 1 0
KSO <sub>4</sub>	0 0 1 0 0 0 1 0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 0 2 0 0 0 1 0
NaHSO <sub>4</sub>	0 1 0 0 0 0 1 1
KHSO <sub>4</sub>	0 0 1 0 0 0 1 1
HCl	0 0 0 1 0 0 0 1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 0 0 0 0 0 1 2
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0 0 0 0 0 0 1 1
H <sub>2</sub>	0 0 0 0 0 0 0 2
OH <sup>-</sup>	0 0 0 0 0 0 0 -1
H <sup>+</sup>	0 0 0 0 0 0 0 1

La concentración de una especie en particular, además de ser afectada por la temperatura (Tablas apéndice), que es el factor que afecta directamente a la constante de equilibrio de la reacción, y el pH.

La concentración de cada especie va a estar determinada por la concentración inicial de los componentes que la forman y controlada por las concentraciones de las especies que se formen a partir de los mismos componentes, así pues la concentración del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  va a estar determinada primeramente por la concentración de los componentes de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (inicial), y por las concentraciones de las especies  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , y otras consideradas en este trabajo.

Por lo consiguiente los comportamientos se relacionarán entre especies afines, y sólo entre aquellas que presenten concentraciones parecidas.

A partir de la energía libre de Gibbs de los valores publicados en el Manual de Química y Física CRC (1970), para los reactivos y productos de las reacciones requeridas. Las constantes de equilibrio correspondientes a cada especie descrita, se calcularon por medio de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{Ecuación 11})$$

donde K sería la constante de equilibrio, por lo tanto

$$K = e^{\Delta G^\circ / -RT} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Los valores de  $\Delta G^\circ$  son a condiciones estandar, 25°C, 1 atm de presión. El cálculo de la  $\Delta G^\circ$  para las especies que no aparecieron en los manuales de constantes fisicoquímicas, ya sea por que no son usuales o por otras razón, se calculó por la forma convencional:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{rx} = \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G^\circ_{\text{reactivos}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

En las reacciones de oxidación, el cálculo de la energía libre de reacción para los iones libres, se efectúa tomando en cuenta que la energía libre de los elementos es igual a 0, la energía de reacción propia es igual a la energía propia de los iones pero en sentido contrario. Pero para aquellas especies cuya reacción no es redox sino de disociación sólo se suman las  $\Delta G^\circ$  de los reactivos directamente para obtener la  $\Delta G^\circ$  productos; esto se debe a que al no haber pérdida de electrones, sólo un fraccionamiento de la molécula, su energía no sufre alteraciones.

Debido a esto, al calcularse el  $\Delta G^\circ$  de reacción, ésta da muy pequeña (cercana a cero).

**TABLA IV: Constantes de Equilibrio para las Especies**

	Especie	$\Delta G^\circ$	$\Delta G^\circ_{rx}$	log K	$\sigma$	log K*
1	Ca <sup>++</sup>	0	0	0		0
	*	-132.18	132.18	96.94	0.32	96.94
2	Na <sup>+</sup>	0	0	0		0
	*	-62.593 (a)	62.593	45.99	0.75	45.99
3	K <sup>+</sup>	0	0	0		0
	*	-67.7	67.7	49.65	0.75	49.77
4	Cl <sup>-</sup>	0	0	0		0
	*	-31.372	31.372	23.01	0.75	23.14

TABLA IV (continuación): Constantes de Equilibrio  
para las Especies

	Especie	$\Delta G^\circ$	$\Delta G^\circ_{rx}$	log K	$\sigma$	log K*
5	CaCl <sub>2</sub>	-194.88 (aq)	0.044	-0.0323	1	-0.0136
6	CaCl-	-29.7 (g)	133.852	-98.18	0.75	-98.67
7	NaCl	-93.94	0.025	-0.018	1	-0.27
8	KCl	-98.816	0.256	-0.187	1	-0.44
9	CO <sub>3</sub> =	-126.22	126.22	-92.58	0.32	-10.08
10	CaCO <sub>3</sub>	-262.76	-4.36	3.198	1	2.208
11	^ NaCO <sub>3</sub> -	-190.54	-1.73	1.267	0.75	0.772
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-251.406	0	0	1	-0.74
13	KCO <sub>3</sub> -	-193.92	0	0	0.75	-0.49
14	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-255.5	6.12	-4.49	1	-5.23
15	^ CaHCO <sub>3</sub> +	-273.67	-1.18	0.865	0.75	0.371
16	NaHCO <sub>3</sub>	-202.56	0.343	-0.25	1	-0.87
17	KHCO <sub>3</sub>	-208.01	0	0	1	-0.62
18	^ HCO <sub>3</sub> -	-140.31	-14.09	10.33	0.75	9.839
19	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-149	-8.69	6.374	1	5.629
20	Mg <sup>++</sup>	0	0	0		0
	*	-108.99	108.99	-79.94	0.32	-80.43
21	MgCl <sup>+</sup>	-----	-----	-----	-----	-----
22	MgCl <sub>2</sub>	-141.45 (c)	30.284	-22.2	1	-23
23	MgCO <sub>3</sub>	-239.85	-5.18	3.799	1	2.81
24	^ MgHCO <sub>3</sub> +	-250.88	-1.58	1.16	0.75	0.3712
25	SO <sub>4</sub> =	0	0	0	0	0
	*	-177.34	177.34	-1.91	0.32	-1.54
26	MgSO <sub>4</sub>	-289.74	-3.41	2.5	1	1.511
27	CaSO <sub>4</sub>	-312.67	-3.15	2.31	1	1.321
28	CaHSO <sub>4</sub> +	-----	-----	-----	-----	-----
29	NaSO <sub>4</sub> -	!	-0.062	0.045	0.75	-0.45
30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-303.16 (a)	-0.634	0.465	1	-0.28
31	^ KSO <sub>4</sub> -	-246.11	-1.07	0.785	0.75	0.29
32	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-315.83 (c)	-3.09	2.266	1	1.522
33	KHSO <sub>4</sub>	-246.5 (c)	1.14	-0.84	1	-1.09
34	NaHSO <sub>4</sub>	-237.3 (c)	5.23	-3.84	1	-4.09
35	OH-	-37.595	-37.595	-14.00	1	-14
36	^ CaOH <sup>+</sup>	-171.55	-1.77 5	1.335	0.75	0.84
37	Ca(OH) <sub>2</sub>	-207.37	0	0	1	-0.74
38	NaOH	-90.709 (c)	9.48	-6.95	1	-7.2
39	KOH	-105.29 (a)	0.005	0	1	-0.25
40	^ MgOH <sup>+</sup>	-150.1	-3.81	2.794	0.75	2.3
41	Mg(OH) <sub>2</sub>	-199.27	-15.09	11.07	1	10.32
42	H <sub>2</sub> O	-56.69	-19.09	14.00	1	13.26
43	HCl	-31.35	0.025	-0.018	1	-0.01
44	H <sub>2</sub>	4.2		-3.09	1	-3.34
45	^ HSO <sub>4</sub> -	-179.94	-2.6	1.907	0.75	1.412
46	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-177.34	2.6	-1.91	1	-2.65
47	H <sup>+</sup>	0	0	0	0.75	0

El valor señalado con signo de admiración (!) fué reportado por Jenkins y Monk (Millero, 1982) y los valores marcados con una marca (^) fuéron reportados por Garrels y Christ (1965), (Tabla IV) . En tanto que los valores que presentan un asterisco (\*), son calculados a partir de la reacción de formación del componente y no son tomados en cuenta para el modelo, ya que éste presupone que los componentes no son formados sino que estan presentes en el medio y es a partir de ellos que se formaron las especies, así tenemos que todas las constantes termodinámicas de equilibrio (K) son calculadas para la formación de la especie a partir de los componentes. Para el caso exclusivo del del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  su K fué calculada a partir de  $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  lo que dio una K positiva lo que nos indica que su formación es difícil.

Para las especies que son el resultado de una reacción secundaria, el cálculo de su K termodinámica fué tomando en cuenta los componentes y no sus asociaciones primarias, esto con el fin de que se calculara la concentración de la especie a partir estrictamente de los componentes (Tabla II).

Como se puede observar algunas especies no podrán ser tomadas en cuenta dado su que el valor de su  $\log K^*$  es muy alto y por lo tanto es muy cercana a cero, como en el caso del  $\text{CaCl}^-$ , o bien por falta de datos reportados para el cálculo de su constante de equilibrio, como es el caso del  $\text{CaHSO}_4^+$ ,  $\text{MgCl}^-$ .

En el caso del agua, aunque es una especie de los componentes  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , no puede ser considerada como tal ya que ella misma es el medio donde se llevaran a cabo las reacciones.

Otra de las razones del porque no fueron utilizados los valores de las constantes de equilibrio, para los componentes a partir de su formación, fué que todas sus reacciones de formación involucran una oxido-reducción y como está establecido en los objetivos, en el caso de este trabajo, sólo se esta trabajando con especies formadas a partir de disociación, ya que en el modelo no fué tomado en cuenta la cantidad de electrones existentes o bien el potencial redox, necesario para poder estimar reacciones redox.

Las constantes químicas para los compuestos que son formados a partir de otros que son especies de los componentes designados para el programa, son calculadas por medio de la suma de las constantes involucradas para su formación, así tenemos que para cualquier bicarbonato neutro que se forma de un catión y un bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), la constante de equilibrio de éste se suma con la constante de equilibrio de los bicarbonatos como especie, se entiende que para formarse estos últimos, fué necesario que se formáran primero los bicarbonatos como compuestos antes de aceptar un catión:



Por lo tanto, la constante de equilibrio para el  $\text{NaHCO}_3$  es  $9.84 + (-0.50) = 9.34$

Lo mismo sucede con los bisulfatos y los hidróxidos, los cuáles se asúmen son formados a partir de la disociación del agua:



Si tenemos que la  $K^*$  del agua es de 13.26 y la  $K^*$  del hidróxido es -27.44, tenemos que la constante del  $\text{OH}^-$  es -14.18.

Para corregir las constantes termodinámica de equilibrio y así obtener datos más reales, se utilizan los coeficientes de actividad ( $\tau$ ), obteniendo así la constante de equilibrio estequiométrica ( $K^*$ ).

Los coeficientes de actividad se calculan a partir de la expresión de Debye-Hückel y modificada en 1962 por Davies:

$$\text{Log } \tau_z = -0.051z^2 \left[ \frac{\mu^{1/2}}{1 - \mu^{1/2}} - 0.3\mu \right] \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde  $z$  es la carga del ión y  $\mu$  es la fuerza iónica (para el océano Pacífico es aproximadamente 0.7 (Snoeyink y Jenkins 1989). Dando para los iones divalentes un valor de  $\tau$  de 0.32, para los neutros 1 y para los monovalentes  $\tau = 0.75$ .

La formación de pares iónicos en el agua de mar, puede ser representada por la no asociación estequiométrica que se define (Kester y Pytkowicz, 1967) como:

$$K^* = K * \left[ \frac{[\tau_A]^a [\tau_B]^b}{[\tau_C]^c [\tau_D]^d} \right] \quad (\text{Ecuación 16})$$

Para la reacción:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Para corregir la temperatura ideal (25°C), a cualquier otra temperatura, se manejó la expresión:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta G^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (\text{Ecuación 17})$$

donde la  $K_1$  y  $T_1$  son la constante y temperatura standar; por lo tanto  $K_1$  es la misma que  $K^*$  (Snoeyink y Jenkins, 1989).

Una vez obtenidas las constantes de equilibrio, a diferentes condiciones de temperatura, junto con los datos de concentraciones de los componentes, se utilizó el modelo matemático MICROQL, para obtener las concentraciones de la diferentes especies.

Para comprobar la representatividad del modelo, se corrió este con concentraciones iguales a las del trabajo teórico a 25°C pero para un intervalo de pH de 3 a 12, tomando solamente en cuenta los  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , obteniendose un comportamiento para estas especies (Fig. 1) igual al reportado por Stumm y Morgan (1981).

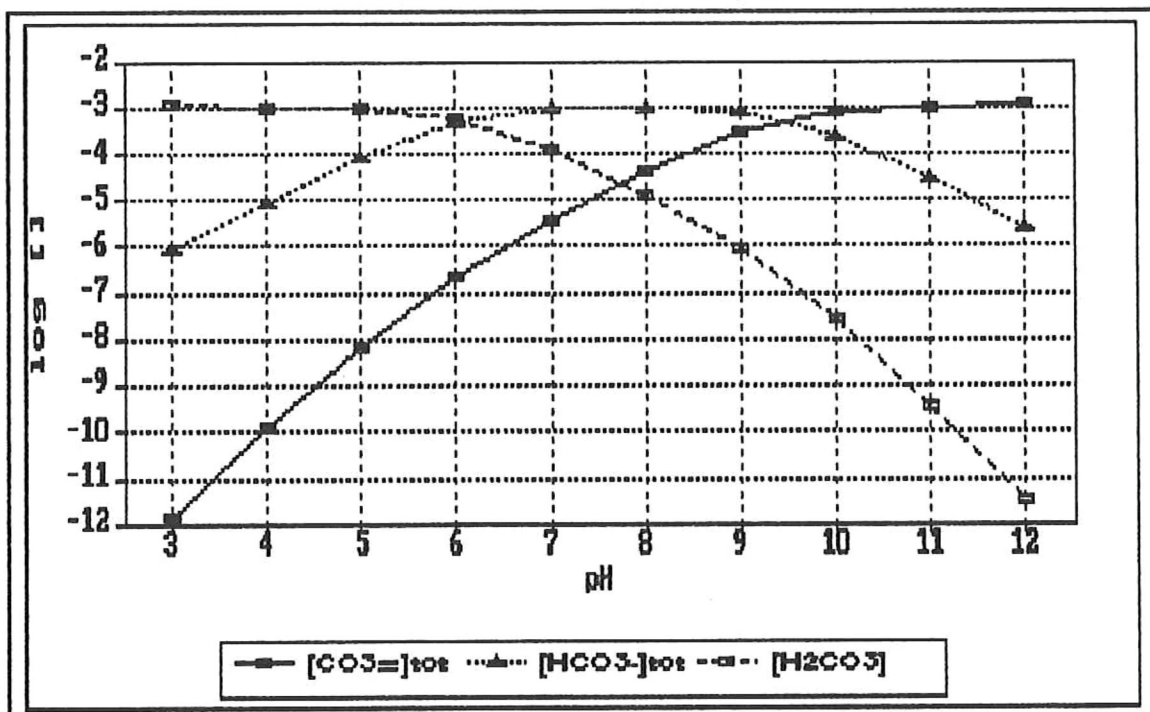


FIG. 1: Comportamiento de las Especies de los Carbonatos en un intervalo de pH de 3 a 12, a temperatura constante (25°C).

## RESULTADOS

Al hacer la corrección de la constante de equilibrio ( $K^*$ ) para diferentes temperaturas se obtuvieron tres comportamientos, uno donde  $K^*$  aumenta con la temperatura ( $\text{NaCO}_3$ ), otro donde  $K^*$  tiende a disminuir con la temperatura ( $\text{OH}^-$ ) y el último donde la  $K^*$  permanece constante. Especies que no presentaron cambio alguno en su  $K^*$ , como es el caso de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y el  $\text{H}_2$ , es de esperarse que su concentración no cambie y de hacerlo va a ser por causa del pH (Apéndice A).

En las gráficas podemos observar el efecto de la temperatura sobre la concentración de la especie al ver la pendiente que presenta la recta. Al comparar las rectas calculadas para diferente pH, podemos ver el efecto que tiene sobre dicha especie mediante la diferencia existente entre los puntos de partida de las rectas.

En general, los comportamientos encontrados para los componentes y las especies fueron lineales, presentando pendientes negativas o positivas dependiendo de la relación existente con la temperatura o pH. Se utilizó para el cambio por efecto de la temperatura la diferencia directa entre el último valor de concentración (a  $25^\circ\text{C}$ ) y el primero, para que fueran comparables estos cambios con los del pH. Es importante tener en cuenta que los valores de concentración son dados en logaritmos.

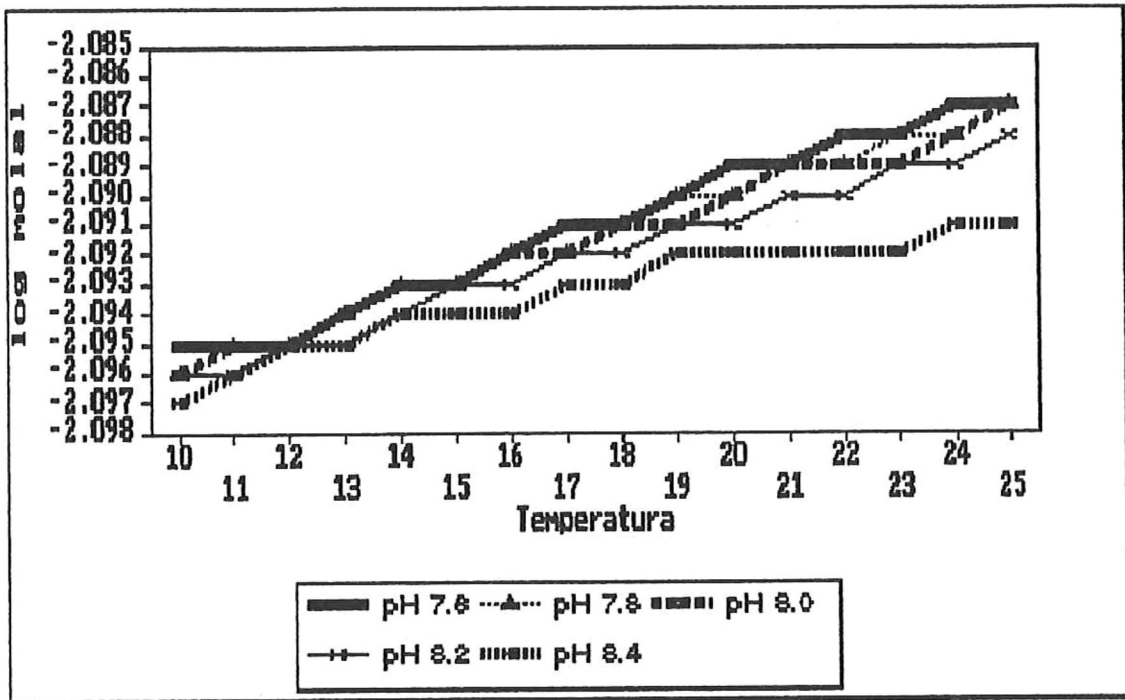


Fig 2: Efecto de la Temperatura y el pH sobre el Ca<sup>++</sup>

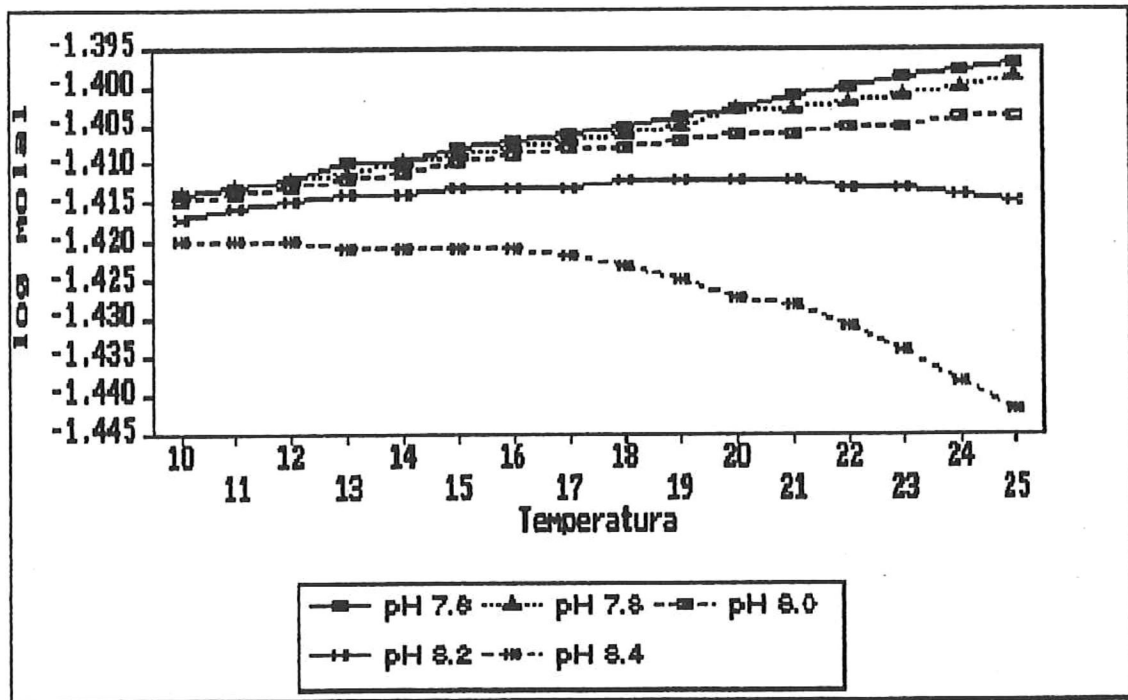


Fig 3: Efecto de la Temperatura y pH sobre el Mg<sup>++</sup>

El calcio iónico (Fig. 2), mostró un comportamiento, dominado por la temperatura y pH. Presentó una relación directa de la concentración con la temperatura e inversa con el pH, se observó que fué la temperatura el factor que más afectó. La diferencia de concentraciones que produjo el efecto de la temperatura en la recta del componente, fué de 0.009 g/Kg<sub>H2</sub> variando esta hasta 0.006 g/Kg<sub>H2</sub> debido al incremento de pH.

Aún cuando la temperatura controló la tendencia del calcio, fué el pH quien determinó el comportamiento dentro de esta tendencia, esto se puede observar en la rectas que presentaron comportamientos distintos a diferentes pH. El pH presentó una acción amortiguadora del incremento en la concentración del calcio debido a la variación de la temperatura, en una relación inversa, ya que conforme el pH aumentó el incremento de la concentración decreció, tendiendo a ser constante ésta, como se puede ver a pH de 8.4, la recta perdió pendiente diferenciándose de la demás (Fig.2).

El otro componente divalente positivo analizado fué el magnesio (Fig. 3), que presentó un comportamiento que mantiene una relación directa con la temperatura, e inversa con el pH. Conforme éste aumentó, amortiguó el incremento en la concentración del componente manifestándose con la pérdida de inclinación en las rectas, que varió hasta cambiar de signo lo que ocasiona en la recta la curvatura que se pudo observar a partir de pH 8.2, llegando a ser un curva a pH de 8.4, donde la acción del pH sobre la concentración del componente se vio manifiesta.

El potasio iónico (Fig. 4), fué afectado tanto por el pH como por la temperatura, así se vio que a un pH de 8.4 la variación en la concentración fué mayor que a pH de 7.6 donde se presentó una variación en el logaritmo de su concentración de 0.001 g/Kg<sub>H2O</sub>, en tanto que para el primer caso fué de 0.003 g/Kg<sub>H2O</sub>. El decremento de la concentración del potasio ocurrió en relación inversa al incremento de la temperatura y del pH.

El sodio (Fig. 5) no se vio afectado por el pH en su concentración, tan sólo a pH de 8.4 donde su concentración disminuyó en 0.001 g/Kg<sub>H2O</sub>. La temperatura tampoco presentó una acción aparente sobre este componente.

El cloro iónico (Fig. 6), no presentó efecto alguno sobre su concentración por la acción de el pH y temperatura, permaneciendo constante. Presentando un comportamiento muy parecido al que mostró el sodio.

En cuanto a los iones sulfato (Fig. 7), presentaron una relación directa con respecto al pH y temperatura. Incrementando el pH la acción de la temperatura, lo que se manifestó en la gráfica con el aumento de pendiente que presentaron las rectas a pH mayor de 8.0, a pesar de que todas presentaron un punto inicial (a 10° C) muy parecido, separándose estas rectas conforme el pH aumentó.

En general los iones sulfato presentaron una diferencia de 0.067 g/Kg<sub>H2O</sub> a 0.085 g/Kg<sub>H2O</sub> en su concentración. Se observó que la recta a pH de 8.4 presentó una pendiente más pronunciada,

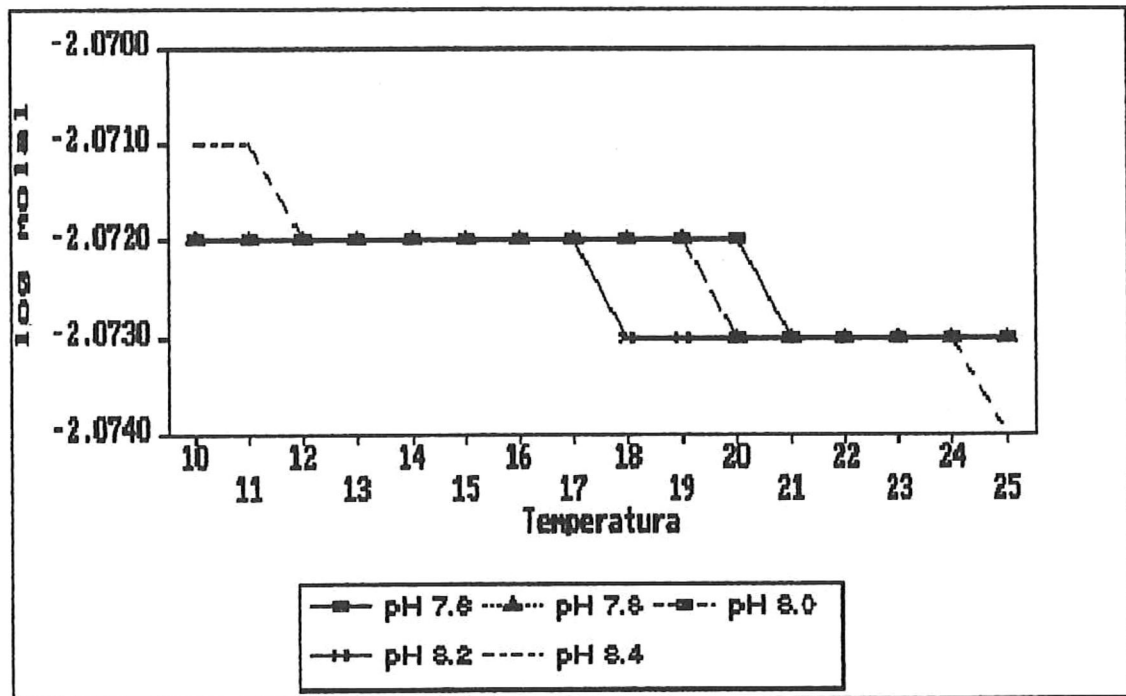


Fig 5: Efecto de la Temperatura y pH sobre el K+

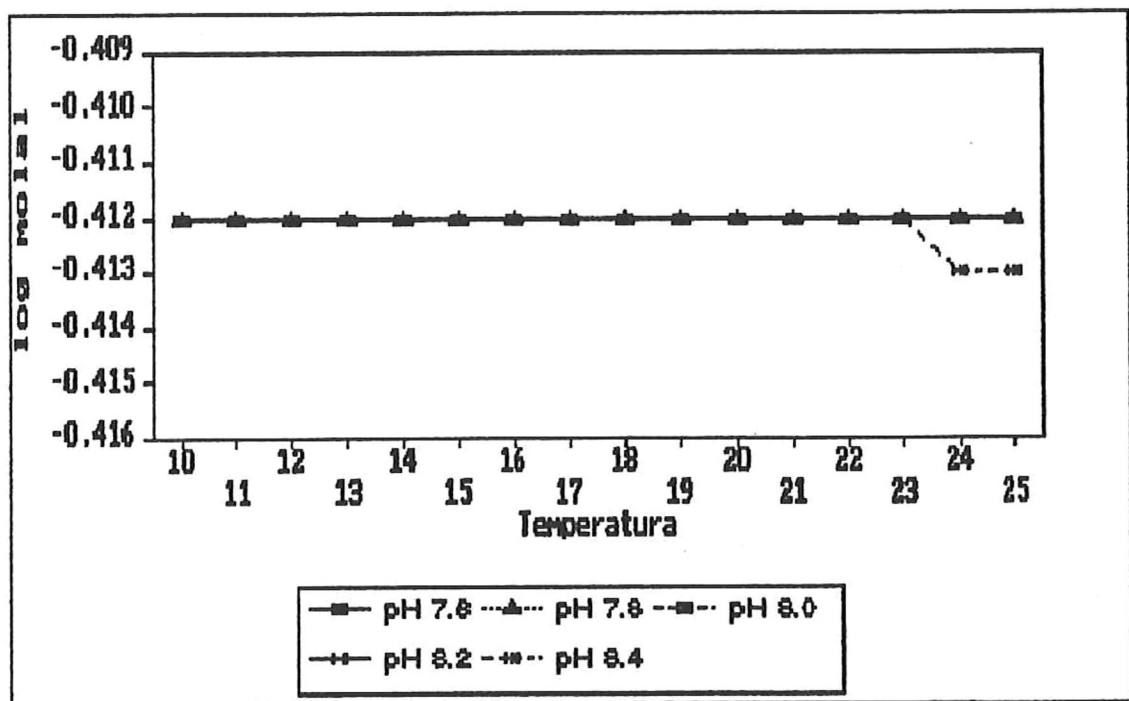


Fig 6: Efecto de la Temperatura y pH sobre el Na+

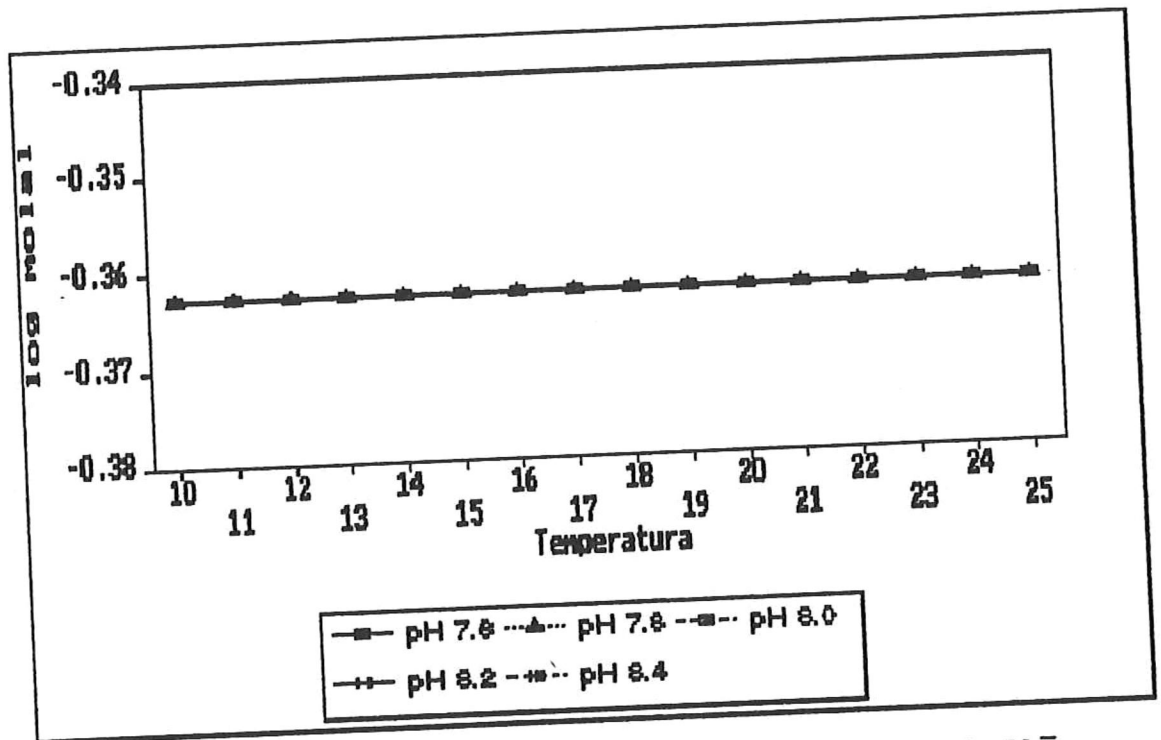


Fig 6: Efecto de la Temperatura y pH sobre el Cl<sup>-</sup>

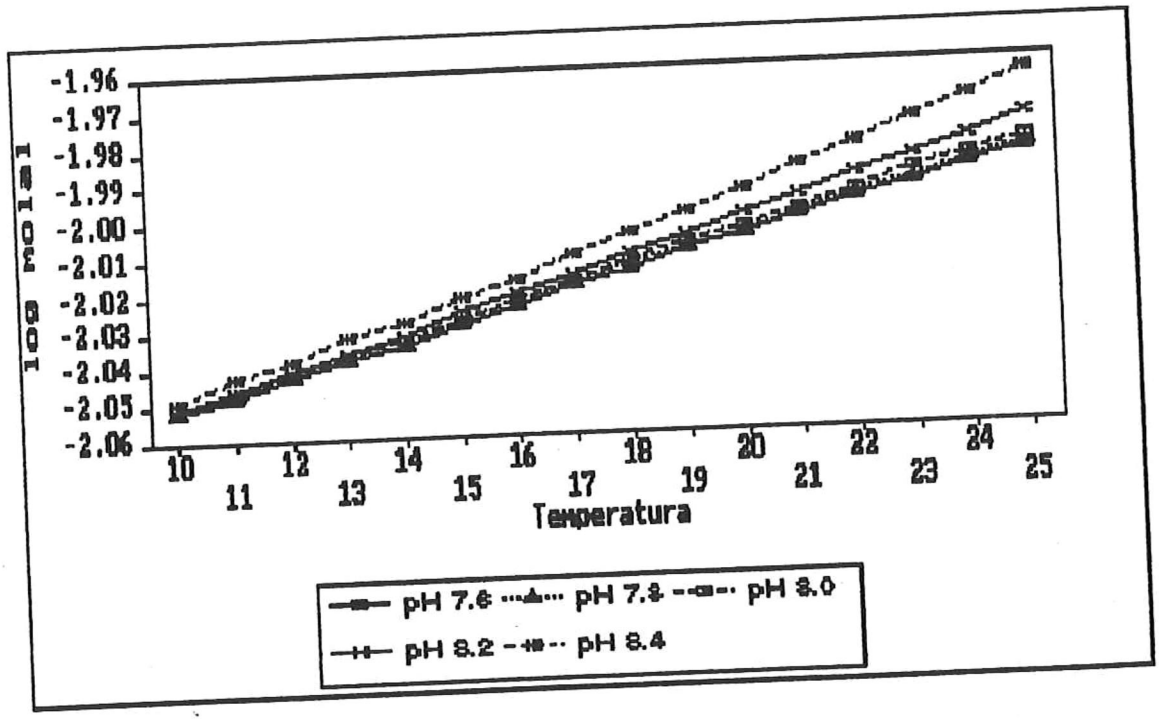


Fig 7: Efecto de la Temperatura y pH sobre el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

mientras que las rectas respectivas a pH de 8.0 y menores, no presentaron gran diferencia en sus pendientes. Se observó que a pH de 8.2, el efecto del pH en la concentración de  $\text{SO}_4^{=}$  se manifestó con mayor fuerza.

