

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS  
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

*Evaluación de sensores para las mediciones  
del potencial redox en agua de mar*

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
PRESENTA

---

**LORENA MARGARITA RIOS MENDOZA**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA

Mayo del 2001.

## Resumen

Para las mediciones del potencial redox en sistemas acuosos naturales se han usado diferentes sensores, siendo el electrodo de Pt el más usado. Sin embargo, se ha observado que este electrodo no es completamente inerte y funciona principalmente como un sensor de pH al trabajar como una pareja de Pt<sup>0</sup>/PtO, que bajo la siguiente ecuación,  $E_H = 0.88 - 0.059 \text{ pH}$ , responde únicamente a los cambios de pH. El objetivo principal de esta tesis fué la de encontrar un electrodo redox de respuesta electroquímica más rápida que los usados en la actualidad.

Se usó un grupo de cinco electrodos inorgánicos inertes; Pt, Grafito, Carbón vitrificado, Au e Ir. El diseño experimental consistió de mediciones simultáneas del potencial redox, pH y oxígeno disuelto en agua de mar sintética amortiguada. Los electrodos mostraron una respuesta electroquímica diferente, siendo el electrodo de iridio el que mostró una mejor respuesta potenciométrica.

Con fines comparativos se usó al electrodo de platino, dado que en la actualidad es el más usado para las mediciones del potencial redox. Las mediciones a las que se sometieron los electrodos de platino y de iridio fueron: variaciones de O<sub>2</sub> manteniendo el pH constante y variaciones de pH manteniendo el O<sub>2</sub> constante. Mediciones de algunos pares redox en agua de mar sintética (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>). Mediciones en medio natural en una planicie lodosa de San Quintín, Baja California. Mediciones de potencial redox en agua de mar natural. Los resultados muestran que las respuesta mas cercanas a las predichas por un modelo termodinámico son las del electrodo de iridio. El cálculo del potencial redox se hizo mediante el uso del programa de computación, MINEQL+. El electrodo de platino, en general pareció responder de manera mas lenta que el iridio.

Se concluye que el iridio funciona como un sensor redox de rápida respuesta electroquímica, reproducible y confiable. En general, la respuesta pE, de los electrodos es rápida cuando están cercanos a el pE del agua de mar sintética amortiguada, siendo la pareja dominante del sistema O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya que las concentraciones de otros pares redox son tan bajas que no muestran la suficiente capacidad redox como para ser medida o identificada por los sensores redox. Por último, se establecen varias alternativas para estudios experimentales futuros.

# ***Evaluación de sensores para las mediciones del potencial redox en agua de mar***

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
PRESENTA**

**LORENA MARGARITA RIOS MENDOZA**

**APROBADA POR:**

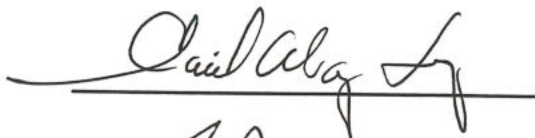
  
**DR. JOSE VINICIO MACÍAS ZAMORA**  
DIRECTOR DE TESIS

**SINODALES:**

**DR. ALBERTO ROCCO ZIRINO WEISS**



**DR. SAUL ALVAREZ BORREGO**



**DR. ANDREW DICKSON**



**DR. STUART BELLI**



**IMAGINA QUE NO HAY FRONTERAS  
NO ES DIFICIL HACERLO  
NADA POR QUE MATAR O MORIR  
NI RELIGION TAMPOCO;  
IMAGINA A TODA LA GENTE  
VIVIENDO LA VIDA EN PAZ.**

**JOHN LENNON.**

A MI PRECIOSA

*JANIS ANAYANSI*

Y A MI GRAN RETO

*ALAM SUA*

POR SUPUESTO.

## DEDICATORIAS

*PARA MAGUE Y BALTAZAR CON MUCHO AMOR Y  
RESPETO.... Gracias por todo!*

*A MI GORDITO POR SU GRAN AMOR Y BUENA ONDA ...gracias  
por caminar a mi lado ayudándome a lograr metas y por tu apoyo incondicional  
en cada nuevo reto.*

*A MIS HERMANAS: Porque el tiempo y las tempestades no lleguen a  
separar nuestros caminos y conservar por siempre un lazo de amor y amistad.  
Sinceramente para ellas, mis hermanas: LUZ, de quien uno puede aprender a  
tener realmente paciencia ante las broncas de la vida. JUANILLA, por su  
apoyo en todo momento y por ese orgullo único en la familia. Y ROSA, quién a  
la fecha sigue siendo un enigma con una rebeldía innata.*

*A MIS HERMANOS: BALTAZAR, JOSE LUIS Y VALDITO.  
Porque siempre pueda contar con ustedes y que el tiempo, la lejanía y las malas  
vibras no nos separe nunca!*

*Y OBTAMENTE! ... A Todos y cada uno de los integrantes de mi familia  
que para enumerarlos se me acaba la tinta. Recuerden que cualquier logro, pero  
sobre todo aquellos especiales necesitan ser compartidos con personas especiales y  
quién más que ustedes mi FAMILIA!!!*

## AGRADECIMIENTOS

### A MI DIRECTOR DE TESIS:

*Dr. J. Vinicio Macias Z. en primer lugar por ser buena onda y aliviado. Por tener siempre un comentario positivo. Mil Gracias!. Por brindarme apoyo en momentos bastante criticos en mi etapa de estudiante. Por la confianza ofrecida para la finalización de mi trabajo de tesis y por permitirme formar parte de tu equipo y mostrarme el camino al fabuloso mundo de la investigación.*

### A MIS SIMONDALES:

*Muy especialmente al Dr. Alberto R. Zirino W. de quien aprendi tanto y de quien recibí siempre un trato amistoso, gracias por todo, ten por seguro que no fallaré!*

*A los Doctores Saúl Alvarez Borrero, Andrew Dickson y Stuart Belli, sinceramente Gracias por esos momentos brindados para la revisión de mi trabajo, por sus atinados comentarios y por todo su apoyo.*

*A CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por su apoyo económico en la duración de mis estudios de maestría y doctorado.*

*A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA y al INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS por hacer posible la realización de mi trabajo*

*A TODOS MIS CUATES: Martín, Chava, Griselda, Primi, Siqueiros, Román, Atilano, Nancy, René, Larios, Vicky, Rogelio, Víctor Hugo, Julio, Víctor M. Albino, que no importando el color que portemos lo bailado nadie no lo quita, Gracias! por haber hecho de esta tarea una gran diversión y esperando que nunca me olviden UN BESO para todos.*

*Y A TODOS los integrantes del IIO, que no me alcanzo la hoja para mencionar, pero que de alguna manera contribuyeron a que mi estancia en este instituto fuera una gran pachanga ...*

**GRACIAS!!**

## CONTENIDO

	Página
<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del Problema	9
1.2 Antecedentes Teóricos	11
1.2.1 Mediciones del Potencial Redox	17
1.2.1.1 Electrodo de Referencia	18
1.2.1.2 Electrodo Redox	22
1.2.1.3 Calibración de electrodos redox	25
1.3 Consideraciones Teóricas para el cálculo del potencial redox	26
1.4 Hipótesis	31
1.5 Objetivos Generales	31
1.5.1 Objetivos Particulares	32
<b>2. METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
2.1 Celdas de referencia	33
2.2 Selección del sensor redox	35
2.3 Calibración y limpieza de electrodos redox	37
2.4 Mediciones simultáneas de pH, O <sub>2</sub> (disuelto) y EH	39
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>41</b>
3.1 Calibración de las celdas de referencia	41
3.2 Selección del sensor	42
3.3 Calibración de los electrodos redox	49
3.4 Experimentos con variaciones de concentración de O <sub>2</sub> a pH constante	50
3.5 Experimentos con variaciones de pH a concentración de O <sub>2</sub> constante	55
3.6 Experimentos con diferentes pares redox	56
3.7 Mediciones de pE en agua de mar natural	61
<b>4. DISCUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
<b>6. LITERATURA CITADA</b>	<b>72</b>
<b>7. ANEXO A. Resultados del modelo MINEQL+</b>	<b>78</b>
<b>8. ANEXO B. Recomendaciones Futuras</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Perfil de un sedimento marino que muestra la distribución vertical del Mn total, disuelto, EH, pH y carbón total disuelto (tomado de Libes, 1992)	7
2	Perfiles idealizados de profundidad y concentraciones en sedimentos marinos para (a) EH; (b) $MnO_2$ y $Mn^{2+}$ ; (c) $NO_3^-$ , $NO_2^-$ y $NH_4^+$ ; (d) $Fe_2O_3$ y $Fe^{2+}$ ; (e) $O_2$ y $H_2S$ ; (f) $\Sigma CO_2$ y $CH_4$ (tomado de Libes, 1992)	9
3	Diferentes celdas simples para un electrodo de hidrógeno	20
4	Diagrama típico de un electrodo de Calomel	21
5	Reacción redox homogénea en una solución acuosa y la transferencia heterogénea de electrones a través de la superficie del electrodo	23
6	Comparación del pE calculado(MINEQL+) usando dos diferentes parejas redox; 1) $O_2/H_2O$ ; 2) $O_2/H_2O_2$ . En agua de mar sintética amortiguada (pH~8).	30
7	Celda de Calomel construida en el laboratorio	34
8	Mediciones simultáneas de pH, $O_2$ y potencial redox con los sensores de Ir y Pt	36
9	Electrodo de Iridio	38
10	Toma de datos para las mediciones del potencial redox en una planicie lodoso de Bahía Falsa en San Quintín (B.C.); a) Toma de datos de pH y oxígeno disuelto mediante el uso de un CTD. b)Toma de datos de los electrodos de Ir y Pt.	40
11	Valores de pE medido contra el pE calculado (MINEQL+) para los diferentes sensores redox; Au, Carbón vitrificado, Ir, Carbón grafito y Pt	43
12	Respuesta de los electrodos ante los cambios de presión de oxígeno (atm) en agua de mar sintética amortiguada, para los electrodos de Au, Carbón vitrificado y Carbón grafito.	45
13	Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los	46

- cambios de  $O_2$  (atm) en relación al tiempo (min). Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo.
- 14 Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los cambios de  $O_2$  (atm) en relación al tiempo (min). Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo. 47
  - 15 Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los cambios de  $O_2$  (atm) en relación al tiempo (min). Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo. 48
  - 16 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de concentración de oxígeno (atm) en el agua de mar sintética amortiguada. 51
    - a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .
    - b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido.
  - 17 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de concentración de oxígeno (atm) en el agua de mar sintética amortiguada. 52
    - a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .
    - b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido.
  - 18 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de concentración de oxígeno (atm) en el agua de mar sintética amortiguada. 53
    - a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .
    - b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido.
  - 19 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de concentración de oxígeno (atm) en el agua de mar sintética amortiguada. 54
    - a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .
    - b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido.
  - 20 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. 57
    - a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento (min)

- b) Muestra la relación pH-pE
  - c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.
- 21 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. 58
- a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento (min)
  - b) Muestra la relación pH-pE
  - c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.
- 22 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. 59
- a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento (min)
  - b) Muestra la relación pH-pE
  - c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.
- 23 Respuesta electroquímica de los electrodos Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. 60
- a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento (min)
  - b) Muestra la relación pH-pE
  - c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.
- 24 Gráfica de cajas y bigotes donde se muestra la diferencias en las medias de los valores de pE medidos con los electrodos de Ir y Pt en agua de mar natural. 63
- 25 El potencial redox medido en una planicie lodosa, en Bahía Falsa, San Quintín, B.C., con los electrodos de Ir y Pt. 64
- 26 Reproducibilidad de la respuesta potenciométrica de los electrodos Ir y Pt ante cambios en la concentración de O<sub>2</sub> disuelto en agua de mar sintética amortiguada, pH = 8.02 (marzo15-2001) 93
- 27 Reproducibilidad de la respuesta potenciométrica de los electrodos Ir y Pt ante cambios en la concentración de O<sub>2</sub> disuelto en agua de mar sintética amortiguada, pH = 7.91 (marzo16-2001) 94

## LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
I Formas oxidadas y reducidas de algunos de los elementos en aguas naturales	4
II Reacciones redox y cantidades necesarias para eliminar el contenido de oxígeno en el agua a 25°C, asumiendo que la saturación del oxígeno acuoso es de 8.25 mg/l ( $2.58 \times 10^{-4}$ M) de las especies de carbón como C, NH <sub>3</sub> como N, H <sub>2</sub> S como S, Mn y Fe	6
III Calibración de la celda de Calomel contra el electrodo estándar de Hidrógeno a diferentes temperaturas	39
IV Potenciales de los sensores redox contra el electrodo de referencia calomel en diferentes soluciones.	47
V Pendientes (mV/pH) de los electrodos obtenidas con la calibración de las diferentes soluciones: a) Hidroquinona disuelta en amortiguadores NIST para pH 4 y 7 b) Agua de mar sintética amortiguada a pH ~ 8.1 y 6.78	48
VI Pendientes para los electrodos Iridio y Platino, en los diferentes experimentos presentados en las Figuras 14b-17b (pH~7.20).	53
VII Pendientes para los electrodos de Iridio y Platino en los diferentes experimentos presentados en las Figuras 18c-21c (pO <sub>2</sub> ~ 0.16 atm).	54
VIII Resultados de pE medidos y calculados para diferentes pares redox disueltos en agua de mar sintética (pO <sub>2</sub> (atm) ~0.13).	59
IX Mediciones de pE en agua de mar natural	60

## 1. INTRODUCCION

Existen dos componentes fundamentales del medio ambiente natural acuoso, protones y electrones. La concentración o de manera más apropiada, la actividad de los protones en un sistema acuoso natural indica el grado de acidez o basicidad que usualmente se expresa como pH ( $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ ). En cambio, el potencial redox EH ó pE ( $\text{pE} = -\log a_{\text{e}^-}$ ) es tan solo una expresión de la tendencia de la reversibilidad del sistema redox, a ser oxidado o reducido (Zobell, 1946; Sillén, 1952; Baas-Becking, 1960; Bates, 1964).

Los estudios del potencial redox y del pH son fundamentales para el entendimiento de los sistemas acuosos, ya que juntos reflejan la especiación de diferentes elementos que a su vez directa o indirectamente afectan los procesos químicos en el medio ambiente natural (Govett, 1994). Cabe mencionar que la importancia del estado redox de un elemento, determina su conducta química (por ejemplo, la solubilidad del Fe, Mn) y biológica, incluso su toxicidad (por ejemplo; Cr, Hg, Se, etc), así como su movilidad en el medio ambiente natural (Langmuir, 1997).

El potencial redox es un factor de intensidad en el mismo sentido que lo son la temperatura y el pH. El pE no indica la capacidad reductora u oxidativa del sistema, así como la temperatura no dice cuántas calorías contiene el sistema ni el pH dice cuál es su capacidad amortiguadora. No hay que olvidar que la capacidad reductora u oxidativa de un sistema esta en función de la cantidad de electrones que pudieran ser involucrados en una reacción, mientras que el potencial redox (factor de intensidad) es una medida de la tendencia de escape de electrones (Zobell, 1946).

En los sistemas oceánicos, los procesos biogeoquímicos se encuentran fuertemente influenciados por las reacciones redox, sin embargo, la mayoría de éstas reacciones son de cinética muy lenta sin

mediadores catalíticos y en algunas de las ocasiones no se llegan a obtener verdaderos equilibrios redox, afortunadamente existen mediadores biológicos para estas reacciones que tienden a crear un pseudo-equilibrio que puede tomarse como lo más próximo a un estado-estacionario y a partir de esto hacer aproximaciones de equilibrio que puedan ser utilizadas en los cálculos de especiación redox (Chester, 1990; Barcelona y Holm, 1991).

En los sedimentos, el potencial redox es el factor más importante que determina la estabilidad y la transformación bioquímica de la materia orgánica, así como la distribución, tipo y actividad fisiológica de las bacterias y otros microorganismos que se encuentran en los sedimentos (Teasdale et al., 1998).

De la misma manera, dentro de las células la energía redox es transportada mediante la transferencia de electrones a través de moléculas llamadas acarreadoras de electrones, siendo los organismos fotosintéticos los que usan la energía solar para sintetizar moléculas que son termodinámicamente inestables y los organismos no-fotosintéticos tienden a transformar estos compuestos a formas estables mediante reacciones redox. En el océano la energía solar se convierte en materia orgánica o se libera en forma de calor, manteniendo así el balance del estado-estacionario de la energía redox.

Los primeros intentos para medir el potencial redox en el medio ambiente marino se iniciaron en 1920 (Mansfield, 1925). Zobell (1946), reconoce la importancia del potencial redox, siendo uno de los pioneros en las mediciones del potencial redox en sedimentos marinos. Baas-Becking y colaboradores (1960), trataron de definir los límites del medio ambiente natural en términos cualitativos del pH y del potencial redox. Sillén (1967), se refiere al potencial redox como una variable maestra en la química de la atmósfera, tierra y océanos. Morris y Stumm (1967) concluyen que las mediciones de potenciales redox frecuentemente dan resultados poco

interpretativos debido a que la mayoría de las mediciones en aguas naturales representan potenciales mezclados. Whitfield (1969, 1974) discute las limitaciones del empleo de las mediciones del potencial redox en aguas naturales y de las limitaciones termodinámicas del uso del electrodo de platino en las mediciones del potencial redox. Vershinin (1983), señala que los valores del electrodo de platino deben ser considerados únicamente como característicos de redox relativos. Se ha sugerido el uso de otros materiales como el oro y el carbón vitrificado como sensores redox alternativos al platino (Langmuir, 1997; Grenthe, 1992).

Hay que recordar que los electrones libres al igual que los protones libres, no existen en solución durante un periodo apreciable. Así, el protón siempre está unido a una molécula ó ion en solución lo mismo que los electrones y sus actividades pueden ser medidas electrométricamente con electrodos y obtener el pH y el EH ó pE (Zobell, 1946; Baas-Becking, 1960; Stumm y Morgan, 1981, Thorstenson, 1984). La suma de ambas variables es constante, lo que significa que si una sube la otra baja. Cabe señalar que la analogía del  $pE = \log(a_{e^-})$ , con el  $pH = -\log(a_{H^+})$  es una conveniencia matemática que no implica ninguna analogía química. Como ejemplo se tiene que la mayoría de las reacciones que involucran protones son reversibles, mientras que las que involucran electrones usualmente no lo son (Hosttler, 1984; Thorstenson, 1984; Stumm y Morgan, 1996)

Muchos de los elementos que forman parte natural del océano no cambian su estado de oxidación, dentro de éstos están los llamados constituyentes mayores. Sin embargo, como se puede observar la tabla I resume los elementos que cambian su estado de oxidación y que se encuentran en las aguas naturales (D. Dryssen y M. Wedborg, 1980). Dentro de los ciclos geoquímicos de elementos que están en función de las reacciones de óxido reducción están, por ejemplo:

*Arsénico.* De su estado de oxidación depende su solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad. De ahí la importancia de conocer sus transformaciones entre especies de un estado de oxidación a otro y con esto tratar de hacer una interpretación de su conducta en el medio ambiente.

**Tabla I.** Formas oxidadas y reducidas de algunos de los elementos en aguas naturales.

<b>FORMA OXIDADA</b>	<b>FORMA REDUCIDA</b>
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub> -HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO, (CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , C, (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , CH <sub>4</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , NHCO <sub>(proteína)</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S-SH <sup>-</sup> -MS-MSH <sup>+</sup> , org-S
H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -VO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	VO <sup>2+</sup> -VO(OH) <sup>+</sup> , V(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>
MnO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>
Co(OH) <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	As(OH) <sub>3</sub>
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>

\*Tomada de D. Dryssen y M. Wedborg (1980)

El potencial redox entre el As(III) y el As(V) esta representado en la siguiente ecuación;

$$[\text{As}(\text{OH})_3]/[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2[\text{e}^-]^2 = 10^{18.9} \quad E^{\circ} = 0.559 \text{ V} \quad (1)$$

donde, a pH = 8 la especie dominante es el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  del As(V). Trabajos como Masscheleyn y colaboradores (1991), estudiaron la influencia del potencial redox y el pH en la especiación del arsénico y su solubilidad en suelos contaminados.

*Cromo.* El Cromo existe en las aguas naturales en dos estados de oxidación, Cr(III) y Cr(VI), que se caracterizan por tener diferente comportamiento químico, biodisponibilidad y toxicidad. Pettine (2000), ha mostrado, mediante el uso de modelos de circulación para la especiación del cromo en aguas naturales, que el Cr (III) es oxidado por los óxidos de Mn y el Cr(VI) es reducido por procesos regulados biológicamente y por compuestos no especificados (Fe(II) y orgánicos). Las interconversiones del Cr(III) – Cr(VI) en la capa fótica del sistema acuático son fuertemente controladas por el Fe(II) y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  producidos fotoquímicamente. Pettine (2000) concluye que a condiciones oceánicas, esto es, pH = 8.1, I= 0.74,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ nM}$  y  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ nM}$ , el balance entre la reducción del Cr(VI) por el Fe(II) y la oxidación del Cr(III) por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  solo se alcanza cuando el Cr (III) tiene la misma concentración del Cr(VI).