Los carbonatos ( $\text{CO}_3^{=}$ ) y sus especies incrementaron su concentración con la temperatura y con el pH, presentando una relación directa.

Los iones carbonatos (Fig 8), presentaron un comportamiento lineal, con una relación directa con la temperatura y con el pH, algo similar que con los sulfatos, sólo que el efecto del pH sobre los carbonatos fué constante, afectando su concentración 0.2 g/Kg $\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente, en tanto que el efecto de la temperatura sobre estos fué variable ya que se vio afectado por el pH, siendo menor a pH de 8.4 aumentando conforme el pH decrece, cambiando de 0.512 a 0.441 g/Kg $\text{H}_2\text{O}$ .

El efecto amortiguador que presentó el pH sobre el incremento en la concentración de los iones carbonato, se pudo observar con el cambio en las inclinaciones que presentaron las curvas a distinto pH variando estas de 0.034 g/Kg $\text{H}_2\text{O}$  a pH de 7.6 a 0.029 g/Kg $\text{H}_2\text{O}$  a pH de 8.4, siendo este decremento más notable de pH 7.6 a pH de 7.8.

El pH afecta al carbonato de calcio y de magnesio, con un incremento inicial a 10°C en el logaritmo de su concentración de 0.2 g/Kg  $\text{H}_2\text{O}$  afectando también la acción que ejerce la temperatura sobre estas especies (Fig. 9 y 10) incrementando sus concen-

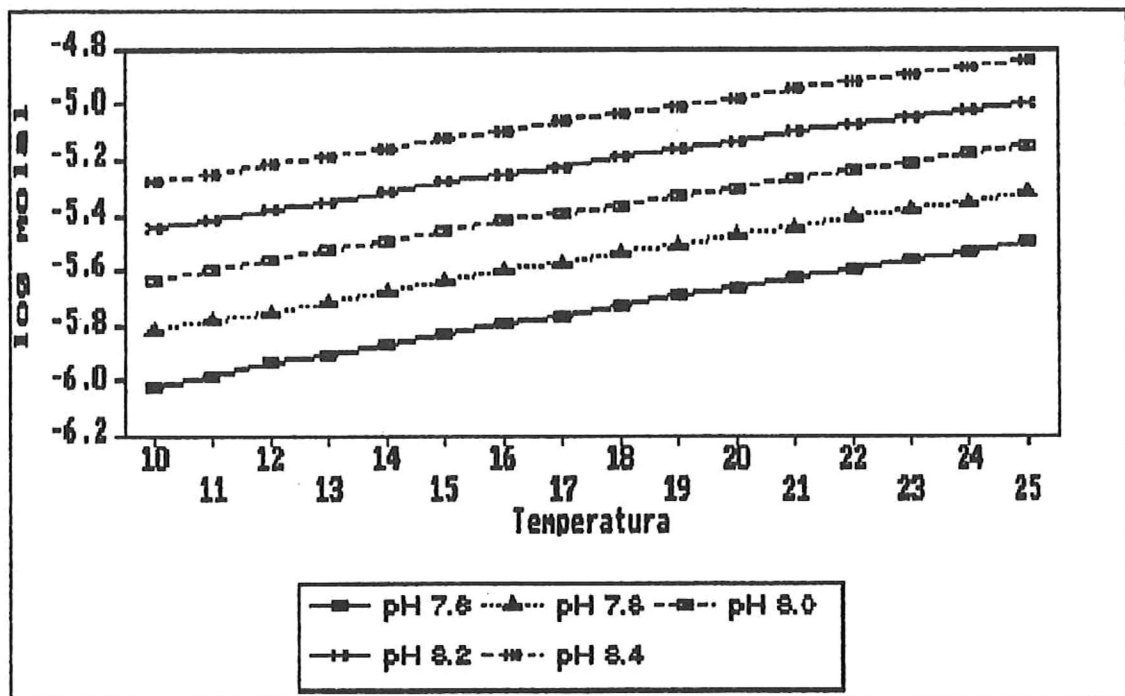


Figura 8: Efecto de la Temperatura y pH sobre los  $\text{CO}_3^{2-}$

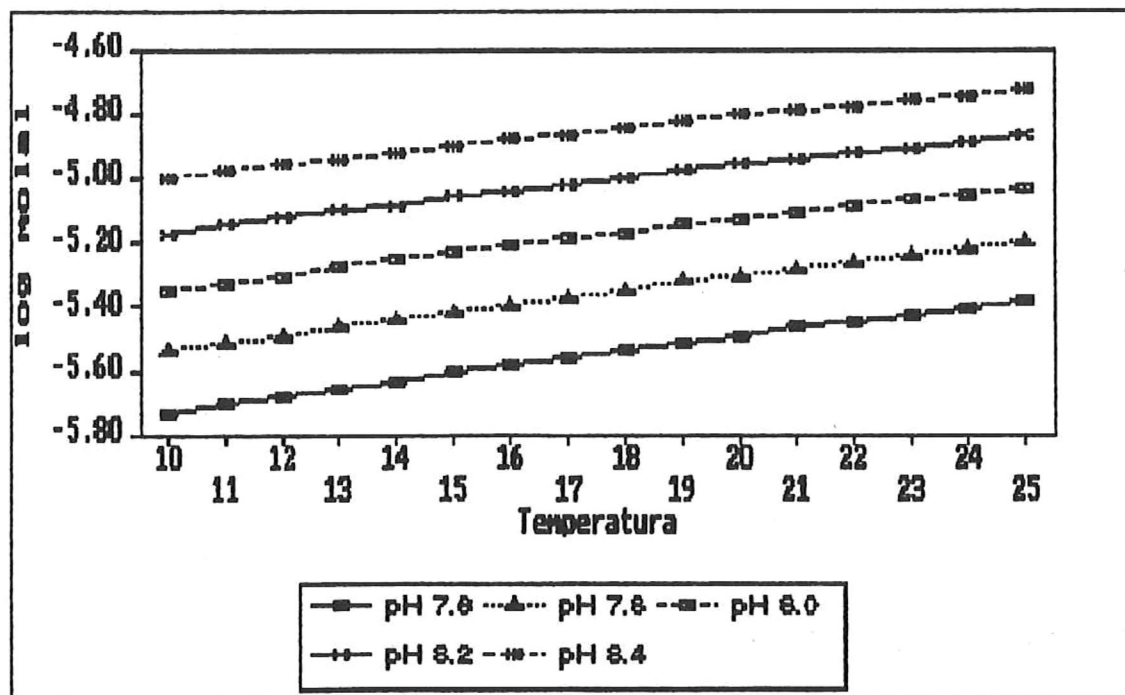


Fig 9: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{CaCO}_3$

traciones, disminuyendo este incremento de 0.023 a 0.019 g/KgH<sub>2</sub>O, conforme este se incrementaba, presentando una relación directa con la concentración del carbonato de calcio y una relación indirecta con el efecto de la temperatura. El efecto de la temperatura fué mayor sobre esta especie variando de 0.352 g/KgH<sub>2</sub>O (pH 7.6) a 0.278 g/KgH<sub>2</sub>O (pH 8.4).

Las especies de carbonatos de sodio, presentaron un comportamiento muy similar entre ellos. El efecto del pH sobre sus concentraciones se decrementó en relación indirecta con el aumento de pH, incrementando la concentración en 0.2 g/KgH<sub>2</sub>O a un pH de 7.6 e incrementando de 0.18 g/KgH<sub>2</sub>O a pH de 8.4. El carbonato de sodio (Fig. 12) se vio más afectado por la temperatura ya que presentó una diferencia en su concentración mayor por 0.004g/KgH<sub>2</sub>O a la diferencia que presentó el NaCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Fig. 11).

Las especies de carbonatos de potasio (Fig. 13 y 14) presentaron un comportamiento muy similar al del sodio, al igual que en los carbonatos de sodio, el efecto del pH sobre la concentración de las especies es de 0.2 g/KgH<sub>2</sub>O.

El carbonato de potasio (Fig. 14) fué más afectado por la temperatura que el carbonato iónico de potasio (Fig. 13), aunque la diferencia de las variaciones entre estas especies por efecto de la temperatura es mucho mayor que para las del sodio, esta es constante igual a 0.016 g/KgH<sub>2</sub>O.

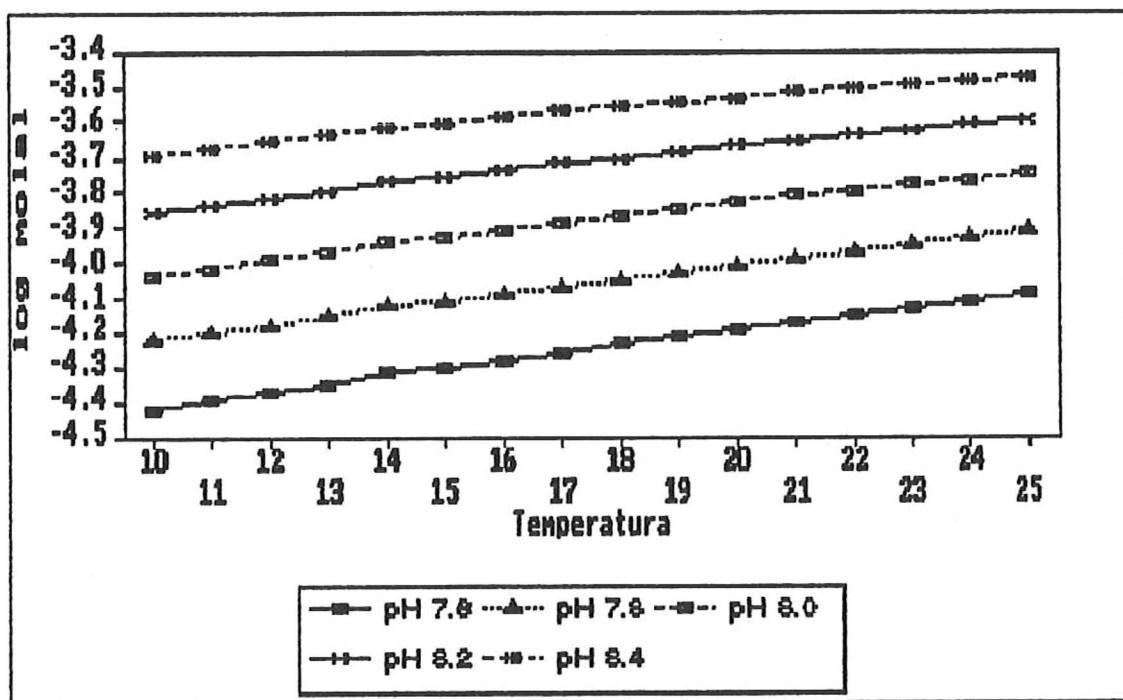


Fig 10: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $MgCO_3$

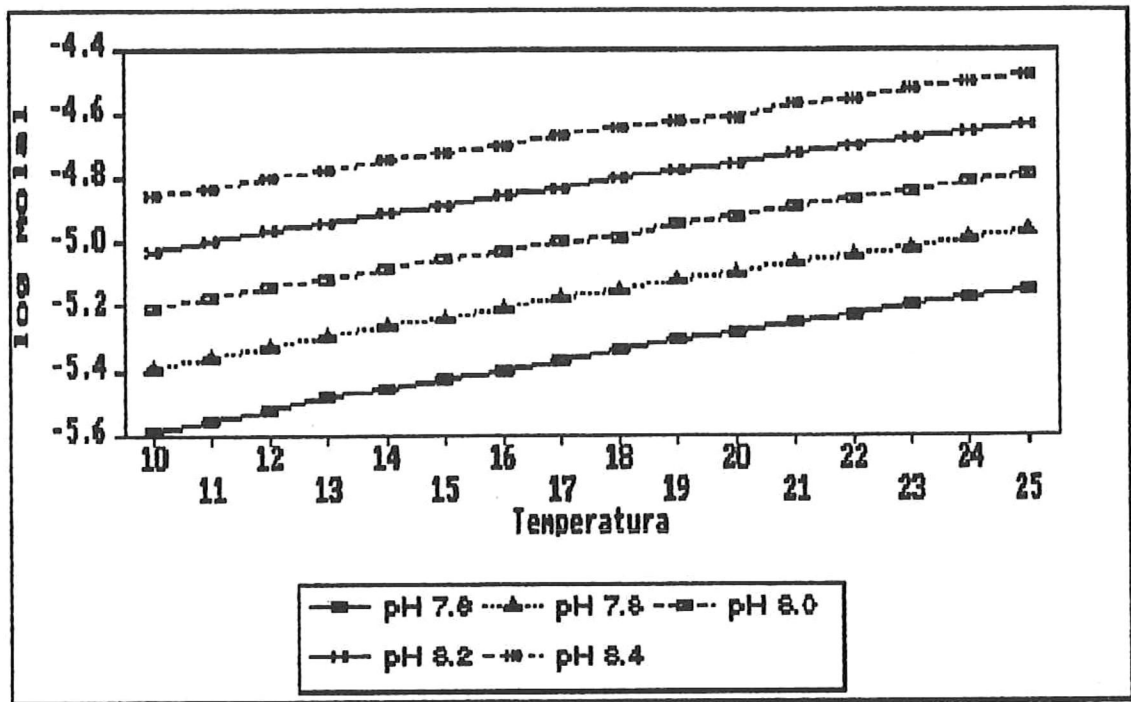


Fig 11: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{NaCO}_3^-$

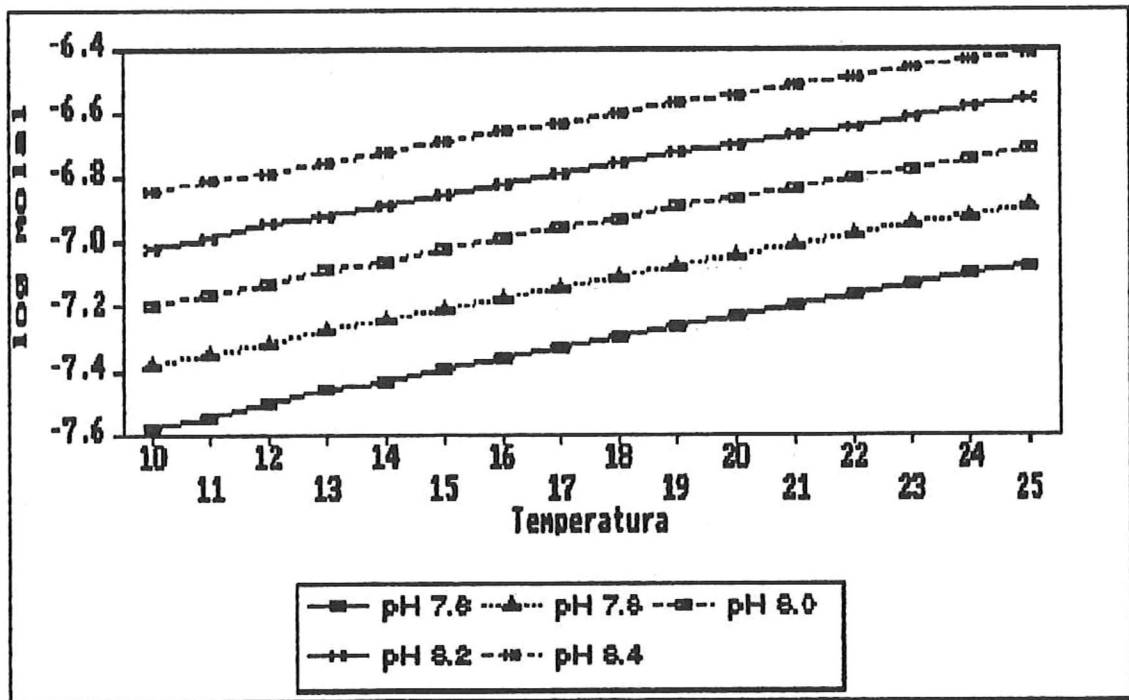


Fig 12: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

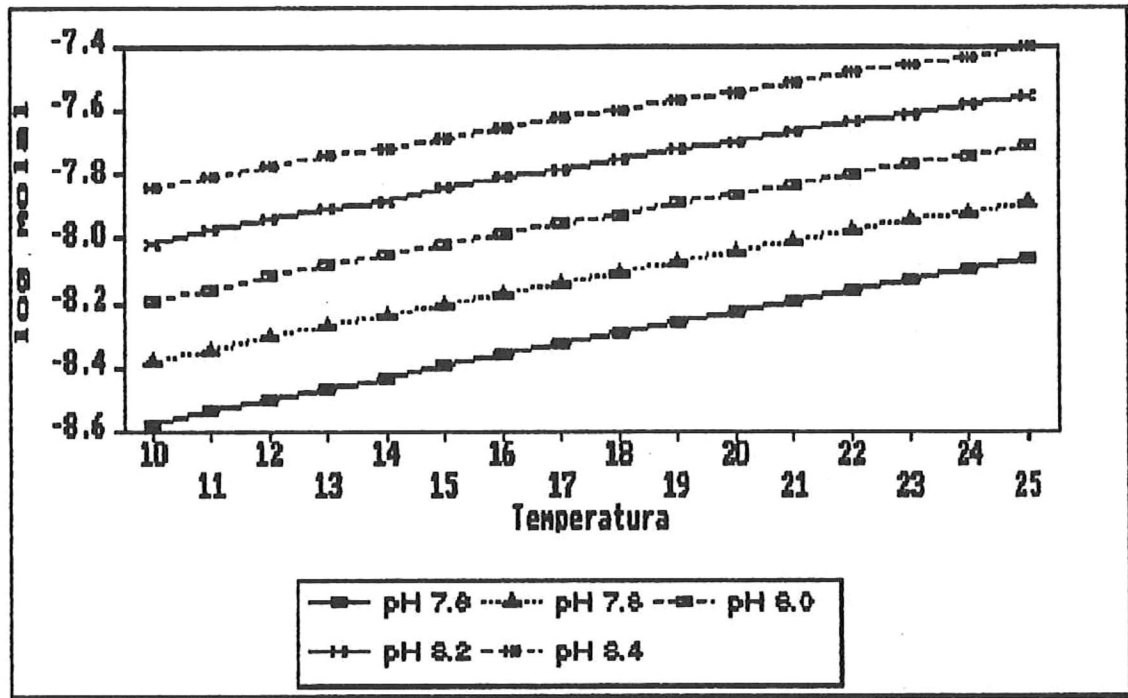


Fig 13: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{KCO}_3^-$

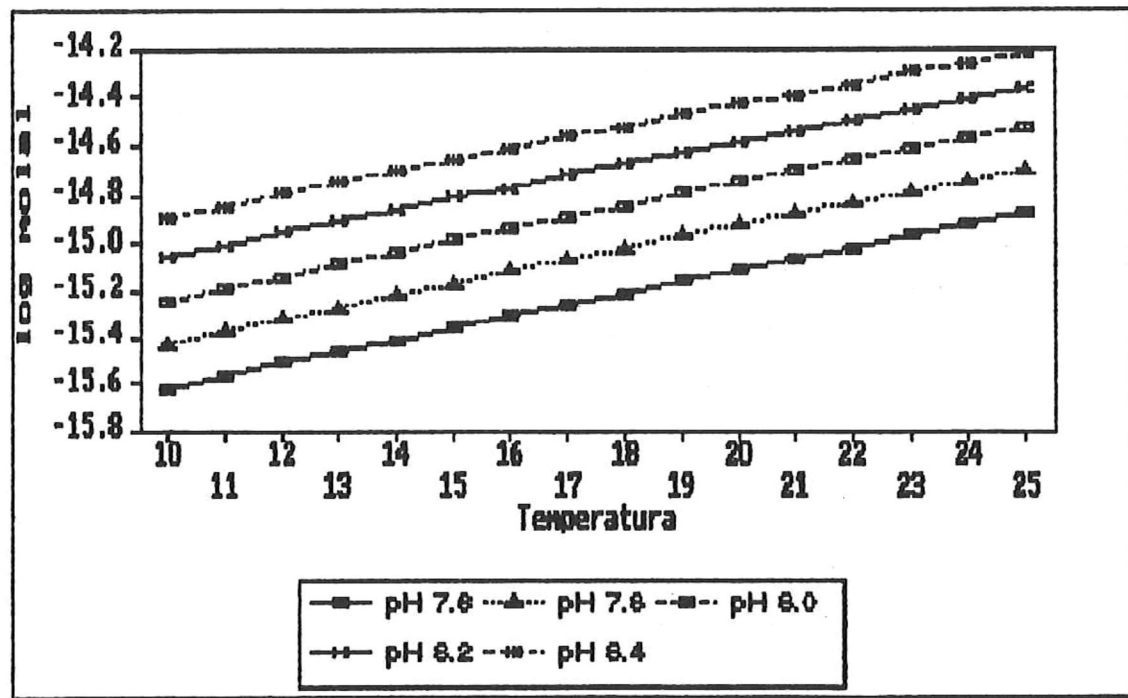


Fig 14: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{K}_2\text{CO}_3$

El efecto del pH sobre la concentración del ión bicarbonato (Fig. 15) fué mínimo a pH menor a 8.00 incrementandose conforme este aumente. La acción de la temperatura fué en relación inversa a la concentración del ión, efecto que se vio incrementado conforme la temperatura aumentó. A un pH de 7.6 se pudo observar que la recta se desvió y tomó una mayor pendiente. Este efecto se vio aumentado conforme el pH ascendió, llegando a tener una variación a lo largo de todo el intervalo de temperatura y a un pH de 8.4 de 0.107 g/Kg<sub>H2O</sub> en el logaritmo de su concentración.

El bicarbonato de magnesio (Fig. 16) presentó un comportamiento muy similar al de su componente bicarbonato (Fig. 15). Presentó un decremento mayor en su concentración por el cambio de temperatura, disminución que se vio afectada por el incremento del pH, así la variación en concentración a pH de 7.6 es de 0.081 g/Kg<sub>H2O</sub> se incrementó esta diferencia a 0.189 g/Kg<sub>H2O</sub> cuando el pH llegó a 8.4.

Al igual que el ión bicarbonato, el bicarbonato de sodio presentó un efecto por el pH mínimo a pH menores de 8.0 y manifestandose más conforme este se incrementó.

Los bicarbonatos de sodio, potasio y calcio (Figs. 17, 18, y 19) presentaron un comportamiento muy similar, presentando un efecto mínimo por pH a temperatura baja, incrementándose conforme esta aumenta, y disminuyendo conforme el pH se incrementa, siendo más evidente a pH mayor a 8.0.

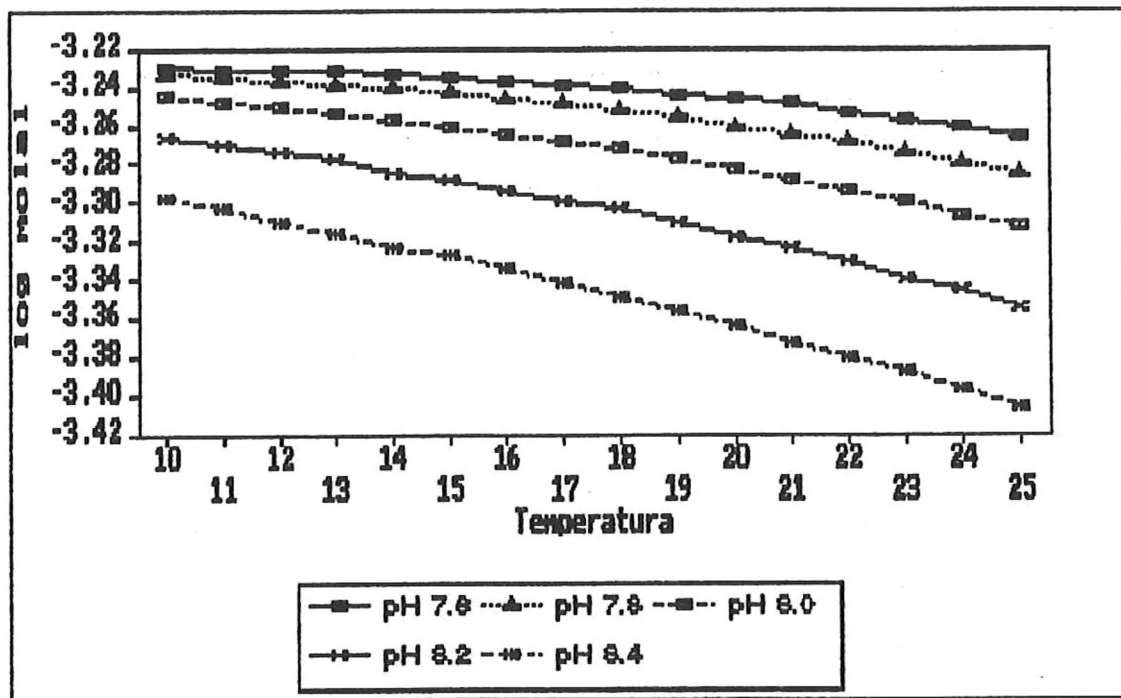


Fig 15: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{HCO}_3^-$

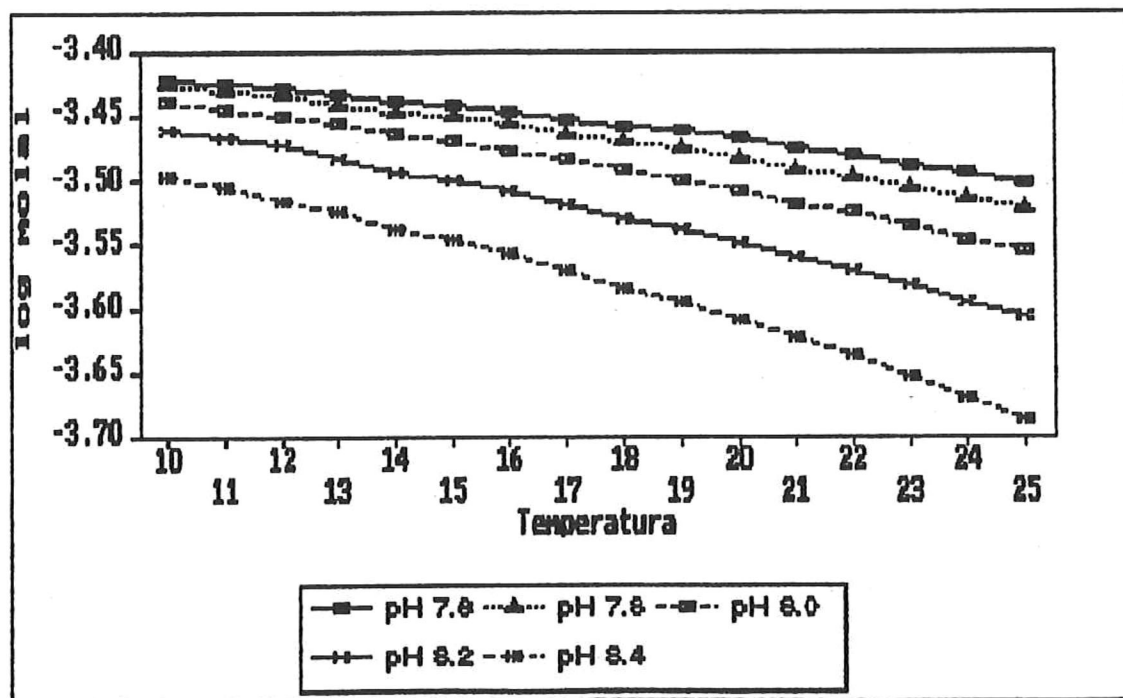


Fig 16: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{MgHCO}_3$

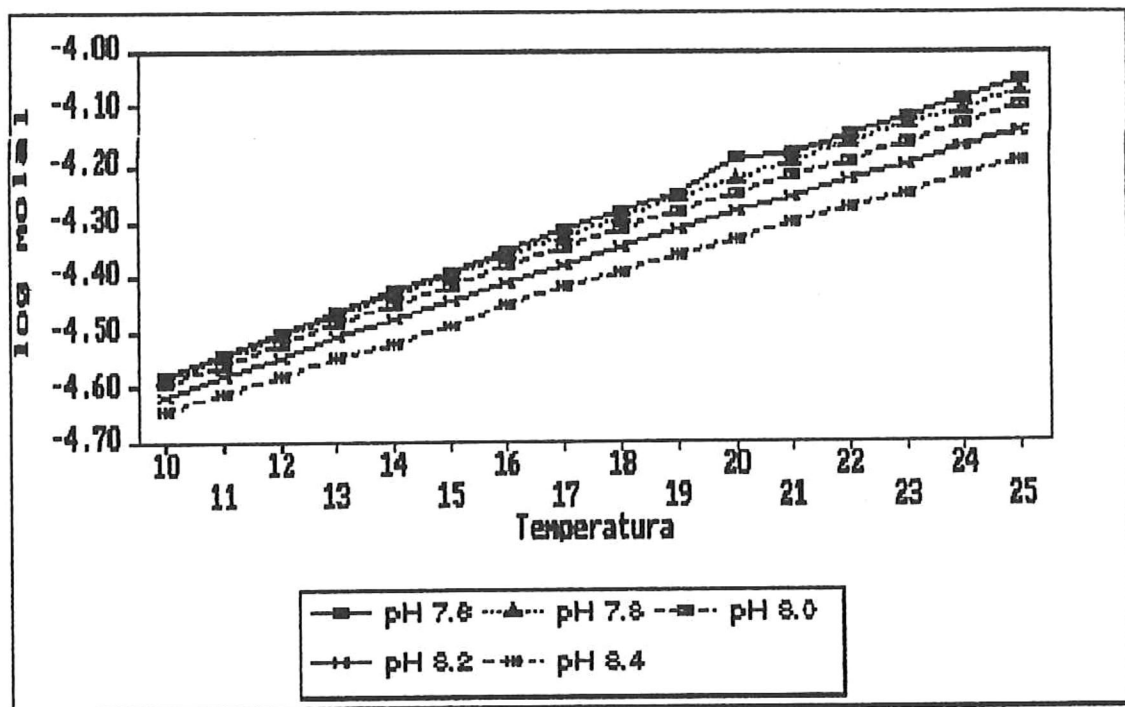


Fig 17: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{NaHCO}_3$

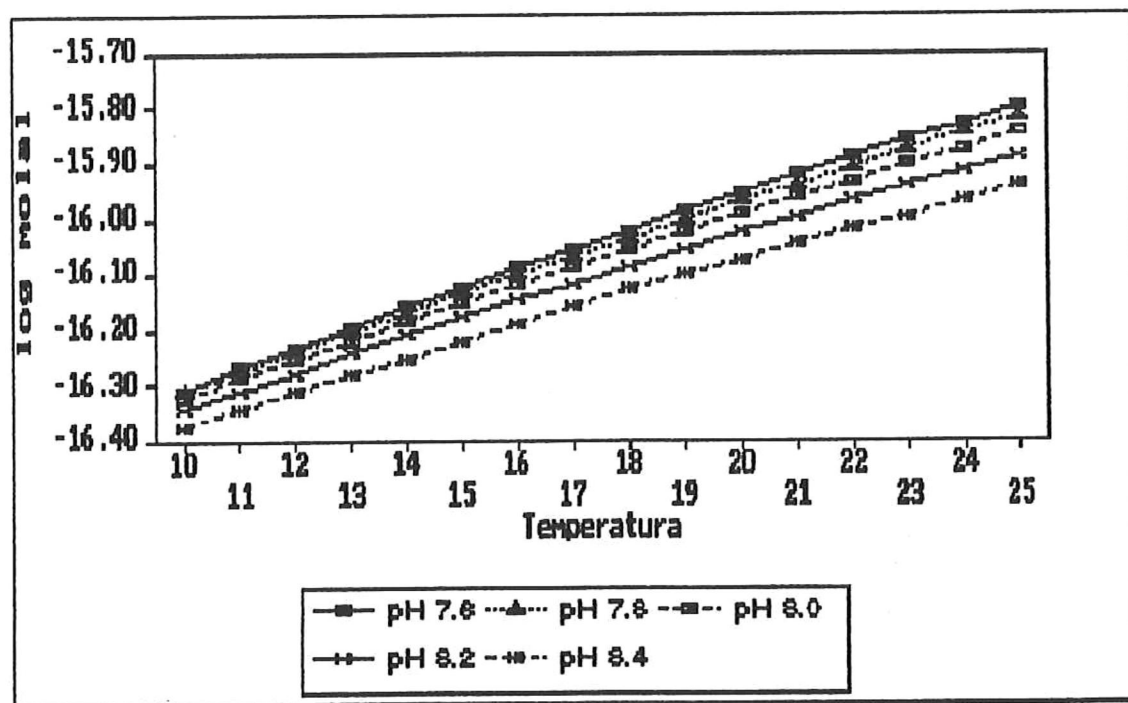


Fig 18: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{KHCO}_3$

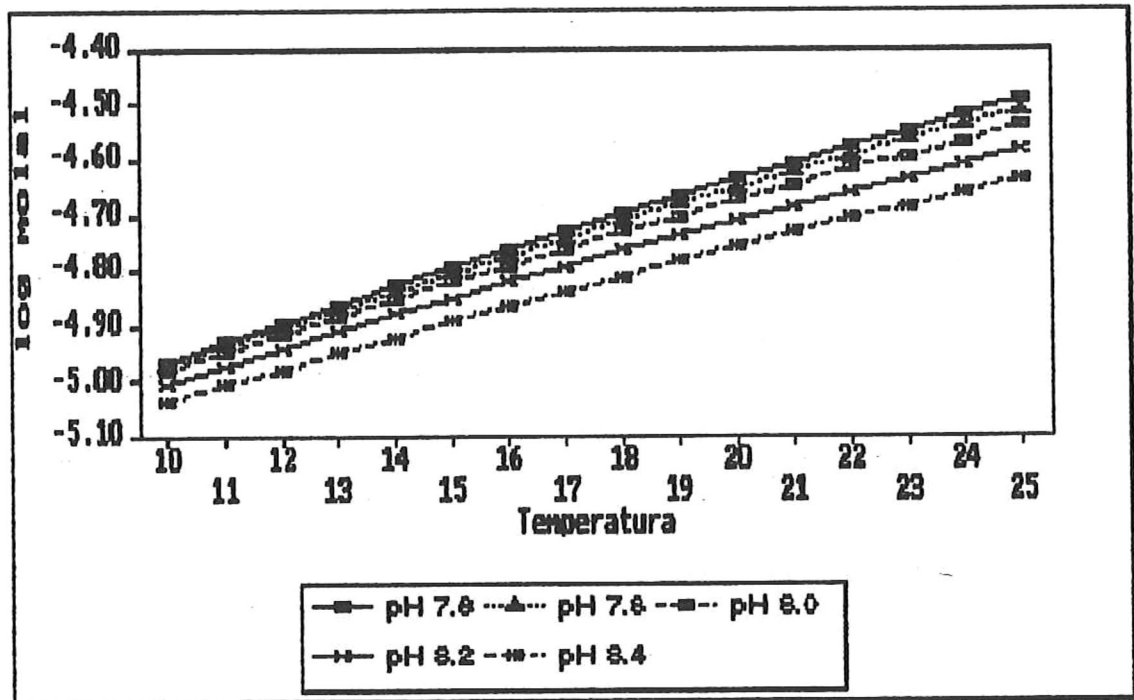


Fig 19: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{CaHCO}_3$

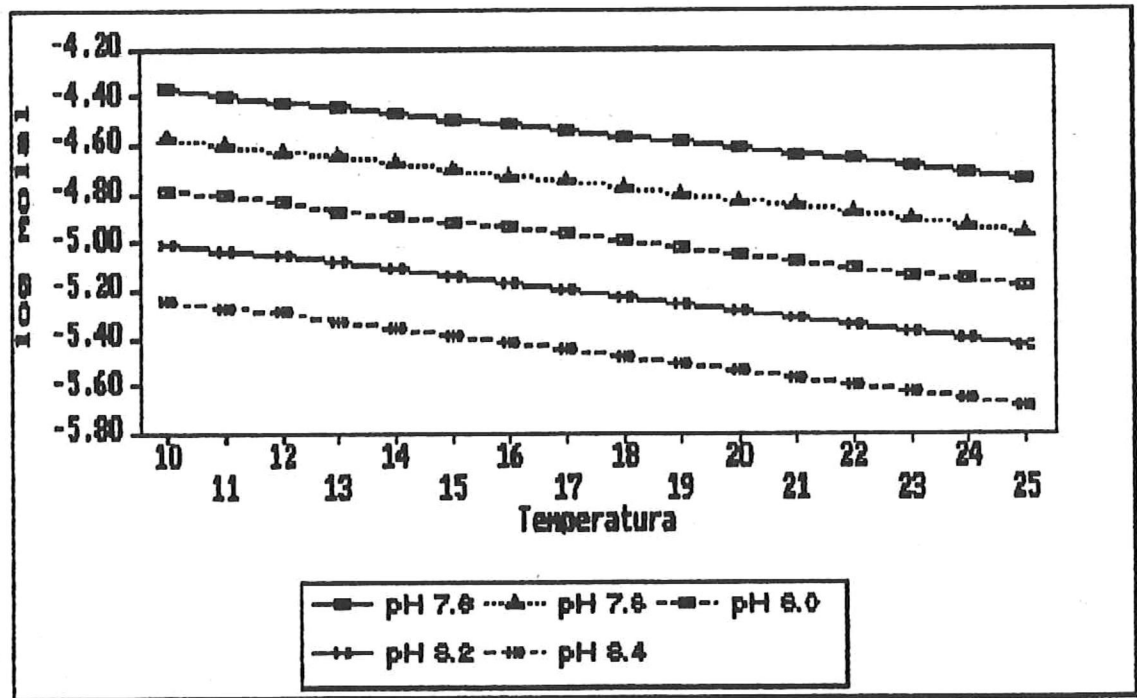


Fig 20: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{H}_2\text{CO}_3$

Los carbonatos (Fig. 8) controlan la existencia de los bicarbonatos, esto se vio sobre todo en el bicarbonato de potasio y de sodio, donde sus componentes monovalentes presentaron comportamientos diferentes al de éstas especies.

El ácido carbónico (Fig. 20) presentó el comportamiento característico de los bicarbonatos teniendo un decremento en su concentración variable por efecto de la temperatura de 0.373 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 7.6 y 0.444 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH 8.4, incrementándose este efecto de la temperatura por incremento del pH, que a su vez presenta un efecto en relación inversa con la concentración del ácido carbónico.

En general las especies formadas con los iones sulfatos y cationes divalentes presentaron una relación inversa de su concentración con la temperatura, a diferencia de su componente, el ión sulfato (Fig. 7). Los sulfatos asociados con cationes monovalentes presentaron en cambio un comportamiento similar con el de su componente  $SO_4^{=}$ .

Los sulfatos presentaron un efecto debido al pH en relación directa con su concentración, con excepción del sulfato de magnesio que su relación con el pH es inversa, siendo el único con este comportamiento.

El sulfato de calcio y de magnesio (Fig. 21 y 22) presentaron un disminución en su concentración conforme la temperatura se incrementa teniendo una relación indirecta con esta, siendo este efecto para el sulfato del calcio, inhibido por el incremento del

pH, lo que se observó con una pérdida en la diferencia de valores de su concentración de 0.045 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 7.6 y 0.031 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 8.4, este se efectuó a partir de un pH de 8.2.

En el sulfato de magnesio (Fig. 22), el efecto de la temperatura sobre su concentración se vio incrementado en relación directa con el pH, lo que se ve en la gráfica como el aumento de pendiente de las rectas conforme este parámetro se incrementa, siendo este aumento de 0.048 g/Kg<sub>H2O</sub> (pH de 7.6) a 0.068 g/Kg<sub>H2O</sub> (pH de 8.4). Así como la relación inversa que presentó su concentración con el pH, es característico de esta especie. A medida que el pH se incrementó, las rectas presentaron una curvatura mayor, así como la relación inversa del pH con su concentración, muy similar a la que presentó su componente magnesio (Fig. 3). Mostrando que este último domina la existencia de la especie, conforme se incrementa el pH.

Las especies de los sulfatos de sodio presentaron comportamientos muy similares, presentando concentraciones similares, siendo más afectado por el pH el sulfato iónico de sodio (Fig. 23) que presentó una variación en su concentración, de 0.064 g/Kg<sub>H2O</sub> a 0.081 g/Kg<sub>H2O</sub> incrementándose esta con el aumento del pH, en cambio al sulfato molecular de sodio (Fig. 24) presentó un cambio en su concentración, de 0.042 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 7.6 y 0.059 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 8.4, siendo para este más evidente el efecto de pH con la temperatura a pH de 8.4, donde se observó como la pendiente de esa curva (Fig. 24) presentó mayor pendiente que todo el grupo, separándose de las demás notoriamente.

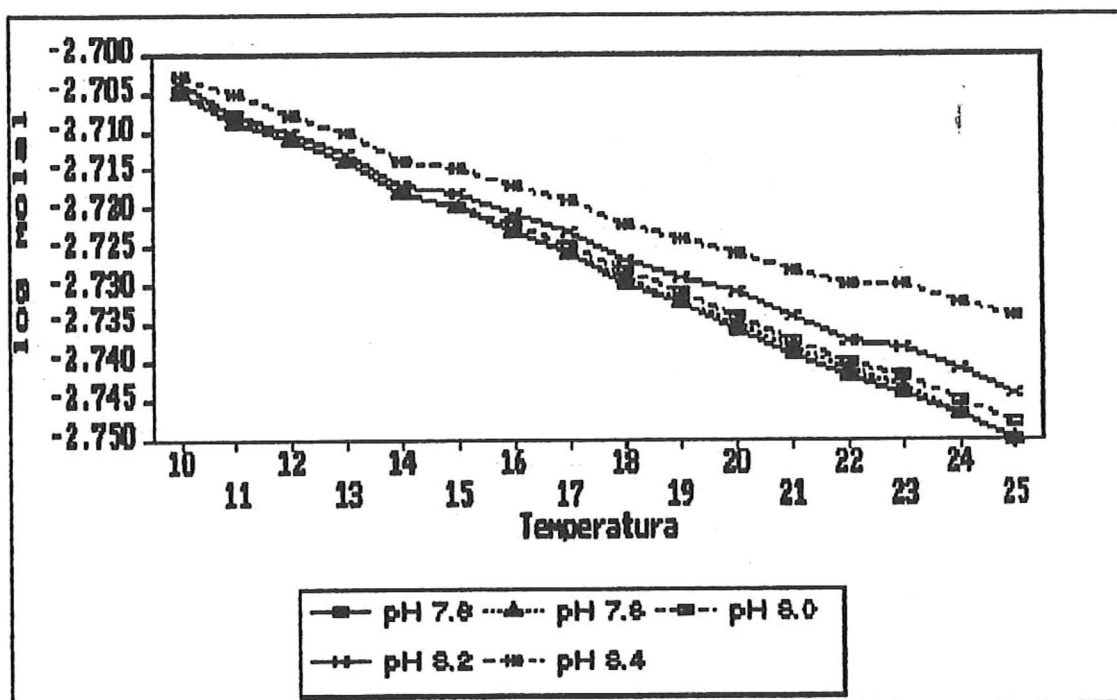


Fig 21: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{CaSO}_4$

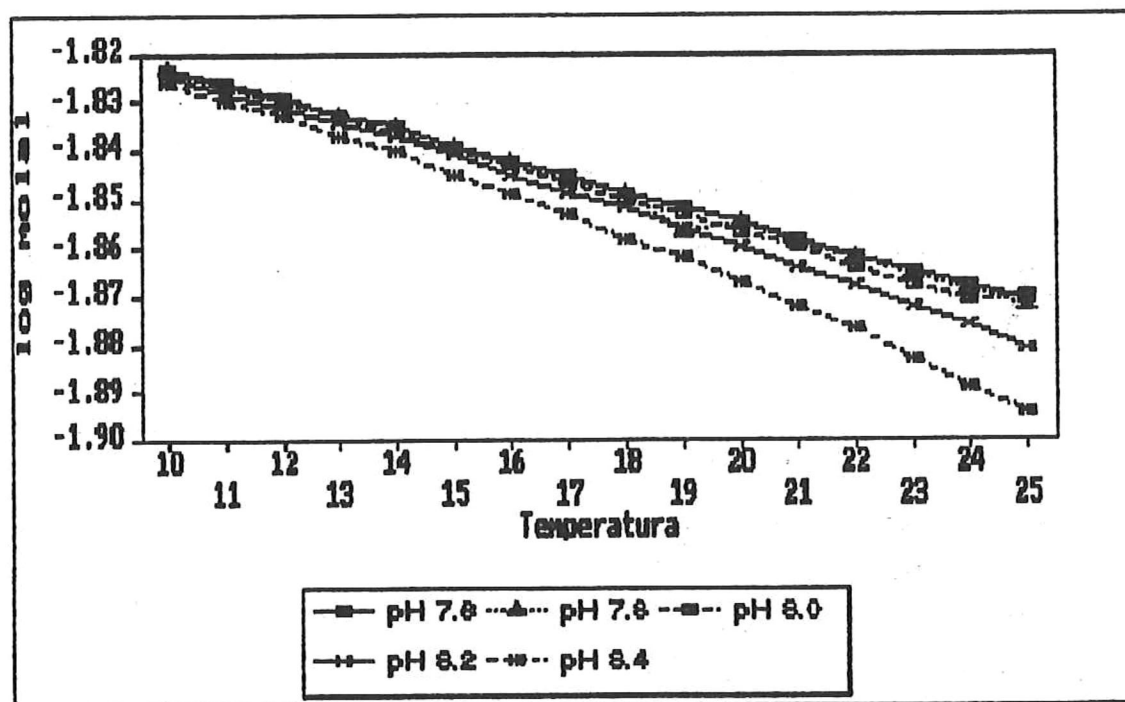


Fig 22: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{MgSO}_4$

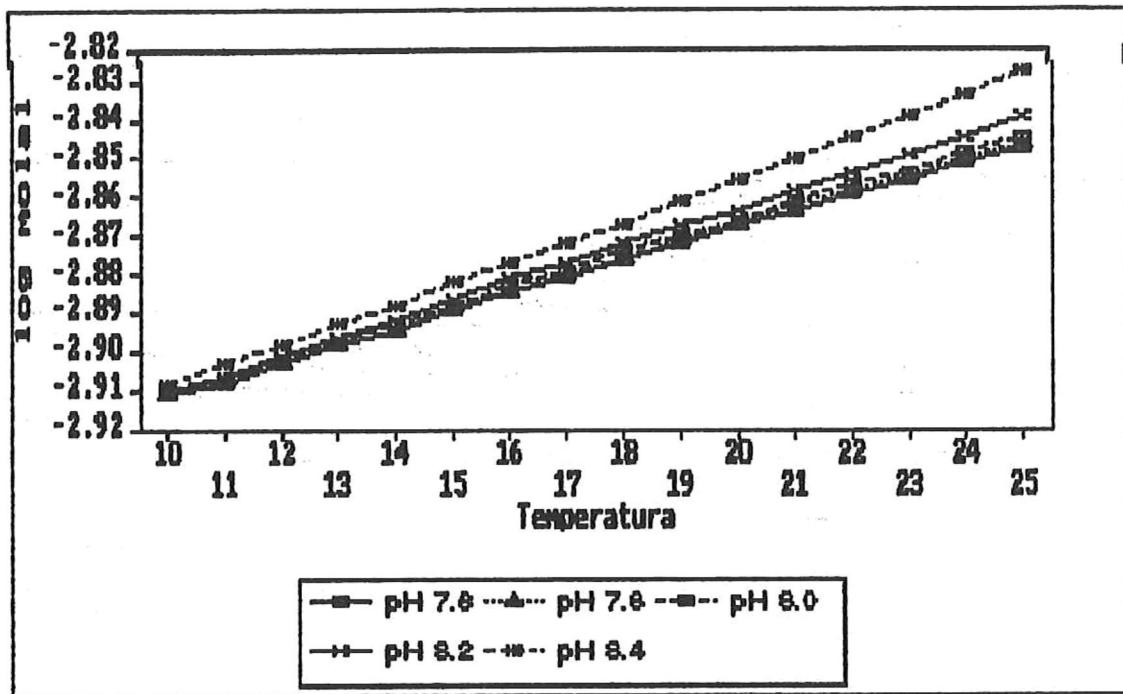


Fig 23: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{NaSO}_4$

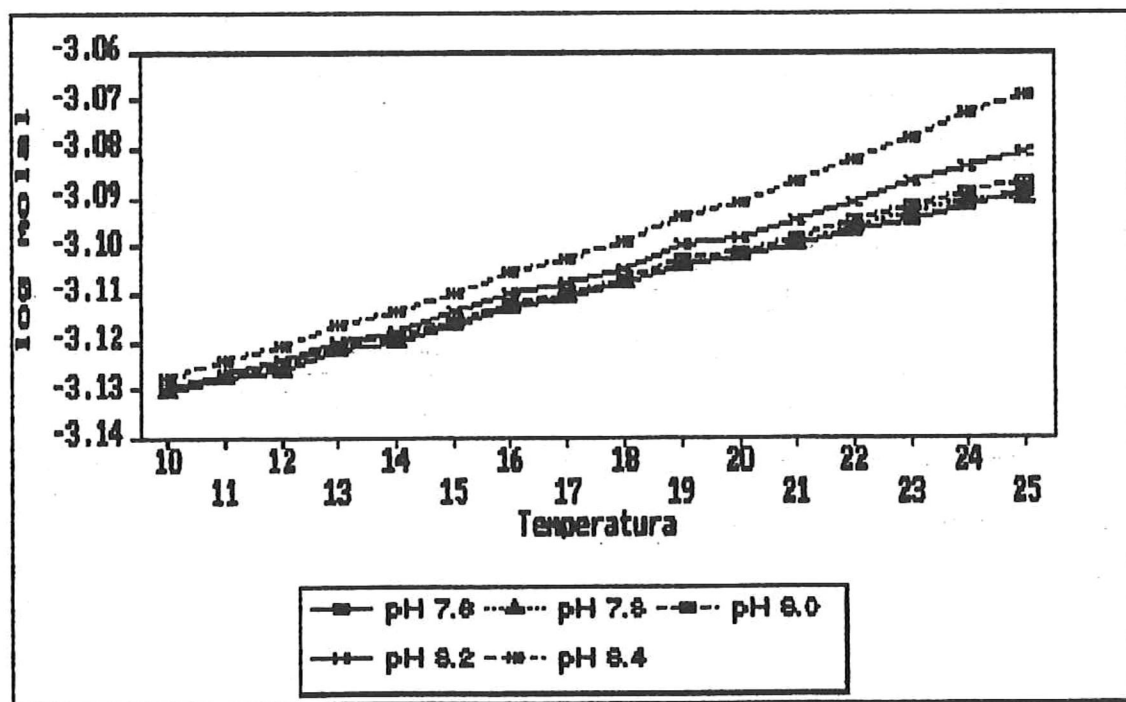


Fig 24: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

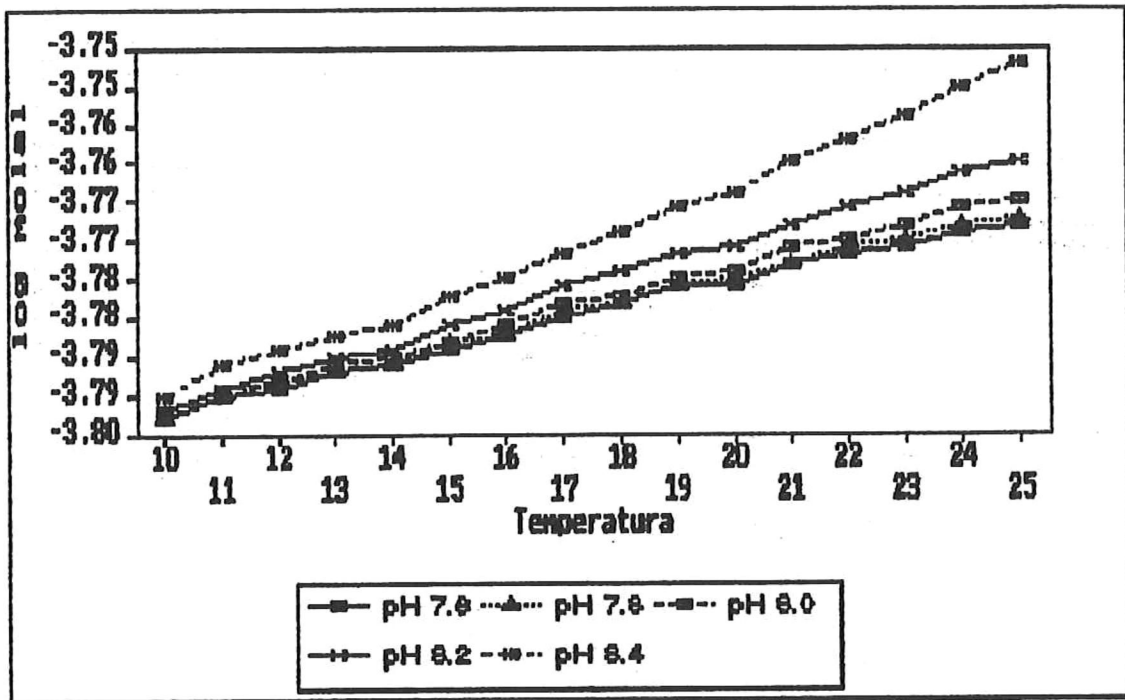


Fig 25 Efecto de la Temperatura y pH sobre el KSO<sub>4</sub>

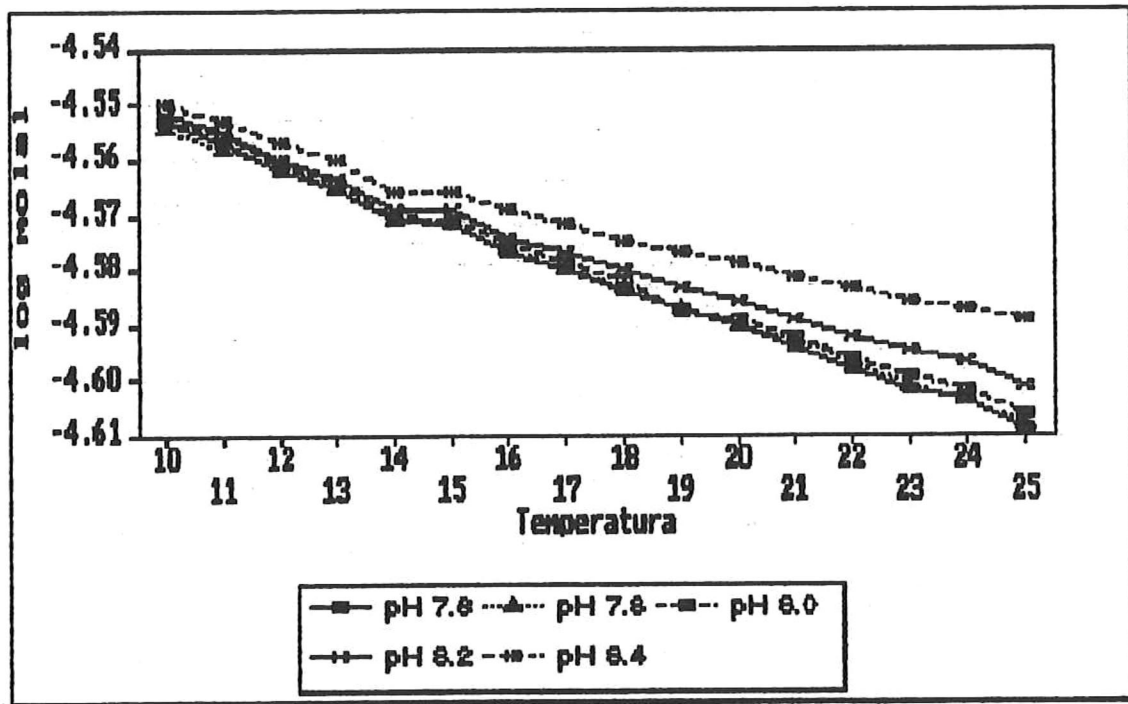


Fig 26: Efecto de la Temperatura y pH sobre el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Al comparar el comportamiento de las especies de sulfato de sodio (Figs. 23 y 24) con los de sus componentes, como se pudo observar el componente sulfato (Fig. 7) determina la existencia de estas especies, debido a que rige el comportamiento de las especies.

Los sulfatos formados con el potasio (Figs. 25 y 26), presentaron comportamiento muy parecidos a los comportamientos de los bisulfatos de sodio.

El bisulfato (Fig.27) fué afectado por la temperatura y el pH, presentando una relación inversa con ambos, teniendo una variación en su decremento (por efecto de la temperatura). Esta variación se incrementó en relación directa con el pH, siendo para un pH de 7.6 de 0.036 g/Kg<sub>H2O</sub>, llegando a 0.107 g/Kg<sub>H2O</sub> para un pH de 8.4. El decremento por efecto del incremento del pH fué de 0.2 g/Kg<sub>H2O</sub>, siendo constante para todo cambio de pH dentro del intervalo calculado.

Los bisulfatos presentaron una relación directa con la temperatura y el pH, siendo el más afectado el bisulfato de sodio (Fig. 28), para los bisulfatos el pH representó el factor que más actuó sobre ellas, variando su concentración 0.2 g/Kg<sub>H2O</sub> en general, en tanto que durante todo el intervalo de temperatura el incremento en su concentración para el bisulfato de sodio (Fig.28) fué 0.169 g/Kg<sub>H2O</sub>, variando hasta 0.185 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 8.4, el bisulfato de potasio (figura 29) presentó una variación de 0.009 g/Kg<sub>H2O</sub> (a pH de 7.6) a 0.027 (a pH de 8.4).