*Manganeso y Fierro.* El Fe y el Mn son considerados elementos bioactivos. Los procesos redox parecen ser las mejores alternativas para explicar la conducta de este tipo de constituyentes menores en los sistemas acuosos. Los óxi-hidroxidos de Fe y Mn se encuentran en los sedimentos marinos, así como, partículas discretas y adheridos en la superficie de otros minerales (Hem, 1978; Sorensen, 1987; Sunda 1990; Cappellen, 1996). El Fe(II) y el Mn(II) son formas redox termodinámicamente inestables en presencia de Oxígeno. Sin embargo, su cinética lenta de combinada con la reducción de sus óxidos por la materia orgánica generada biológicamente,

conlleva a que en la superficie oceánica se encuentren preferentemente en su estado de oxidación de (II).



y



Tanto la oxidación del Fe(II) como la del Mn(II) son procesos muy lentos (Von Langen et al., 1997; Sarthou et al., 1997). De igual manera, en la interfase agua-sedimento, estos elementos son reducidos. En la figura 1, se puede observar la formación de un máximo para el Mn(II) disuelto. De manera general, las especies reducidas se difunden a través del poro de agua formando gradientes de concentración. Estos iones eventualmente, sufren una difusión hacia la zona óxica y ahí son precipitados cuando son oxidados, que a su vez retorna a la zona anóxica donde son redissueltos y reducidos de nuevo (Libes, 1992).

En la interface agua-sedimento, es donde se producen sitios de grandes gradientes físicos, químicos y biológicos (composición de partículas, actividades de las especies químicas, pH, potencial redox y actividad biológica, entre otros). Los procesos de transformación tanto química como microbiológica son responsables de los ciclos de elementos entre los sedimentos y el agua (Santschi, et al., 1990). Nitrógeno se encuentra en los sistemas acuáticos en los estados de oxidación de -III a +V. Las formas más importantes son  $\text{NH}_4^+$ , como nitrógeno orgánico disuelto y particulado, disuelto como  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  y de éstos solamente el  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2$  y

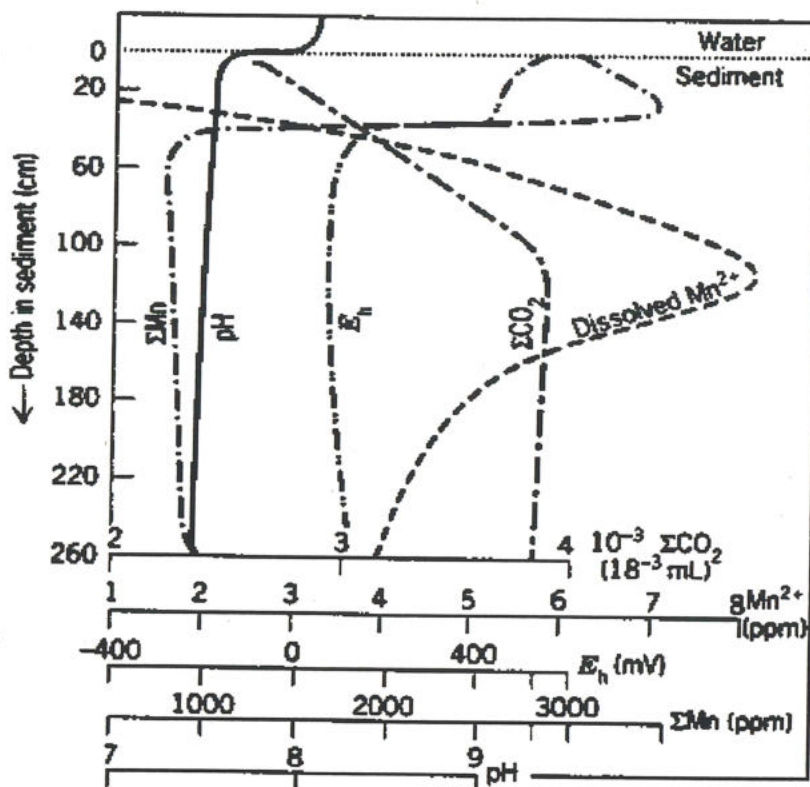


Figura 1. Perfil de un sedimento marino que muestra la distribución vertical del Mn total, disuelto, EH, pH y carbón total disuelto (tomado de Libes, 1992).

$\text{NO}_3^-$  son termodinámicamente estables bajo condiciones de pE-pH encontradas en las aguas naturales. En ausencia de luz, todas las transformaciones de las reacciones del nitrógeno son catalizadas biológicamente (Santschi, et al., 1990).

Finalmente se puede decir que el carbón orgánico, dependiendo de su estado de oxidación, generalmente, es el reductor más fuerte, particularmente en los sedimentos acuáticos. La Tabla II muestra un resumen de las posibles reacciones redox que se llevan a cabo en aguas

naturales y en la Figura 2, se muestran unos perfiles idealizados relacionados en relación al potencial redox.

**Tabla II.** Reacciones redox y cantidades necesarias para eliminar el contenido de oxígeno en el agua a 25°C, asumiendo que la saturación del  $O_{2(ac)}$  es de 8.25 mg/l ( $2.58 \times 10^{-4} M$ ) de las especies de carbono como C,  $NH_3$  como N,  $H_2S$  como S, Mn y Fe.

Reacción	Estado de Oxidación	Cantidad de Reductor (mg/l)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-4(C)	1.6
$NH_3 + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + H_2O$	-3(N)	1.8
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	0 (C)	3.1
$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	-2(S)	4.1
$HCOOH_{(ac)} + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	+2 (C)	6.2
$Mn^{2+} + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+$	+2(Mn)	28.3
$Fe^{2+} + 1/4 O_2 + 5/2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$	+2 (Fe)	57.6

Tomada de Langmuir, 1997.

Las mediciones del potencial redox en la actualidad no son usadas de manera cuantitativa debido principalmente a la falta de un sensor redox de rápida respuesta electroquímica que pueda definir al sistema acuoso mediante una sola medición. El objetivo principal de esta tesis es proponer un sensor redox diferente a los usados en la actualidad de rápida respuesta electroquímica, reproducible y confiable.

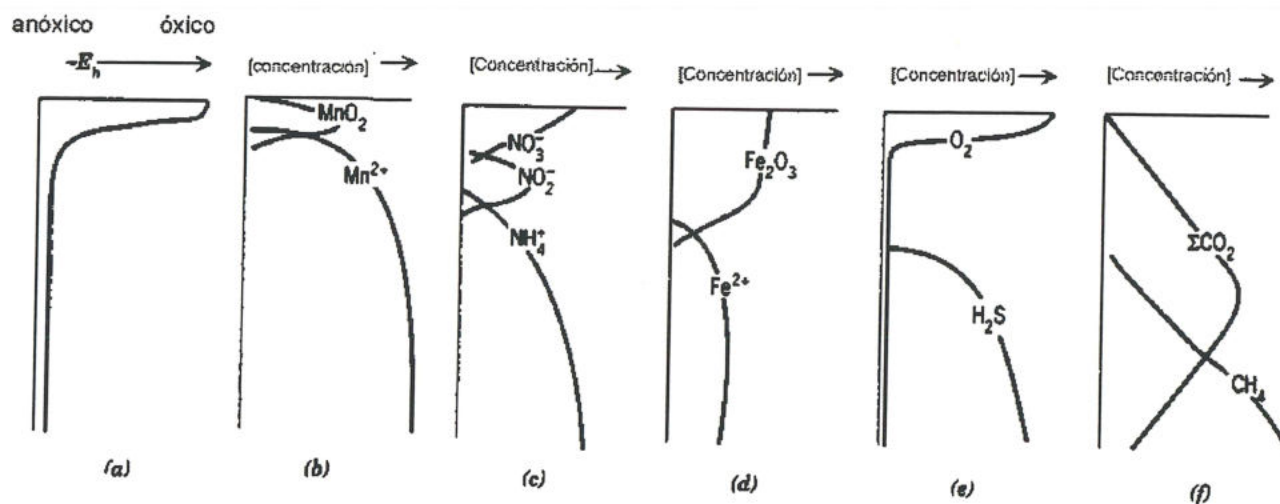


Figura 2. Perfiles idealizados de profundidad y concentraciones en sedimentos marinos para (a) EH; (b)  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ; (c)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ; (d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ; (e)  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ; (f)  $\Sigma\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  (tomada de Libes, 1992).

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El potencial redox, como se mostró en la introducción, es un parámetro de gran importancia en la descripción y predicción de muchos elementos que se encuentran en más de un estado de oxidación en el medio ambiente natural. Sin embargo, la aplicación de este concepto al sistema acuoso natural es muy problemático y aunque existe un gran número de publicaciones de mediciones redox en estos sistemas, las interpretaciones de los valores no han sido fáciles, ya que no se ha podido explicar sí el pE medido es para la caracterización de todo el sistema redox. Además, se

tiene poca comprensión de los procesos que ocurren en la superficie del electrodo redox utilizado.

Se ha sugerido que el potencial medido es, en realidad, una mezcla de potenciales (Mansfield, 1925; Morris, 1967; Whitfield, 1969,1974; Stumm, 1978; Champ, 1979; Bricker, 1982; Peiffer, et al., 1992), que representa la interacción de todos los pares redox efectivos a la superficie del sensor. Por lo que para hacer interpretaciones termodinámicas cuantitativas se tendrían que conocer todos los pares redox efectivos al sensor y sus respectivas concentraciones, lo que resulta totalmente impráctico.

Sin embargo, en los ambientes acuosos naturales el número de pares redox que contribuyen de manera significativa al potencial redox es limitado y se le relaciona principalmente con los iones;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y algunas sustancias orgánicas complejas que pueden contribuir al potencial (Morris, 1967; Pettine, 2000). Es claro que las reacciones redox en aguas naturales no están necesariamente en equilibrio, así que las mediciones del potencial redox que se realicen en el campo y las teóricas basadas en la termodinámica van a ser frecuentemente diferentes entre sí.

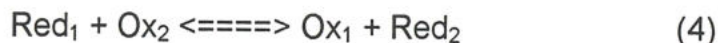
En adición a todo lo anterior existen dos problemas fundamentales: Primero, el sensor redox. El electrodo de platino ha sido el más utilizado para estas mediciones, aunque frecuentemente se haya observado que los valores de EH medidos con este electrodo difieren significativamente de los calculados al usar datos de energía de Gibbs, o los potenciales estándar, o la concentración de la solución. Existen varias razones para tales diferencias; por ejemplo, este electrodo presenta adsorción de sustancias tanto electroactivas como no electroactivas las cuales influyen en las características del intercambio de las especies redox disueltas evitando que actúe como un electrodo inerte (Morris,1967; Whitfield,1969, 1974; Champ,1979; Vershinin,1983; Peiffer,1992). Este sensor en sistemas bien

aereados actúa de manera análoga a la predicha por un electrodo de Pt<sup>0</sup>/PtO (Whitfield, 1974). Cuyo potencial corresponde a la siguiente ecuación;  $E_H = 0.88 - 0.059 \text{ pH}$ . Esto sugiere que el electrodo de Pt se comporta como un electrodo de pH en aguas bien oxigenadas, por lo tanto, no responde a cambios de potencial redox.

Segundo, en la actualidad se esta trabajando en la obtención de soluciones amortiguadoras redox confiables, que permitan calibrar al electrodo redox de manera similar al electrodo de pH. Esto es, para tener un buen control de calidad en el funcionamiento del electrodo de pH, existen soluciones amortiguadoras que permiten que esto se lleve a cabo fácilmente. En cambio, para el electrodo redox, este control de calidad no puede llevarse a cabo con tanta facilidad.

## 1.2 ANTECEDENTES TEORICOS

Las reacciones redox involucran un cambio neto en el estado de oxidación formal de los elementos involucrados en una reacción. Las especies oxidantes son capaces de aceptar electrones y las especies reductoras son capaces de donar electrones. Los electrones libres no pueden existir en soluciones acuosas por lo que toda oxidación debe ser acompañada de su correspondiente reducción y viceversa (Domenico y Schwartz, 1998).



donde Red y Ox, se refieren a las formas reducidas y oxidadas respectivamente.

La aplicación de la ley de acción de masas a un sólo par redox con n transferencia de electrones;



De donde se obtiene la constante de equilibrio, K en donde por simplicidad, se ignoran los efectos de la fuerza iónica;

$$K = [\text{Red}_1] / \{[\text{Ox}_1] (\alpha_{\text{e}^-})^n\} \quad (6)$$

Considerando al electrón como un reactivo participante de la reacción (5), se define la actividad del electrón al equilibrio como (Clark, 1925; Sillén, 1967; Truesdell, 1968; Morel, 1993);

$$\{e^-\} = \{(1/K)([\text{Red}_1]/[\text{Ox}_1])\}^{1/n} \quad (7)$$

esta actividad del electrón, usualmente se expresa en cualquiera de las dos escalas; de pE ó EH. Estas dos escalas se relacionan entre si de la siguiente manera:

$$pE = -\log \alpha_{\text{e}^-} = 1/n \{ \log K - \log [\text{Red}_1]/[\text{Ox}_1] \} \quad (8)$$

$$EH = (2.3 RT/F) pE \quad (8a)$$

ó

$$pE = (F/2.3 RT) EH \quad (8b)$$

esto significa que el pE, puede describirse en términos de un potencial. Asimismo, este parámetro, pE, provee una escala adimensional como la del

pH, mientras que el EH (potencial redox) es una medida en volts (Morel, 1993).

Continuando en el contexto teórico, el potencial redox de un sistema es el potencial que se lleva a cabo cuando todos los pares redox presentes están al equilibrio. Si este equilibrio persiste, significa que todos los pares redox tienen el mismo potencial y el sistema teóricamente tiene un potencial redox al equilibrio.

El mecanismo que permite el establecimiento de la diferencia de potenciales entre un electrodo y su solución, es el cambio en la energía libre del sistema. Esto es, como la diferencia de potencial implica la capacidad de realizar un trabajo eléctrico externo al sistema, la energía para efectuar este trabajo debe originarse por un cambio en el balance de la energía del sistema electrodo-solución (Dick, 1973). Este cambio de energía se encuentra directamente vinculado con el cambio en la composición química de la solución y un cambio de concentración provoca un cambio en la energía libre del sistema electrodo-solución.

La energía libre de este sistema esta dada por la siguiente ecuación;

$$G = H - TS \quad (9)$$

donde; G = energía libre de Gibbs; H = entalpía o calor; T = temperatura absoluta; S = entropía.

Todos los sistemas sea cual fuere su naturaleza, tienden en la medida de lo posible a alcanzar espontáneamente valores menores de G, y para esos sistemas se tiene la siguiente relación;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (10)$$

Para una reacción espontánea,  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es positivo, de modo que  $\Delta G$  resulta negativo. Sin embargo, existe la posibilidad de que  $\Delta H$  sea positiva, pero, en este caso la reacción es controlada por la entropía (el término,  $T\Delta S$ , tiene que ser positivo y grande)(Kotz y Purcell, 1987).

Para una reacción general del tipo



se tiene;

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log \alpha_M^m \alpha_N^n / \alpha_A^a \alpha_B^b \quad (12)$$

donde  $\Delta G^\circ$  es el cambio en energía libre para la reacción indicada cuando la actividad ( $\alpha$ ) es igual a la unidad para todo producto y reactivo, siendo R (1,987 cal mol/ $^\circ$ K) la constante de los gases y T ( $^\circ$ K) la temperatura absoluta.

Esto puede expresarse como;

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log [M]^m [N]^n \dots / [A]^a [B]^b \dots * (\gamma_M)^m (\gamma_N)^n \dots / (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b \dots \quad (13)$$

Por definición;

$$\alpha_M = \gamma * [M] \quad (14)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de la actividad. Sí suponemos que para el equilibrio químico en una solución normal;  $\gamma_M \sim \gamma_N \sim \gamma_A \sim \gamma_B \sim 1$  entonces se tiene;

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log [M]^m [N]^n \dots / [A]^a [B]^b \dots \quad (15)$$

El cambio de energía libre que resulta de la transferencia del número de electrones a través de una cierta diferencia de potencial, E, esta definida por;

$$\Delta G = -nFE \quad (16)$$

Donde, n representa el número de electrones involucrados en la reacción, o transferencia de electrones por mol, F es la constante de Faraday (96,489 coulomb/mol o 23.06 Kcal/V ). De aqui se deduce que;

$$-nFE = -nFE^\circ + 2.303 RT \log [M]^m [N]^n \dots / [A]^a [B]^b \dots \quad (17)$$

y

$$E = E^\circ - 2.303 RT/nF \log [M]^m [N]^n \dots / [A]^a [B]^b \dots \quad (18)$$

Esta ecuacion es llamada de Nernst, y expresa la relación termodinámica entre el potencial redox y la composición de la solución, usando un potencial estándar.

Donde; E, es el potencial de electrodo en volts, que es medido contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) comúnmente denotado como EH.  $E^\circ$ , es el potencial redox estándar de la reacción (volts) y el valor de  $2.303 RT/F$  es de 0.059 V, cuando la temperatura es de 25°C.

A 25°C, la ecuación (12) se transforma en;

$$E = E^{\circ} - 0.059/n \log [M]^m [N]^n \dots / [A]^a [B]^b \dots \quad (19)$$

Recordemos que el  $E^{\circ}$ , es el potencial desarrollado para la reacción involucrada cuando la actividad de los reactivos y los productos es igual a la unidad. Para la ecuación de Nernst, tal como se presenta en (15), se sustituyen las molaridades en lugar de las actividades y los valores unitarios se ven representados por cualquier sustancia en estado sólido o por sustancias solubles a una concentración de 1M en solución.

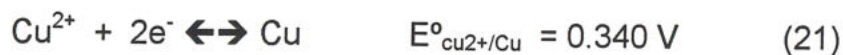
Y a partir de la ecuación (19)

$$E_{\text{ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{ox/Red}} - 0.059/n \log [\text{Red}]/[\text{Ox}] \quad (20a)$$

$$= E^{\circ}_{\text{ox/Red}} + 0.059/n \log [\text{Ox}]/[\text{Red}] \quad (20b)$$

$$E_{\text{Red/Ox}} = E^{\circ}_{\text{Red/Ox}} - 0.059/n \log [\text{Ox}]/[\text{Red}] \quad (20c)$$

Cabe aclarar después de estas igualdades que existe una convención de signos, dado que ocasionalmente surgen confusiones respecto al signo adecuado que debe escribirse ante una diferencia de potencial para un sistema de media celda o electrodo simple. Normalmente se encuentran tablas de potenciales que pueden mostrar algo típico, como el siguiente ejemplo;



La explicación más sencilla a esto, es lo siguiente, la diferencia de potencial ( $\Psi$ ) entre un electrodo ( $\Psi_e$ ) y una solución ( $\Psi_s$ ) de sus iones se expresa como ;  $\Psi_e - \Psi_s$  (22)

Que hubiera sido igual de válido hacerlo de la siguiente forma;

$$\Psi_s - \Psi_e \quad (23)$$

Si igualamos las ecuaciones (22) y (23), resulta evidente que

$$\Psi_e - \Psi_s = -(\Psi_s - \Psi_e)$$

De esta forma se explica la magnitud igual pero de signo opuesto a los valores de  $E^\circ$  que se halla en algunos textos. En la actualidad para evitar errores y como se hará en este escrito, se siguen las recomendaciones de la Union Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), las cuales estipulan a la diferencia de potencial como;  $\Psi_e - \Psi_s$

De modo que un aumento en la cantidad de cargas negativas en el electrodo implica un incremento en los valores negativos para la diferencia de potencial entre el electrodo y su solución. Entonces, según esta convención, la media celda de cobre estará dada por la reacción:



### 1.2.1 Mediciones del Potencial Redox.

Dentro de los métodos analíticos se encuentra la potenciometría, la cual es una técnica que permite medir la fuerza electromotriz generada por la concentración o actividad de una especie química, midiendo directamente el potencial. La medición del potencial se determina bajo condiciones

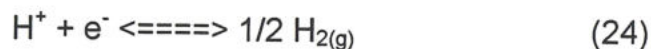
electroquímicamente reversibles, esto implica dejar pasar el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad para no influir con el equilibrio que se establece entre el electrodo y la solución.

El potencial redox usualmente se mide con un par de electrodos que consisten de un electrodo de metal inerte acoplado con un electrodo de referencia. Para la selección del electrodo de referencia uno de los detalles más delicados a cuidar es que este deberá de ser estable con respecto al tiempo y a la temperatura, además, su potencial no debe experimentar cambios cuando la corriente necesaria para efectuar una medición, pase por el electrodo. Esto permite obtener verdaderas mediciones analíticas en potenciometría.