El ácido sulfúrico (Fig. 30) presentó el comportamiento

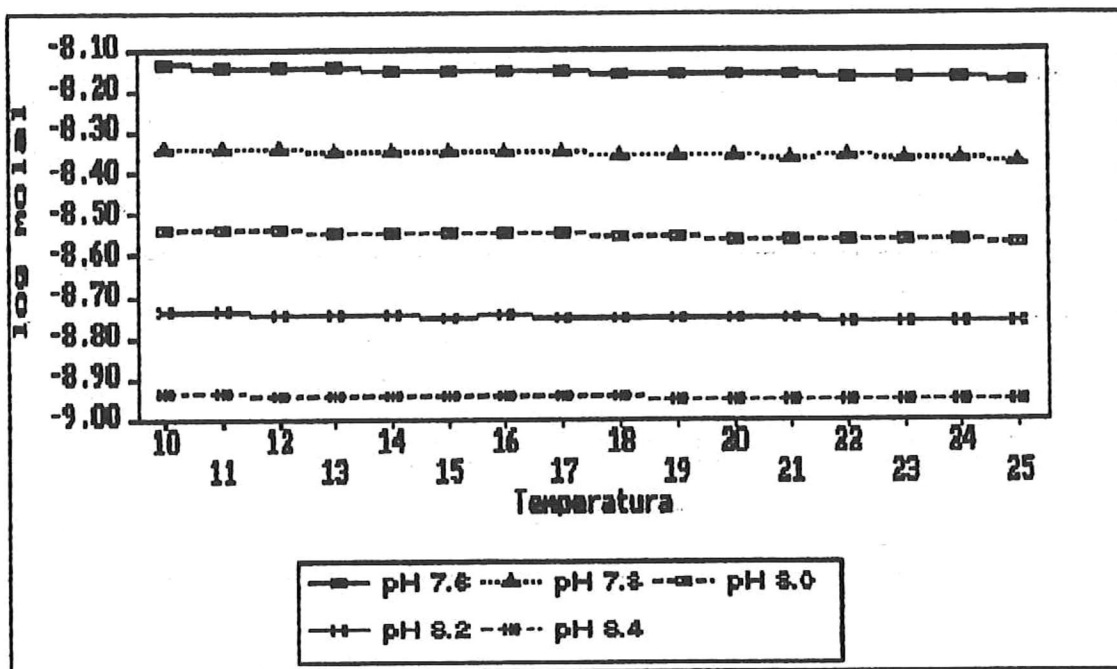


Fig 27: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{HSO}_4^-$

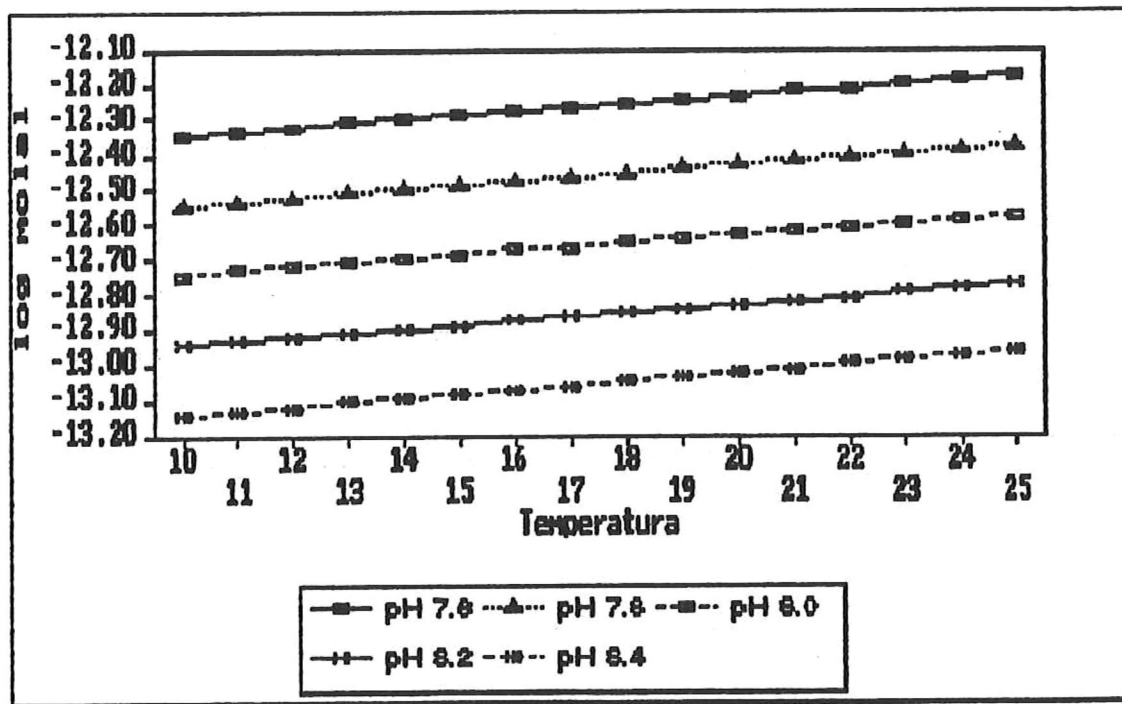


Fig 28: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{NaHSO}_4$

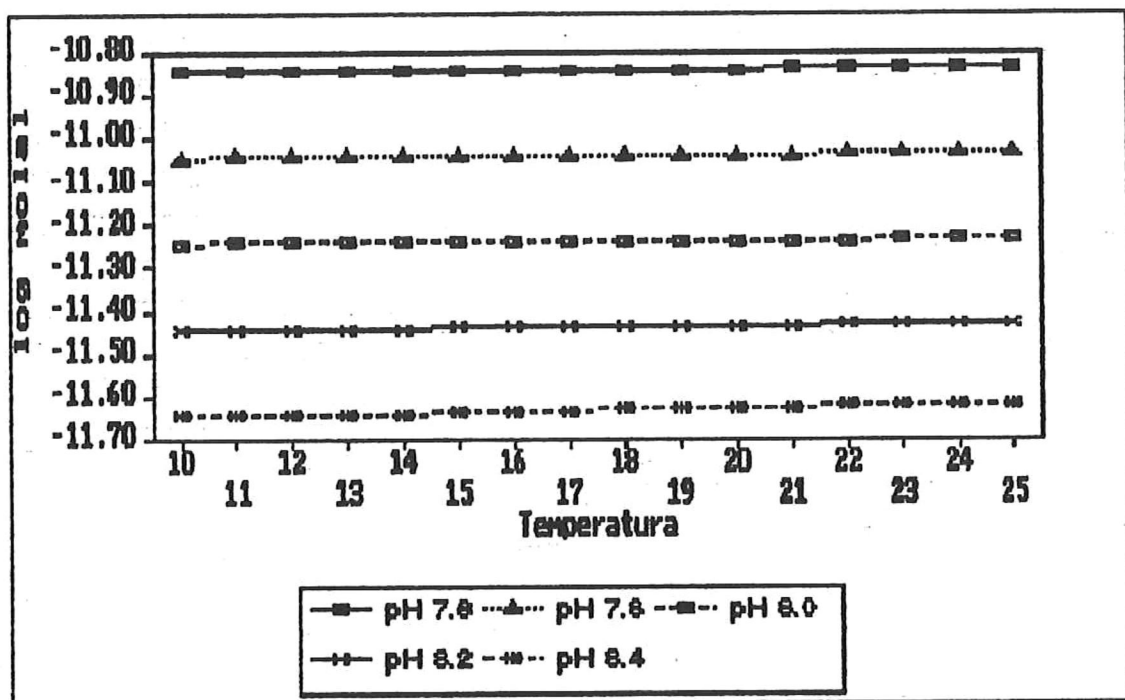


Fig 29: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $KHSO_4$

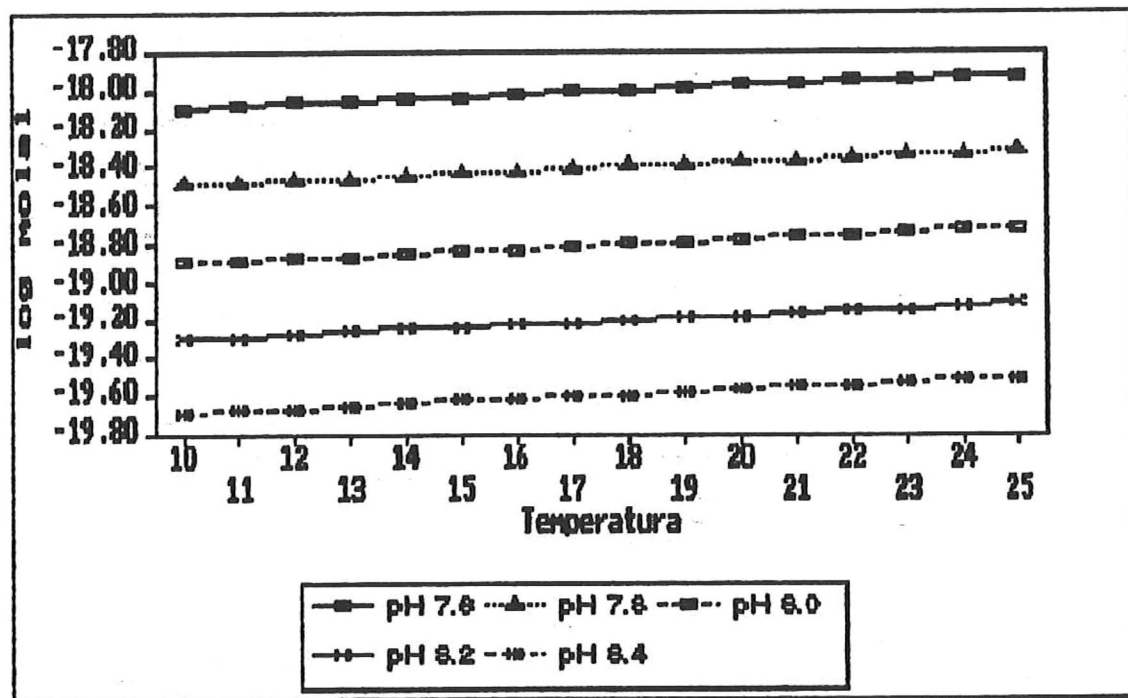


Fig 30: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $H_2SO_4$

clásico que se encontro en las especies de los bisulfatos, siendo mayormente afectado por el pH sufriendo un decremento en el logaritmo de su concentración en 0.2, mientras que por efecto de la temperatura su mayor variación es 0.185 g/Kg<sub>H2O</sub>.

Los cloruros presentaron, en general, una relación directa de su concentración con la temperatura, siendo nulo o casi nulo el efecto que presentó el pH sobre estas especies. El cloruro de sodio (Fig. 34), fué controlado por su componente sodio (Fig. 4) que no presentó variación aparente por efectos tanto del pH como de la temperatura.

El ácido clorhídrico no presentó variación por efecto de la temperatura, pero si sufrió una variación por el cambio del pH de 0.2 g/Kg<sub>H2O</sub> en relación inversa con el cambio del mismo.

En general las especies de los hidróxidos presentaron una relación directa con ambos parámetros.

El hidróxido de calcio (Fig. 36) presentó mayor efecto por la temperatura, teniendo una variación en su concentración durante el intervalo de temperatura de 1.494 g/Kg<sub>H2O</sub> variando hasta 1.491 g/Kg<sub>H2O</sub> por efecto del incremento del pH. En tanto que el hidróxido iónico de calcio (Fig. 37), presentó una variación menor en su concentración al incrementarse la temperatura, variando 0.679 g/Kg<sub>H2O</sub> a un pH de 8.4, teniendo a su vez este efecto un decremento por el pH, variando hasta 0.682 g/Kg<sub>H2O</sub> a un pH de 7.6.

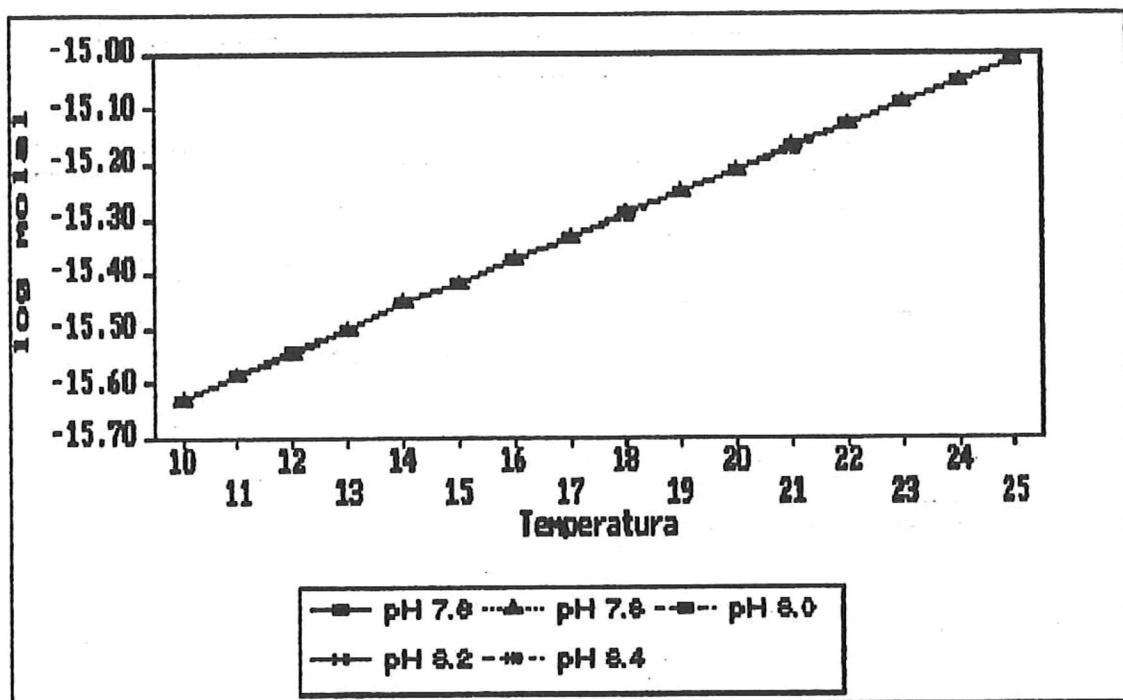


FIG 31: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{CaCl}_2$

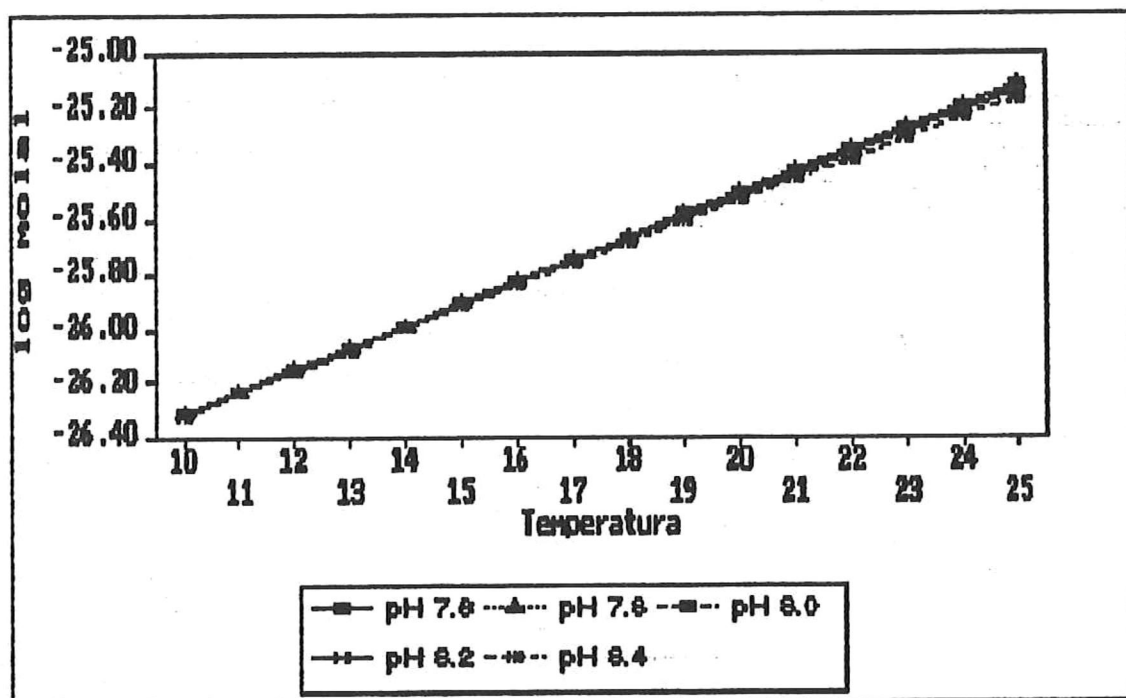


FIG 32: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{MgCl}_2$

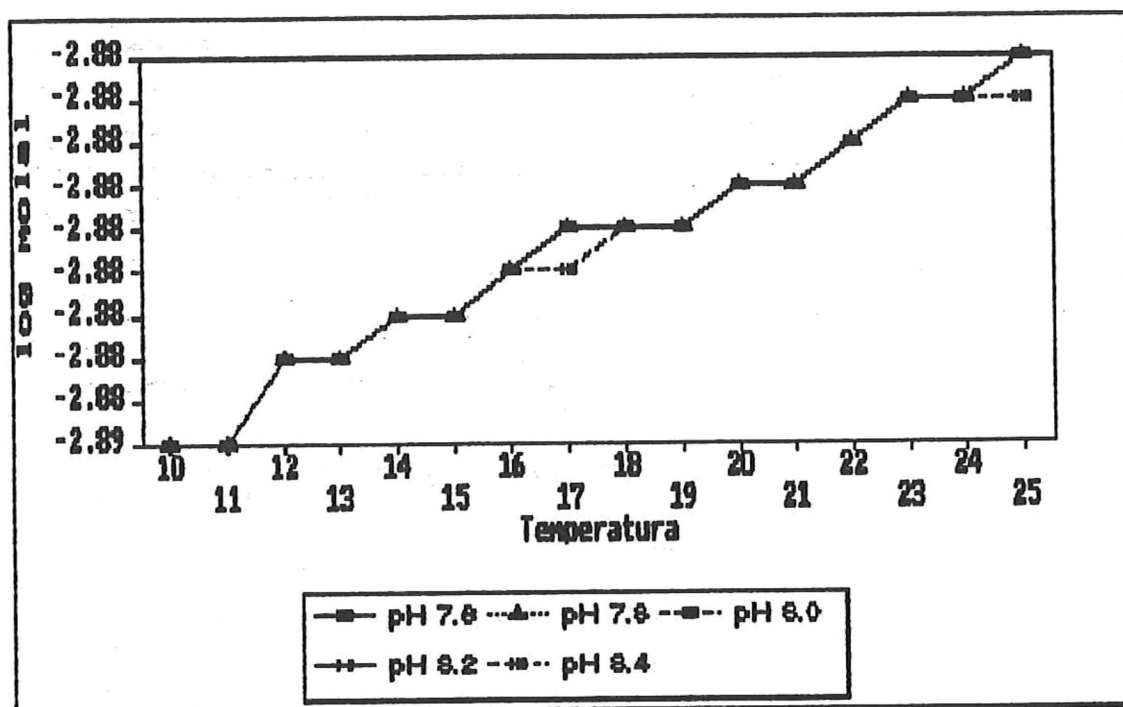


Fig 33: Efecto de la Temperatura y pH sobre el KCl

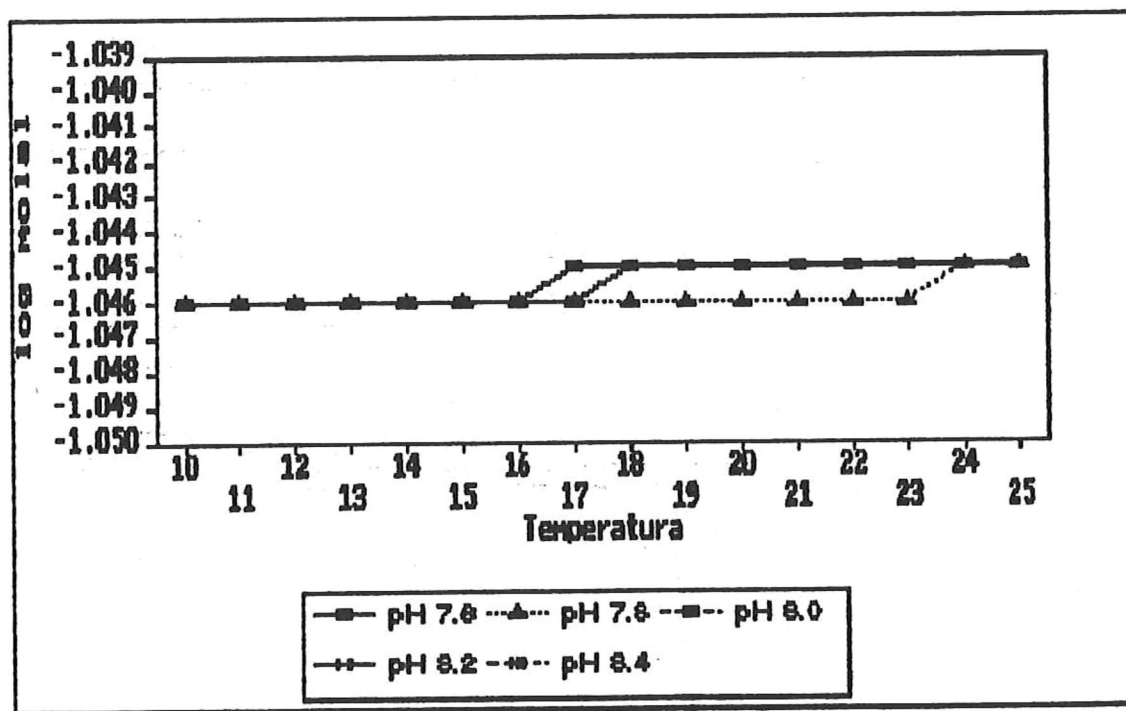


Fig 34: Efecto de la Temperatura y pH sobre el NaCl

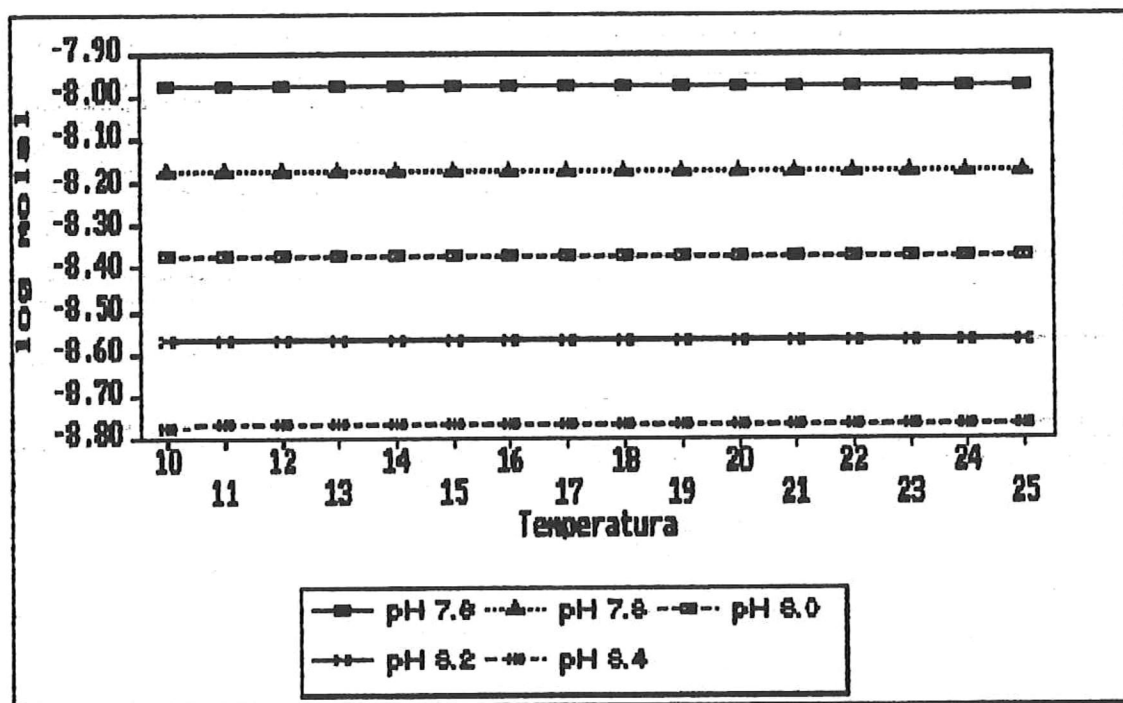


Fig 35: Efecto de la Temperatura y pH sobre el HCl

Estas especies de hidróxidos con componentes divalentes, se comportaron muy similar, teniendo que al igual que sucedió con el calcio, el hidróxido de magnesio (Fig. 38) fué mayormente afectado por la temperatura, presentando un incremento en su concentración por el aumento en la temperatura de 0.915 g/Kg<sub>H2O</sub>, disminuyendo la variación por efecto del pH en relación directa a este último, llegando a 0.877 g/Kg<sub>H2O</sub> con un pH de 8.4.

Al igual que el hidróxido iónico de calcio (Fig. 37), el hidróxido de potasio iónico (Fig. 40) presenta un menor aumento por efecto de la temperatura, siendo este de 0.623 g/Kg<sub>H2O</sub> a pH de 7.6 y decrementándose por efecto del pH, hasta 0.585 g/Kg<sub>H2O</sub> a un pH de 8.4.

A diferencia de los hidróxidos formados con cationes divalentes, los hidróxidos formados con cationes monovalentes no presentaron efecto alguno por el pH, en el incremento que sufrieron a causa del aumento de temperatura, para el hidróxido de sodio (Fig. 41) fué de 1.111 g/Kg<sub>H2O</sub> y para el hidróxido de potasio (Fig. 40) fué de 0.741 g/Kg<sub>H2O</sub>, presentando una relación lineal.

Existe un efecto sobre su concentración por el incremento de pH, que es de 0.2 g/Kg<sub>H2O</sub>, pero no interfiere con el efecto provocado por el aumento de temperatura sobre estas especies.

Como era de esperarse la concentración del OH<sup>-</sup> (Fig. 42) estuvo determinada por el pH del medio (Fig. 43) aunque debido al corto rango de variación del pH este efecto fué mínimo. La temperatura también le afectó en gran medida, pero este efecto fué

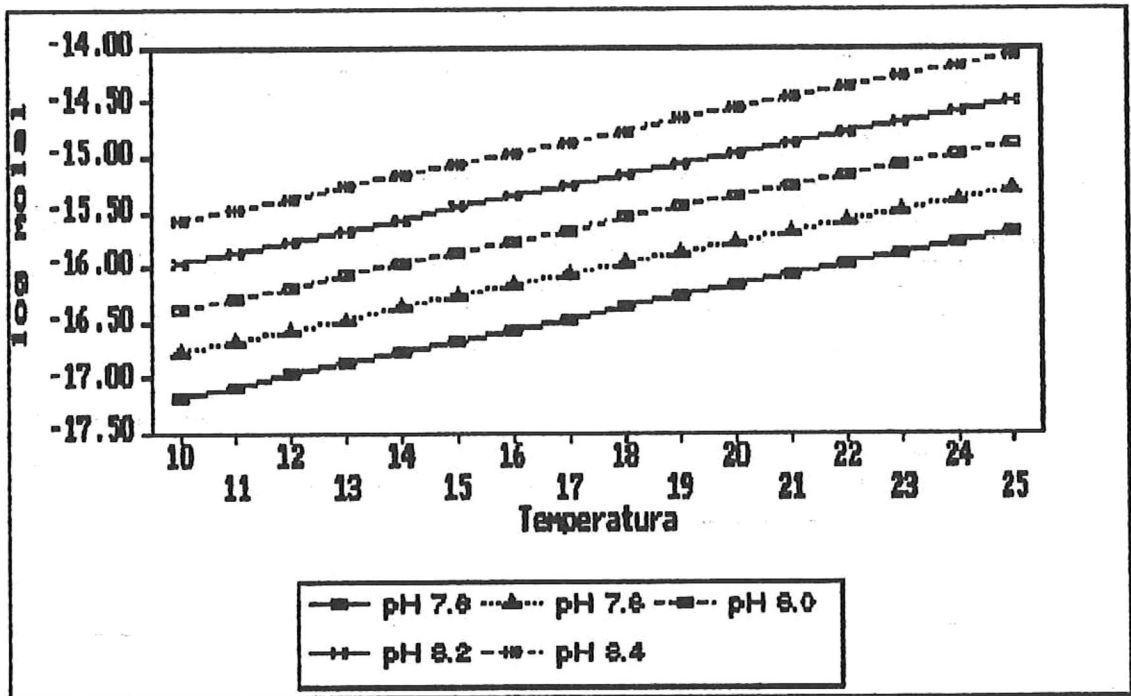


Fig 36: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

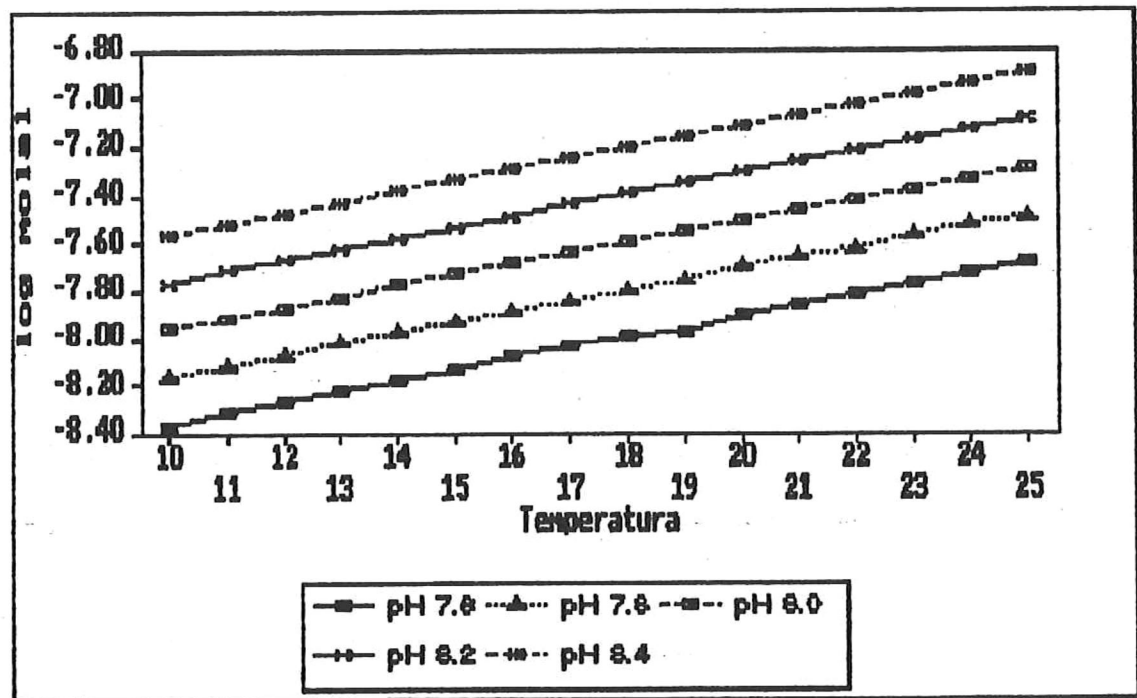


Fig 37: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $\text{CaOH}^+$

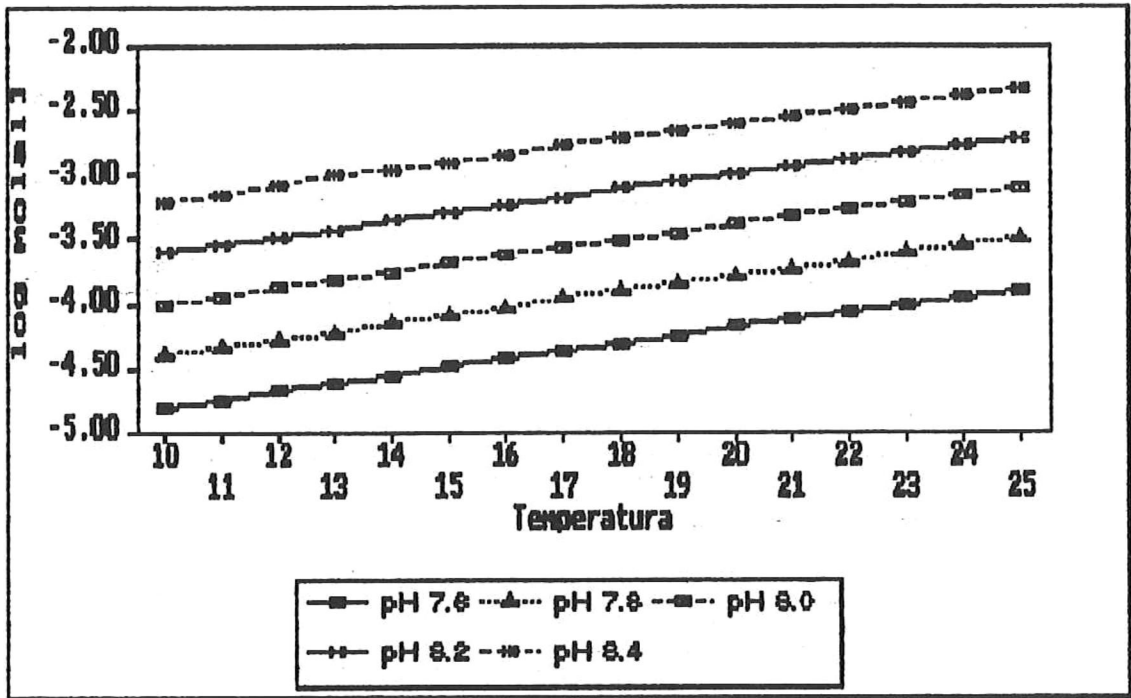


Fig 38: Efecto de la Temperatura y pH sobre el  $Mg(OH)_2$

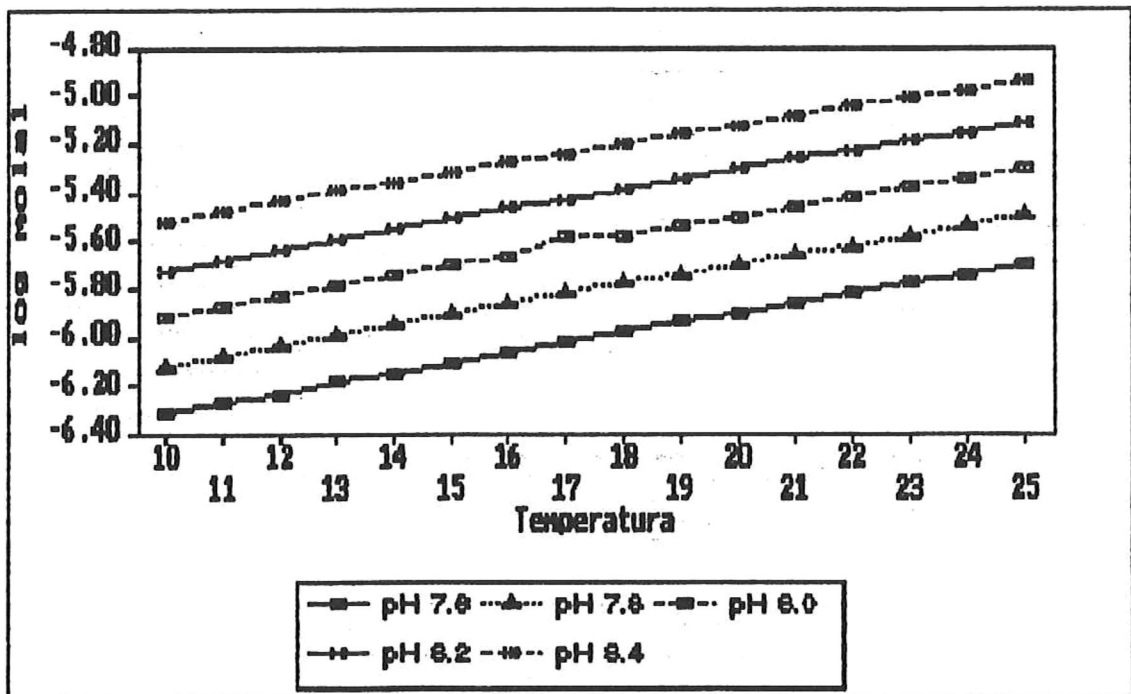


Fig 39: Efecto de la Temperatura y pH sobre el MgOH

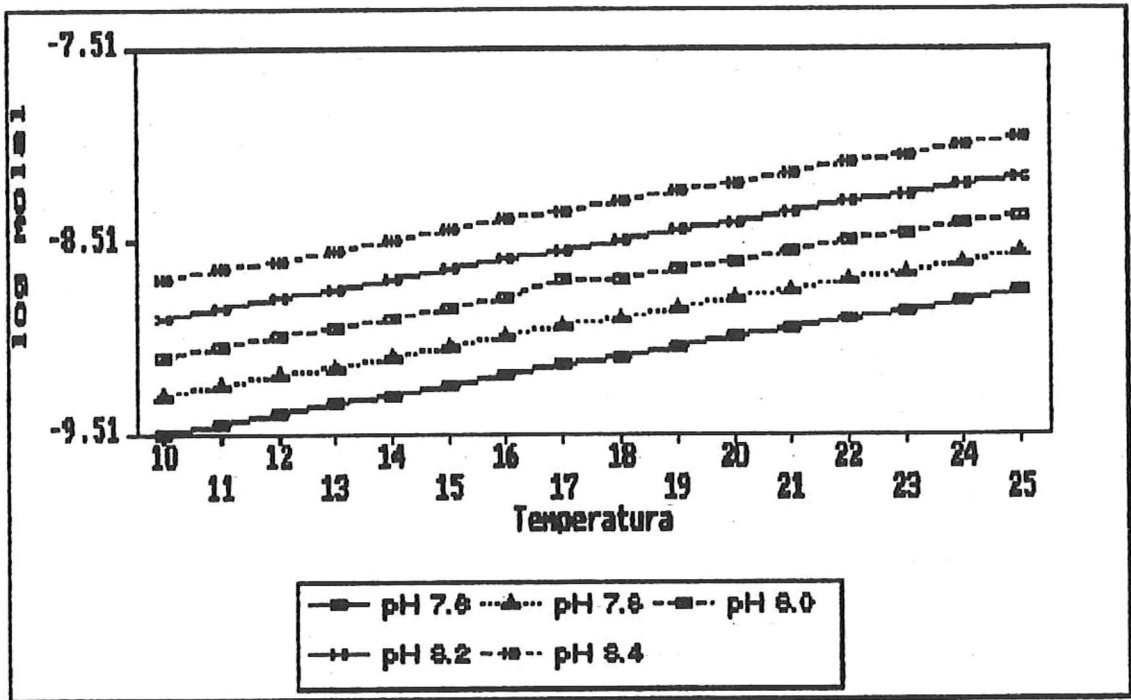


Fig 40: Efecto de la Temperatura y pH sobre el KOH

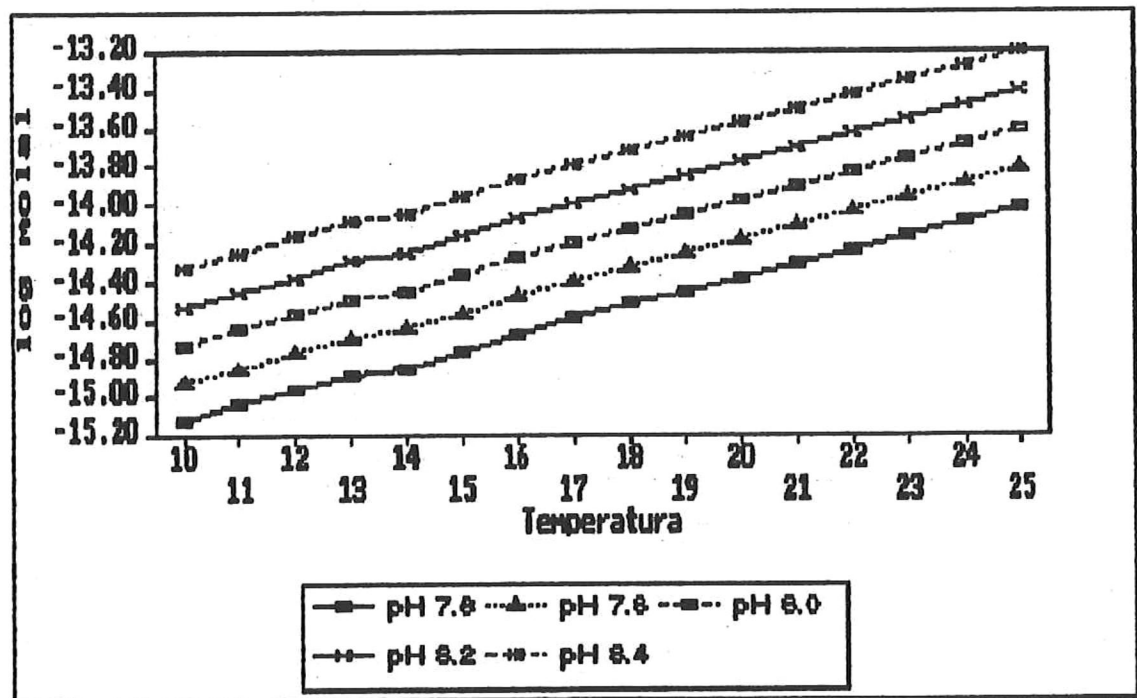


Fig 41: Efecto de la Temperatura y pH sobre el NaOH

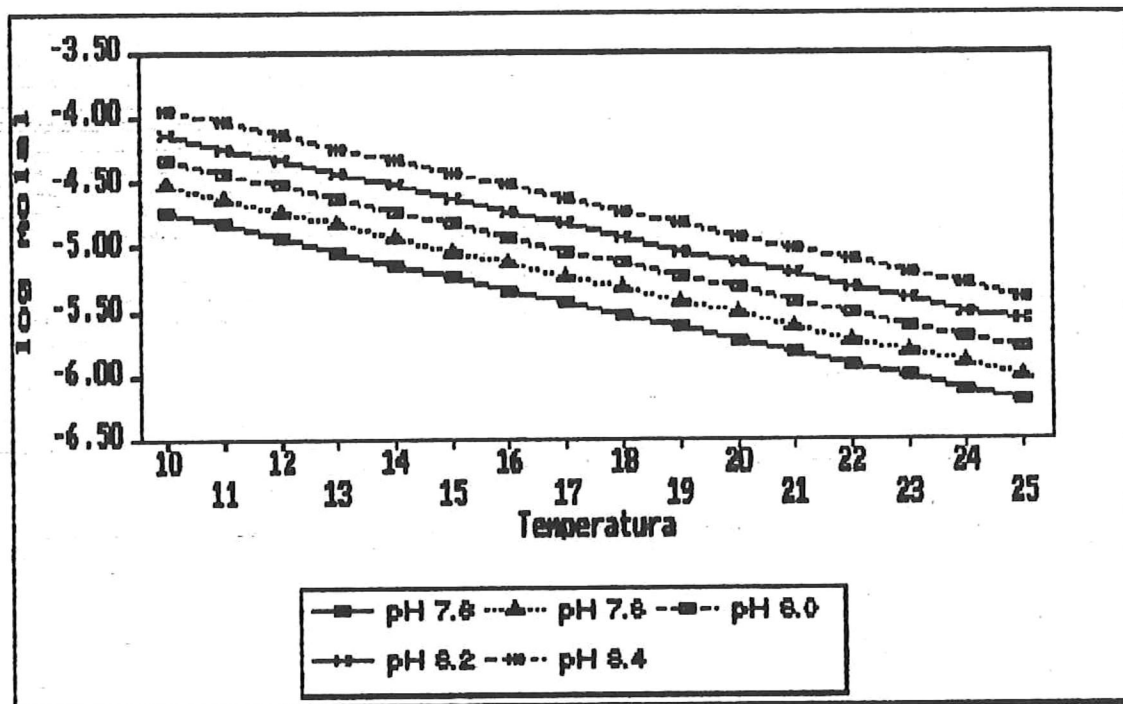


Fig 42: Efecto de la Temperatura y pH sobre el OH<sup>-</sup>

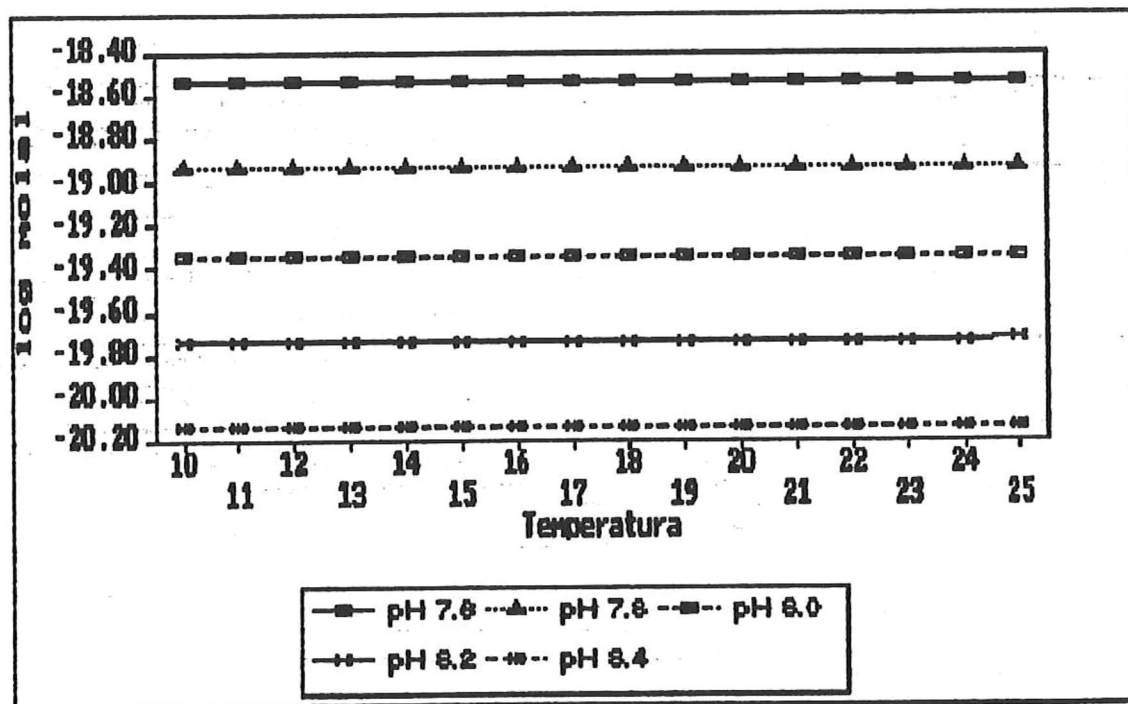


Fig 43: Efecto de la Temperatura y pH sobre el H<sub>2</sub>

constante aún con la variación del pH.

La concentración del  $H_2$  (Fig. 43) estuvo determinada por el pH y no por la temperatura del medio, ya que su concentración permaneció constante aún con la variación de esta.

El comportamiento del ión hidrógeno (Fig. 44) mostró la constancia del pH utilizado para el análisis, estas concentraciones de  $H^+$  son en sí el pH teórico.

La concentración total de  $H^+$  fué la suma de todas las concentraciones de especies formadas a partir de este compuesto con su estequiometría correspondiente.

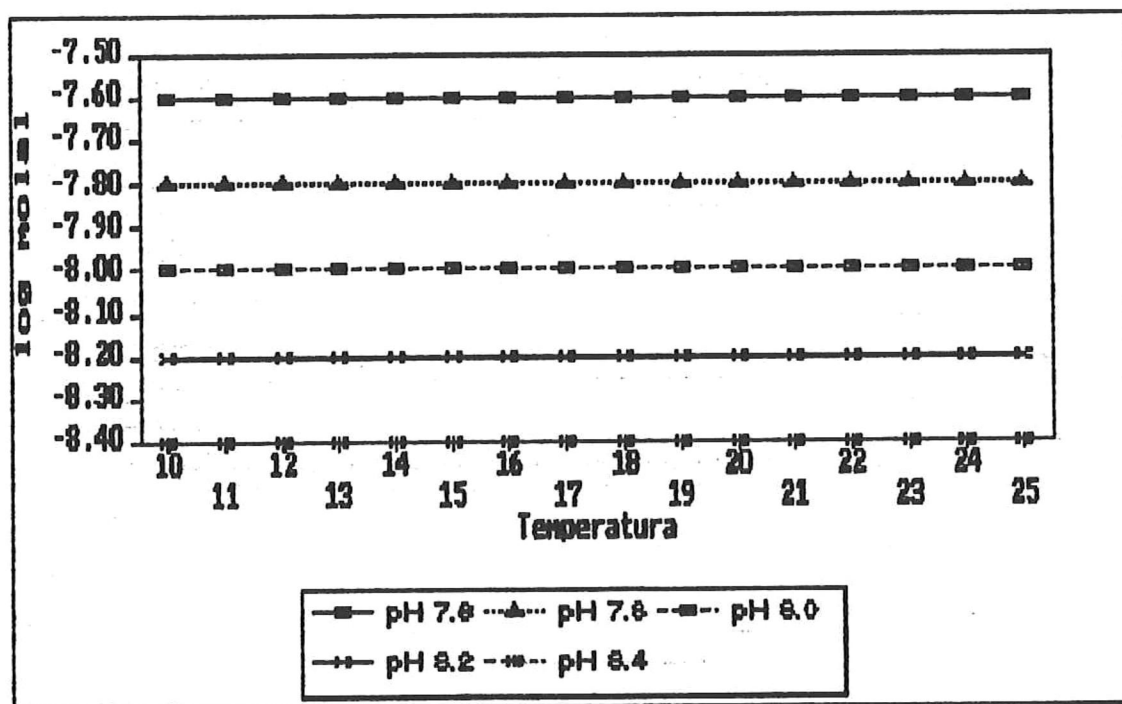


Fig 44: Efecto de la temperatura y pH sobre el H<sup>+</sup>

Hasta este punto sólo se ha tratado el comportamiento que presentaron tanto los componentes como las especies, por efecto de la temperatura y del pH dentro del intervalo ya indicado, la abundancia de las especies (tomando al mismo componente como una especie de su propia familia), se analizó en un punto de los intervalos para pH y temperatura, se analizó a una temperatura de 25°C y un pH de 8.2.

El calcio disociado representó el 81.59% (Fig. 46) de las especies de formadas, con una concentración de 0.008 g/Kg<sub>H2O</sub> (Fig. 45), lo que nos indicó que sólo el 18.41% se este se asocia para formar compuestos diferentes.

Entre las especies formadas por el calcio, existen algunas que por su baja concentración no representaron un porcentaje apreciable para el análisis, como el CaCl<sub>2</sub> con una concentración de 9.68E-16 g/Kg<sub>H2O</sub>, el CaOH<sup>+</sup> con una concentración de 6.07E-8 g/Kg<sub>H2O</sub> y el Ca(OH)<sub>2</sub> con 3.2E-15 g/Kg<sub>H2O</sub> de concentración, representando en conjunto el 0.001% de abundancia de las especies.

El CaCO<sub>3</sub> representó el 0.134% con 1.34E-5 g/Kg<sub>H2O</sub> y el CaHCO<sub>3</sub> que representó el 0.262% de las especies con una concentración de 2.62E-5 g/Kg<sub>H2O</sub>, siendo mayor la cantidad de este último como es de esperarse por el pH al analizado (8.2).

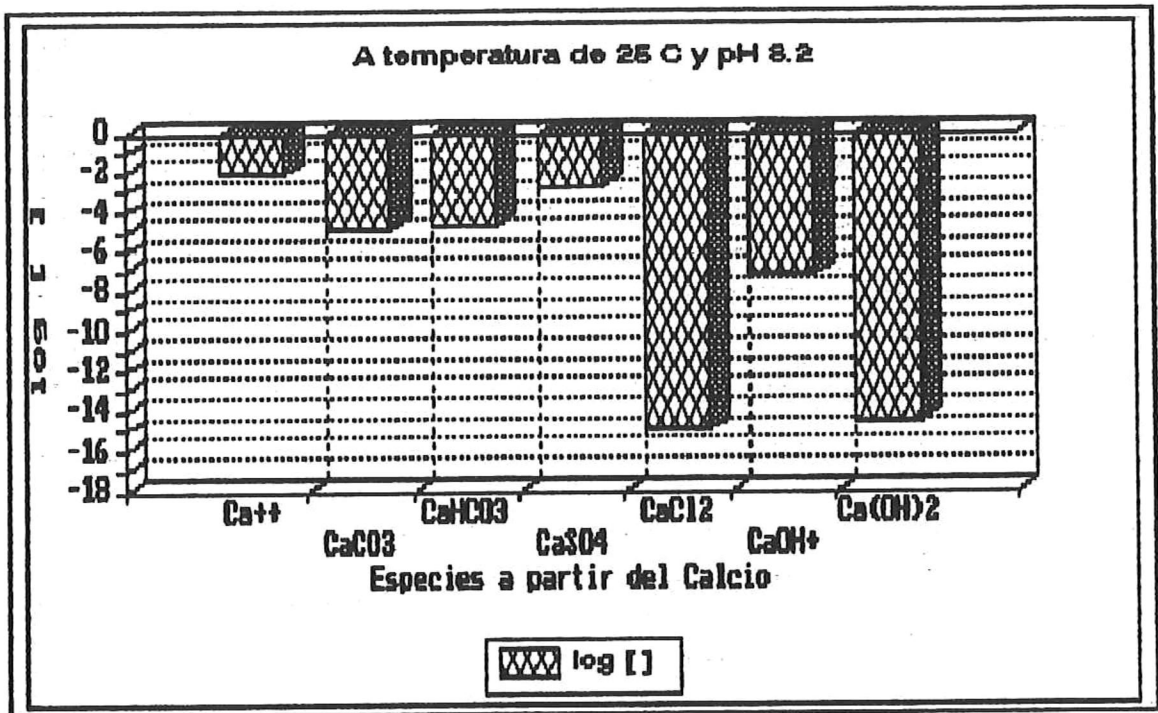


Fig 45: Logaritmo de la concentración de las diferentes Especies del Calcio (Ca<sup>++</sup>)

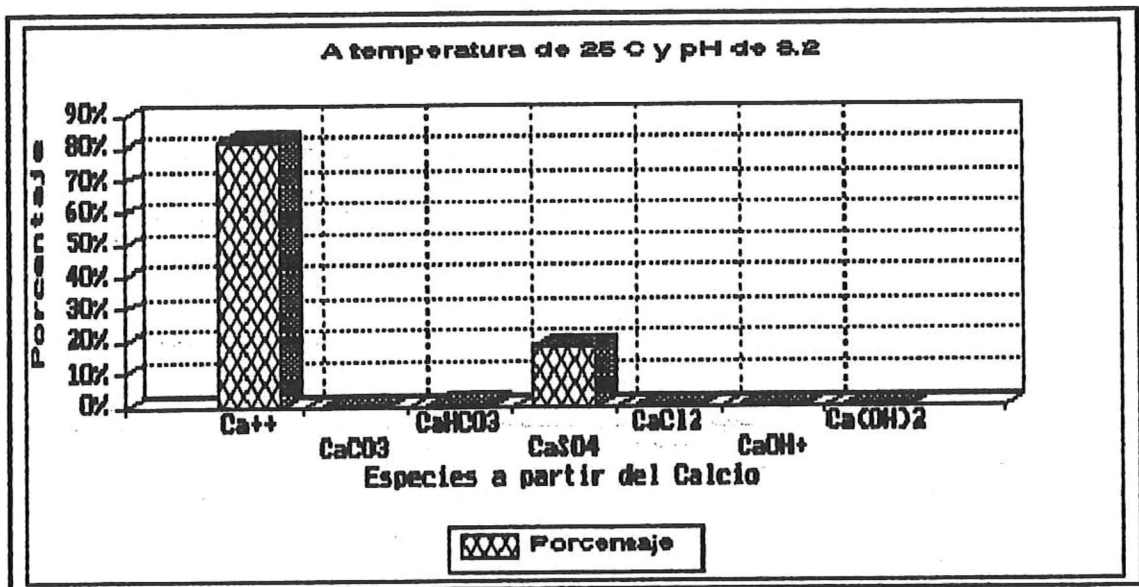


Fig 46: Porcentaje de existencia de las especies que se forman a partir del Calcio (Ca<sup>++</sup>)

La segunda especie en abundancia fué el  $\text{CaSO}_4$  que representó el 18.01% (Fig. 46) de todo el calcio existente y que tuvo una concentración de  $1.8\text{E}-3$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , siendo del mismo orden de magnitud que el calcio disociado.

Para el magnesio (Fig. 47 y 48), el magnesio iónico fué la especie más abundante con una concentración de  $3.8\text{E}-2$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 47) representando el 71.16% (Fig. 48) de todas las especies del magnesio, siguiendolo el  $\text{MgSO}_4$  con el 24.33% y una concentración de  $1.32\text{E}-02$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

El hidróxido de magnesio representó el 0.036% con una concentración de  $1.93\text{E}-3$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , mientras que el carbonato y el bicarbonato de magnesio representó cada uno el 0.005% teniendo una concentración el carbonato de magnesio igual a  $2.52\text{E}-4$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  y su bicarbonato una igual a  $2.47\text{E}-4$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , teniendo una variación muy pequeña, pero que representó un porcentaje igual al ser relacionada con las concentraciones altas de las primeras dos especies.

El cloruro de magnesio, al igual que sucede con el de calcio presentó la menor concentración de todas las especies, siendo para ésta de  $7.2\text{E}-26$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , no tuvo representatividad en porcentaje con las otras especies.

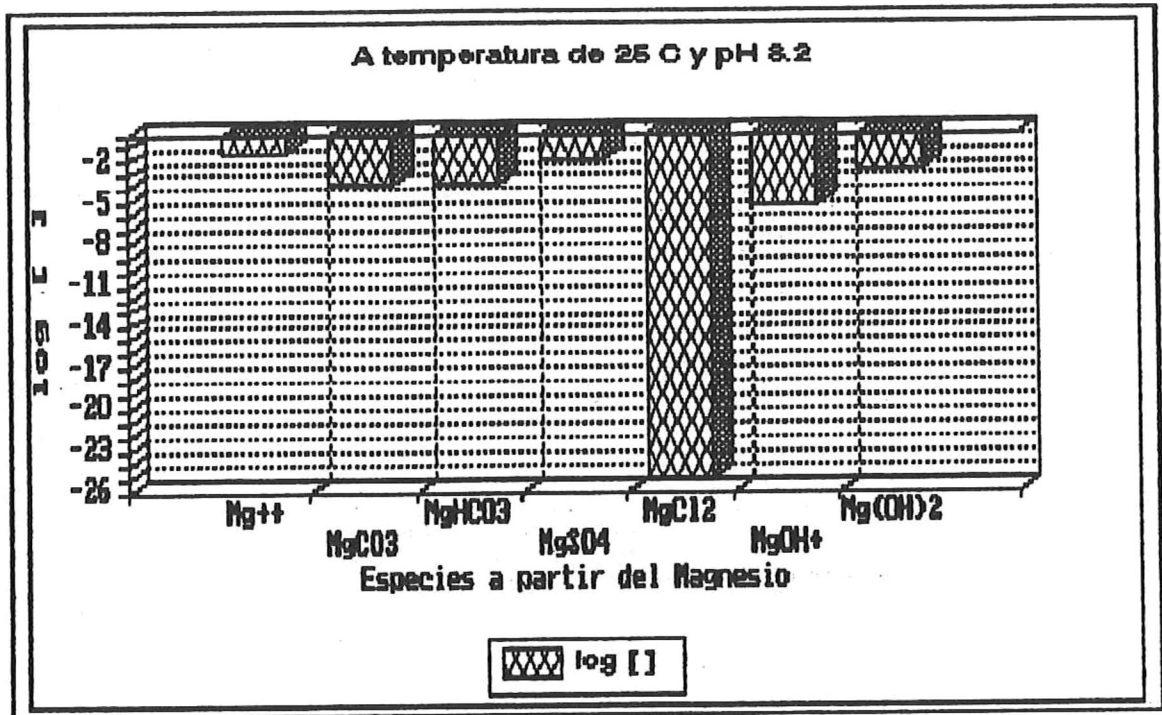


Fig 47: Logaritmo de la concentración de las diferentes especies del Magnesio (Mg++)

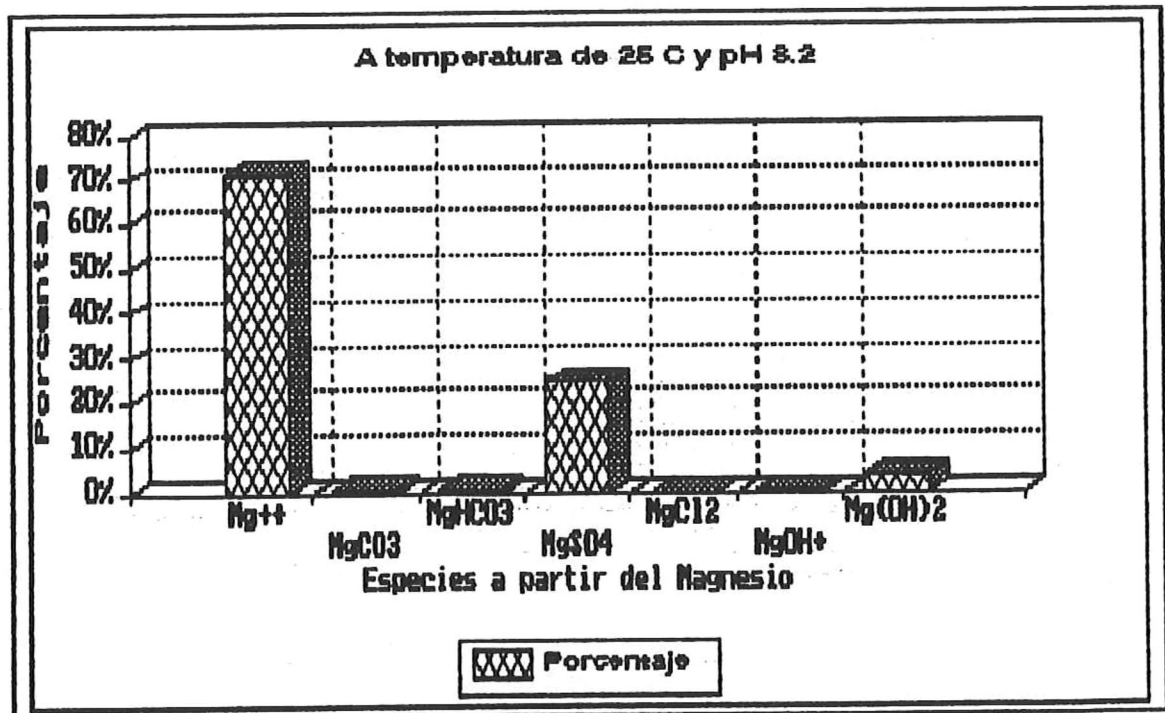


Fig 48: Porcentaje de existencia de especies formadas a partir de Magnesio (Mg++)

El sodio representó el 80.71% (Fig. 50) en su estado disociado con una concentración de 0.387 g/Kg<sub>H2O</sub> (Fig. 49), siguiéndolo el cloruro de sodio con el 18.79% y una abundancia de 0.001 g/Kg<sub>H2O</sub>, después las últimas dos especies que representaron un porcentaje apreciable son el el NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup> con el 0.302% y el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el 0.173% con concentraciones de 1.45E-3 g/Kg<sub>H2O</sub> y 8.3E-4 g/Kg<sub>H2O</sub> respectivamente, el bicarbonato de sodio presentó una concentración de 7.2E-5 g/Kg<sub>H2O</sub> representando el 0.015%.