#### **1.2.1.1 Electrodo de Referencia.**

Para obtener verdaderas mediciones analíticas en potenciometría uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple con esta condición se llama electrodo de referencia.

El electrodo de hidrógeno es el electrodo de referencia primario universalmente aceptado para mediciones de potenciales redox. Consiste de un alambre de platino en una solución de HCl, con una actividad de protones igual a la unidad, en la que se hace burbujear hidrógeno gas, a 1 atm de presión ( $\alpha_{H^+}=1$ ). El potencial del electrodo de hidrógeno corresponde a la reacción;



y su potencial esta dado por;

$$E_H = E^\circ + RT/F \ln [a_{H^+}/P^{1/2} H_{2(g)}] \quad (25)$$

Donde la P, representa la presión del gas hidrógeno. Por convención universal,  $E^\circ$ , es cero a todas las temperaturas. Esto establece la escala normal de potenciales de electrodo. El electrodo de hidrógeno es estable, altamente reproducible y su potencial es determinado únicamente por las propiedades de fases homogéneas (fig.3) (Ives y Hills, 1961).

Dada la condición necesaria de mantener fija la presión parcial de hidrógeno, este electrodo no conviene para ser utilizado en manipulaciones diarias, de modo que para este propósito se han desarrollado electrodos de referencia secundarios. El electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) es el más usado en el laboratorio. Este electrodo se puede conseguir comercialmente con un potencial alrededor de +0.244 V con respecto al electrodo de hidrógeno estándar.

El electrodo de calomel es un electrodo de referencia secundaria (fig.4), que consta de un alambre de platino fijo en una pasta, que es una mezcla de mercurio líquido-cloruro mercurioso ( $Hg_2Cl_{2(s)}$ ) llamado calomel y cloruro de potasio ( $KCl_{(s)}$ ), la pasta esta en contacto con una solución saturada de cloruro de potasio .

El electrodo se puede representar como sigue;



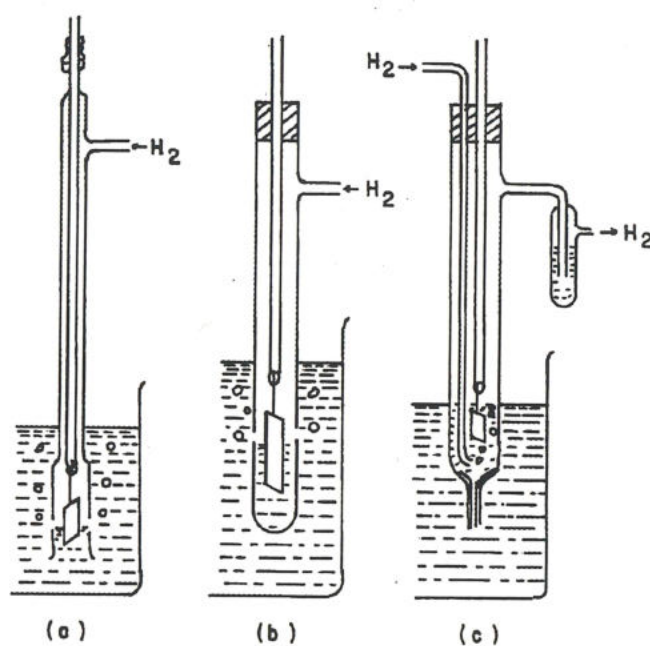
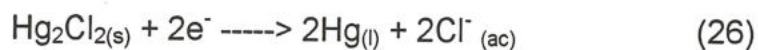


Figura 3. Diferentes celdas simples para un electrodo de hidrógeno.

El puente salino o unión líquida entre la solución saturada de  $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$  y la solución que se mide puede hacerse a través de un tubo capilar lleno con fibra de asbesto.

El potencial del electrodo de calomel saturado se determina por la reacción;



y es de +0.244 V a 25°C. El potencial de media celda para esta reacción es;

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}}}{a_{\text{Hg}_{(l)}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} \right] \quad (27)$$

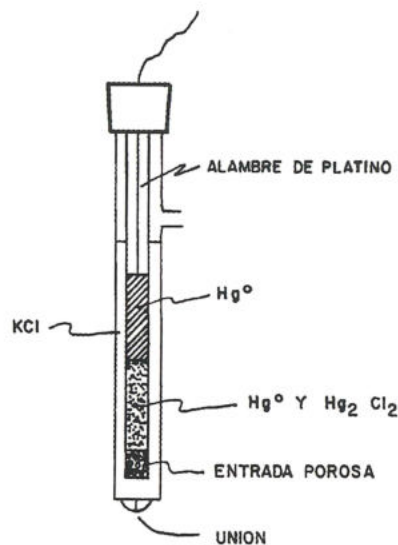


Figura 4. Diagrama típico de un electrodo de calomel

Como tanto el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$  como el  $\text{Hg}_{2(l)}$  tienen actividad unitaria, el potencial del electrodo deberá escribirse como;

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a^2\text{Cl}^- \quad (28)$$

y dado que la actividad del  $\text{Cl}^-$  se mantiene constante por la solución saturada de  $\text{KCl}$ , el potencial del electrodo debe ser constante a una temperatura dada, o sea;

$$E = E^\circ - \text{Cte} = +0.244 \text{ V a } 25^\circ\text{C} \quad (29)$$

Se puede obtener un electrodo de calomel de potencial variable adicionando diferentes actividades de  $\text{Cl}^-$  como una función de la temperatura.

Es muy importante, particularmente en las mediciones de campo, hacer las mediciones bajo condiciones de equilibrio térmico entre el electrodo y la solución problema, este es un requerimiento ocasionado por el efecto conocido de la temperatura sobre el potencial del electrodo de referencia.

### **1.2.1.2 Electrodo Redox.**

Un electrodo ideal inmerso en un sistema redox, no participa en la reacción. Solamente actúa como un conductor inerte de electrones del sistema. Dado que es químicamente inerte debe ser considerado únicamente como un donador o aceptor de electrones. Si un electrodo de este tipo se coloca en un sistema que realiza una reacción redox reversible, ganará o perderá electrones hasta alcanzar el potencial electroquímico que prevalecerá en el equilibrio redox del sistema.

El funcionamiento teórico de un electrodo redox es como sigue; tan pronto como entra en contacto con la solución, éste tiende a equilibrarse electrométricamente con las especies electroactivas disueltas. Equilibrio significa, en este caso, igualdad de velocidades de transferencias de electrones hacia la superficie del electrodo y la tendencia a balancearse en la solución (fig.5)

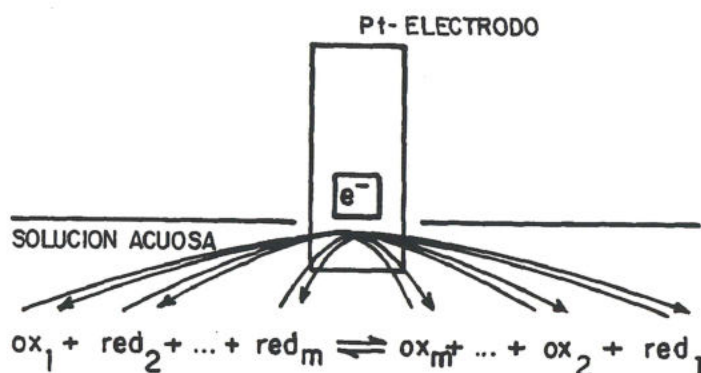


Figura 5. Reacción redox homogénea en una solución acuosa y la transferencia heterogénea de electrones a través de la superficie del electrodo.

Los procesos de oxidación inducen una corriente anódica  $ia_j$ , y los procesos de reducción una corriente catódica  $ic_j$ , estas corrientes se pueden expresar como;

$$ia_j = kf_j C_{oxj} n_j FA \quad (30a)$$

$$ic_j = kb_j C_{redj} n_j FA \quad (30b)$$

donde:  $ia_j$ ,  $ic_j$ , son las corrientes anódicas y catódicas respectivamente;  $C_{oxj}$ ,  $C_{redj}$ , son las concentraciones (mol/l) de las especies  $Ox_j$  y  $Red_j$ ;  $kf_j$ ,  $kb_j$ , son las constantes de velocidad heterogéneas en ambos sentidos de la reacción (formación de productos y descomposición de los productos a reactivos), respectivamente (m/seg);  $n_j$ , es el número de electrones por molécula oxidada o reducida;  $A$ , es el área del electrodo ( $m^2$ ).

En el equilibrio, las corrientes netas se vuelven cero. Por ejemplo;

$$i_{a_j} = i_{c_j} \quad (31)$$

El balance de la actividad faradaica usualmente se expresa en términos de intercambio de corriente  $i_{o_j}$ , la cual es igual a cualquier otro componente de la corriente

$$[i_{o_j}] = i_{a_j} = i_{c_j} \quad (32)$$

El intercambio de corriente  $i_{o_j}$ , no depende del potencial (E). Bajo estas condiciones la corriente neta es cero, la medición del potencial, E, a la interface del electrodo (medida contra SHE) es igual al potencial de equilibrio,  $E_{eq_j}$ , de la ecuación de Nernst (ec.18). Se debe enfatizar que  $i_{o_j}$ , depende tanto de las características cinéticas del par redox<sub>j</sub>, y de la concentración del donador y aceptor de electrones (ec. 30a). El equilibrio a la superficie del electrodo es lento sí las constantes de velocidad heterogéneas y las concentraciones son muy bajas.

Considerando a la solución como un todo, cada especie electroactiva debe considerarse como contribuyente de los procesos electroquímicos a la superficie del electrodo. Cada par de las especies electroactivas  $Ox_j/Red_j$ , las cuales no están en equilibrio con el electrodo, inducirán una corriente neta individual,  $i_{netaj}$ . Resultando una corriente neta total como resultado de la sumatoria de todas las  $i_{netaj}$ .

$$i_{neta\ total} = \sum i_{netaj} \quad (33)$$

esta corriente neta total puede calcularse usando la ley de Ohm.

$$[i_{neta\ total}] = E/R_i \quad (34)$$

donde  $R_i$  es la resistencia de entrada del potenciómetro ( $\Omega$ ). Es importante resaltar que la corriente neta total nunca será cero (Peiffer, 1992).

Rearreglando la ecuación (33)

$$E = R_i \sum i_{netaj} \quad (35)$$

Las características electroquímicas de la combinación del sistema electrodo redox-solución son descritas por la ecuación de Botter-Volmer, la cual permite combinar la restricción del instrumento de medición (ec. 34) y calcular el potencial;

$$E = R \sum i_{oj} [\exp \{-\alpha_j (\eta_j F/RT)(E - E_{eqj})\} - \exp \{(1-\alpha_j)(\eta_j F/RT)(E - E_{eqj})\}] \quad (36)$$

Donde  $\alpha$  = coeficiente de transferencia catódico (-) de la reacción  $j$ . Si se conoce  $i_{oj}$  y  $\alpha_j$  de cada par en solución, entonces podemos usar la ecuación (8b) y definir el pE en términos de la cinética del electrodo;

$$pE = (F/(2.303 RT)) * R_i \sum i_{oj} [\exp \{-\alpha_j (\eta_j F/RT)(E - E_{eqj})\} - \exp \{(1-\alpha_j)(\eta_j F/RT)(E - E_{eqj})\}] \quad (37)$$

### 1.2.1.3 Calibración de electrodos redox

Uno de los grandes problemas con los electrodos redox esta principalmente en la dificultad de calibrarlos para tener una confiabilidad en sus mediciones. En realidad, se puede decir que aún no existen soluciones con las que se pueda calibrar un sensor redox en un amplia escala de EH, de manera similar al electrodo de vidrio en su escala de pH.

Con el paso del tiempo se han propuesto soluciones con un potencial redox conocido a una temperatura determinada. Estas soluciones han sido

probadas con el electrodo de platino. Soluciones como la de Zobell (1946), basada en la pareja redox ferricianuro/ferrocianuro. Sin embargo, esta es una solución muy tóxica y sujeta a la oxidación. De Light (1972), propone una solución basada también en la pareja redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , siendo una solución estable por meses, pero, es una solución muy ácida y sujeta a cambios debidos a la oxidación. Se ha propuesto igualmente una solución de quinhidrona preparada con amortiguadores para pH (Foxboro Co, 1963; Anderson y Herdan, 1999). Esta solución es estable únicamente por un par de horas a lo sumo. En resumen, aún no se tiene alguna solución confiable para establecer la calibración de un electrodo redox.

### ***1.3 Consideraciones Teóricas para el cálculo del potencial redox.***

Los límites del medio ambiente natural en terminos del pH y potencial redox fué propuesto por Baas-Becking y colaboradores, en 1960. Limitando la química de las aguas naturales por dos fronteras redox. El agua misma es oxidada por el oxígeno a pE altos y es reducida por el hidrógeno a pE bajos.

Se ha reportado que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un intermediario clave en los procesos redox que involucran oxígeno en procesos químicos y biológicos. Debido a su naturaleza altamente reactiva y a su influencia en numerosos procesos químicos el  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  se ha sugerido como pareja redox controladora del pE en el medio ambiente marino (Petasne y Zika, 1997).

La presencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio natural ha sido descrita en la literatura, por ejemplo: Millero (1996), menciona que la concentración del peróxido de hidrógeno puede variar de 10-200 nM en las aguas superficiales oceánicas con una decadencia lenta del mismo. Asimismo, reporta que las fluctuaciones de concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en una variación diurna medida en la aguas del Gulf Stream van de 60-180 nM, con un tiempo de vida media de

aproximadamente 120 hrs. En cambio en aguas costeras su duración es de 12 hrs. Se conoce, también, que en aguas profundas el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede durar hasta 1900 hrs a 250 m. Esto sugiere, además, que ésta descomposición del peróxido de hidrógeno puede estar relacionada a la presencia de partículas o procesos biológicos de la zona.

Se puede decir que el sistema  $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2$  que muestra tiempos de vida media que va desde horas hasta días en el medio natural, es un sistema en pseudo-equilibrio con capacidad suficiente como para influenciar, en la presencia de metales como el Mn(II), Fe(II), Pu(V), As (III), entre otros y dominar el sistema redox (Sato, 1960; Siver, 1991; Sarthou et.al., 1997; Petasne y Zika, 1997). Este sistema tiene la ventaja de contar con suficiente concentración de oxígeno y mantener la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , debido a que la producción del mismo en las aguas superficiales ocurre por procesos fotoquímicos (Millero, 1996) que involucran las siguientes etapas:



De este proceso fotoquímico se destaca la formación del anion superóxido,  $\text{O}_2^-$ , que se refleja como un intermediario clave para la formación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A la fecha, existe incertidumbre acerca de los procesos irreversibles que ocasiona tanto su formación como su descomposición en el medio ambiente natural.

La relación entre el EH y el pH en el medio ambiente acuático a una determinada presión de oxígeno esta dada por la siguiente ecuación;



Donde el potencial al cual el  $\text{O}_2$  es reducido a  $\text{H}_2\text{O}$ , se calcula usando la ecuación (19);

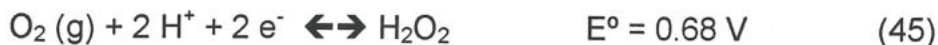
$$\text{EH} = E^\circ + 0.059/4 * \log \{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4\}$$

$$\text{EH} = 1.23 + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} - 0.059 \text{ pH} \quad (44)$$

Que establece que en aguas bien aeradas ( $P_{\text{O}_2}=0.21$  atm) el valor del pE en la superficie, usando la ecuación (8b y 38), a  $\text{pH}= 8$ , es de 12.60 y el  $\text{EH}=0.746$  V

Sin embargo, lo importante a resaltar en este momento, es que el EH medido en aguas expuestas a la atmósfera dan valores experimentales más bajos que los esperados debidos al contenido de oxígeno en las aguas. El potencial que se ha medido es de +0.45 V (Cooper, 1937; Breck, 1972; Pettine y Millero, 1990; Silver, 1991; Teasdale, et al., 1998). Una posible explicación a este comportamiento es que se debe a la lentitud de la cinética para el rompimiento del enlace del  $\text{O}_2$  a la formación del  $\text{H}_2\text{O}$ . La adquisición del segundo electrón del  $\text{H}_2\text{O}_2$  al  $\text{H}_2\text{O}$  es muy lenta (Breck, 1972; Morel, 1993).

Sato y Mooney (1960), hicieron mediciones del potencial redox en aguas y propusieron el siguiente mecanismo de control del potencial redox en aguas oxigenadas;



Conociendo su constante de equilibrio;

$$K = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2 P_{\text{O}_2} = 10^{23.5} \quad (46)$$

Para pH = 8  $\rightarrow$   $[\text{H}^+] = 10^{-8}$  M y  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-8}$  M

sustituyendo en la ecuación (8);  $-\log [\text{e}^-] = \text{pE} = 7.4$

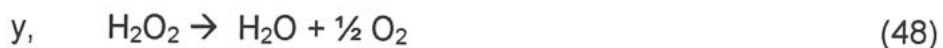
y sustituyendo en la ecuación (8a);  $\text{EH} = 7.4 * 0.059 = 0.44$  V

Este valor es mucho más cercano al encontrado en aguas naturales. La concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  corresponde a los valores frecuentemente reportados para aguas naturales (Cooper y Zika 1983; Petasine y Zika, 1997; Sarthou et al., 1997).

Aunque existen otras posibilidades como;



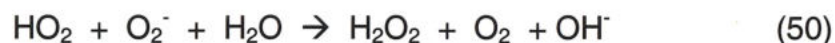
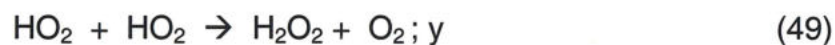
donde, la constante de equilibrio a 25°C, es  $K = [\text{H}^+][\text{HO}_2^-]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-11.65}$



con un  $E^\circ = 1.776$  y un  $\text{pE} = 17.93$

La primer posibilidad, nos ofrece un equilibrio ácido-base que favorece la formación del radical  $\text{HO}_2^-$  a pH > 11.65. Este radical superóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) es un ácido que puede disociarse en  $\text{H}^+ + \text{O}_2^-$  con un  $\text{pKa}=4.8$  en agua pura. Podemos pensar que este  $\text{pKa}$  fuera válido para aguas oceánicas y lo que se puede observar es que favorece la formación del radical  $\text{O}_2^-$  que nos lleva a la formación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como se ha venido discutiendo en esta parte.

Dentro de las reacciones de desproporción pueden darse las siguientes;



Por la razón anteriormente expuesta y por los mismos resultados experimentales preliminares de esta tesis, presentados en la figura 6. Se decidió utilizar como pareja dominante en las soluciones oxicas al par redox,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  y con ello realizar todos los cálculos necesarios para obtener el pE mediante el uso de un modelo químico inorgánico.

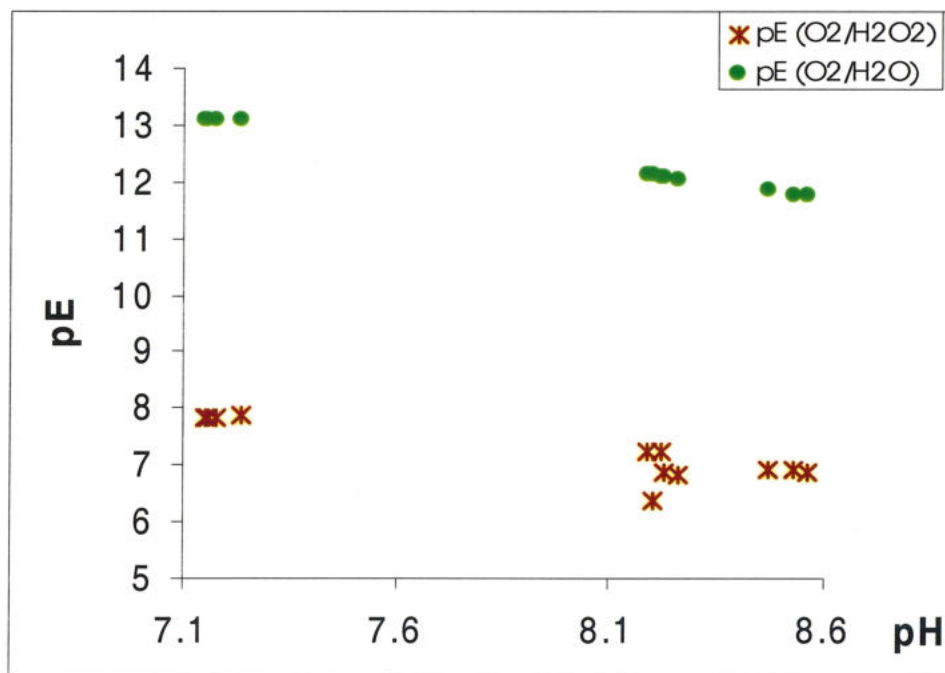


Figura 6. Comparación del pE calculado (MINEQL+), usando dos diferentes parejas redox: 1)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . En agua de mar sintética amortiguada (pH~8).

#### 1.4 HIPOTESIS.

Las mediciones del potencial redox en sistemas acuáticos se pueden mejorar utilizando un sensor de respuesta electroquímica rápida.

El sensor óptimo será aquel que dé una respuesta electroquímica rápida a los cambios en la presión parcial del oxígeno en una solución acuosa óxica, donde la pareja redox dominante es  $O_2/H_2O_2$ .

#### 1.5 OBJETIVOS GENERALES.

- 1) Establecer comparaciones y seleccionar el sensor redox de más rápida respuesta electroquímica con el objetivo de obtener mediciones de alta calidad del potencial redox (EH o pE) en sistemas acuáticos.
- 2) Mediante el uso de un modelo químico obtener la respuesta del potencial redox esperada para el sistema redox experimental.
- 3) Mostrar el comportamiento del electrodo redox en un sistema natural.

### 1.5.1 OBJETIVOS PARTICULARES.

- 1) Obtener una referencia estable y confiable.
  - 1.1) Construir dos hemiceldas de referencias de calomel para establecer una referencia confiable y constante de Calomel calibrada contra la referencia de Ag/AgCl.
  - 1.2) Desarrollar una hemicelda de referencia usando como electrólito soporte el agua de mar, iniciando su calibración con agua de mar sintética.
- 2) Probar algunos de los diferentes electrodos redox inorgánicos más frecuentemente empleados; Pt, Au, grafito y carbón vitrificado.
  - 2.1) Probar al iridio como un sensor redox.
- 3) Desarrollar un amortiguador redox que permita calibrar los electrodos, como parte del control de calidad y del buen funcionamiento de los mismos.
- 4) Realizar mediciones del potencial redox en el laboratorio iniciando con pares redox simples, mezclándolos después para conocer el comportamiento de los electrodos.
- 5) Probar los sensores redox en medios salinos óxicos y anóxicos y calcular así, la rapidez de respuesta y con ello su sensibilidad.

## 2. METODOLOGIA.

### 2.1 Celdas de referencia.

Se construyeron dos celdas de referencia de calomel, las cuales consistieron de mercurio líquido, cloruro mercurioso o también llamado calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), cloruro de potasio sólido en contacto con una solución saturada de KCl. Para esta referencia se usó una celda H (fig.7). Las sustancias utilizadas fueron grado reactivo. La calibración de esta celda se llevó a cabo mediante el uso del electrodo estándar de hidrógeno, para el cual se utilizó HCl 1N (J.T. Baker Inc) y se burbujeo hidrógeno gas a 1 atm de presión (grado industrial con una trampa para oxígeno gas, <sup>®</sup>Oxiclear, modelo No.DGP-250-R2).

Esta misma celda fue calibrada contra el electrodo de Ag/AgCl (Dickson, 1990). Las condiciones de esta calibración fueron a 25 °C, mateniendo una atmósfera de hidrógeno en la celda de calomel para evitar posibles interferencia con el oxígeno atmosférico. El equipo utilizado en esta parte fué el siguiente; para el control de la temperatura se utilizó un termómetro digital de platino (Guideline 9540), el control de la presión se hizo con un barómetro digital (Digiquartz), el monitoreo del voltaje se realizó a través de un voltámetro digital HP 3497A y para mantener la temperatura constante se usó un baño maría (Termovac).

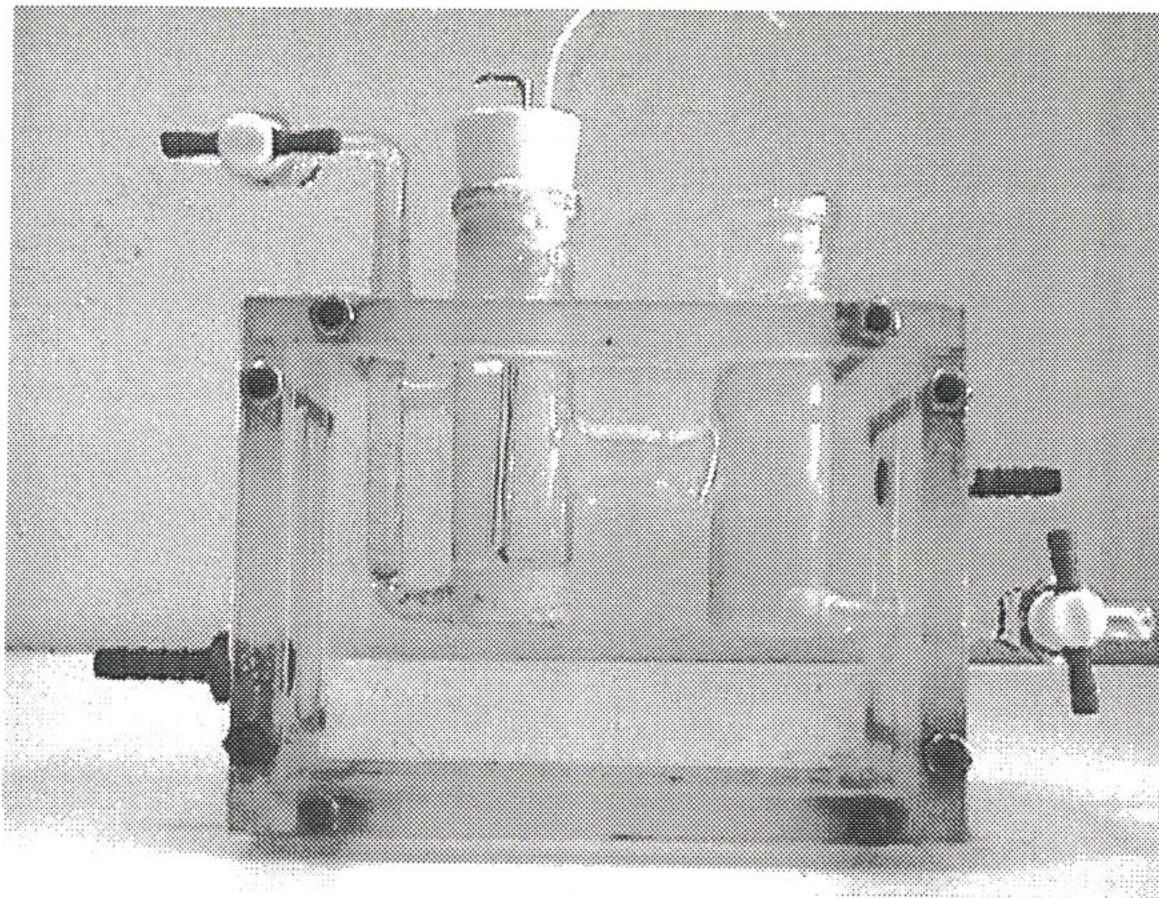


Figura 7. Celda de calomel construida en el laboratorio

***Celda de agua de mar sintética***

Asimismo, se preparó una celda de referencia con agua de mar sintética (35‰ y pH ~8.1) de la siguiente manera:

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración (g/l de solución)</i>
NaCl	23.9390
MgCl <sub>2</sub>	5.0790
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.9940
CaCl <sub>2</sub>	1.1230
KCl	0.6670
NaHCO <sub>3</sub>	0.1960

Esta celda consistió de  $\text{Hg}_{(l)}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y la solución de agua de mar sintética. Para esta referencia se utilizó también una celda H. Todas las sustancias utilizadas fueron grado reactivo. Esta celda se calibró contra la celda de Calomel (construida en el laboratorio). Para saber si su potencial fue realmente constante se instaló a un flujo constante de agua de mar natural (filtrada) por 48 hrs y posteriormente se volvió a calibrar. Este procedimiento se realizó por duplicado.

## **2.2 Selección del sensor**

Para las mediciones del potencial redox se usó un grupo de cinco electrodos inorgánicos inertes; Pt, Gráfico, Carbón vitrificado, Au e Ir.

Estas mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones controladas de laboratorio con la finalidad de obtener resultados redox reproducibles.

El diseño experimental consistió en realizar mediciones simultáneas de pH,  $\text{O}_2$  y EH en agua de mar sintética amortiguada (fig. 8). El pH se midió con un electrodo de combinación marca Orion Modelo 81-02. El oxígeno con un electrodo tipo Clark marca Orion Modelo 97-08 (calibrado mediante la técnica microwinkler). Para las mediciones del potencial redox (EH) se utilizó como electrodo de referencia un calomel comercial (calibrado en el laboratorio), los electrodos redox utilizados fueron; de Pt (electrodo marca Beckman), gráfico, carbón vitrificado, Au (alambre de Au 99.99% de pureza, 0.25 mm de diámetro, <sup>®</sup>Aldrich) e Ir (alambre de Ir 99.8% de pureza, 0.5 mm de diámetro, <sup>®</sup>Johnson Matthey) . Es importante mencionar que los electrodos de Au, Ir y gráfico fueron diseñados en nuestro laboratorio (fig. 9).

Las variaciones de oxígeno en la solución se llevaron a cabo mediante un burbujeo de nitrógeno gas para desplazar el oxígeno en la solución o en su defecto, se burbujeo aire para aumentar la concentración de oxígeno. Los cambios de pH se hicieron mediante la adición de HCl (1M)

o NaOH (1M), según el caso. La preparación del agua de mar sintética con una salinidad de 35‰ y una fuerza iónica de aproximadamente 0.7, se preparó de acuerdo a Dickson (1993). Todas las sustancias utilizadas fueron grado reactivo. Las mediciones de los potenciales se obtuvieron con dos potenciómetros marca Orion 720A y los resultados se grabaron en

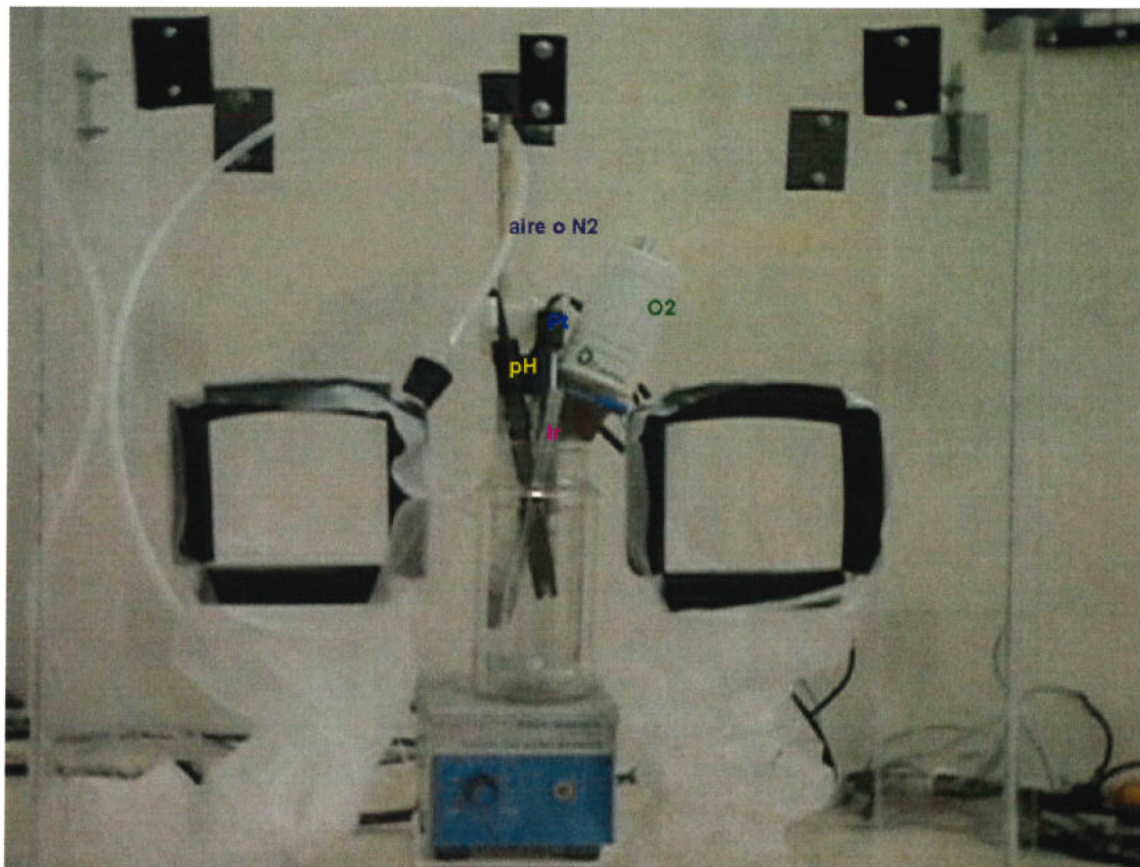


Figura 8. Mediciones simultáneas de pH, O<sub>2</sub> y potencial redox con los sensores de Ir y Pt.

una computadora personal a intervalos de 30 segundos. Asimismo, se usó el programa de computación, MINEQL+ (Schecher, 1998) para calcular el pE termodinámico en cada experimento. El programa MINEQL+ es un programa

de computación escrito en lenguaje BASIC, para calcular las especies químicas en solución acuosa. MINEQL+ es un sistema interactivo con su base de datos termodinámicos, que incluyen constantes de equilibrio, valores de entalpia y coeficientes estequiométricos, para el cálculo de equilibrios químicos. Inicialmente, para definir el sistema se selecciona un grupo de componentes, que matemáticamente son variables independientes de las ecuaciones de los balances de masas (los equilibrios químicos son problemas algebraicos esencialmente no lineales que se resuelven mediante la aplicación de métodos como el de Newton-Raphson). Estos componentes forman las especies químicas del sistema (solubles o sólidas), con base a sus datos termodinámicos y de esta manera calcula el pE o pH del sistema, entre otros calculos. Los resultados se presentan en una tabla con las especies mostrando su nombre, la concentración total y el remanente en el balance de ecuaciones (ver Anexo A).

Para las mediciones de campo se utilizó un CTD marca IDRONAUT Ocean Seven 301, acoplado con sensores para oxígeno disuelto, pH y potencial redox (Pt)

### ***2.3 Calibración y limpieza de los electrodos redox***

Para comprobar el buen funcionamiento de los sensores redox, se prepararon diferentes soluciones estándares para mediciones óxido-reductoras propuestas en la actualidad. Las soluciones fueron las siguientes; 1) la propuesta por Light (1972), cuya composición de la solución fue la siguiente;  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{M}$ ,  $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{M}$  en  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{M}$ . 2) la de hidroquinona ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) preparada en amortiguadores para pH=4 y 7 (Foxboro, 1963), y 3) una solución de  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  0.01 y 0.1 M de concentración respectivamente, propuesta por Orion (Anderson, 1999).

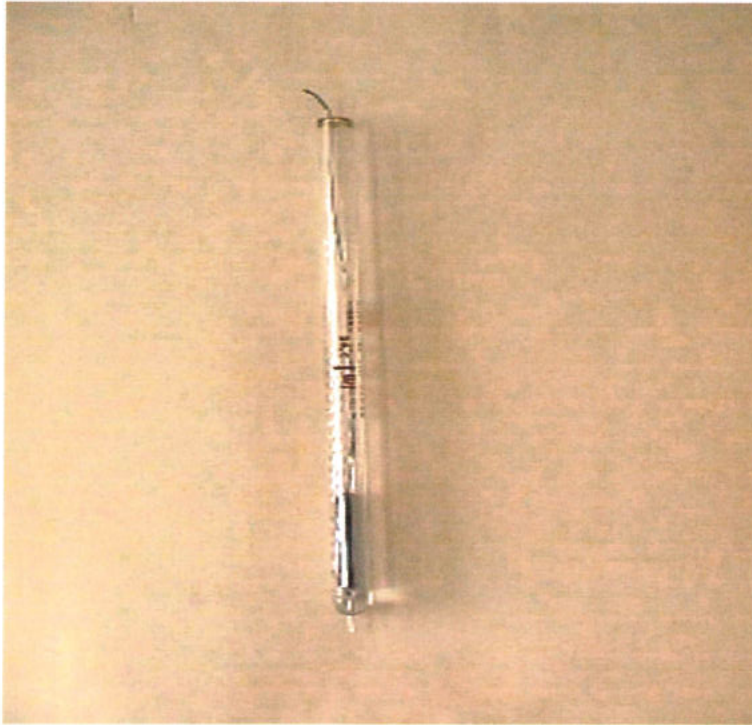


Figura 9. Electrodo de iridio

Alternativamente, en este trabajo se propone el uso de soluciones de agua de mar sintética amortiguada a pH ~ 8.1 y 6.7 (Dickson, 1993). Todos los reactivos utilizados para preparar estas soluciones fueron grado reactivo

La limpieza de cada electrodo se llevo de la siguiente manera; el Pt se pulio con alumina hasta obtener una superficie con terminado como “espejo”. Al electrodo de Ir se le trató de igual manera inicialmente, posteriormente se pule con una pasta de diamante diluida con agua destilada, se le coloca en un baño de ultrasonido por 30 minutos en acetona y se enjuaga finalmente con agua destilada.

## **2.4 Mediciones simultáneas de pH, O<sub>2</sub>(disuelto) y EH.**

Se diseñaron tres tipos de experimentos para estudiar el comportamiento y la respuesta electroquímica de los electrodos de Iridio y Platino bajo condiciones comparables de laboratorio.

Primero, se mantuvo constante el pH y se hizo variar la concentración del oxígeno en la solución. Por otra parte, se realizaron otra serie de experimentos donde se mantuvo constante el oxígeno disuelto y se hizo variar el pH mediante la adición controlada de HCl (1M) o NaOH (1M), según sea el caso.

Segundo, se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de pares redox en agua de mar sintética amortiguada a pH~ 8, para conocer la respuesta de los electrodos de Ir y Pt, compararla entre si y con la predicha por el modelo. Las soluciones preparadas fueron;

$$[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M y } 10^{-5} \text{ M,}$$

$$[\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-] = 10^{-3} \text{ M y } 10^{-5}/10^{-6} \text{ M,}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-4} \text{ M,}$$

$$[\text{I}_3^-/\text{I}^-] = 10^{-1} \text{ M.}$$

Estas soluciones fueron medidas cada una por separado, posteriormente se hicieron mediciones de mezclas de estos pares representando sistemas un poco más complejos. Las respuestas de los electrodos fueron contrastadas con las que predice el modelo para cada pareja redox, así como sus respectivas mezclas.

Tercero, Se analizaron muestras de agua de mar natural. Las muestras fueron tomadas del laboratorio de acuicultura del Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Asimismo, se tomaron datos de pE en agua de mar, en una planicie lodosa en Bahía Falsa, San Quintín, Baja California (fig. 10), durante un flujo y reflujó de marea, con los electrodos de Ir y Pt (de manera independiente). Adicionalmente se tomaron datos de pH y O<sub>2</sub> disuelto con un CTD.