Las otras especies del sodio presentaron concentraciones que de no ser por las concentraciones tan altas que presentaron las primeras dos especies serian importantes, como se observó al analizar las mismas especies pero desde otro componente. así se tuvo que el NaCO<sub>3</sub> y el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presentaron concentraciones de 2.32E-5 g/Kg<sub>H2O</sub> y 2.77E-7 g/Kg<sub>H2O</sub> respectivamente, presentándose como mas abundante la especie ionica que representó el 0.005%.

Existen dos especies que presentaron las menores concentraciones que fueron el NaHSO<sub>4</sub>, con 1.7E-13 g/Kg<sub>H2O</sub>, siendo el hidroxido de sodio la especie mas pequeña en cuanto a su abundancia ya que tan solo presentó una concentración de 3.8E-14 g/Kg<sub>H2O</sub>, que aun es mayor que algunas de las especies del calcio y magnesio.

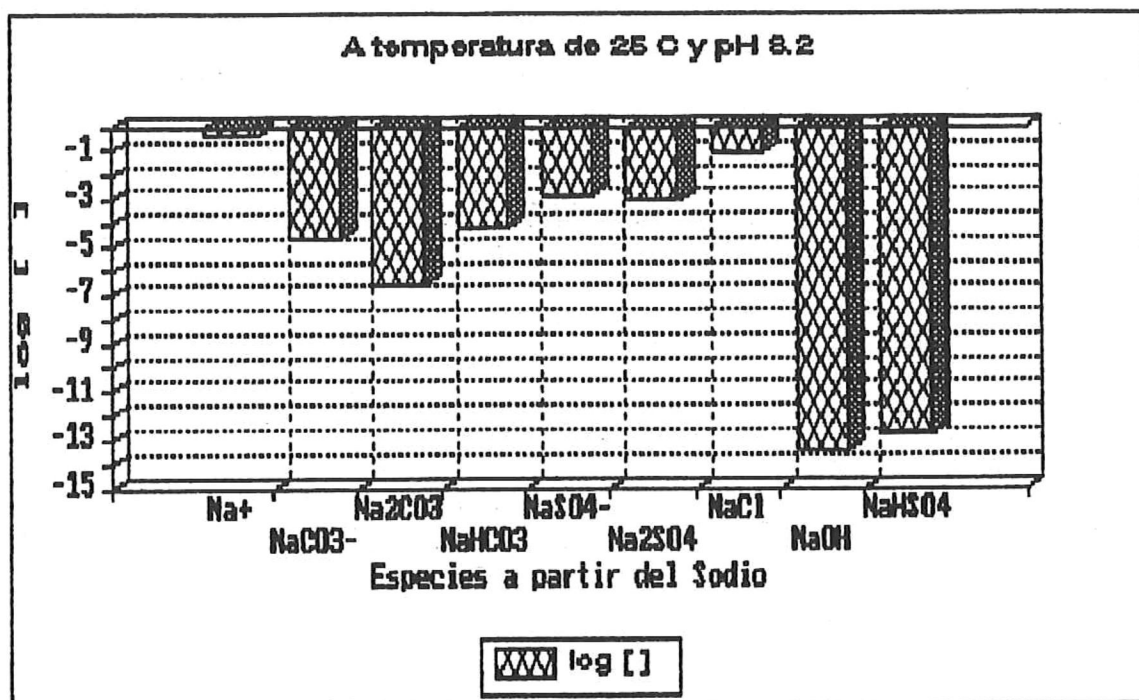


Fig 49: Logaritmo de la concentración de las diferentes especies del Sodio (Na<sup>+</sup>)

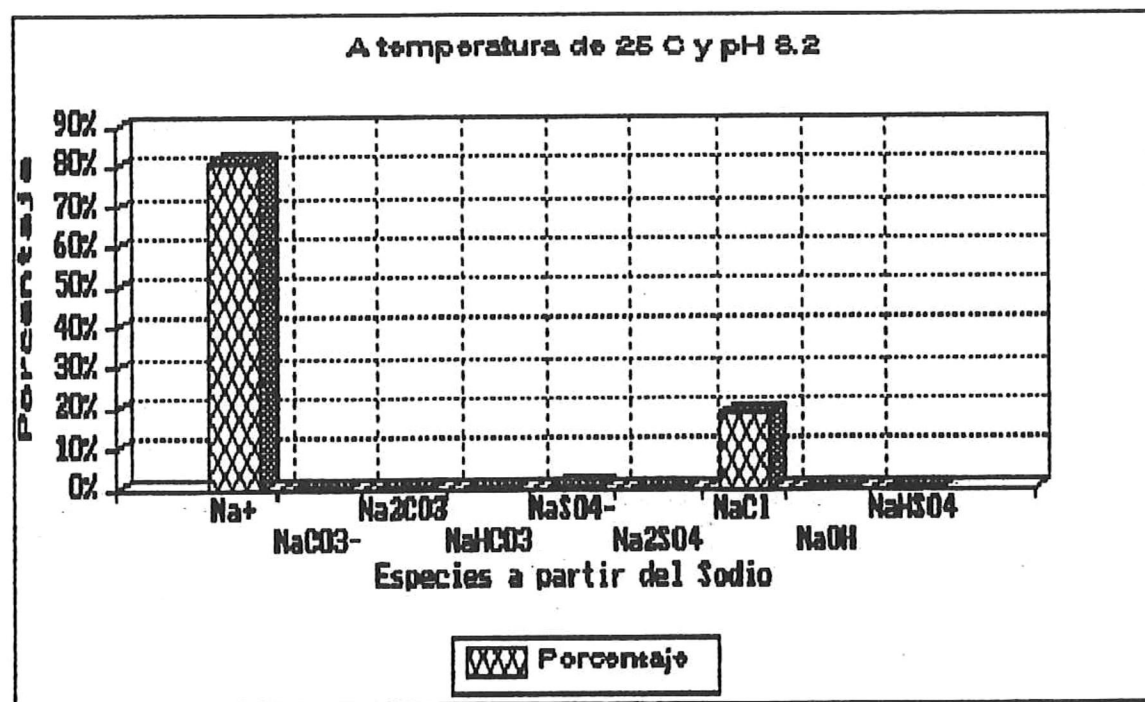


Fig 50: Porcentaje de la existencia de las especies formadas a partir del Sodio

Al igual que los demás componentes, el potasio en su estado disociado se presentó como la especie con mayor concentración, representando esta el 84.68% (Fig. 51) del total del potasio existente, con una concentración de  $0.01 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 50).

A diferencia de los otros componentes el potasio, presentó entre sus especies un gran intervalo en cuanto a sus concentraciones, así observamos varias especies cuyas concentraciones llegan a ser pequeñas, de la magnitud de elementos o compuestos traza, como fueron los carbonatos de potasio tanto iónico como estable o molecular, teniendo el carbonato de potasio iónico una concentración de  $2.7\text{E}-8 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , y el carbonato molecular de potasio una de  $4.2\text{E}-15 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , algo muy similar a lo que sucedió con los carbonatos del sodio, el bicarbonato de potasio con una concentración de  $1.3\text{E}-16 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  y el bisulfato de potasio con  $3.72\text{E}-12 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Las otras especies del potasio que presentaron concentraciones que llegaron a tener representatividad en el conjunto son: el cloruro de potasio que representó el 13.33% (Fig. 51) de la abundancia del potasio presentando una concentración de  $1.33\text{E}-3 \text{ g/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , el sulfato iónico de potasio con el 1.74% y una concentración de  $1.7\text{e}-4 \text{ g/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , y su pareja molecular  $\text{K}_2\text{SO}_4$  con un 0.251% y una concentración de  $2.5\text{e}-5 \text{ g/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , (Fig. 51).

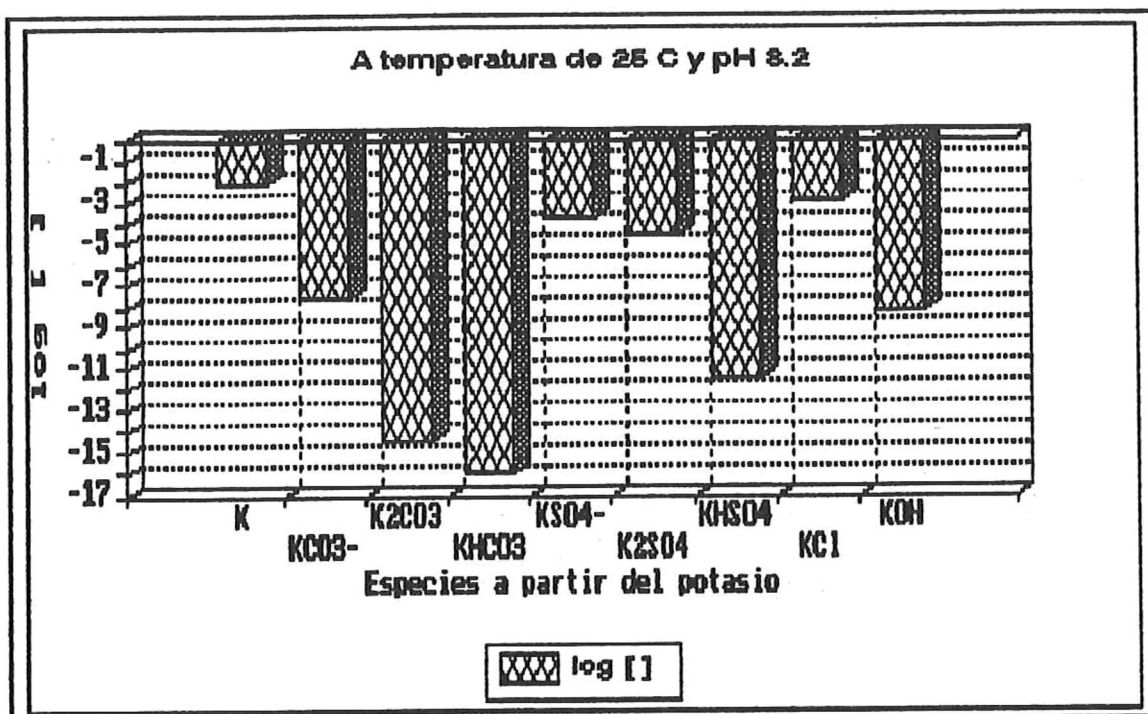


Fig 51: Logaritmo de la concentración de las diferentes especies del Potasio ( K<sup>+</sup> ).

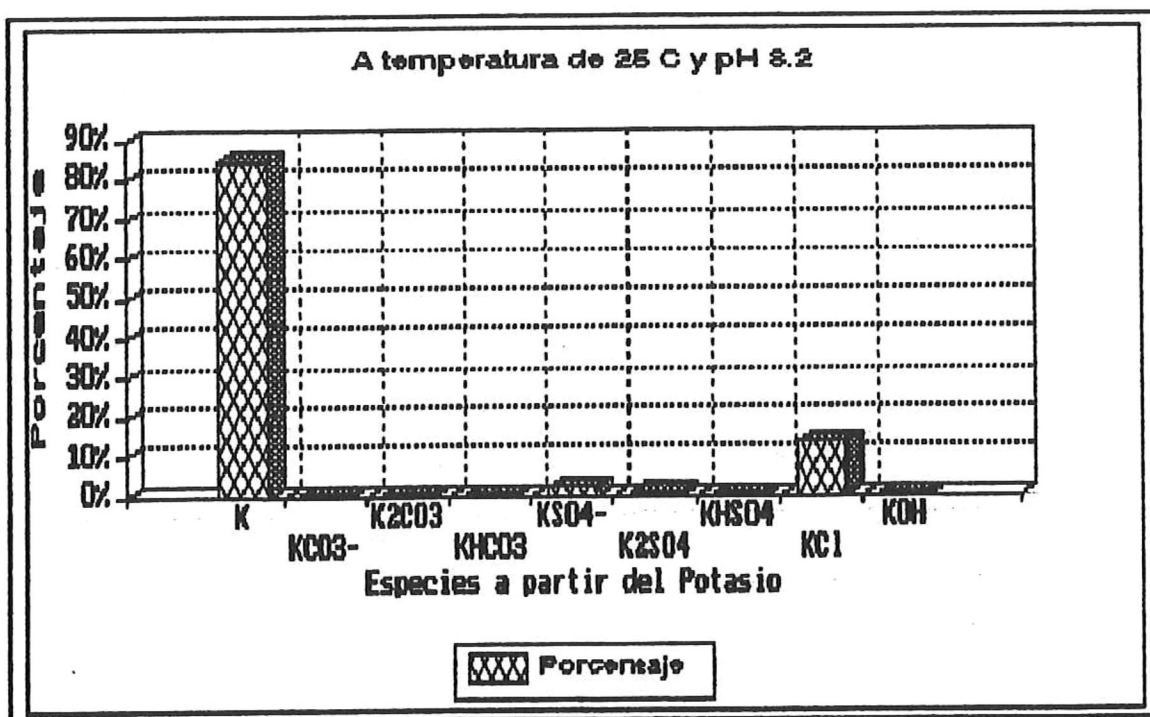


Fig 52: Porcentaje de existencia de las especies formadas a partir del Potasio.

El 82.58% de todo el cloro en el agua de mar fué cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), presentando una concentración de  $0.434 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 53), siendo el cloruro de sodio la segunda especie en abundancia representando el 17.17% de el cloro total (Fig. 55), con concentración de  $0.009 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , y el cloruro de potasio, última especie que tuvo una representatividad en el conjunto con su abundancia, que es el 0.253% y  $1.33\text{E}-3 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  de concentración.

El cloruro de calcio y el cloruro de magnesio, presentaron las concentraciones (Fig. 53) más pequeñas del grupo del cloro, al igual que fueron las más pequeñas en el grupo de sus componentes, calcio y magnesio, (Fig. 45 y 47).

Los sulfatos, a diferencia de todos los demás componentes, no fueron la especie mayor de su grupo, en este caso los sulfatos en estado disociado representaron el 37.7% (Fig. 55) con una concentración de  $0.01 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 55), en tanto que el sulfato de magnesio tuvo una concentración de  $0.013 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  representando el 47.03% (Fig. 56) de todo el sulfato existente en el agua de mar, seguidos por el  $\text{CaSO}_4$  que es el 6.43% con una abundancia de  $1.8\text{E}-3 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , el  $\text{NaSO}_4$  que representó el 5.17% con  $1.45\text{E}-3 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con  $8.3\text{E}-4 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  siendo el 2.96% de este grupo, los sulfatos de potasio iónico y molecular siendo el 0.62% y el 0.089% de la totalidad de sulfatos, con una concentración de  $1.74\text{E}-4 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $2.51\text{E}-5 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  respectivamente, siendo el bisulfato de potasio el más abundante de los sulfatos de potasio (Fig. 56) ya que representó el 0.27% con una concentración de  $0.009 \text{ g/Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

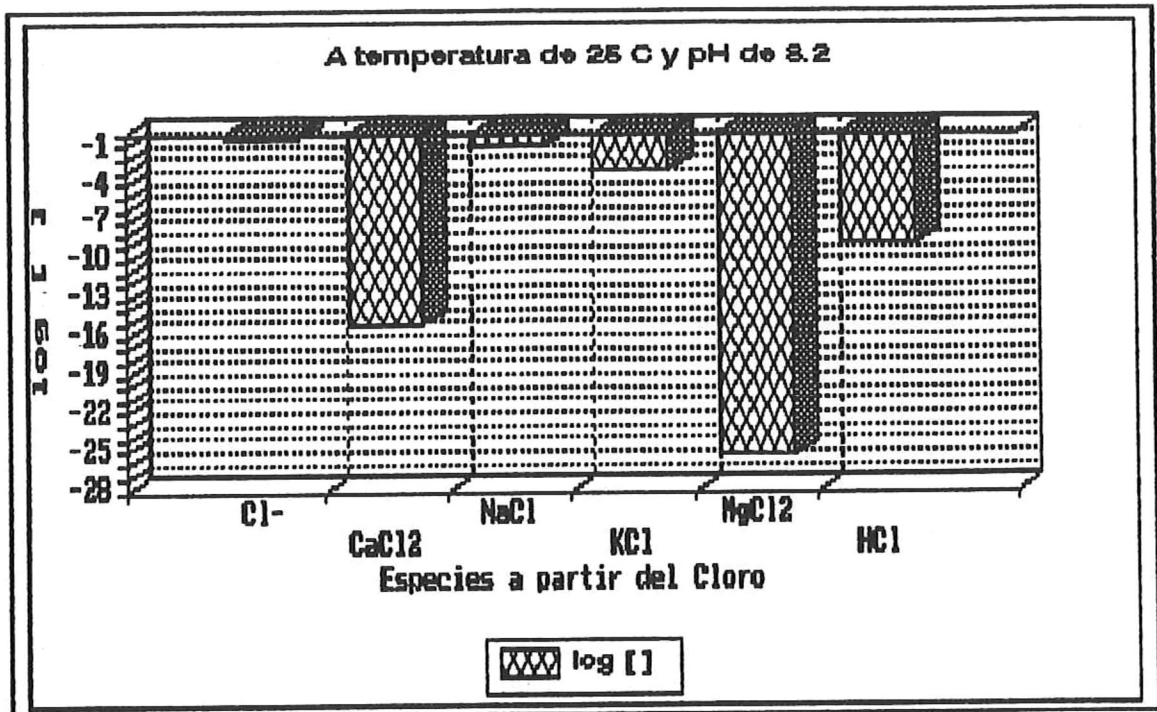


Fig 53: Logaritmo de la concentración de las diferentes especies del Cloro (Cl<sup>-</sup>).

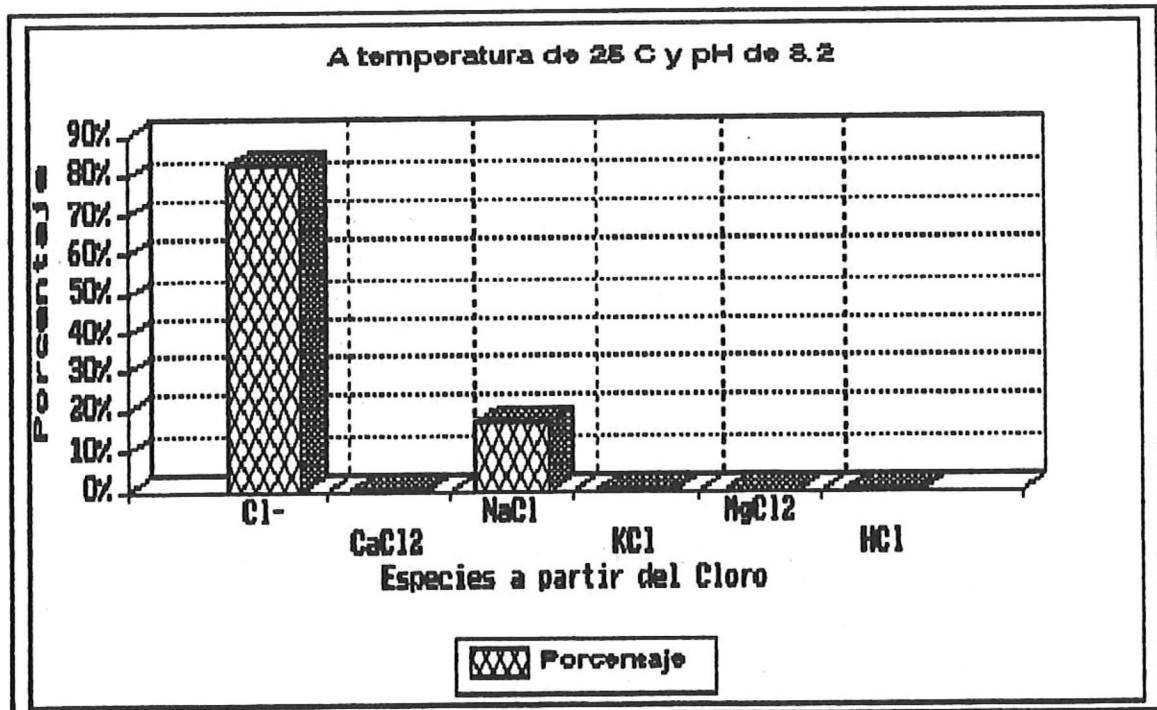


Fig 54: Porcentaje de existencia de las especies formadas a partir del Cloro.

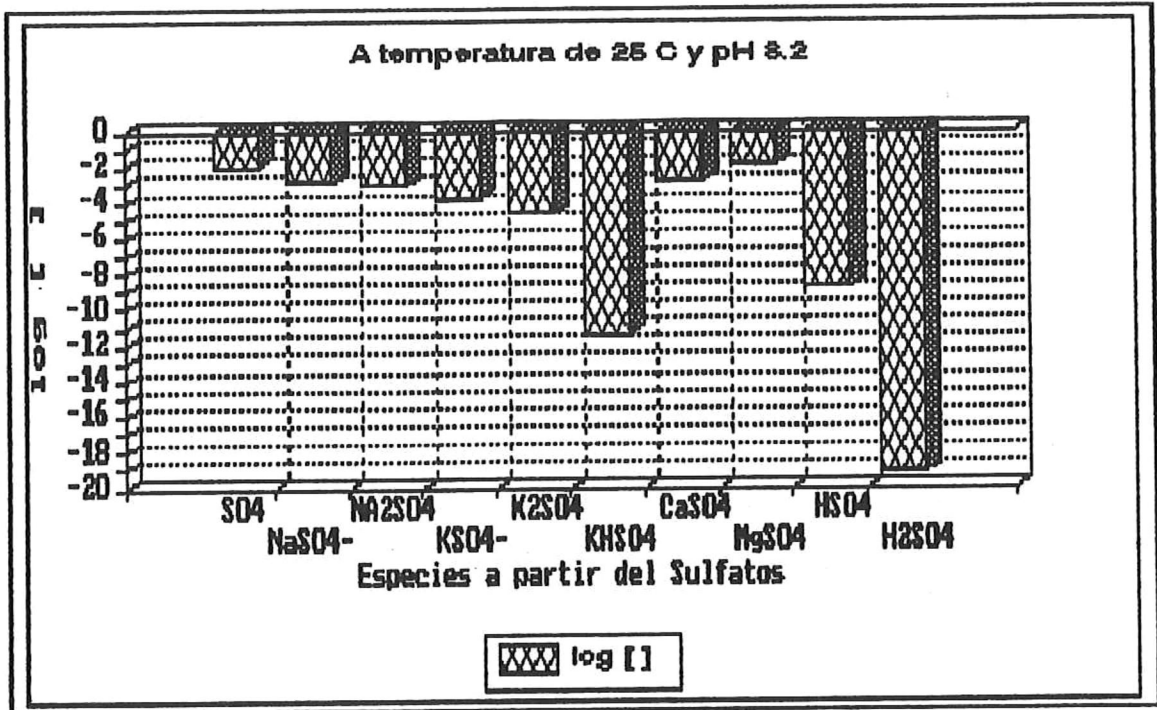


Fig 55: Logaritmo de la concentración de las diferentes especies de lo Sulfatos (SO4=).

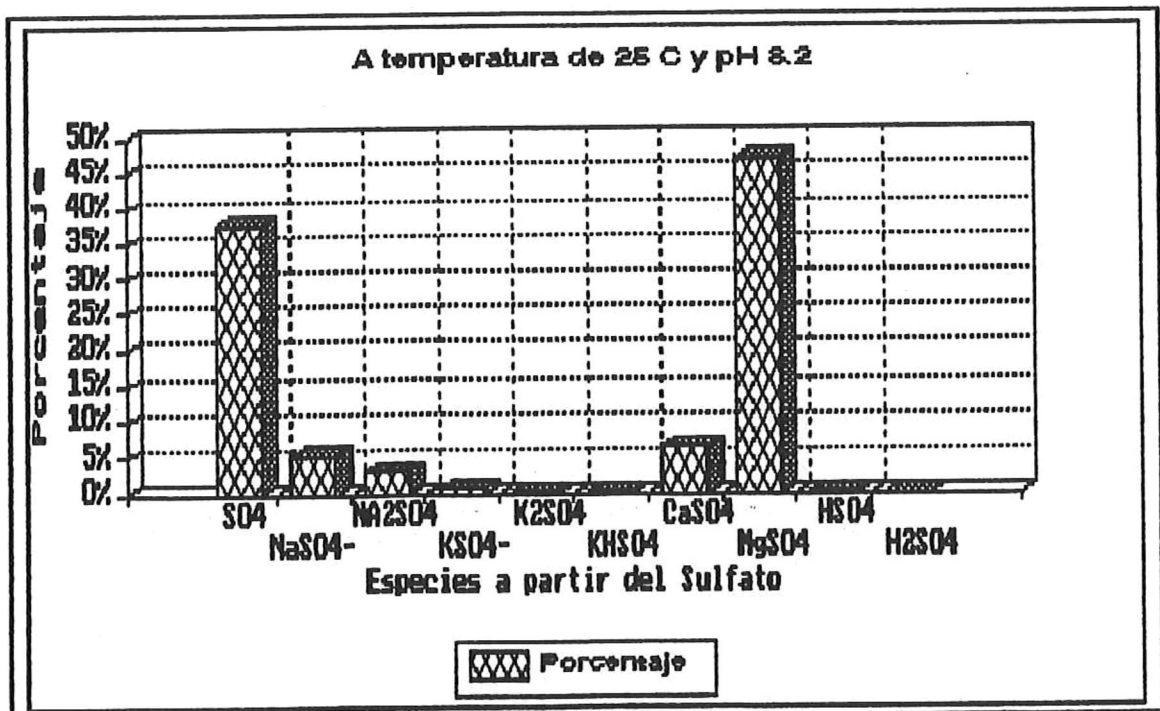


Fig 56: Porcentaje de existencia de las especies formadas a partir de los Sulfatos.

Los carbonatos fueron el componente del que se formaron un mayor número de especies, debido a que, a diferencia de los sulfatos estos si forman el compuesto con el hidrógeno libre para cada uno de los cationes.

Siendo su especie mas abundante el  $\text{HCO}_3^-$ , que representaron el 40.58% (Fig. 58) de los carbonatos totales en el agua de mar, con una concentración de  $4.45\text{E}-4$  g/ $\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 56), en contraste con el 0.93% que representó el carbonato.

Las especies formadas con el magnesio fueron: después del bicarbonato iónico, las especies más abundantes, representando el 26.61% y el 23.14%, el  $\text{MgHCO}_3^+$  y el  $\text{MgCO}_3$  respectivamente (las concentraciones ya fueron descritas anteriormente cuando se describió el magnesio), seguidos por las especies formadas con el sodio como son el  $\text{NaCO}_3^-$ , el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{NaHCO}_3$  representando el 2.134%, 0.025% y el 6.61% de los carbonatos existentes en el agua de mar.

En las especies que se forman con el calcio, el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{CaHCO}_3$  representaron el 1.228% y el 2.41% (Fig. 58) respectivamente, fueron más abundantes lo bicarbonatos que los carbonatos.

Los hidróxidos fueron representados por el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que es el 99.47% (Fig. 60), y el  $\text{MgOH}^+$  representó el 0.396%, con esto se observó que las especies que se forman entre el magnesio y este anion son las más abundantes.

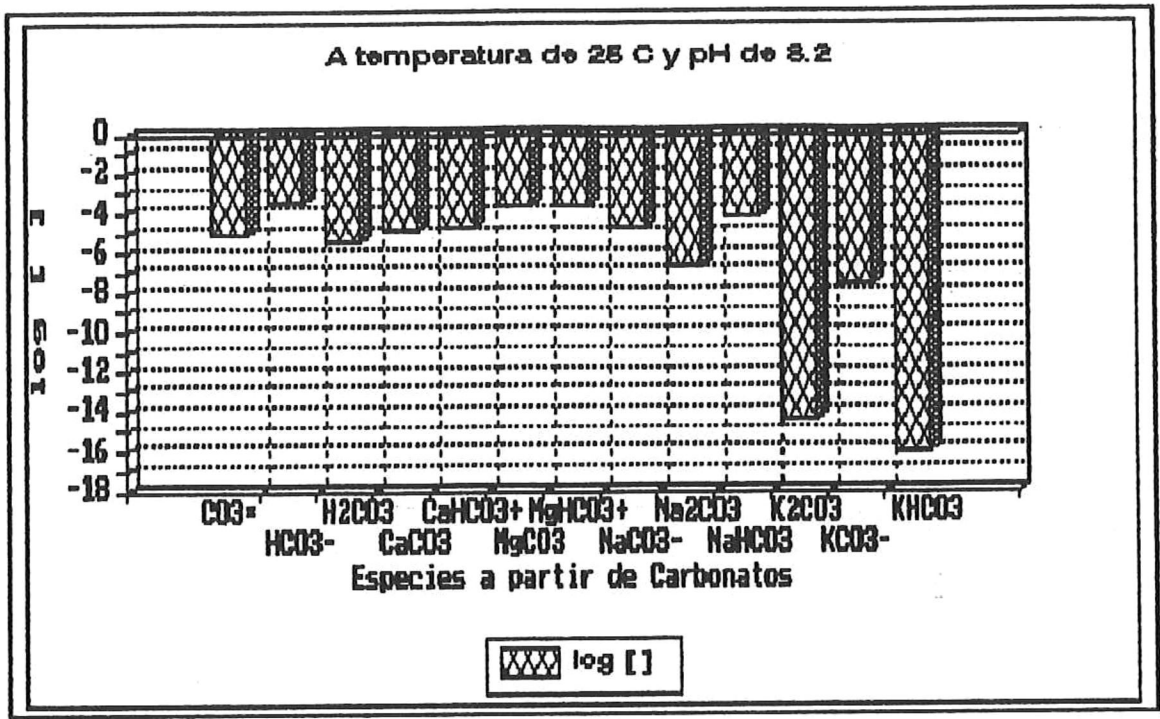


Fig 57: Logaritmo de la concentración de las diferentes Especies de lo Carbonatos ( S04= ).