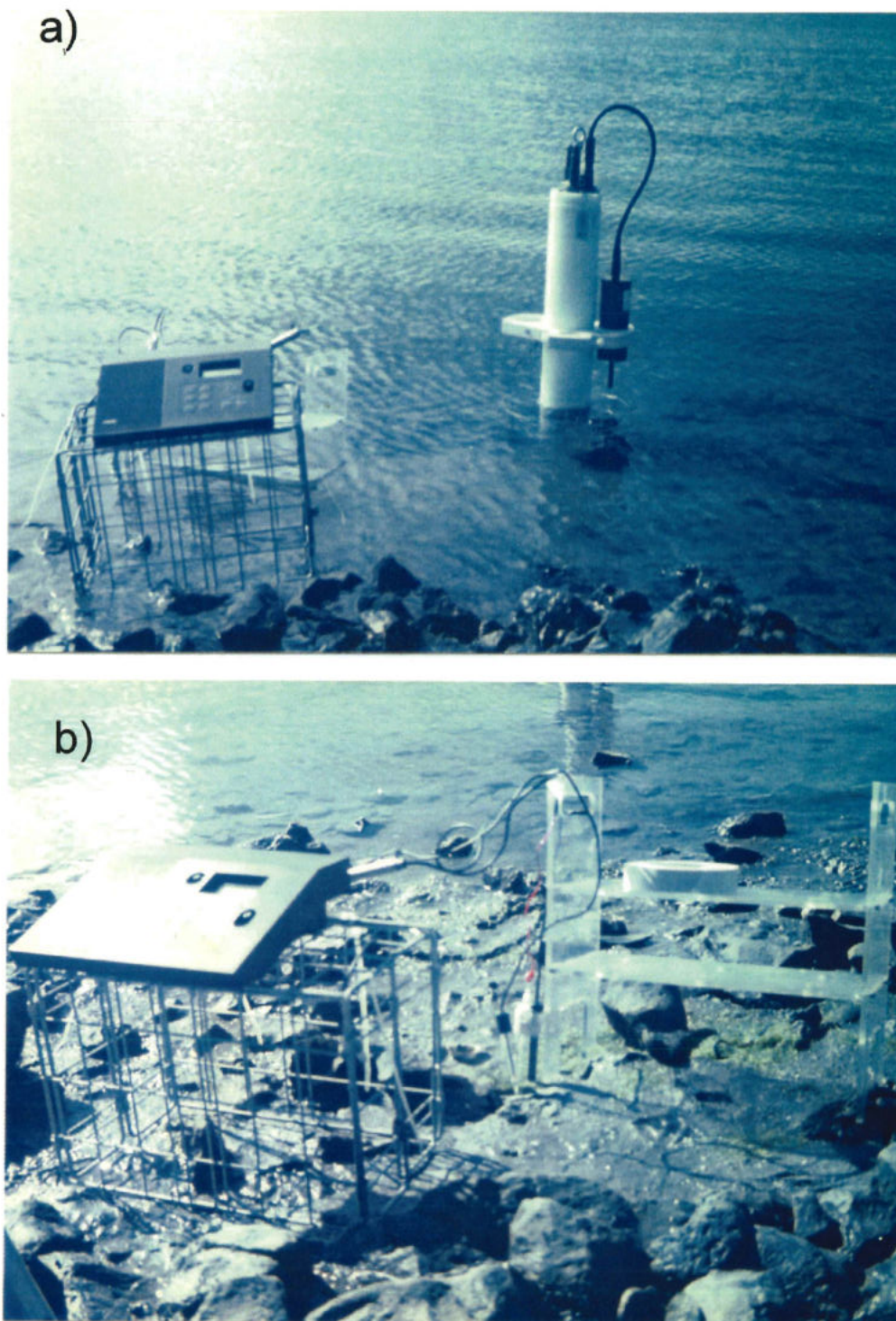


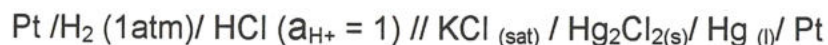
Figura 10. Toma de datos para las mediciones del potencial redox en una planicie lodosa de Bahía Falsa en San Quintín (B.C.); a) Toma de datos de pH y O<sub>2</sub> disuelto mediante el uso de un CTD. b) Toma de datos de los electrodos de Ir y Pt.

## RESULTADOS

### 3.1 Calibración de las celdas de referencia.

#### *Celda de Calomel*

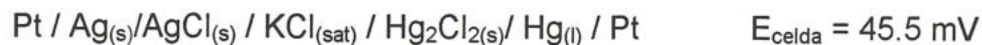
En la tabla III, se muestran los resultados obtenidos al calibrar la celda de calomel (construida en el laboratorio) contra el electrodo de Hidrógeno. Donde la celda calibrada fue la siguiente;



**Tabla III.** Calibración de la celda Calomel contra el electrodo estándar de Hidrógeno a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$E_{\text{medido}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{teórico}} \text{ (mV)}$
10	251.8	254.1
15	250.0	250.9
20	245.7	247.7
25	243.8	244.4
30	238.5	241.1

Esta misma celda fué calibrada contra el electrodo de plata/cloruro de plata, el cual fue construido de acuerdo a Dickson (1993), durante 48 horas manteniendo un potencial constante de la celda de 45.5 mV, la celda calibrada fué la siguiente:



El potencial del electrodo de plata cloruro de plata es 222.4 mV ( $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) a 25°C, lo que significa que el potencial de la celda de calomel es de 267.94 mV ( $E^{\circ}_{\text{Calomel}}$ ). Este calculo se realizó usando la siguiente relación;

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{calomel}} - E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$$

De la misma manera el electrodo de calomel comercial se calibró contra la celda de calomel construida y calibrada por nosotros, obteniendo un potencial entre 268.2 y 267.95 mV a 25°C.

### ***Celda de Agua de Mar Sintética***



La celda de agua de mar sintética calibrada contra la celda de calomel del laboratorio dió un potencial constante de 54.6 mV a 25°C. Este potencial se mantuvo constante aún después de cada equilibrio con el agua de mar natural.

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{agua mar sint}} - E_{\text{calomel}}$$

$$E_{\text{agua mar sint}} = 322.8 \text{ mV}$$

### **3.2 Selección del sensor**

Los resultados obtenidos después de las mediciones redox en una solución de agua de mar sintética amortiguada (pH~8), con los diversos electrodos (Pt, Au, Ir, Carbón vitrificado y Carbón grafito) se presentan en la Figura 11. En esta figura se muestran los resultados gráficos del pE

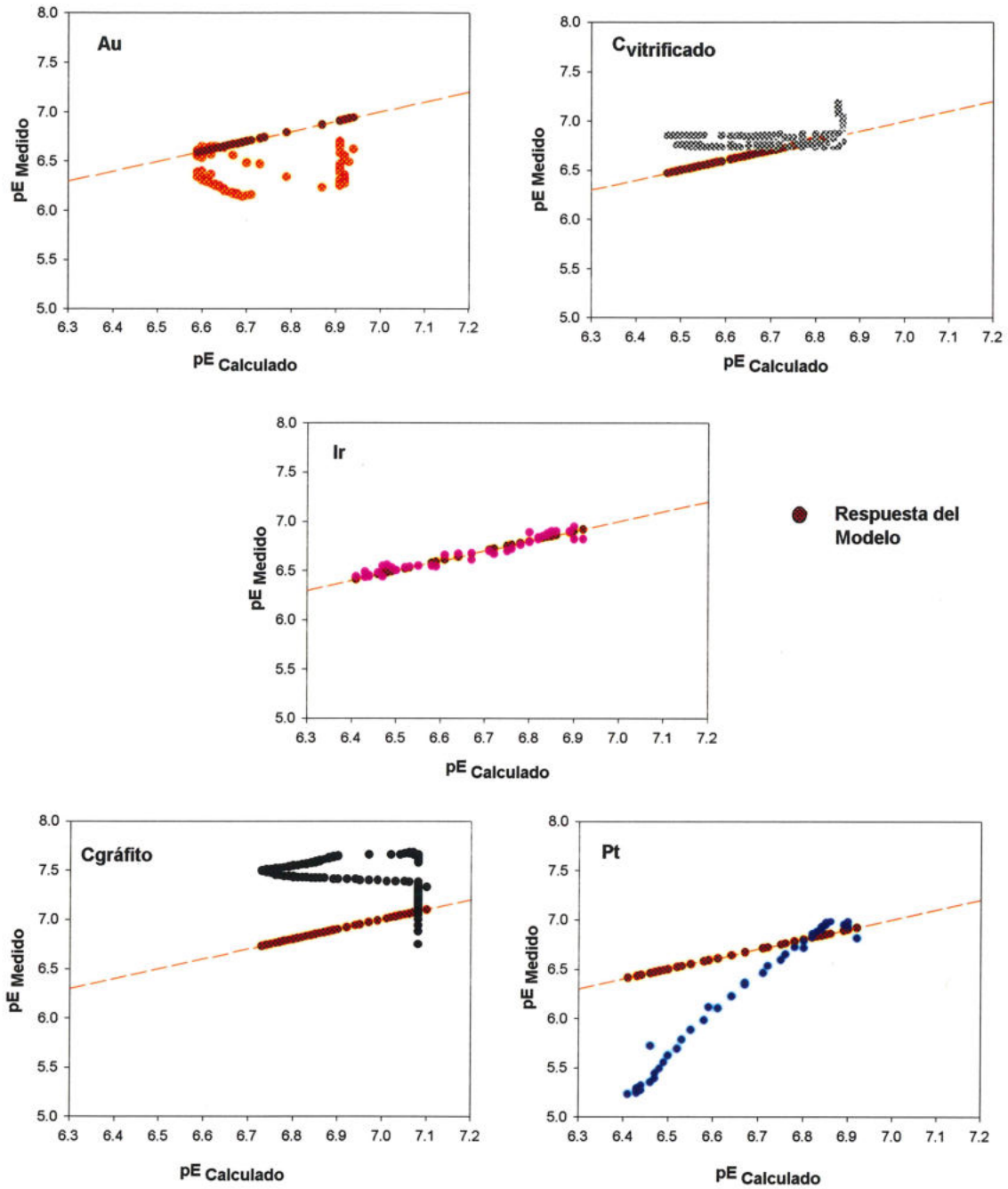


Figura 11. Valores de pE medido contra pE calculado (MINEQL+) para los diferentes sensores redox; Au, Carbón vitrificado, Carbón gráfico y Pt.

calculado contra el pE medido para cada electrodo. También se muestra de manera comparativa, la respuesta predicha por el modelo termodinámico, calculado con el programa de MINEQL+. Este modelo inorgánico sencillo fue alimentado con los datos experimentales de presión de  $O_2$ (atm) y pH en la solución.

Como se puede observar, los electrodos mostraron una diferente respuesta electroquímica, ante los cambios de presión de oxígeno en la solución. El electrodo con una mejor respuesta potenciométrica, más cercana a la predicha por el modelo químico fue sin duda, el Iridio.

En la Figura 12, se muestra la respuesta, pE, de los electrodos de Au, Carbón vitrificado y Carbón gráfico, con la respuesta esperada por el modelo con respecto al tiempo ante las variaciones de presión de oxígeno (atm) en la solución y manteniendo el pH constante. Como se puede observar estos electrodos mostraron poca respuesta electroquímica ante los cambios con la presión de oxígeno en la solución.

De igual manera en las Figuras 13,14 y 15, se muestran las respuestas gráficas, pE, de los electrodos de iridio y platino, ante los cambios de presión de oxígeno con respecto al tiempo. Así como su comparación con la respuesta, pE calculada por el modelo para cada experimento. Estas tres gráficas muestran los comportamientos de los electrodos bajo diferentes tiempos de experimentación. En la Figura 15, se muestra la respuesta de los electrodos ante los cambios sucesivos de la presión de oxígeno en la solución.

Es importante mencionar que el modelo químico fue alimentado con los datos experimentales de concentración de oxígeno y pH para obtener el pE bajo las mismas condiciones experimentales de laboratorio. Como se puede observar en cada una de estas gráficas las respuestas de ambos electrodos (Ir y Pt) muestran comportamientos, pE, diferentes ante los cambios de presión de oxígeno en la solución.

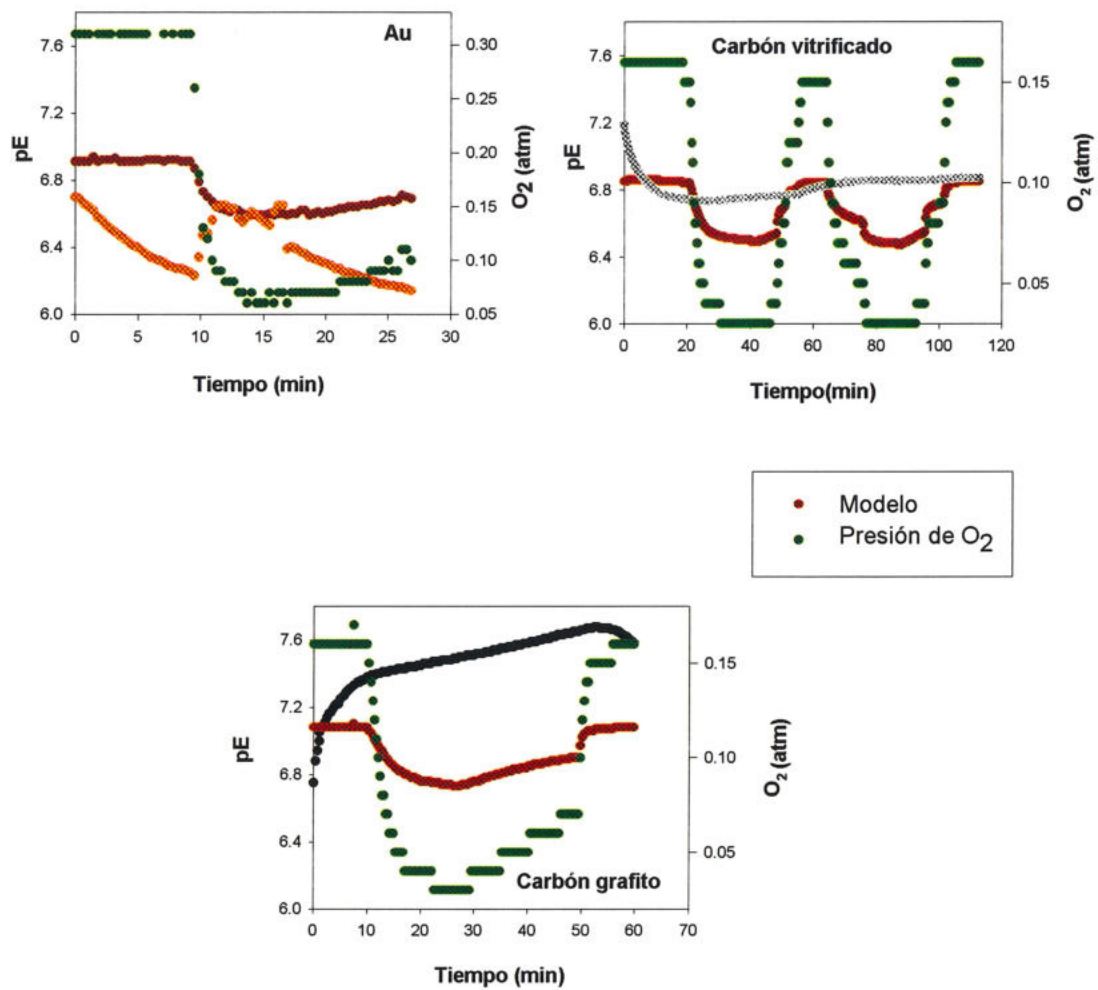


Figura 12. Respuesta de los electrodos ante los cambios de presión de oxígeno (atm) en agua de mar sintética amortiguada. Para los electrodos de Au, carbón vitrificado y carbón grafito.

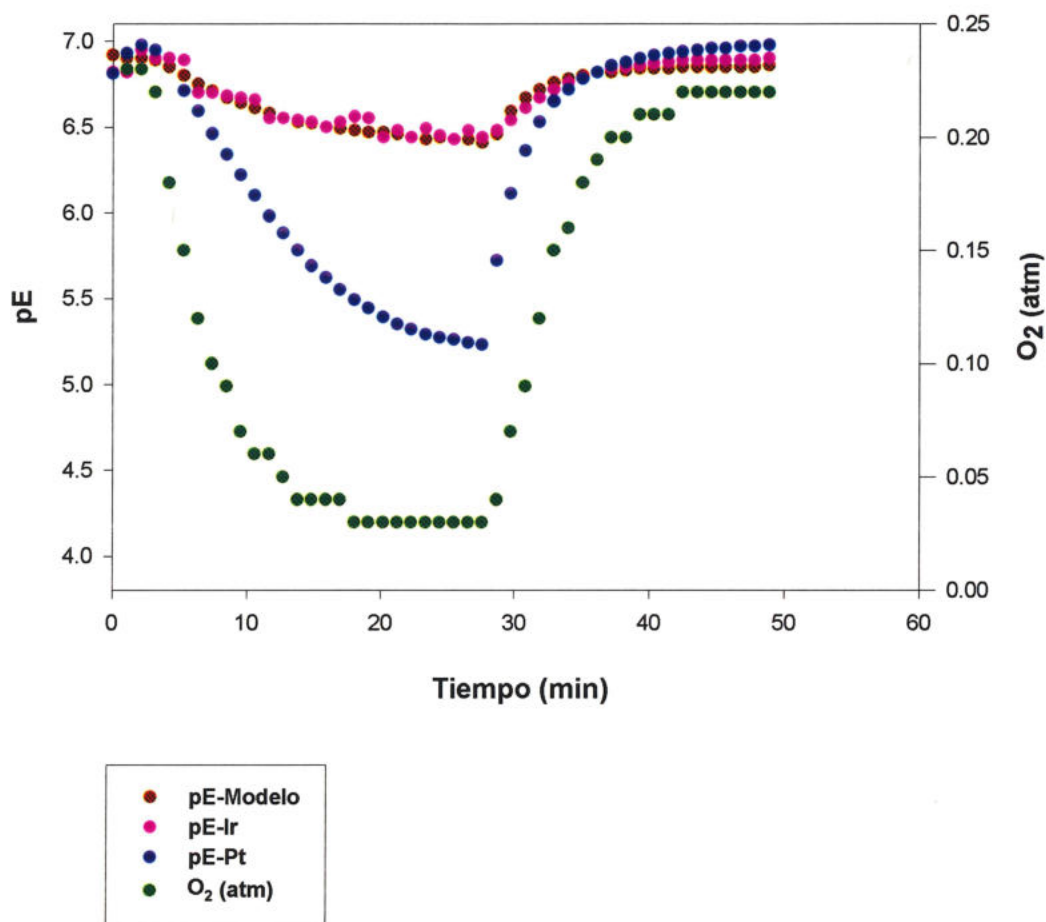


Figura 13. Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los cambios de Oxígeno en relación al tiempo. Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo.

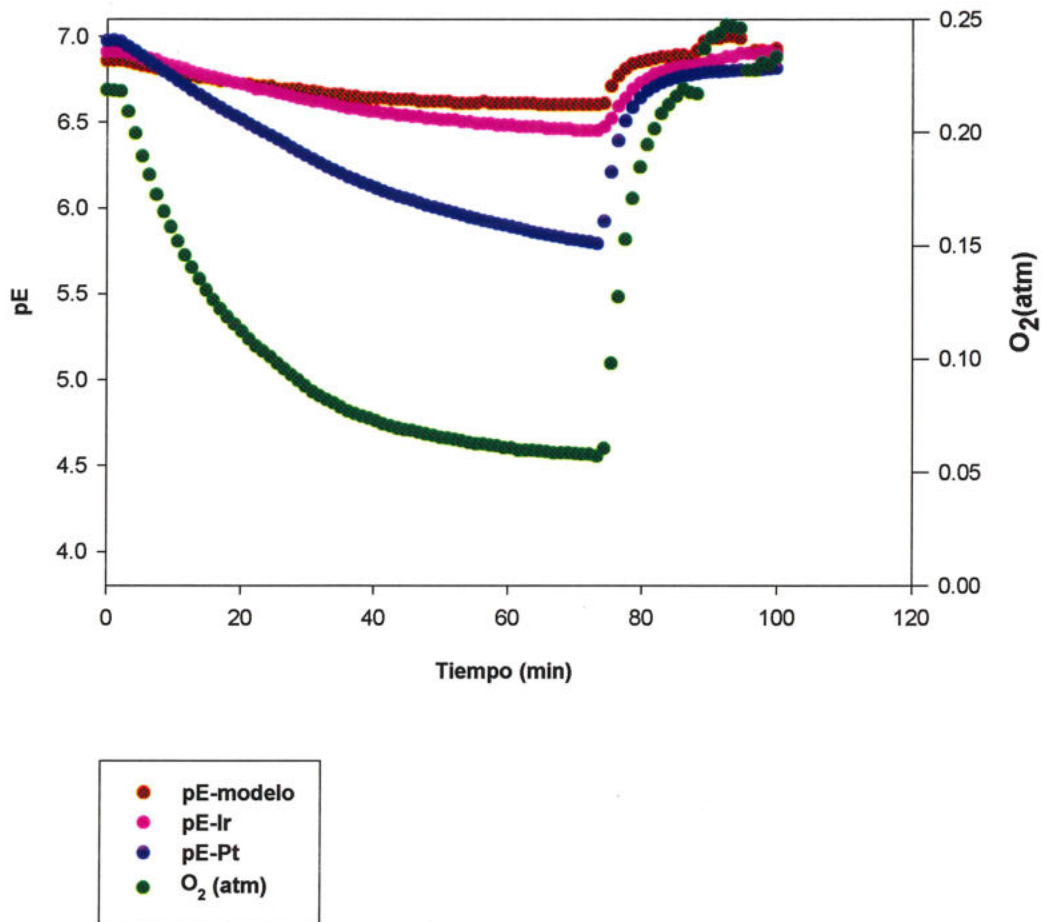


Figura 14. Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los cambios de Oxígeno en relación al tiempo. Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo.

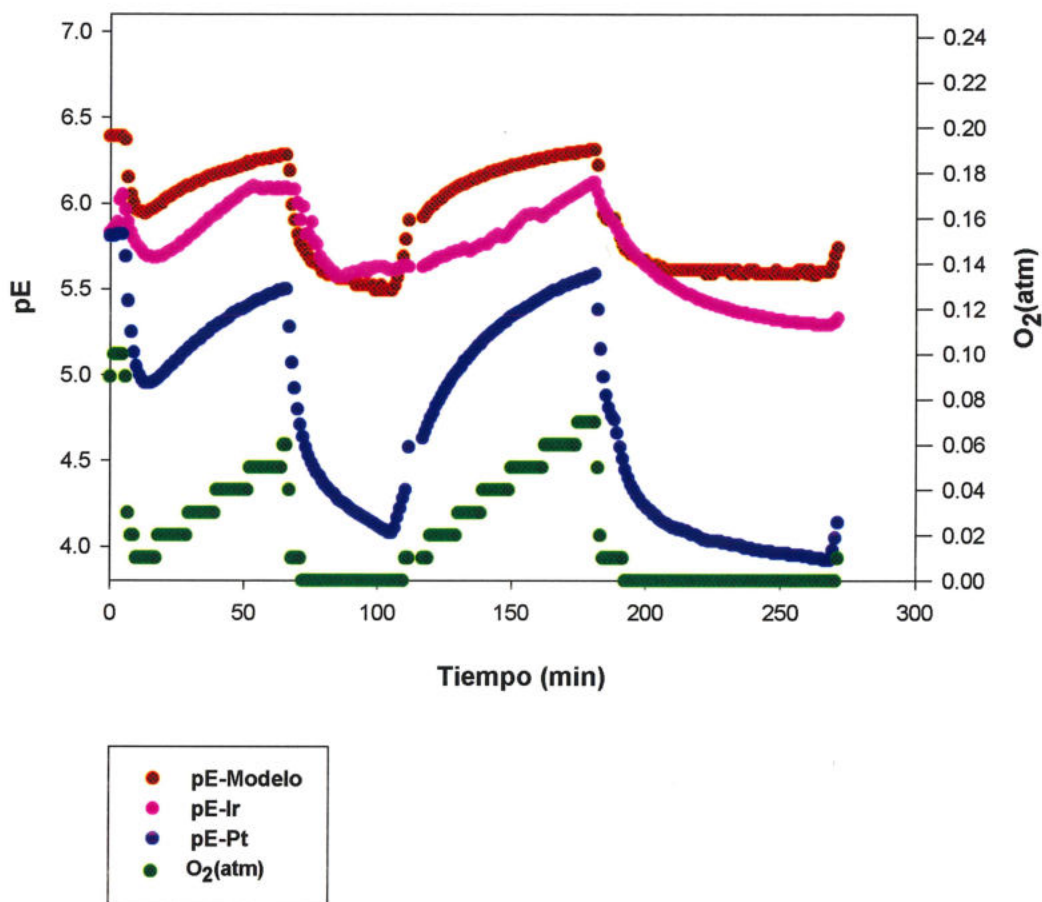


Figura 15. Respuesta electroquímica de los electrodos de Pt e Ir ante los cambios de presión de oxígeno en relación al tiempo. Se muestra el comportamiento esperado al calcular el pE teórico con el modelo.

### 3.3 Calibración de los electrodos redox.

En la tabla IV se muestran los potenciales (EH) medidos y los teóricos, específicamente para el electrodo de Pt, en diferentes soluciones propuestas para la calibración de los electrodos redox. La respuesta de ambos electrodos en estas soluciones es muy parecida. Sin embargo, el potencial reportado en la literatura para el electrodo de platino en éstas soluciones es diferente al que se obtuvo en el laboratorio.

**Tabla IV.** Potenciales de los sensores redox contra el electrodo de referencia calomel en diferentes soluciones.

Soluciones estándar redox	<i>EH</i> medido (mV)		<i>EH</i> teórico (mV)
	Pt	Ir	Pt
Light (1972) Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.1M; FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.1M; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	686.1	685.9	680
Light 1:100	683.5	683.3	Reportado en este trabajo
Amortiguador (NIST) pH=4 + Hidroquinona	496.19	478.49	482*
Amortiguador (NIST) pH=7 + Hidroquinona	343.79	324.59	285*
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	575.7	575.8	420*
Agua de mar sintética amortiguada pH ~ 8.1	397.66	402.38	Reportado en este trabajo
Agua de mar sintética amortiguada pH ~ 6.88	432.2	439	Reportado en este trabajo

\*Reportado por Orion en American Laboratory, Dec. 1999

En la tabla V se muestran las diferentes pendientes ( $\Delta E_H/\Delta pH$ ) obtenidas de la respuesta (mV) de los electrodos de Pt e Ir ante las diferentes soluciones propuestas como amortiguadores redox.

**Tabla V.** Pendientes (mV/pH) de los electrodos obtenidas con la calibración las diferentes soluciones: (a) hidroquinona disuelta en amortiguadores NIST de pH 4 y 7. (b) Agua de mar sintética amortiguada a pH ~ 8.1 y 6.78.

Electrodo	Solucion (a)	Solución (b)
Ir	51.3	28
Pt	50.8	26

### **3.4 Experimentos con variaciones de concentración de $O_2$ a pH constante.**

En las figuras 16, 17, 18 y 19, se presentan los cambios de respuesta, pE, de los electrodos de platino e iridio ante los cambios de la presión de oxígeno (atm) con respecto al tiempo, manteniendo el pH constante. En la parte a) de cada figura se representan el pE medido ante los cambios de la concentración de  $O_2$  con respecto al tiempo. En la parte b) de estas mismas figuras se grafica el pE medido contra el pE calculado.

En ambas partes de estas gráficas se muestra la respuesta obtenida mediante el modelo con los cambios de  $O_2$  y pH registrados en cada experimento. Estas mediciones tiene diferentes tiempos de duración, así como diferentes número de cambios de  $O_2$  en la solución.

Como se puede observar la respuesta de ambos electrodos es diferente ante los cambios de presión de oxígeno en la solución. El electrodo

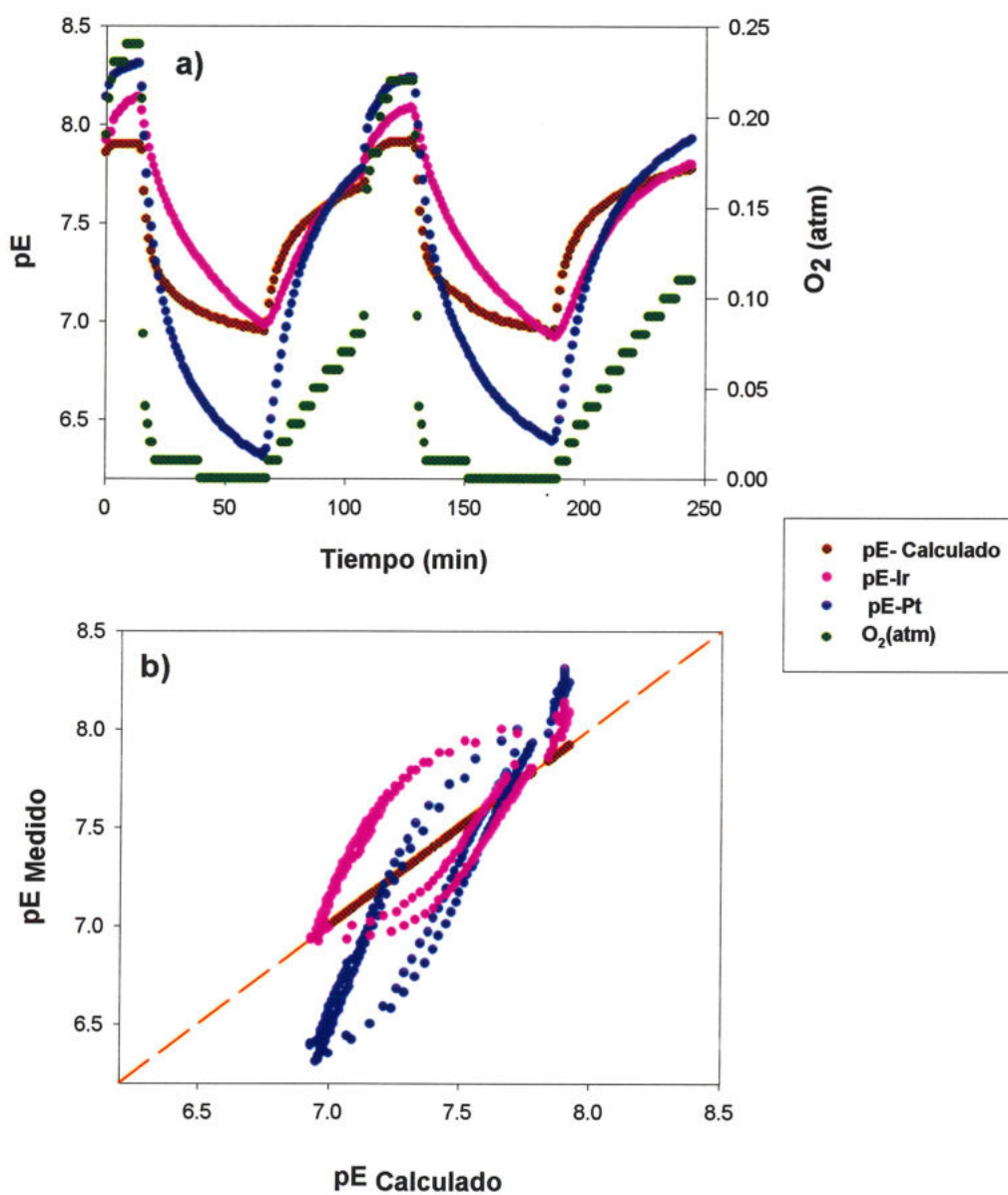


Figura 16. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de concentración de  $O_2$  (atm) en agua de mar sintética amortiguada.

a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .

b) Se muestra la relación del pE calculado contra el pE medido

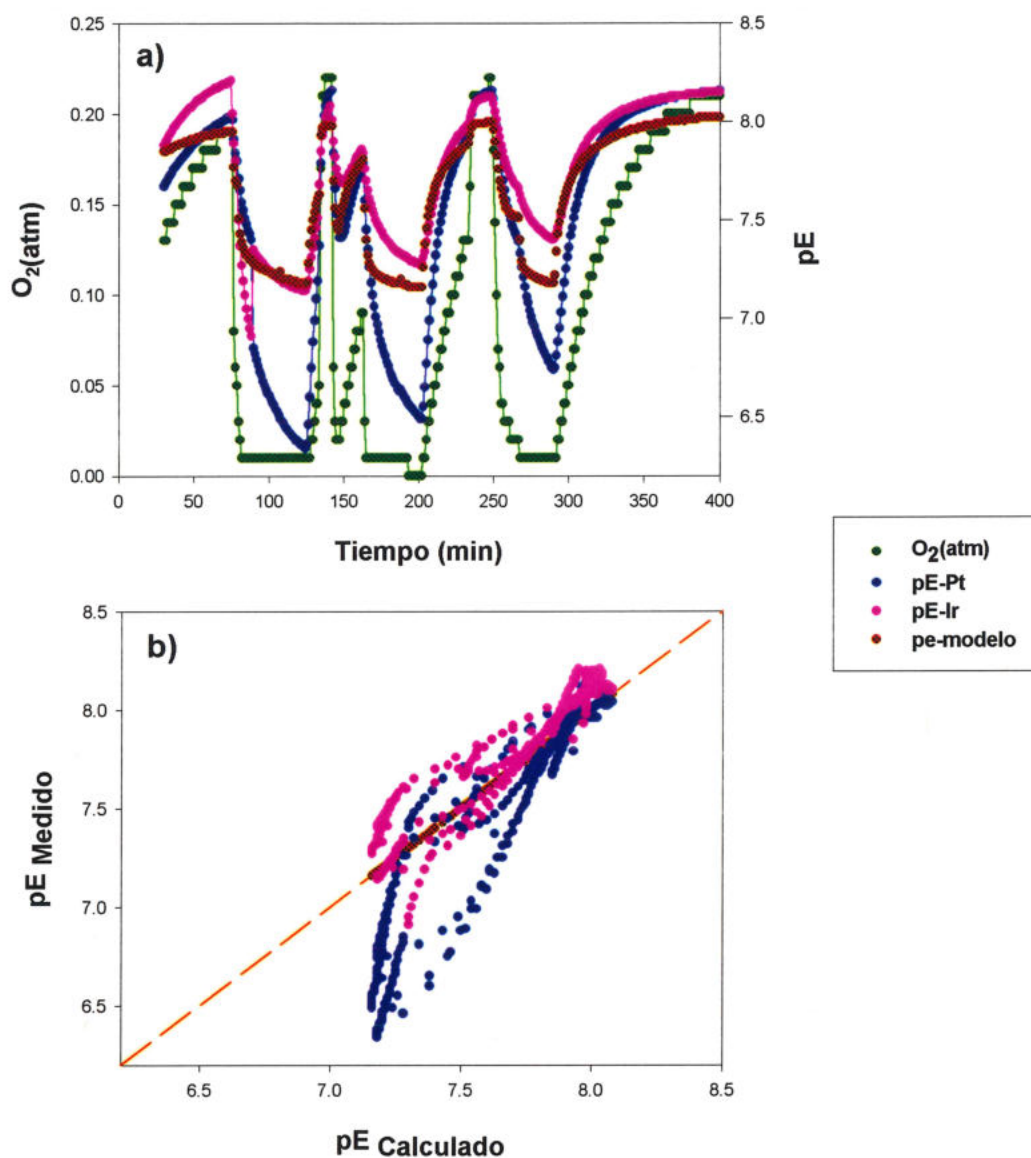


Figura 17. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de concentración de  $O_2$  (atm) en agua de mar sintética amortiguada.

a) Se Muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .

b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido

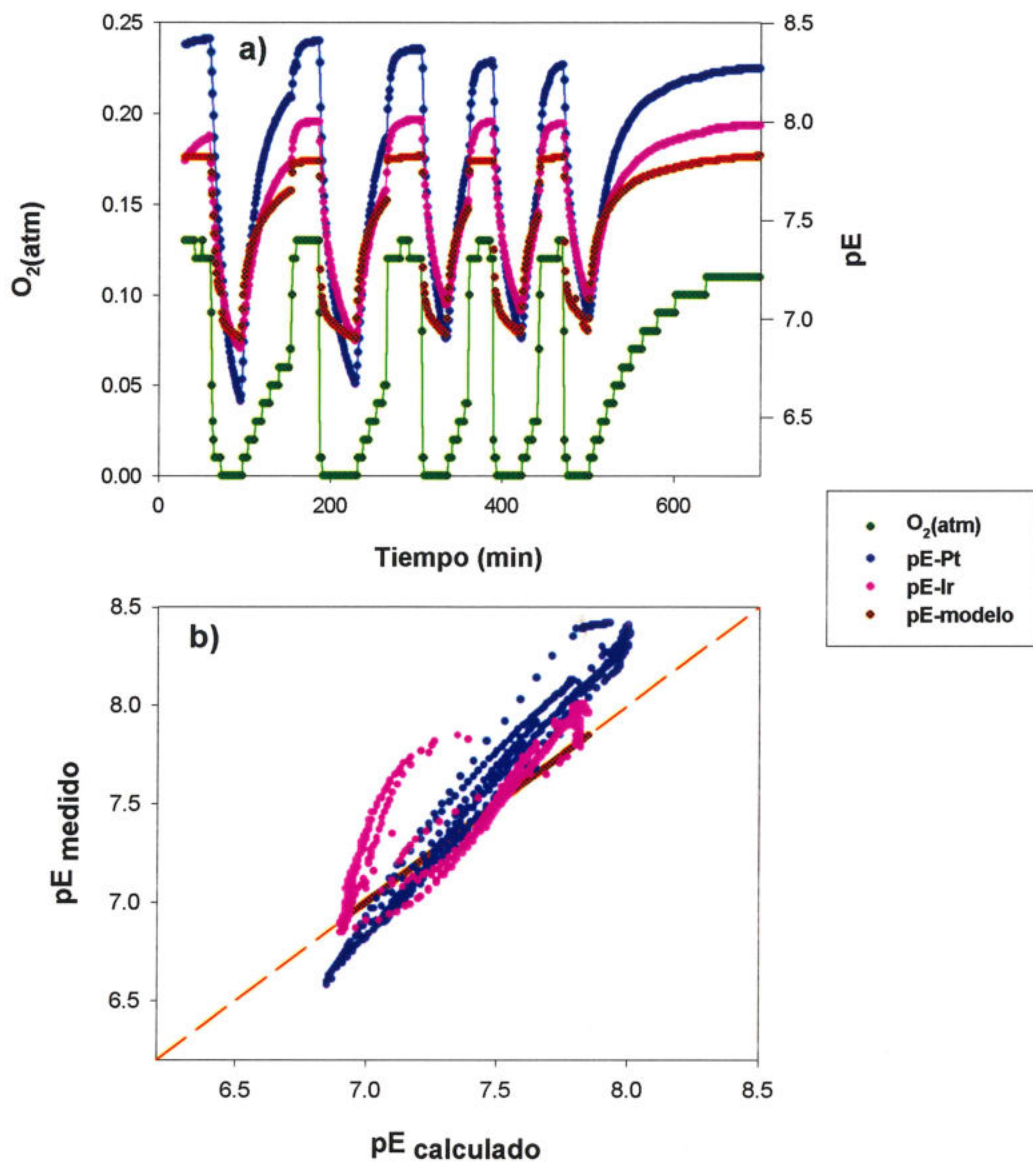


Figura 18. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de concentración de  $O_2$  (atm) en agua de mar sintética amortiguada.

a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .

b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido

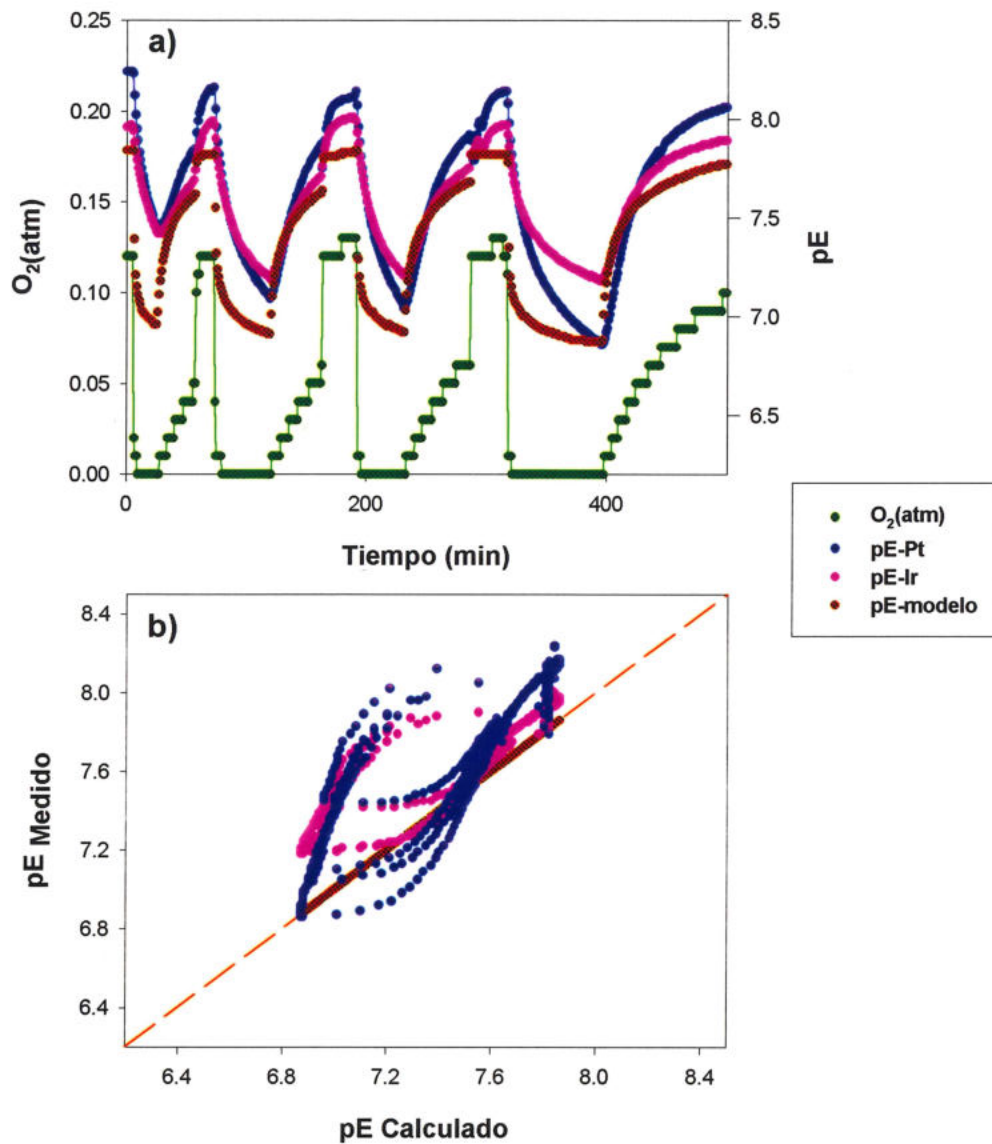


Figura 19. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de concentración de  $O_2$  (atm) en agua de mar sintética amortiguada.