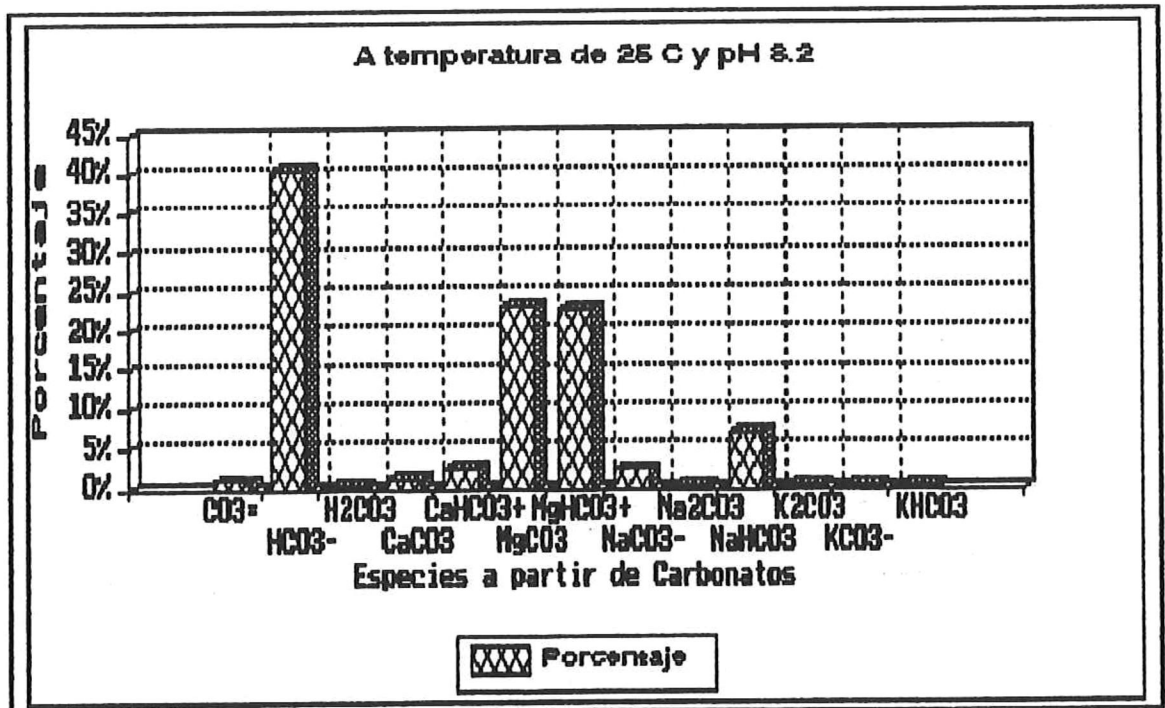


Fig 58: Porcentaje de existencia de las Especies formadas a partir de los Carbonatos.

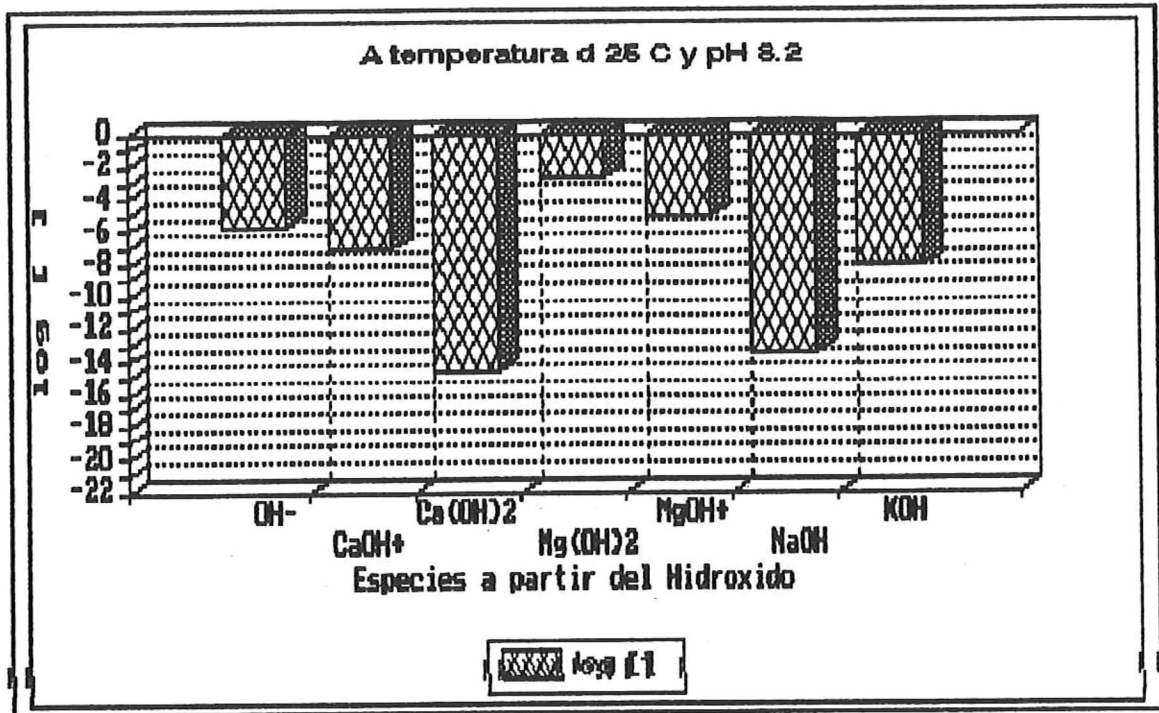


Fig 59: Logaritmo de la concentración de las diferentes Especies del Hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ).

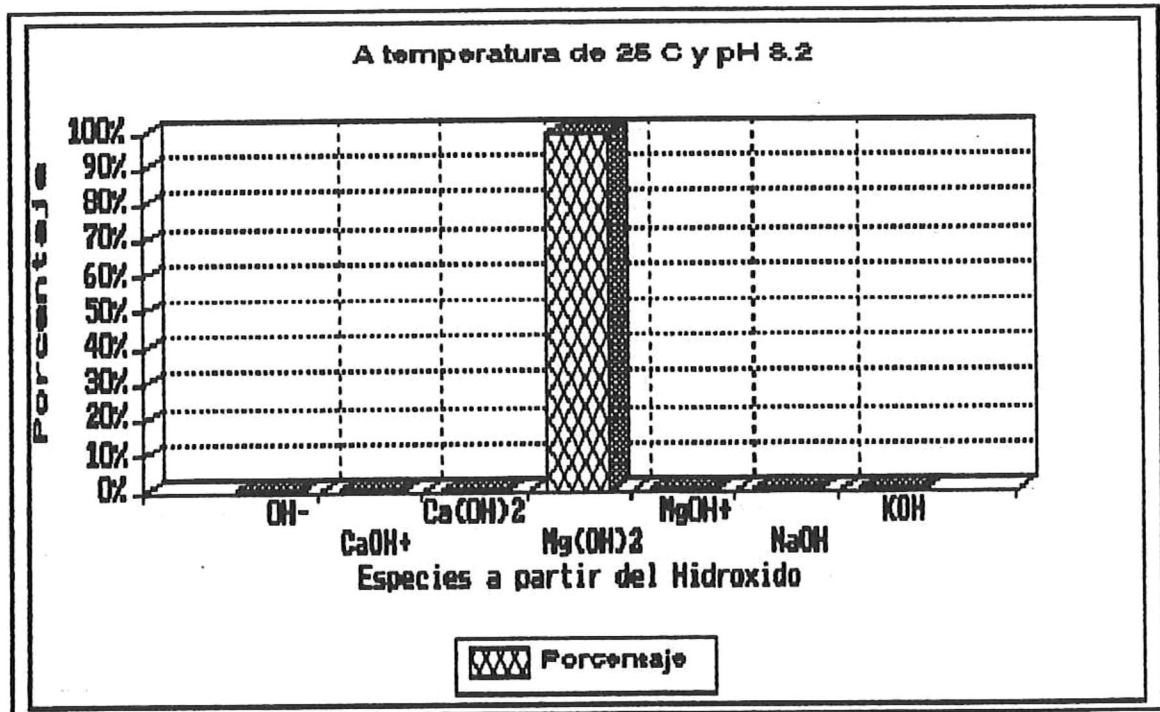


Fig 60: Porcentaje de existencia de las Especies formadas a partir del Hidroxilo.

La concentración del hidróxido libre (Fig. 59) fué de  $2.51E-6$  g/Kg<sub>H2O</sub> representando sólo el 0.13% de la totalidad de los hidroxilos en el medio.

Como se había visto con los carbonatos, los bicarbonatos fueron la especie que presentó una mayor concentración entre las especies que se forman con el hidrógeno libre, representando los bicarbonatos libres el 55.94% (Fig. 62) de todas estas, seguida por otras especies de bicarbonatos, como el bicarbonato de magnesio que representó el 31.17% y el bicarbonato de sodio que fué el 9.11%. Con esto pudimos observar que los bicarbonatos son los que representaban la acidez del agua de mar.

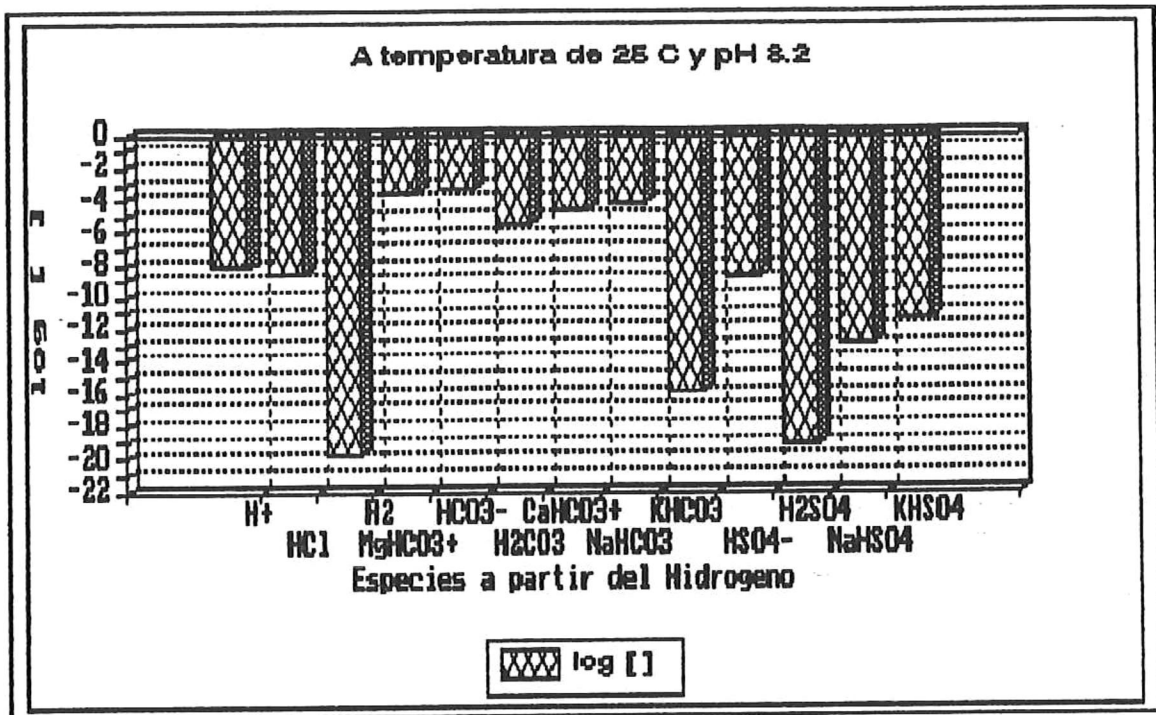


Fig 61: Logaritmo de la concentración de las diferentes Especies del Hidrógeno ( H<sup>+</sup> ).

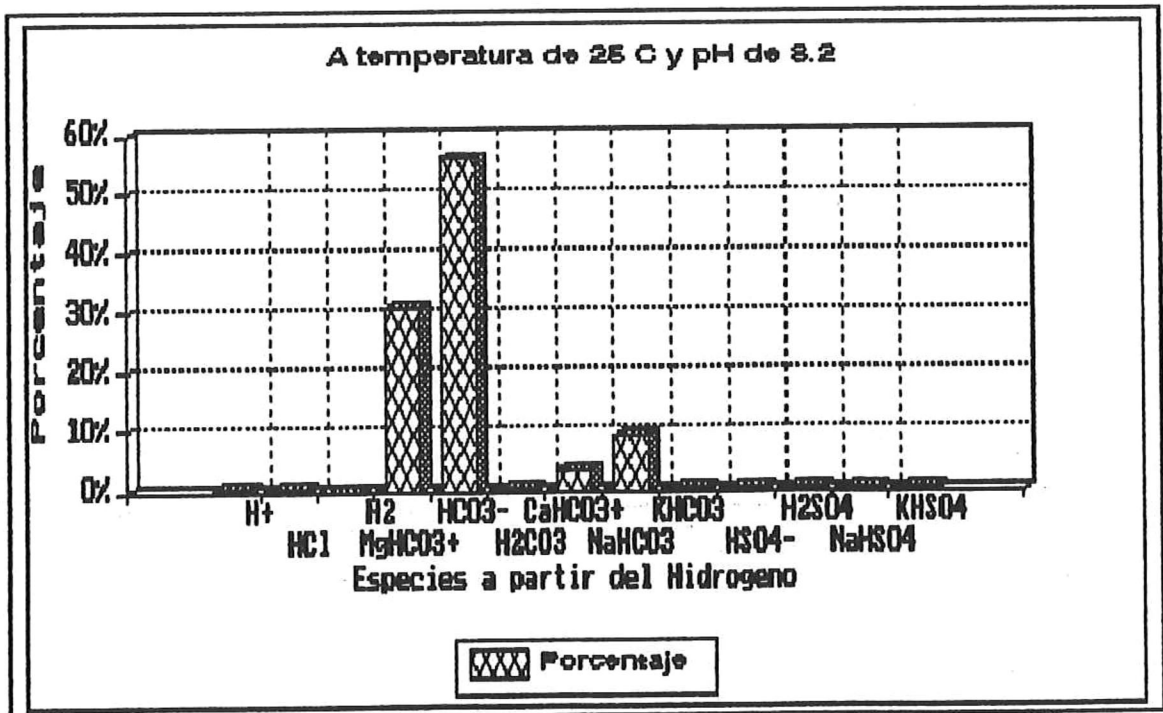


Fig 62: Porcentaje de existencia de las Especies formadas a partir del Hidrógeno.

## DISCUSIONES

La asociación iónica es importante para la comprensión de muchas propiedades químicas del agua de mar. Se utiliza el término iónico para referirse a aquellas especies que son el resultado de fuerzas electrostáticas, reservándose el término complejo para especies que sean resultado de enlaces covalentes (Kester y Pytkowicz, 1968). Las distribuciones de los elementos en el agua marina pueden ser examinados en base de su afinidad electrónica, relacionados con otros miembros del mismo grupo de la tabla periódica o individual (Bruthland, 1983).

Gran parte de nuestro conocimiento sobre las interacciones de los cationes mayores de las aguas naturales ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ ) con aniones ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{SO}_4^{=}$ ) viene de sus constantes estequiométricas (Millero y Thurmond, 1983).

El sodio y el potasio están en el grupo de los metales alcalinos que se caracterizan por carecer de reactividad en solución. Estos cationes monovalentes existen en el agua de mar como iones hidratados (Bruthland, 1983). Por medio del modelo se obtuvo que el 80.71% del sodio se encuentra como ión libre (Fig. 50) y el potasio se presenta un 84.68% en forma libre, en el medio marino, presentando una diferencia con el porcentaje reportado por Garrels y Thompson (1962), donde el sodio se reporta en un 99% disociado al igual que el potasio, esta diferencia se regula con

y Pitkowitz, 1978), calcularon un 89.2% para el magnesio libre utilizando un modelo que incluía asociaciones sólo con  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

El calcio y el magnesio, al igual que el sodio y el potasio existen principalmente como cationes hidratados. Calculando un 81.59% de calcio libre entre todas las especies que se forman del calcio, siendo éste valor cercano al que reportan Kester y Pytkowicz (1968) y un 71.16% de magnesio libre los valores obtenidos resultan muy alejados de los reportados por Garrels y Thompson (1962); que obtuvieron valores para calcio libre del 91% y para el magnesio del 87%. La tendencia de asociación es parecida a la reportada por Garrels y Thompson, siendo la asociación del magnesio con el ión sulfato mayor a la que presenta el calcio.

Los cloruros formados con cationes divalentes carecen de representatividad debido a sus concentraciones tan bajas ( $\text{CaCl}_2$   $9.6\text{E}-16$  g/ $\text{KgH}_2\text{O}$  y el  $\text{MgCl}_2$   $7.2\text{E}-26$  g/ $\text{KgH}_2\text{O}$ ), siendo estas especies las que presentan concentraciones menores de todas las que se forman a partir de estos cationes, debido a que presentan las constantes de formación menores de todos los cloruros siendo para el  $\text{CaCl}_2$  de  $6.25\text{E}-13$  y para el  $\text{MgCl}_2$  de  $1.11\text{E}-23$ , y son de las más pequeñas que presentan las especies formadas con sus componentes catiónicos, indicando que los cloruros tenderán a formar otras especies preferentemente.

La abundancia de las especies que se forman a partir del  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , está determinada por los cloruros, debido principalmente a

su alta concentración en el medio acuático, además que esta afinidad grande o pequeña en general no se afecta por la formación de otras especies, esto se apoya en que el patrón esperado fisicoquímicamente por medio de las constantes estequiométricas que presentan es muy parecido al patrón de abundancia que se encuentra en los datos obtenidos a partir del modelo, así por medio de sus constantes se esperaba que la abundancia de las especies fuera de mayor a menor:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ , quitando en este caso al  $\text{HCl}$  debido a que esta especie entra como producto de la concentración del ión hidronio libre la cuál es muy pequeña, lo que se observa directamente desde el momento que se determina el pH del medio. Esto nos indica que la asociación de los cationes con los cloruros monovalentes está regida por estos últimos.

Por otra parte, las demás especies que se forman a partir de los cationes, en el caso del sodio (Fig. 50) y magnesio (Fig. 56) presentan una homogeneidad mayor a las especies formadas por los otros dos componentes, lo que se observa al comparar las gráficas de sus concentraciones (Figs. 50, 52, 54, 56), cuyas dimensiones son parecidas (con excepción del magnesio cuyas dimensiones varían por la concentración tan baja de  $\text{MgCl}_2$ ), se puede observar que el magnesio que presenta un sólo pico que sobresale a los demás, en tanto que el calcio, el sodio y el potasio exhiben un número mayor de picos de tamaño mayor y algunas de tamaño medio y pequeño, siendo esta heterogeneidad mucho más evidente en el potasio, que nos indica que aunque se presenten patrones heterogéneos, los cationes divalentes tienden a ser más ser más

homogéneos que los monovalentes.

Para poder explicar las concentraciones de las especies que son formadas a partir de dos componentes diferentes o de un componente y una especie, deben analizarse tantas relaciones como componentes (reactivos) existan para formar la especie, ya que como ya se explicó en la metodología (Tabla II) algunas especies son formadas a partir de tres componentes como el caso de los bisulfatos y bicarbonatos.

Al analizar las especies que se forman a partir del sodio con otros componentes tenemos, de acuerdo a las constantes de formación que presentan las especies, esperaríamos que la abundancia de las especies fuera de la siguiente forma (de mayor a menor):  $\text{NaHCO}_3$  con una  $K^*$  de  $2.9\text{E}+09$ ,  $\text{NaCO}_3^-$  con 5.91, el  $\text{Na}^+$  con una constante de 1, el  $\text{NaCl}$  con 0.53, el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.52,  $\text{NaSO}_4^-$  con 0.35,  $\text{NaCO}_3$  con 0.18 de constante, seguidos por el  $\text{NaHSO}_4$  que presenta una  $K^*$  de 0.006 y por último el  $\text{NaOH}$  que presenta una constante de formación muy pequeña igual a  $6.2\text{E}-22$ . Estas últimas especies que presentan valores pequeños responden al patrón esperado, siendo el  $\text{NaOH}$  la especie con menor concentración, seguida por el  $\text{NaHSO}_4$ . Las otras especies no responden a este patrón ya que dado que sus constantes de equilibrio son mayores a uno, indicando que sus reacciones son espontáneas, entrando en competencia con los componentes entre si para su formación.

De este modo tenemos que el mismo  $\text{Na}^+$ , por su constante estequiométrica debía presentar menor concentración que algunas de sus especies, presenta la mayor abundancia de todas la espe-

cies, siendo el  $\text{Na}^+$  el componente formativo de las demás especies se presenta en grandes proporciones porque compite principalmente con el potasio que también posee una carga positiva, por algunos aniones para formar con ellos las especies respectivas, incluso esta competencia se observa al analizar las especies del potasio, donde el potasio que presenta una constante estequiométrica igual al sodio, en condiciones iguales en temperatura y presión, también presenta la mayor concentración entre las especies de potasio.

El sodio compite preferentemente por formar compuestos con los carbonatos, formando especialmente el  $\text{NaHCO}_3$ , que dentro de sus especies es la que presenta una constante de equilibrio mayor con un valor igual a  $2.9\text{E}+10$ , siendo desplazado con una mayor concentración en los resultados (Fig. 49) por el  $\text{MgCO}_3$  que presenta menor constante de formación, debido a que aún cuando el sodio presenta una mayor concentración que el magnesio, en cuanto se forman los bicarbonatos, el bicarbonato del sodio debe competir por su formación con los demás bicarbonatos, que tanto para el magnesio como para el calcio presentan valores de formación mayores al del sodio. Al ser desplazado en la formación de su especie más afín, debe tratar de formar la siguiente que presenta mayor constante de formación que para el sodio es el  $\text{NaCO}_3$ , ya que no es desplazada por ninguna especie con menor constante de formación, entrando en el patrón termodinámico esperado, indicando que esta especie no presenta competencia desfavorable en su formación.

El potasio no presenta mucha afinidad a formar compuestos con los carbonatos, demostrando esto al formar con ellos las especies mas pequeñas en concentraciones del grupo (Fig. 51), y estando de acuerdo con el patrón termodinámico de concentraciones, donde no mostró existencia alguna de desplazamiento, formando del compuesto lo que le es posible formar. En cambio fué desplazado en el grupo de los sulfatos por el sodio, y el calcio al formar los sulfatos, ya que estos cationes forman especies con mayor abundancia que presentan menor afinidad termodinámica.

Entre los cationes monovalentes existe otro componente que regula al pH, el  $H^+$  (Fig. 61), quien al igual que los demás cationes presenta un patrón en abundancia de sus especies regulado por sus constantes de formación, que se hace más evidente en aquellas especies que no presentan gran competencia en su formación como es el caso del  $H_2$  que presenta la menor concentración de todas las especies con un valor mínimo de 0.0005 de constante de formación, seguido del  $H_2SO_4$  que presenta un valor de formación de 0.18. En este grupo el componente  $H^+$  presenta una gran facilidad a asociarse con otros iones, como se puede ver en la figura 62, donde se observa que este ión disociado no presenta la mayoría de las especies representando tan sólo el 15.89% de todo el existente en el medio, esto es debido a que la mayoría de sus especies presentan constantes de formación con valores grandes (mayores a uno), el  $H_2CO_3$  una constante de formación igual a  $9.19E+15$ , el  $CaHCO_3$  un igual  $5.8E+10$ , el  $NaHSO_4$  un valor igual a  $5.07E+10$ , el  $HCO_3$   $6.91E+09$ , el  $NaHCO_3$   $2.9E+09$ , y el  $HSO_4^-$  una constante de 25.83, presentando

valores menores a 1 las demás especies, esto indica el alto grado que tiene el ión  $H^+$  para formar otros compuestos.

Los cationes divalentes también presentan una competencia mútua, ya que tanto el  $Ca^{++}$  y el  $Mg^{++}$  presentan constantes (Figs. 54 y 56) de formación iguales a los cationes monovalentes ( $K^* = 0$  por ser componentes), siendo éstas menores a constantes de formación que presentan algunas de sus especies, a pesar de esto el  $Ca^{++}$  y el  $Mg^{++}$  se presentan mayormente como iones disociados. El porcentaje que presentan estos cationes divalentes es una base para decir compiten primeramente entre ellos, debido a sus porcentajes como iones disociados muy cercanos entre sí.

Los datos obtenidos de concentración muestran que las especies formadas a partir del magnesio, observamos que este componente no presenta competencia con los otros cationes al formar sus compuestos, apoyándose en sus especies más abundantes que son las formadas con los carbonatos, bicarbonatos y sulfatos que presentan un patrón igual al esperado termodinámicamente, regido únicamente por sus constantes de formación, no así el calcio que presenta una competencia alta con el magnesio para formar carbonatos y bicarbonatos debido a la proximidad existente entre las constantes estequiométricas de sus especies, lo que no sucede con las formadas con los sulfatos e hidróxidos, esto se observa con el  $CaHCO_3^+$  que aún presentando una constante de formación de  $5.07E+10$  mayor que la del  $MgHCO_3^+$  y la del  $MgCO_3$  estos presentan una concentración mayor que la primera (Fig. 59), incluso el calcio forma otras especies con mayor abundancia que presentan

valores menores de formación como es el caso de  $\text{CaSO}_4$  (Fig. 54), esto se debe principalmente a que presenta una concentración inicial cinco veces menor que el magnesio, el calcio tiene que ceder con esas especies y formar la siguiente especie más afín, que para su caso es su sulfato.

Kester y Pytkowicz (1969), reportaron un 10.3% de  $\text{CaSO}_4$  de todo el calcio existente, porcentaje muy cercano al obtenido para esta misma especie, siendo de 18.15% del calcio y el 6.43% de los sulfatos analizados. La diferencia entre los valores encontrados y los reportados es por la diferencia existente en la cantidad de especies comprendidas en el estudio.

El magnesio (Fig. 47) presenta una especie que es muy importante, el  $\text{MgSO}_4$  que representa el 24.33% de magnesio existente en el medio. Las interacciones existentes entre los sulfatos y el magnesio son particularmente importantes en el agua de mar (Kester y Pytkowicz, 1968).

Kester y Pytkowicz (1968) demostraron que las asociaciones cation-sulfato en el agua de mar son más grandes que las asociaciones con los carbonatos y bicarbonatos, existiendo una competencia entre estos ligandos, esto se observa al comparar las concentraciones obtenidas para las especies formadas con los sulfatos, que presentan en su mayoría abundancias superiores a las concentraciones de las especies formadas con los carbonatos y bicarbonatos. Presentando este trabajo valores para  $\text{SO}_4^-$  indisociados del 39% siendo muy parecidos a los obtenidos en este trabajo (37.7%). En los cationes monovalentes también se presenta

esta preferencia por los sulfatos (Figs: 49 y 51).

El  $\text{KSO}_4^-$  representa el 1.74% del potasio, valor cercano al que reportan Kester, et al., (1975), para esta especie que es de 2% de todo el potasio en el medio, considerando que todo el sulfato de potasio existe como dicha especie, tenemos que su porcentaje es de 1.99%. En el caso del sodio, el valor calculado fué de 0.32% bajo las mismas condiciones del potasio siendo mucho menor al reportado en este trabajo que es de 2%.

Los hidróxidos son producto de la hidrólisis del agua, y al reaccionar con un cationes metálicos inorgánicos como el sodio, el potasio, el magnesio y el calcio presentan características de electrolitos fuertes, indicando que son bases completamente disociadas (Bard, 1970), esto se presenta en las gráficas (Figs 45, 47, 49, y 51) donde se encuentra que los hidróxidos de cationes divalentes se forman difícilmente debido a que presentan energías libres de Gibbs de reacción (Tabla IV), con signo positivo, y con esto, constantes de formación pequeñas. Tomando en cuenta que la concentración del agua es infinita es de esperarse que una cantidad pequeña de estos compuestos se lleguen a formar. Las concentraciones calculadas para los compuestos mencionados, en general son muy pequeñas estando en un intervalo de  $2.51\text{E}-06$  g/Kg $\text{H}_2\text{O}$  a  $3.2\text{E}-15$  g/Kg $\text{H}_2\text{O}$ , siendo menor la concentración del hidróxido de sodio ( $3.87\text{E}-14$  g/Kg $\text{H}_2\text{O}$ ) que la del hidróxido de potasio que es de  $6.79\text{E}-09$  g/Kg $\text{H}_2\text{O}$  debido a que el primero presenta una menor constante de formación que el segundo.

La concentración de los hidróxidos presenta un incremento conforme el pH sube (éso se ve en el efecto del pH), y un incremento conforme se presenta un ascenso de temperatura, siendo ésta última tendencia general a todas las especies exceptuando al ion  $\text{OH}^-$  (Fig 42) quien presenta un descenso en su concentración a medida que la temperatura sube. Esto se explica a que al aumentar la temperatura el agua se disocia con mayor porporción que ocasiona que se produzca una mayor concentración de  $\text{OH}^-$ , ayudando a la formación más facilmente las especies correspondientes.

Para los hidróxidos formados con el calcio y magnesio, es el calcio quien presenta mayor dificultad a formar hidróxidos debido a que las constantes de formación para éstos son más pequeñas que las del magnesio. En los hidróxidos formados con el magnesio se encuentra una discrepancia muy fuerte, ya que fisicoquímicamente el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  presenta una constante de formación pequeña  $2.05\text{E}-18$  lo que indica que su formación es difícil, (Figs. 47 y 48) donde se presenta como una de las tres especies importantes formadas por el magnesio. Debido a que éste compuesto presenta características de electrolito fuerte no es factible su formación. Horne (1969), reporta que la concentración de ésta especie debe ser 10,000 veces menor a la concentración a la del  $\text{Mg}^{++}$ , no coincidiendo con el valor encontrado en el análisis.

## Efecto de la Temperatura

La temperatura es un parámetro que afecta directamente la concentración de los compuestos formados en una reacción, ya que afecta el cálculo de las constantes de formación.

Las dos únicas especies que presentan decremento en sus constantes de formación son el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{OH}^-$  (Apéndice A) que se forma a partir de una reacción espontánea, en tanto que las demás especies no presentaron o incrementaron sus constantes independientemente de las características de las reacciones que se forman. Al incrementarse las constantes de formación por la acción de la temperatura es de esperarse que la concentración de las especies se incrementen, observándose estos en los registros de comportamiento de las especies analizadas, donde la mayoría de estas presento un aumento en su concentración conforme este parámetro se incrementaba.

Los decrementos obtenidos en las concentraciones de algunas especies es por causa del pH como en el caso del:  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{MgHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , y  $\text{MgSO}_4$  (Figs: 3,4,5,15,16,20, y 22), siendo más evidente el efecto del pH sobre el decremento en su concentración el caso del magnesio (Fig. 3) donde se puede observar, que conforme aumenta el pH se presenta un decremento de la concentración, aún cuando la tendencia en general es al incremento.

Existen otras especies que presentan una relación directa entre su concentración y el pH, disminuyendo la primera conforme la temperatura se incrementa. En este grupo están presentes el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{OH}^-$  ( Figs 21, 26 y 42). Explicándose este comportamiento más sencillamente tomándose como ejemplo al  $\text{OH}^-$  (Fig. 42), que depende directamente de la concentración del  $\text{H}^+$ , por lo que su concentración inicial (a  $10^\circ\text{C}$ , donde se empezó el análisis) se incrementa conforme la concentración del hidronio decrece. Conforme a lo descrito anteriormente, la disminución de la concentración del  $\text{OH}^-$  como resultado de la variación de la temperatura, se debe al cambio en su constante de formación (Tabla A-1).

### Efecto del pH

La medición o determinación del pH es importante en estudios del medio ambiente en aguas naturales. El equilibrio ácido/base así como intervalos de reacciones químicas dependen del pH (Millero, etal., 1987).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el medio marino, 2/3 partes de los átomos en los océanos (Horne, 1969).

La concentración del ión hidrógeno es muy pequeña en el agua de mar sin embargo es uno de los constituyentes iónicos mas

importantes, por dos razones, la primera es que éste se encuentra envuelto en la mayoría de las reacciones de equilibrio y la segunda es que se encuentra en la hidrólisis de los cationes metálicos especialmente en aquellos con número de oxidación mayor a 2 (Horne, 1969).