- a) Se muestran los cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de  $O_2$ .
- b) Muestra la relación del pE calculado contra el pE medido

de iridio muestra una clara tendencia a seguir más de cerca la respuesta redox esperada por el modelo. El electrodo de platino muestra una mayor separación de la respuesta redox calculada por el modelo para los cambios redox influenciados por los cambios de oxígeno.

En la tabla VI, se muestran las pendientes obtenidas en cada experimento (fig.16b-16b) para ambos electrodos. La respuesta del electrodo de iridio corresponde más a una respuesta nernstiana, en la que ocurre un intercambio electrónico de un electrón. En cambio, el electrodo de platino presenta de manera regular una pendiente superior a la esperada (respuesta supernernstiana).

**Tabla VI.** Pendientes para los electrodos de Iridio y Platino, en los diferentes experimentos presentados en las figuras 16b-19b (pH~ 7.20).

Figura	Electrodo Ir	Electrodo Pt	Tiempo (min)
16b)	0.88	1.82	200
17b)	1.04	1.63	400
18b)	0.99	1.43	700
19b)	0.73	1.07	500

### **3.5 Experimentos con variaciones de pH a concentración de O<sub>2</sub> constante.**

En las figuras 20, 21, 22 y 23, se grafica la respuesta, pE, de los electrodos de Iridio y Platino. Se puede observar la respuesta de estos sensores ante los cambios de pH con respecto al tiempo, manteniendo constante la concentración de oxígeno disuelto en la solución. En la sección

b), de estas figuras se muestran los cambios de pE medido contra pH. En la parte c), se graficaron el pE medido contra el pE calculado.

En general se puede observar como ambos electrodos Pt e Ir responden de manera similar a los cambios de pH, acercandose ambos al modelo inorgánico termodinámico. No obstante, a pH ácidos el comportamiento de ambos electrodos difiere en su respuesta ante estos cambios. El electrodo de Ir responde mejor que el electrodo de Pt a pH ácidos.

En la tabla VII, se muestran las pendientes obtenidas para los electrodos Ir y Pt en los experimentos mostrados en las gráficas 20c a la 23c con los tiempos de cada experimento.

**Tabla VII.** Pendientes para los electrodos de Iridio y Platino en los experimentos presentados en las figuras 20c-23c ( $pO_2 \sim 0.16 \text{ atm}$ ).

Figura	Electrodo Ir	Electrodo Pt	Tiempo (min)
20c	0.95	0.70	170
21c	0.92	0.85	150
22c	1.00	0.90	450
23c	0.87	0.74	110

### 3.6 Experimentos con diferentes pares redox.

Se trabajó con diferentes compuestos disueltos en una solución de agua de mar sintética amortiguada, para conocer el comportamiento de cada electrodo ante pares redox sencillos los cuales se midieron de manera independiente cada uno y posteriormente se mezclaron para conocer su potencial, en sistemas un poco más complejos.

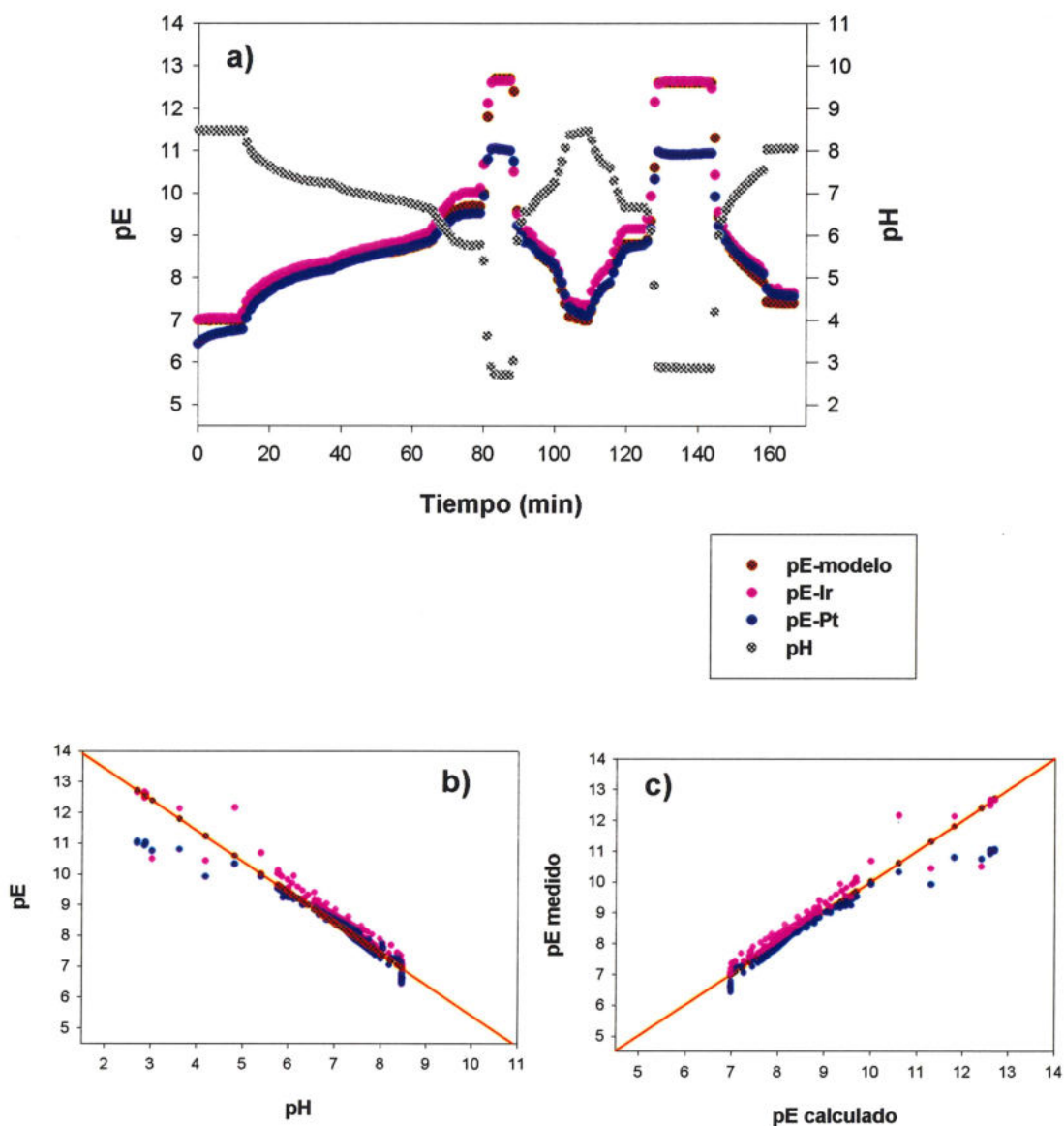


Figura 20. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento. b) Muestra el comportamiento del pE en función al pH. c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.

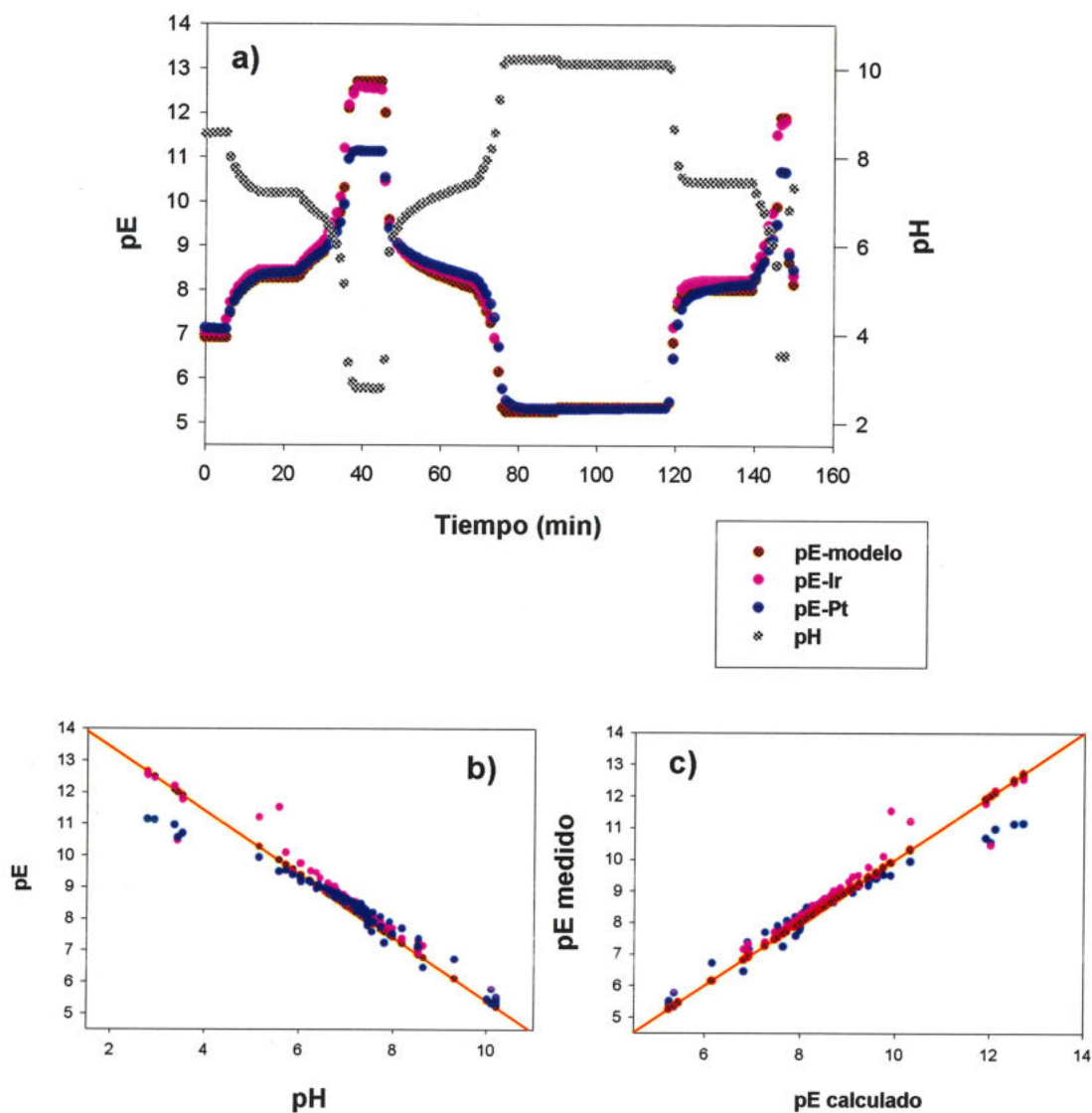


Figura 21. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento. b) Muestra el comportamiento del pE en función al pH. c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.

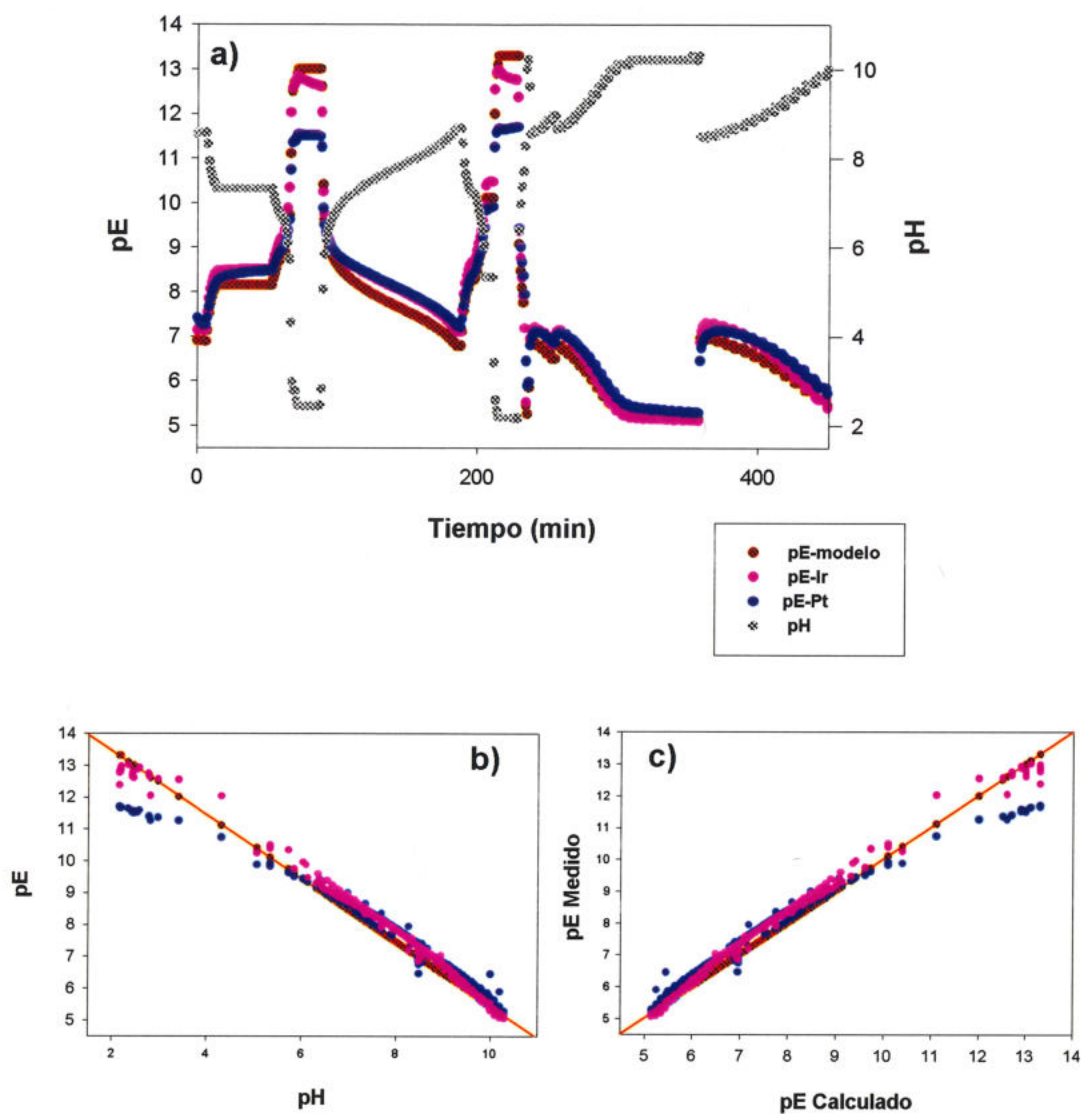


Figura 22. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento. b) Muestra el comportamiento del pE en función al pH. c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.

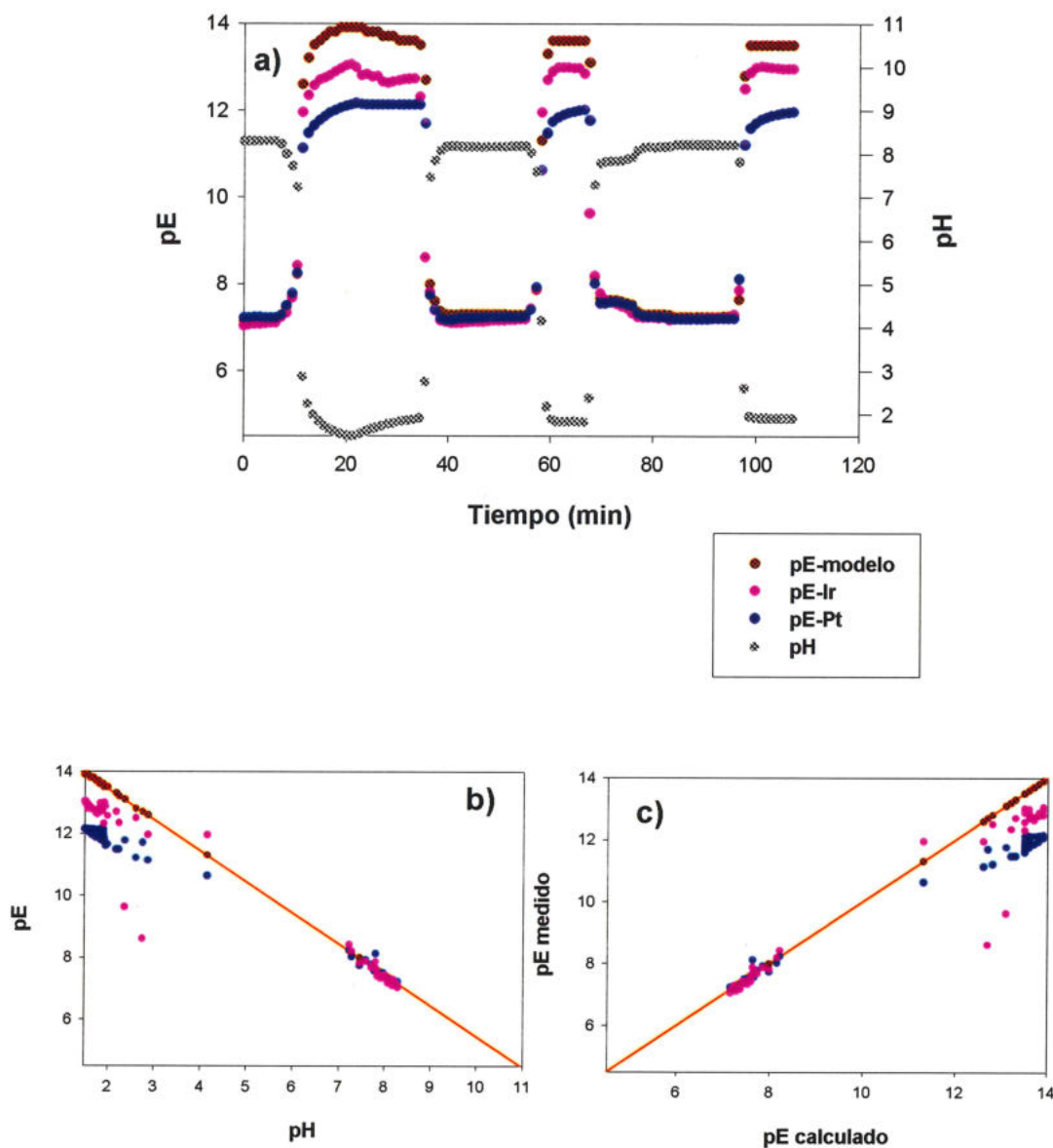


Figura 23. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. a) Muestra los cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento. b) Muestra el comportamiento del pE en función al pH. c) Muestra la relación del pE calculado con el pE medido.

En la Tabla VIII se muestra una serie de ocho experimentos independientes. De ellos se puede observar que la respuesta de los electrodos es en realidad lenta y tiende a equilibrarse más rápido cuando el pE es muy cercano al que muestra el agua de mar sintética amortiguada.

**Tabla VIII.** Resultados de pE medidos y calculados para diferentes pares redox disueltos en agua de mar sintética ( $pO_{2(atm)} \sim 0.13$ ).

Pares redox en agua de mar sintética	pH	pE-Calculado	pE-Ir	pE-Pt
$I_3^-/I^- (10^{-2}/10^{-1})$	8.20	7.36	9.99	9.99
$NO_3^-/NO_2^- (10^{-5}/10^{-6}M) +$ $Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-5}M)$	8.21	5.77	6.26	6.81
$NO_3^-/NO_2^- (10^{-3}M) +$ $Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-3}M)$	8.18	5.56	6.64	6.68
$NO_3^-/NO_2^- (10^{-5}/10^{-6}M)$ $Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-5}M)$	8.18	6.31	6.60	6.72
$NO_3^-/NO_2^- (10^{-3}M)$ $Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-3}M)$	8.22	5.75	6.65	6.76
$Na_2S (10^{-4}M)$	8.12	4.55	2.51	0.99

\*Tiempo medido entre lecturas de 30 min.

### 3.7 Mediciones de pE en agua de mar natural

En la tabla IX se muestran los resultados obtenidos de la medición del pE en agua de mar natural. Asimismo, se muestran los datos de pH y  $O_2$  disuelto, obtenidos durante las mediciones. Los resultados de pE mostrados por cada electrodo es diferente por aproximadamente una unidad de pE. En promedio el pE para el electrodo de Ir fue de 7.32 y del Pt fue de 8.28. En la

Figura 24, se muestra una gráfica de caja y bigotes, donde se muestra que la respuesta de ambos electrodos es significativamente diferente.

En la Figura 25, se muestran los resultados, pE obtenidos en mediciones de campo en una planicie lodosa en Bahía Falsa, San Quintín en Baja California. Los resultados colectados de manera independiente, con los electrodos de Ir y Pt se grafican en esta misma figura junto con los datos de pH, marea y O<sub>2</sub> disuelto, medidos in situ.