El efecto que ejerce el pH sobre la concentración de los carbonatos, se puede establecer el uso del análisis siguiente, sobre el cálculo de sus constantes de equilibrio de los carbonatos en equilibrio (Stumm y Morgan, 1981):

Las especies formadas a partir de los carbonatos son:  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{=}$ ,  $H^+$ , y el  $OH^-$ , teniendo las constantes de equilibrio:

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{a_{H^+}[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

En un intervalo de pH de 6.5 a 8.5 la constante de formación del ácido carbónico es independiente de éste parámetro por lo que se mantiene constante (Pytkowicz, Ingle y Mehrbach, 1974).

$$K_{HCO_3^-} = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} = \frac{a_{H^+}[CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = \alpha_{H^+} \alpha_{OH^-}$$

La condición general de la concentración total del carbón ( $C_T$ ) es:

$$C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}]$$

observamos que existe una relación directa entre las constantes de equilibrio (formación) y la concentración de este ión, teniendo que conforme el pH se incrementa, (indicando que la concentración del hidronio decrece) la concentración de los carbonatos aumenta, siguiendo el comportamiento que se establece (Fig. 1), donde se puede observar como el pH determina la abundancia de las especies formadas a partir de los carbonatos. Cuando el pH es bajo la especie dominante es el ácido carbónico cuya concentración disminuye conforme este parámetro aumenta en valor, siendo desplazado por el bicarbonato llegando a su máxima abundancia a un pH cercano a 8.0, empezando a decrecer a un pH de 10 para ser desplazado por la presencia del carbonato, este comportamiento es reversible, al decrecer el pH.

Aunque la variación del pH es pequeña en el análisis, el comportamiento característico de los bicarbonatos, presenta una disminución en su concentración conforme el pH se incrementa se observa en las especies formadas por estos iones (Figs. 15 a la 20), incluyendo entre estas especies al ácido carbónico. De esta manera, las especies de carbonatos (Figs de la 8 a la 14) presentan el comportamiento esperado, incrementando su concentración conforme el pH se aumenta, a su vez presentan un comportamiento contrario a la de los bicarbonatos, esto nos indica que muy posiblemente el máximo para los bicarbonatos se encuentra a un pH menor de 7.6.

Los carbonatos, los sulfatos que producen los bisulfatos, y al ácido sulfúrico son afectados en su concentración y constantes

de equilibrio (formación) por el pH.

Teniendo que para el ácido sulfúrico su constante de equilibrio se establece:

$$K_{H_2SO_4} = \frac{[H^+] [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} = \frac{\alpha_{H^+} [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$

se puede observar que conforme el pH decrezca (la concentración del ión hidrógeno aumenta), la constante de equilibrio aumenta y con ellos aumentara la factibilidad de la formación de ácido sulfúrico, que aunque aumente esta sera bastante baja (Fig 30).

De la misma forma el bisulfato ve aumentada su constante conforme el pH se incrementa:

$$K_{HSO_4} = \frac{[H^+] [HSO_4^-]}{[HSO_4^-]} = \frac{\alpha_{H^+} [HSO_3^-]}{[HSO_4^-]}$$

La relación entre los hidróxidos y la concentración del  $H^+$  es evidente, y aunque los hidróxidos se formen de la hidrólisis del agua, dependen del pH ya que conforme éste aumenta la concentración protónica decrece, presentando un medio más óptimo para la formación de estos compuestos, esto se observa en las en las figuras de dichas especies (Fig. 36 - 42).

## CONCLUSIONES

- 1.- La concentración de un compuesto está determinado directamente por su constante de formación.
- 2.- El efecto que ejerce tanto el pH como la temperatura, sobre la concentración de una especie determinada es debido al efecto que ejercen directamente sobre su constante de formación. El efecto del pH y la temperatura sobre la concentración de una especie es indirecta.
- 3.- La concentración de algunas especies que compiten por un ión en especial debido a su constante de formación alta, depende de la factibilidad que tenga el otro ión para formar la especie con éste.
- 4.- Los macroconstituyentes del agua de mar se encuentran mayormente disociados, con excepción de los sulfatos y carbonatos.
- 5.- Los sulfatos presentan mayor facilidad de asociación con los cationes que los carbonatos y bicarbonatos.

- 6.- Los bicarbonatos son los compuestos ácidos más abundantes en el agua de mar, además de ser la especie de carbonatos más abundante también, a pH de 8.2. Concor- dando con los valores obtenidos analíticamente.
- 7.- Los cálculos fisicoquímicos demuestran la posible exis- tencia de cloruros asociados en el agua de mar.
- 8.- Los cloruros tienden a formar compuestos con cationes monovalentes.
- 9.- Los bisulfatos se asocian sólo con cationes monova- lentes
- 10.- Los hidróxidos dependen directamente del pH.

## SUGERENCIAS

Un estudio más detallado y específico sobre la relación que guarda el grupo de los carbonatos tanto con el pH, así como entre ellos es recomendable.

Hacer una validación analítica de los resultados obtenidos por el modelo durante este análisis.

Hacer un estudio más minucioso para las asociaciones con el ligando sulfato, tomando énfasis en el catión magnesio.

Realizar un estudio de los hidróxidos en el medio marino.

Llevar a cabo un modelaje con concentraciones medidas analíticamente.

APENDICE A

TABLA A.1.: Logaritmo de las constantes de equilibrio para las especies y componentes, a diferentes temperaturas (25° - 19° C).

ESPECIES	(25 C)	(24 C)	(23 C)	(22 C)	(21 C)	(20 C)	(19 C)
Ca++	96.94	96.613	96.285	95.954	95.621	95.286	94.948
Na+	45.99	45.835	45.68	45.523	45.365	45.206	45.047
K+	49.77	49.603	49.434	49.265	49.094	48.923	48.75
Cl-	23.14	23.062	22.984	22.906	22.827	22.747	22.667
CaCl2	-12.2	-12.239	-12.277	-12.317	-12.356	-12.396	-12.435
CaCl-	-98.67	-99.000	-99.333	-99.668	-100.00	-100.34	-100.68
NaCl	-0.27	-0.270	-0.270	-0.270	-0.270	-0.270	-0.270
KCl	-0.44	-0.441	-0.441	-0.442	-0.442	-0.443	-0.444
CO3=	-10.08	-10.391	-10.705	-11.021	-11.339	-11.659	-11.982
CaCO3	2.208	2.212	2.23	2.240	2.251	2.263	2.274
NaCO3-	0.772	0.776	0.780	0.785	0.79	0.794	0.798
Na2CO3	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74
KCO3-	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49
K2CO3	-5.23	-5.245	-5.260	-5.276	-5.291	-5.306	-5.322
CaHCO3+	10.7	10.703	10.706	10.709	10.712	10.715	10.718
NaHCO3	9.463	9.462	9.461	9.464	9.459	9.459	9.459
KHCO3	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62
HCO3-	9.839	9.874	9.909	9.944	9.98	10.015	10.051
H2CO3	15.96	16.016	16.073	16.123	16.187	16.245	16.303
Mg++	-80.43	-80.699	-80.970	-81.242	-81.517	-81.794	-82.072
MgCl+	0	0	0	0	0	0	0
MgCl2	-23	-23.074	-23.150	-23.225	-23.302	-23.379	-23.456
MgCO3	2.81	2.823	2.836	2.849	2.862	2.875	2.888
MgHCO3+	11	11.039	11.078	11.117	11.156	11.196	11.236
SO4=	-1.54	-1.978	-2.419	-2.863	-3.31	-3.76	-4.213
MgSO4	1.511	1.519	1.528	1.536	1.545	1.554	1.562
CaSO4	1.321	1.329	1.337	1.344	1.352	1.360	1.368
CaHSO4+	0	0	0	0	0	0	0
NaSO4-	-0.45	-0.45	-0.45	-0.45	-0.45	-0.449	-0.449
Na2SO4	-0.28	-0.278	-0.277	-0.275	-0.274	-0.272	-0.270
KSO4-	0.29	0.293	0.295	0.298	0.301	0.303	0.306
K2SO4	1.522	1.529	1.537	1.545	1.553	1.561	1.568
KHSO4	0.821	0.825	0.828	0.832	0.835	0.839	0.843
NaHSO4	-2.18	-2.186	-2.193	-2.2	-2.206	-2.213	-2.22
OH-	-13.8	-13.707	-13.614	-13.52	-13.425	-13.329	-13.233
CaOH+	-13.2	-13.243	-13.286	-13.329	-13.373	-13.417	-13.461
Ca(OH)2	-28.8	-28.894	-28.989	-29.085	-29.181	-29.278	-29.376
NaOH	-21.2	-21.271	-21.342	-21.413	-21.485	-21.558	-21.631
KOH	-14.3	-14.347	-14.395	-14.442	-14.491	-14.539	-14.588
MgOH+	11.9	11.938	11.977	12.016	12.055	12.095	12.135
Mg(OH)2	-17.7	-17.757	-17.814	-17.872	-17.931	-17.989	-18.048
H2O	13.26	13.307	13.355	13.402	13.450	13.499	13.548
HCl	-0.01	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010
H2	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34
HSO4-	1.412	1.418	1.425	1.431	1.438	1.444	1.451
H2SO4	-0.74	-0.746	-0.753	-0.759	-0.766	-0.772	-0.779
H+	0	0	0	0	0	0	0

**TABLA A.2.: Logaritmo de las constantes de equilibrio  
 para las especies y componentes, a diferentes  
 temperaturas (18° - 12° C).**

ESPECIES	( 18 C)	(17 C)	(16 C)	(15 C)	(14 C)	(13 C)	(12 C)
Ca++	94.608	94.265	93.9218	93.574	93.224	92.872	92.518
Na+	44.886	44.723	44.560	44.396	44.230	44.064	43.896
K+	48.575	48.400	48.224	48.046	47.867	47.686	47.505
Cl-	22.586	22.505	22.423	22.341	22.258	22.174	22.090
CaCl2	-12.476	-12.516	-12.557	-12.598	-12.639	-12.681	-12.723
CaCl--	-101.03	-101.30	-101.72	-102.07	-102.432	-102.79	-103.15
NaCl	-0.270	-0.270	-0.270	-0.271	-0.271	-0.271	-0.271
KCl	-0.444	-0.445	-0.446	-0.446	-0.447	-0.448	-0.448
CO3=	-12.306	-12.633	-12.962	-13.294	-13.628	-13.964	-14.303
CaCO3	2.285	2.296	2.307	2.319	2.330	2.342	2.354
NaCO3	-0.802	0.807	0.811	0.816	0.821	0.825	0.83
Na2CO3	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74
KCO3-	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49
K2CO3	-5.338	-5.354	-5.37	-5.386	-5.402	-5.418	-5.435
CaHCO3	10.721	10.724	10.727	10.73	10.733	10.736	10.739
NaHCO3	9.457	9.456	9.455	9.454	9.453	9.452	9.451
KHCO3	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62
HCO3-	10.087	10.124	10.161	10.198	10.235	10.273	10.310
H2CO3	16.362	16.421	16.48	16.54	16.6	16.661	16.722
Mg++	-82.352	-82.635	-82.919	-83.205	-83.4938	-83.784	-84.076
MgCl+	0	0	0	0	0	0	0
MgCl2	-23.534	-23.612	-23.691	-23.771	-23.851	-23.932	-24.013
MgCO3	2.901	2.915	2.928	2.942	2.956	2.969	2.983
MgHCO3	11.276	11.317	11.358	11.399	11.44	11.482	11.524
SO4=	-4.669	-5.128	-5.591	-6.056	-6.525	-6.997	-7.473
MgSO4	1.571	1.58	1.589	1.598	1.607	1.616	1.625
CaSO4	1.376	1.385	1.393	1.401	1.409	1.418	1.426
CaHSD4+	0	0	0	0	0	0	0
NaSO4--	0.449	-0.449	-0.448	-0.448	-0.448	-0.448	-0.448
Na2SO4	-0.269	-0.267	-0.265	-0.264	-0.262	-0.260	-0.259
KSO4-	0.309	0.312	0.314	0.317	0.320	0.323	0.326
K2SO4	1.576	1.584	1.592	1.601	1.609	1.617	1.625
KHSO4	0.847	0.85	0.854	0.858	0.862	0.866	0.87
NaHSD4	-2.226	-2.233	-2.24	-2.247	-2.254	-2.261	-2.268
OH-	-13.137	-13.039	-12.941	-12.843	-12.743	-12.643	-12.542
CaOH+	-13.506	-13.55	-13.596	-13.641	-13.687	-13.733	-13.779
Ca(OH)2-	-29.479	-29.579	-29.672	-29.773	-29.874	-29.975	-30.078
NaOH	-21.704	-21.778	-21.853	-21.928	-22.003	-22.079	-22.156
KOH	-14.637	-14.686	-14.736	-14.786	-14.837	-14.888	-14.939
MgOH+	-12.175	-12.215	-12.256	-12.297	-12.338	-12.379	-12.421
Mg(OH)2-	-18.108	-18.167	-18.228	-18.349	-18.797	-18.411	-18.473
H2O	13.597	13.646	13.696	13.746	13.797	13.847	13.899
HCl	-0.010	-0.010	-0.010	-0.010	-0.011	-0.011	-0.011
H2	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34	-3.34
HSD4-	1.458	1.465	1.471	1.478	1.485	1.492	1.499
H2SD4	-0.786	-0.793	-0.799	-0.806	-0.813	-0.82	-0.827
H+	0	0	0	0	0	0	0

TABLA A.3: Logaritmo de las constantes de equilibrio  
para las especies y componentes, a diferentes  
temperaturas (15° - 10° C).

ESPECIES	( 11 C )	( 10 C )
Ca++	92.161	91.801
Na+	43.723	43.557
K+	47.322	47.138
Cl-	22.006	21.920
CaCl2	-12.765	-12.807
CaCl-	-103.509	-103.873
NaCl	-0.271	-0.271
KCl	-0.449	-0.45
CO3=	-14.644	-14.987
CaCO3	2.366	2.377
NaCO3-	0.834	0.839
Na2CO3	-0.74	-0.74
KCO3-	-0.49	-0.49
K2CO3	-5.451	-5.468
CaHCO3	10.743	10.746
NaHCO3	9.45	9.45
KHCO3	-0.62	-0.62
HCO3-	10.348	10.387
H2CO3	16.784	16.845
Mg++	-84.371	-84.667
MgCl+	0	0
MgCl2	-24.095	-24.177
MgCO3	2.997	3.011
MgHCO3	11.566	11.609
SO4=	-7.952	-8.434
MgSO4	1.634	1.645
CaSO4	1.435	1.443
CaHSO4+	0	0
NaSO4-	-0.448	-0.447
Na2SO4	-0.257	-0.255
KSO4-	0.329	0.331
K2SO4	1.634	1.642
KHSO4	0.874	0.878
NaHSO4	-2.275	-2.282
OH-	-12.441	-12.338
CaOH+	-13.826	-13.873
Ca(OH)2	-30.181	-30.285
NaOH	-22.233	-22.311
KOH	-14.991	-15.042
MgOH+	-12.463	-12.506
Mg(OH)2	-18.535	-18.598
HCl	-0.011	-0.011
H2	-3.34	-3.34
HSO4-	1.506	1.513
H2SO4	-0.834	-0.841
H+	0	0

## ANEXO

### UNA NOTA ACERCA DE LA ESPECIACION QUIMICA

Dr. Alberto Zirino

En la química, el término, "Especiación Química", está comprendido en la descripción de las posibles y variadas formas que se asúmen se encuentran en solución en el agua de mar. La idea de la especiación nació de la necesidad de obtener mayor información acerca de una sustancia en solución, la cual podía ser obtenida mediante la determinación analítica de su concentración, la cuál tradicionalmente nos da valores de la sustancia por masa de agua.

Tradicionalmente, el esquema básico de la especiación era el filtrado del agua através de filtros de 0.45 micrones para separar las formas claramente particuladas de las disueltas. El término disuelto, es citado debido a que la filtración provee solamente una definición operacional, lo que tiene poco que ver con una solución verdadera. Partículas coloidales, bacterias pequeñas y fragmentos de proteínas son todos clasificados dentro de la materia disuelta.

Una vez que la separación tradicional se ha realizado, el siguiente paso es intentar separar cada fracción en componentes orgánicos e inorgánicos. Esto generalmente se hace tratando la

fracción orgánica por medio de reacciones que la cambien a materia inorgánica y dióxido de carbono. En tanto el fósforo inorgánico es medido como ión fosfato colorimétricamente, al combinarlo con un reactivo el cual produzca color al formar el compuesto. El fósforo orgánico lábil es oxidado con una decoloración para producir el ión fosfato, que es cuantificado por medio de la formación de compuesto. El Fósforo total, que contiene el residuo o las fracciones refractáreas tanto orgánicas, es determinado por el tratamiento de la muestra con ácido (oxidante) caliente, posteriormente determinado el ión fosfato resultante

Resinas de intercambio iónico son utilizadas también para la extracción de metales traza y para diferenciar compuestos entre polares y no polares. Similarmente, la extracción por medio de solventes es usada para separar las fracciones orgánicas de la inorgánicas. Finalmente, la fotooxidación puede ser utilizada para destruir y separar selectivamente compuestos orgánicos del agua de mar.

Otras técnicas como ultrafiltración, centrifugación, diálisis y filtración en gel han sido utilizadas para especiar basadas en el tamaño de la molécula y en su peso. Adicionalmente existe métodos de "Química húmeda", que diferencian una buena cantidad de estados de oxidación-reducción de la siguiente manera.

El problema inherente en la determinación de la especiación es que la mayoría de los métodos para determinar sustancias traza

en solución se hacen en base la alteración de la solución química. De ese modo alterando el estado fisicoquímico de la sustancia para ser determinada. El problema es complejo por la razón de que muchas sino la gran mayoría de las sustancias en el agua de mar, tanto orgánicas como inorgánicas existen en estado metaestables, pseudocoloidal o adsorbidas en pseudocoloides. De ese modo métodos físicos como la centrifugación y ultrafiltración alteran la especiación promoviendo la asociación coloidal. En suma total de los descrito anteriormente, los esquemas presentes de especiación son: 1) definidos operacionalmente y no aportan buena información acerca de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia, 2) sólo formas muy inertes o lábiles pueden ser distinguidas.

Los métodos electroquímicos, tales como la voltametría y potenciometría, los cuáles son relativamente no destructivos y extremadamente sensitivos a la solución química, proveen una mayor esperanza de ser capaces de proveer mejor información acerca de la especiación química.

## ANEXO

### NOTA SOBRE ELECTROQUIMICA

El electroanálisis es un método poderoso para el estudio de especiación química de metales traza, teniendo aplicación también en otros 30 elementos como son: Ag, As, Au, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, I, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, S, Tl, U, V, W, Yb, y Zn. Además, el potencial redox de un electrodo puede ser exacto, preciso y mantenerse sobre un intervalo de potencial. De todos los métodos presentes para la especiación química, el electroanálisis aparece como la mejor opción para el modelaje experimental de biodisponibilidad de los elementos y sus compuestos como ligandos orgánicos e inorgánicos (Florence, 1989).

Las propiedades de las celdas electroquímicas permiten utilizarlas en una gran variedad de formas, para determinar las concentraciones de los iones individuales sobre las propiedades fisicoquímicas. El potencial del electrodo es dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \quad (\text{Ecuación 17})$$

donde "ox" y "red", indican las especies oxidadas y reducidas respectivamente. La R es la constante de los gases, T es la

temperatura absoluta ( $K^{\circ}$ ) y  $E^{\circ}$  es una constante característico de los metales y solución, conocida como el potencial estándar del electrodo. Esta ecuación indica que las actividades de la especies oxidadas y reducidas son factores para determinar el potencial de un electrodo, mismo que debe registrar en relación con la actividad que presente la reacción, para que el electrodo sea selectivo iónicamente (Snoeyink y Jenkins, 1987).

Las sustancias iónicas, que dan conductividad al agua se les denomina electrolito, un término que es referido a la solución misma. Cuando el conductor es sólido, al cuerpo se le denomina electrodo (Lyons, 1972).

## ANEXO

### MICROQL (un programa en Basic para determinar el equilibrio químico)

T. David Waite

Este programa utiliza una constante de equilibrio la cual se aproxima a la reducción de energía libre, y está especialmente diseñado para su aplicación en aguas naturales. El programa utiliza los conceptos de especie y componente. Las especies son definidas como cada entidad química que va a ser considerada en el problema, mientras que un grupo de componentes, es definido de manera de que cada especie pueda ser escrita como resultado de una reacción que envuelva sólo a los componentes (ejemplo: para la especie  $\text{CaCO}_3$ , existen los componentes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{=}$ ).



Por cada componente existe una ecuación de balance de materia, que asociadas entre sí, para cada especie, forman la ecuación de ley de masas de la especie, estos dos grupos de ecuaciones definen el problema de equilibrio químico.

Todas las especies que son combinaciones lineales de los componentes escogidos, y que han sido incluidos en una base de datos termodinámicos, (asociados con constantes de formación),

son entonces considerados en :

- |                   |  |
|-------------------|--|
| Especies Tipo I   | Especies solubles que corresponden a los componentes señalados.  |
| Especies Tipo II  | Complejos (especies solubles que no son componentes.   |
| Especies Tipo III | Sólidos precipitados que no se disuelven, aún cuando su cantidad sea negativa. Ejemplo son gases a presión parcial o simplemente una fase sólida que sea especificada a estar presente. Además si la concentración de cualquier especie soluble tiene que ser arreglada (ejemplo: pH), esta cantidad corregida es considerada en el grupo III de tipo de especies. |
| Especies Tipo IV  | Son sólidos precipitados que pueden ser disueltos, si la cantidad presente es menor a cero.  |
| Especies Tipo V   | Son sólidos disueltos que pueden precipitarse, si la solubilidad del producto es excedida.   |
| Especies Tipo VI  | Son especies que no son consideradas para nada (ej. sólidos que no   |

son susceptibles a precipitarse).

El MICROQL no contiene rutinas para corregir los efectos de la fuerza iónica y por temperatura, de manera que las constantes de estabilidad iónica deben ser dadas para el sistema con condiciones cercanas a cero fuerza iónica o 25 grados Centígrados.

El sistema matemático de este programa, se basa directamente en las definiciones de especie, componente y de las expresiones de balance de materia además de la ley de masas, dadas por las ecuaciones 18 y 19 respectivamente:

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = b_k \quad k = 1 \dots M \quad (\text{Ecuación 18})$$

donde  $n_i$ , es el número de moles de las especies  $i$ ,  $N$  es el número total de especies en el sistema,  $M$  es el número de componentes independientes,  $a_{ki}$  es el número de moles del componente  $k$  y  $b_k$  es el número total de moles para cada componente  $k$ .

Las ecuaciones de ley de masas para todas las especies en sistemas acuáticos, pueden ser descritas de la siguiente manera:

$$C_i = K_i^c \prod_{j=1}^m X_{ij}^{a_{ij}} \quad \text{para } i = 1 \dots m \quad (\text{Ecuación 20})$$

donde  $C_i$  es la concentración de las especies  $i$ ,  $K_i$  es la concentración (constantes de formación) para las especies  $i$ ;  $X_j$  es la concentración del componente  $j$ ;  $a_{ij}$  ( $a$  en la fórmula) es el coeficiente estequiométrico del componente  $j$  en las especies  $i$ .

$$C_i = K_i^C \prod_{j=1}^a X_{ij}^a \quad \text{para } i = 1 \dots m \quad (\text{Ecuación 21})$$

esta ecuación puede escribirse en forma de matriz.

$$C = K^C + A * X \quad (\text{Ecuación 22})$$

donde C es la columna vectorial de C,  $K^C$  es la columna K; A es la matriz de los coeficientes estequiométricos y X es la columna X. Pudiéndose escribir una ecuación similar de balance de materia:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} C_i - T_j = Y_j \quad \text{para } j = 1 \dots m \quad (\text{Ecuación 23})$$

donde T es la concentración total del componente j, y Y es el error en la ecuación de balance de materia.

Esta ecuación puede también escribirse en forma de matriz:

$$A * C - T = Y \quad (\text{Ecuación 23})$$

donde A es la matriz de coeficientes estequiométricos, C es la columna vector de  $c_j$ , T es la columna vector de  $T_j$  de esa manera Y es la columna vector  $Y_j$ .

En los problemas de equilibrio químico, generalmente se toman las concentraciones (analíticas) totales de todos los componentes, las constantes estequiométricas y de estabilidad de todas las especies, y se busca las concentraciones en el equilibrio para todos los componentes.

Para un mayor detalle en las matemáticas del modelo es recomendable remitirse al manual del MICRODQL (Westall, 1986).



## BIBLIOGRAFIA

- Bard, J. A., 1970, **EQUILIBRIO QUIMICO**, edit. Harper & Row Publishers INC., México, p. 222
- Bruthland, K.W., 1983, **TRACE ELEMENTS**, en Riley J.P. y R. Chester, 1983, **Chemical Oceanography**, vol 8, cap. 45. p.p.: 157 - 215.
- Culkin, F., 1965, **THE MAJOR CONSTITUENTES OF SEA WATER**, capítulo 4 en Riley, J.P. y G. Skirrow, 1965, **Chemical Oceanography**, vol. 1, edit. Academic Press, Londres Inglaterra, p.p.: 121 - 158.
- Dickson, A.G. y M. Whitfield, 1981, **AN ION-ASSOCIATION MODEL (AT 25°C AND 1 ATM TOTAL PRESSURE) IN ELECTROLYTE MIXTURRES RELATED TO SEAWATER (IONIC STRENGTH < 1 MOL Kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O)**, *Marine Chemistry*, 10 (1981), p.p. 315 - 333
- Florence, T.M., 1989, **ELECTROCHEMICALS TECHNIQUES FOR TRACE ELEMENT SPECIATION IN WATERS**, Capítulo 4 en: Batley, Graeme E., 1989, **Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems**, edit. CRC, Florida E.E.U.U., p.p. 77 - 107.
- Garrels, R.M. y C.L., Christ, 1965, **SOLUTIONS, MINERALS AND EQUILIBRIA**, Edit. Harper & Row, San Francisco, EE.UU. p. 450.

- Garrels, R.M. y M.E., Thompson, 1962, A CHEMICAL MODEL FOR SEA WATER AT 25°C AND ONE ATMOSPHERE TOTAL PRESSURE, American Journal of Science, vol 260, Enero 1962, p.p. 57 - 66.
- Goldberg, E.D., MINOR ELEMENTES IN SEA WATER, en Riley, J.P. y G. Skirrow, 1965, Chemical Oceanography, vol 1, capitulo 5, edit. Academic Press, Londres, Inglaterra p.p. 163 - 164.
- Horne, R. A., 1969, MARINE CHEMISTRY, Edit. Wiley-Interscience, EEUU, pp. 170 - 189.
- Jagner, D., 1981, POTENCIOMETRIC TITRATIONS, en: Whitfield, M. y D.Jagner, 1981, Marine Electrochemistry, ed. John Wiley & Sons, Nueva York, E.E.U.U., p.p. 263 - 327.
- Kenneth, S. Johnson y R. M. Pytkowicz, 1978, ION ASSOCIATION OF  $\text{Cl}^-$ , WITH  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  AND  $\text{Mg}^{2+}$  IN AQUEOUS SOLUTIONS AT 25°C, American Journal of Science, vol.278, Diciembre 1978, p.p. 1428 - 1447.
- Kester, D.R, S. Ahrland, Beasley, T.M., M., Bernhard, Branica, M., I.D., Campbell, Eichhorn, G.L., K.A., Kraus, Kremling, K., F.J., Millero, Nürnberg, H.W., A., Piro, R.M., Pytkowicz, Steffan, I., y W. Stumm, 1975, CHEMICAL SPECIATION IN SEAWATER GROUP REPORT, Editado por Goldberg en Dahleim Workshop on the Nature of Seawater, E.E.U.U., p.p. 17 - 41.

- Kester, D. R. y R. M. Pytkowicz, 1969, SODIUM, MAGNESIUM AND CALCIUM SULFATE DINPAIRS IN SEAWATER AT 25°, *Limnology and Oceanography*, 14, No.5, p.p. 686 - 692.
- Kester, D. R. y R. M. Pytkowicz, 1968, MAGNESIUM SULFATE ASSOCIATION AT 25° IN SYNTHETIC SEAWATER, *Limnology and Oceanography*, 13, No 3, p.p. 670 - 674.
- Lyons, E.H., 1967, INTRODUCTION TO ELECTROCHEMISTRY, Edit. D.C. Heath and Company, Boston, E.E.U.U.
- Millero, F.J., J.P., Hershey y Fernandez, M., 1986, THE  $pK^*$  OF TRISH IN Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub> BRINES - pH SCALES, *Geochimia et Cosmochimia Acta*, Vol. 51 p.p. 707 - 711.
- Millero, F.J. y D.R. Schreiber, 1982, USE OF THE ION PAIRING TO ESTIMATE ACTIVITY COEFICIENTS OF THE IONIC COMPONENTS OF NATURAL WATERS, *American Journal of Science*, vol. 282, noviembre 1982, p.p. 1508 - 1540.
- Millero, F.J. y V. Thurnmond, 1983, THE IONIZATION OF CARBONIC ACID IN Na-Mg-Cl SOLUTIONS AL 25° C, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 12, No.6, p.p. 401 - 412.
- Morrison, G.M.P., 1989, TRACE ELEMENT SPECIATION AND ITS RELATIONSHIPS TO BIOAVAILABILITY AND TOXICITY IN NATURAL WATERS, capítulo 2 en: Batley, Graeme E., 1989, *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, edit CRC, Florida, E.E.U.U., p.p. 25 - 43.

- Pytkowicz, R.M., S.E., Ingle y Mehrbach, C., 1974, **INVARIANCE OF APPARENT EQUILIBRIUM CONSTANTS WITH pH**, *Limnology and Oceanography*, Julio, vol. 19 (4), p.p. 665 - 669.
- Pytkowicz, R.M. y J.E., Hawley, 1974, **BICARBONATE AND CARBONATE ION-PAIRS AND A MODEL OF SEAWATER AT 25°C**, *Limnology and Oceanography*, Marzo 1974, vol 19 (2) p.p. 223 - 233.
- Snodgrass, V., L. y D. Jenkins, 1987, **QUIMICA DEL AGUA**, Edit. Noriega Editores, México, p.p. 453 - 470.
- Stumm, W. y J. Morgan, 1981, **ACQUATIC CHEMISTRY, an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**, 2ª edic, Edit. Wiley Interscience, E.E.U.U.
- Turner, D.R. y M. Whitfield, 1987, **AN EQUILIBRIUM SPECIATION MODEL FOR COPPER IN SEA WATER AND ESTUARINE WATERS AT 25°C INCLUDING COMPLEXATION WITH GLYCINE, EDTA, AND NTA**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 5, p.p. 3231 - 3239.
- Waite, D.T., 1989, **MATHEMATICAL MODELING OF TRACE ELEMENT SPECIATION**, capítulo 5 en : Batley, Graeme, E., 1989, **Trace Element Speciation Analytical Methods and Problems**, Edit. CRC, Florida, E.E.U.U., p.p. 118 - 186.
- Weast, R.C., Ph.D. y Ph.D. J.A., Melvin, 1982, **CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS**, 63ªva edic. Edit. CRC Press, E.E.U.U.

Westall, J.C., 1986, MICROQL; A CHEMICAL EQUILIBRIUM PROGRAM  
IN BASIC, Department of Chemistry, Oregon State Univer-  
sity, Corvallis, Oregon, E.E.U.U.

Zirino, A., y Yamamoto, S., 1972, "A pH-DEPENDENT MODEL FOR  
A CHEMICAL SPECIATION OF COPPER, ZINC, CADMIUM, AND  
LEAD IN SEAWATER, Limnology.Oceanog. vol 17 (5) p.p.  
661-671.