**Tabla IX.** Mediciones de pE en agua de mar natural.

O <sub>2</sub> (atm)	pH	pE- Ir	PE-Pt	pE-Calculado*
0.16	8.08	7.17	8.35	6.97
0.16	8.08	7.34	6.97	6.97
0.15	7.94	7.01	7.68	7.09
0.15	7.94	7.17	7.81	7.09
0.15	8.11	7.10	8.51	6.93
0.15	8.11	7.33	8.64	6.93
0.15	8.09	7.44	8.73	6.94
0.15	8.09	7.44	8.71	6.94
0.15	8.09	7.44	8.69	6.94
0.15	8.09	7.43	8.68	6.94
0.15	8.09	7.42	8.67	6.94
0.16	8.02	7.32	8.04	7.03
0.16	8.02	7.39	8.13	7.03
0.15	8.01	7.36	8.29	7.03
0.15	8.01	7.41	8.34	7.03
0.15	8.01	7.42	8.36	7.03

\*calculado usando un modelo sencillo de agua de mar sintética (MINEQL+)

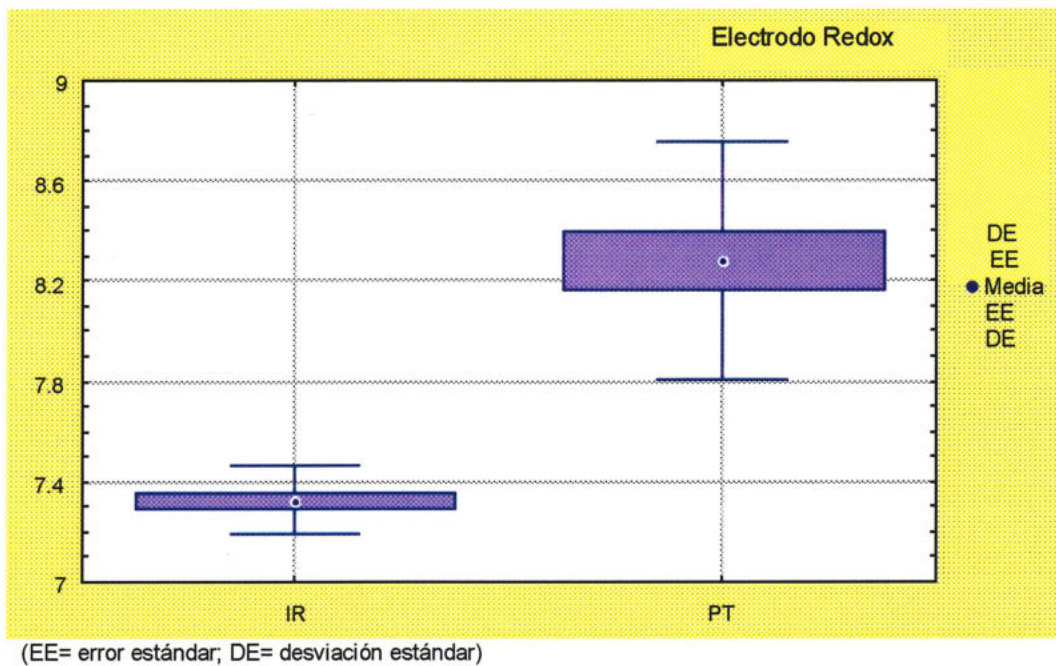


Figura 24. Gráfica de caja y bigotes donde se muestra la diferencia entre las medias de los valores de pE medidos con los electrodos de Ir y Pt en agua de mar natural.

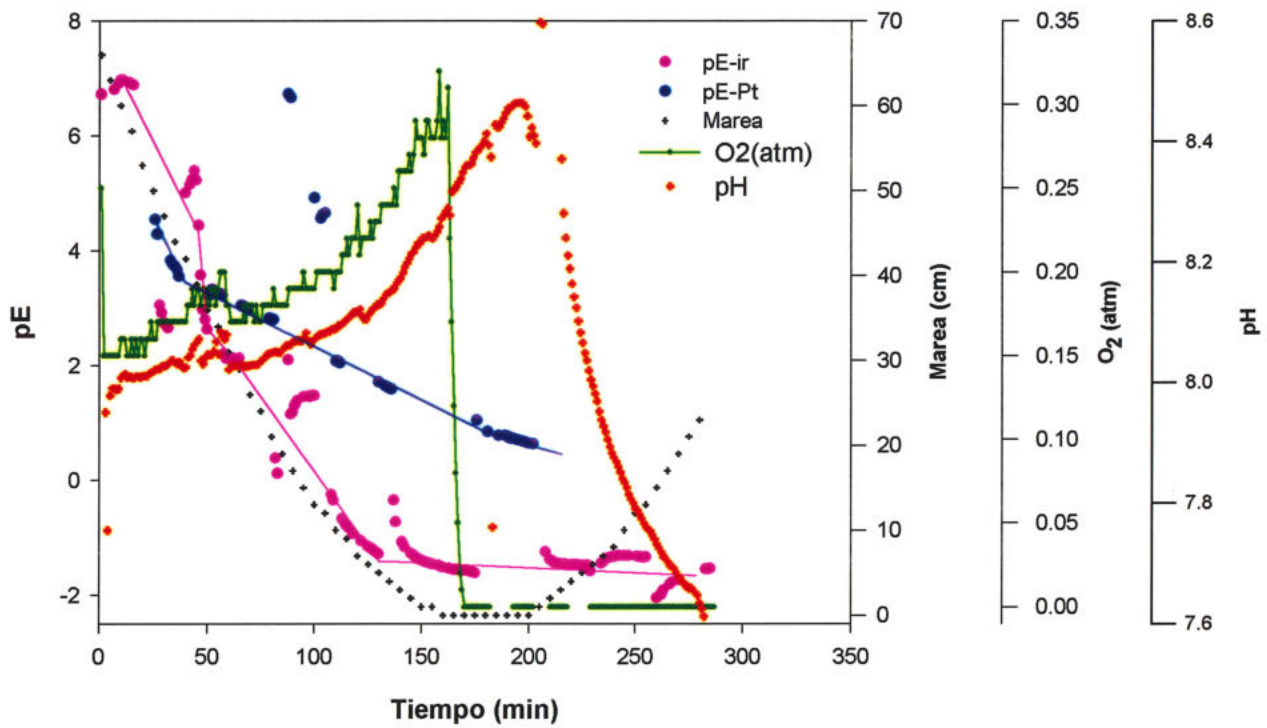


Figura 25. Potencial redox medido en una planicie lodosa en Bahía San Quintín, B.C., con los electrodos de Ir y Pt.

## DISCUSIONES

En la figura 11, se mostró el comportamiento de todos los sensores redox comparados con lo que se esperaría si se llegase al equilibrio redox en la solución. La mejor respuesta electroquímica, fue sin duda la del electrodo de iridio, por ser la respuesta mas cercana a la calculada por el modelo químico usado. Esta misma gráfica muestra que tan cerca o alejados están los electrodos del comportamiento teórico. Es importante señalar que el electrodo de Pt sigue usandose en la actualidad, como el sensor redox de preferencia, aún con las limitaciones conocidas. En este trabajo se utilizó dicho electrodo como una comparación a la respuesta del potencial redox con el grupo de electrodos seleccionados para la experimentación.

Es importante, mencionar que el pE calculado se hizo con base a la hipótesis de que la pareja redox dominante en los sistemas óxicos es  $O_2/H_2O_2$ , con una concentración del peróxido de hidrógeno de  $10^{-8}$  M. Las mediciones de potencial redox preliminares de las soluciones óxicas, el valor de EH fluctuó alrededor de los 440 a 500 mV. De aquí, se calculó la concentración del peróxido que permitiera ese valor de EH, siendo este el de  $10^{-8}$  M. Este valor es coincidente con valores medidos en el medio natural (Dryssen y Wedborg, 1980; Cooper y Zika, 1983).

Como se recordará, el potencial redox esta en función de la presión parcial del oxígeno en la solución, así como del pH de la misma, por lo que un cambio en la presión del oxígeno debe reflejarse en el pE. Sin embargo, los electrodos de Au, carbón vitrificado y carbón grafito no mostraron sensibilidad a los cambios de  $O_2$  disuelto en la solución (fig.12). En la Figura 12, se puede observar como se alejan éstos electrodos del pE calculado usando los cambios de  $O_2$  disuelto y pH experimentales.

Uno de los problemas serios en las mediciones del potencial redox se encuentra precisamente en la dificultad de calibrar los electrodos redox de

manera similar al electrodo de pH. Este es un problema importante ya que no se tiene un buen control de calidad en el funcionamiento de los electrodos para las mediciones del potencial redox. En la actualidad se usan soluciones como las propuestas por Light (1972), soluciones de quinhidrona y mas recientemente las de triioduro/ioduro (Anderson, 1999). Aún así, se ha mencionado que las soluciones para calibrar los electrodos redox que funcionan con base a iones divalentes o trivalentes de fierro no son satisfactorias ya que se ha confirmado que el funcionamiento eléctrico del electrodo en tales soluciones provocan reacciones en el mismo como si el electrodo sufriera un choque eléctrico y grabara el valor de la solución con que se le calibró por algunos días (Horst, 2000).

En la tabla IV, se puede observar claramente que las respuesta de los electrodos de Ir y Pt en las soluciones con gran fuerza iónica tienden a mostrar un potencial redox aparente y estable. En cambio, la respuesta de ambos electrodos en las soluciones de NIST (pH = 7) adicionada con hidroquinona muestran potenciales (mV) más altos que los reportados en la literatura, tal vez debido a una respuesta lenta tanto del Pt como del Ir. Sin embargo, la solución de quinhidrona cuando se disuelve en una solución a pH amortiguada como las soluciones NIST a pH 4 y 7, parece sugerir ser una solución mas apropiada, para la calibración de los electrodos de Ir y Pt.

Dentro de las propuestas de este trabajo está la de llevar a cabo una calibración de los sensores redox mediante el uso de dos diferentes soluciones salinas (ver tabla IV y V). La respuesta de los electrodos en agua de mar sintética amortiguada a pH~6.7 y 8.1 es satisfactoria y muy consistente con lo obtenido con el modelo del MINEQL+, sí se supone que la pareja redox predominante en este sistema es  $O_2/H_2O_2$ , la pendiente obtenida en este caso coincide con el resultado esperado por dicho modelo.

En la Figura 13, se observa que el electrodo de Pt sigue bastante bien la trayectoria de los cambios de la presión de oxígeno. En cambio, no

sigue el comportamiento predicho para un sensor redox. Whitfield (1974) notó que las mediciones del potencial redox con el electrodo de Pt, responde a la pareja de  $Pt^0/PtO$  que tiene el siguiente potencial;  $E_H = 0.88 - 0.059 \text{ pH}$ , lo que significa que funciona como un electrodo de pH en aguas bien oxigenadas. Por otra parte, el electrodo de Ir muestra una tendencia a seguir más de cerca el comportamiento pE esperado por la teoría. Esto es, el pE calculado. Lo anterior permite decir que el electrodo de Ir presenta un respuesta potenciométrica más rápida que la del electrodo de Pt.

Es interesante notar que en la Figura 14, los cambios de oxígeno son más lentos y el experimento es de mayor duración, esto al parecer "ayuda" al electrodo de Pt dándole mas tiempo para una respuesta pE mas aproximada a la calculada, comparado con la respuesta mostrada en la Figura 13, donde el platino no responde rápido a los cambios de oxígeno en la solución. El electrodo de Ir sigue estando más cercano al modelo.

Sin embargo, es notorio como en la Figura 15, la respuesta pE del electrodo de Pt, en cuanto a la forma de la trayectoria en el gráfico, es más homogénea. Al realizarles una regresión lineal a ambos electrodos (pE calculado vs pE medido) se obtiene un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.69 y 0.96 para el Ir y Pt, respectivamente, esto nos indica claramente que la respuesta del Pt es consistentemente precisa pero muy inexacta. En cambio, la respuesta del Ir es muy exacta, aunque un poco menos precisa.

En las Figuras 16,17, 18 y 19, la diferencia principal entre ellas es la duración en tiempos en experimentación y diferentes velocidades de cambios de presión de oxígeno en la solución. Lo que se puede observar en esta serie de gráficas es sin duda la cinética de los electrodos, dado que a mayor tiempo estos se acercan más a lo predicho por el modelo. En la Figura 19, es importante denotar que el electrodo de Ir empezó a presentar muestras de un comportamiento más lento debido a problemas de limpieza. Esto se muestra porque empieza a tener una respuesta pE más lenta y muy

semejante a la que presenta el Pt, aún cuando este se encuentre bien limpio.

En las Figuras 16a, 17a, 18a y 19a, el electrodo de iridio muestra una clara tendencia a seguir más de cerca los cambios redox calculados con el modelo termodinámico. En cambio, el electrodo de platino mostró una menor sensibilidad para los cambios de pE. Estas diferencias en sus respuestas electroquímicas permite sugerir al iridio como un electrodo de mejor y más rápida respuesta electroquímica que el platino.

En las Figuras 16b, 17b, 18b y 19b, se mostró que las pendientes de cada curva apoyan la interpretación de una respuesta más rápida del electrodo de iridio al obtener las siguientes pendientes; modelo=1; Ir = 0.88; Pt = 1.82. Lo que sugiere que el electrodo de iridio muestra una pendiente cercana a la Nernstiana y por el contrario el electrodo de platino muestra un comportamiento supernernstiano. Se sugiere que esto sea causado por posibles problemas de adsorción en su superficie. Esto indica de nuevo que el electrodo de iridio tiene una respuesta electroquímica más favorable que la del electrodo de platino.

Cabe mencionar que los cambios de pH son debidos a los cambio en la presión del  $\text{CO}_2(\text{g})$ , al ser burbujeada la solución con  $\text{N}_2(\text{g})$ . Se puede deducir de esta serie de experimentos, que el electrodo de platino se acerca más a la respuesta predicha por el modelo conforme el tiempo de experimentación es más largo (ver tabla VI). Esto nos sugiere también, que la respuesta del electrodo platino es menos rápida que la del electrodo de iridio.

En la serie de experimentos bajo condiciones de oxígeno constante y variación en el pH (Figuras 20-23), podemos observar como ambos electrodos funcionan de forma muy parecida, sin olvidar que se ha mostrado que el Pt funciona como un sensor de pH. Sin embargo, en medios ácidos, la respuesta del Ir mostró ser un poco más rápida que la del Pt.

En las mediciones del potencial de los diferentes pares redox en agua de mar sintética, mostrados en la tabla VIII, lo que se puede decir es que la respuesta de ambos electrodos es lenta. Indica también que el equilibrio de estas parejas redox es lenta también. Cabe mencionar que los modelos de equilibrio son valiosos en la interpretación de relaciones de estabilidad de los componentes redox pertinentes en un sistema acuoso, sin embargo, no hay que olvidar que las actividades de las especies oxidables o reducibles pueden no estar cerca de las predicciones termodinámicas debido principalmente a situaciones relacionadas a la cinética química de las mismas. En los ambientes acuosos naturales las reacciones en realidad son muy lentas (Millero, 2000; Langmuir, 1997; Stumm y Morgan, 1996).

Las mediciones del pE en muestras de agua de mar natural, por ambos electrodos, son significativamente diferentes. Se puede observar en los valores de pE mostrados en la tabla IX y en el gráfico de cajas y bigotes de la figura 22. Lo interesante en este caso es que en promedio de las mediciones el pE-Ir fue igual a 7.32, muy parecido al reportado en la literatura de 7.4 (Cooper, 1937; Breck, 1972; Pettine y Millero, 1990; Silver, 1991; Teasdale, et al., 1998).

En la Figura 25, se muestran los pE medidos en campo, en agua de mar natural, cabe mencionar que las mediciones se hicieron en la planicie lodosa de bahía Falsa durante un reflujó y flujo de marea. Las mediciones con los electrodos de Ir y Pt se hicieron de manera independiente, esto es, se midieron con un solo potenciómetro, lo que impidió hacer un seguimiento simultáneo de ambos electrodos. Esta gráfica, sugiere que los electrodos de Ir y Pt muestran una clara tendencia a pE bajos, debida a las bajas concentraciones de oxígeno en la zona de muestreo y posiblemente a las concentraciones altas de materia orgánica. Lo que también podemos apreciar es la diferencia en velocidades de respuesta entre ambos electrodos.

Finalmente, podemos decir que en la respuesta del electrodo de iridio es reproducible y confiable con base a los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo. Sin embargo, se realizó un ejercicio extra, que consistió de dos experimento en agua de mar sintética amortiguada (Tris) a pH~8. Con base a los resultados obtenidos en estos experimentos, mostrados en las Figuras 26 y 27 (Anexo A), el comportamiento de ambos electrodos siguen siendo diferentes antes los cambios de oxígeno en la solución. El electrodo de iridio sigue mostrando un comportamiento más cercano al potencial redox calculado mediante el modelo químico inorgánico (MINEQL+). Cabe mencionar que los experimentos realizados en este trabajo de tesis, fueron realizados en diferentes tiempos (años).

## 5. CONCLUSIONES

- 1) Se mostró de manera experimental que el electrodo de Iridio funciona como un sensor redox de rápida respuesta electroquímica, reproducible y confiable. Superando la respuesta del electrodo de platino.
- 2) Ante los cambios de oxígeno disuelto, el platino sigue fielmente la trayectoria de este y no la de los cambios redox. Esto sugiere que su respuesta electroquímica es lenta. En cambio el Iridio mostró una respuesta más parecida a la predicha por el modelo inorgánico (MINEQL+).
- 3) Ante los cambios de pH ambos electrodos funcionan bien a pH básicos, sin embargo, a pH ácidos la respuesta del iridio es un poco más rápida que la mostrada por el platino.
- 4) La respuesta obtenida en las mediciones de los pares redox mostró ser más cercana al pE esperado por la pareja redox dominante de  $O_2/H_2O_2$ . Debido principalmente a que la concentración de estos pares redox es tan baja que no mostraron suficiente capacidad redox como para ser detectada por los sensores de Ir y Pt.
- 5) Las mediciones de pE en agua de mar de 7.32 y 8.28 presentadas por el Ir y Pt, respectivamente mostraron estar dentro del intervalo de pE reportado en la literatura.

## 6. LITERATURA CITADA

- Anderson M., Herdan, J. 1999. Note Aplicacion Dec. 31 [25]. American Laboratory.
- Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J. Geol.* 68 (3): 243-284.
- Barcelona, M.J. and Holm, T.R. 1991. Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids. *Environ. Sci. Technol.* 25 (9):1565-1572.
- Bates, R.G. 1964. Determination of pH. Theory and Practice. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Breck, W.G. 1972. Redox Potentials by Equilibration. *J. Marine Research*, 30 (1): 121-139.
- Breck, W.G. 1974. Redox levels in the Sea. In: *The Sea*. Golberg (Ed), V5:153-179. New York; Wiley-Interscience.
- Bricker, O.P. 1982. Redox potential: Its measurement and importance in water systems. *Water Analysis*, Vol 1.
- Cappellen, P.V. and Wang, Y. 1996. Cycling of Iron and Manganese in Surface Sediments: A General Theory for the Coupled Transport and Reaction of carbon, Oxygen, Nitrogen, Sulfur, Iron and Manganese. *Am. J. Sci.* 296:197-243.
- Champ, D.R., Gulens, J. and Jackson, R.E. 1979. Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth. Sci.* 16: 12-23.
- Chester, R. 1990. *Marine Geochemistry*. Ed. UNWIN HYMAN, London
- Cooper, L.H.N. 1937. Oxidation-Reduction Potential in Sea Water. *J. marine Biol. Ass. UK.* 22: 167-176.
- Cooper, W.J. and Zika, R.G. 1983. Photochemical Fomation of Hydrogen Peroxide ub Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight. *Science* 220: 711-712.

- Dick, J.G. 1973. Analytical Chemistry. Ed. McGraw-Hill, Inc.
- Dickson, A.G. 1990. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} = \text{Ag}_{(s)} + \text{HCl}_{(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. J. Chem. Thermodynamics, 22:113-127.
- Dickson, A.G. 1993. PH Buffers For Sea Water Media Based on the Total Hydrogen Ion Concentration Scale. Deep Sea Res. 40,107-118.
- Domenico, P.A. and Schwartz. 1998. Physical and Chemical Hydrogeology. John-Wiley & Sons, Inc.
- Drever, J.I. 1997. The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments. 3er. Ed. Prentice-Hall (USA).
- Dryssen, D. and Wedborg, M. 1980. Chemical Speciation in Estuarine Waters. Chapter 8, In: Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. Olausson, E. and Cato, I. Eds. John Wiley & Sons Ltd.
- Foxboro Co, Foxboro, Mass. 1963. Checking Calibration Oxidation-Reduction Potential Measuring System, Master Instruction 14-236, April.
- Govett, G.J.S. (ed) 1994. Handbook of Exploration Geochemistry. V.6 Elsevier.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A-C. and Wikberg, P. 1992. Redox potential and Redox reactions in Deep Groundwater systems. Chem. Geol. 98:131-150.
- Hem, J.D. 1978. Redox Processes at Surfaces of Manganese Oxide and Their Effects on Aqueous Metal Ions. Chem. Geol. 21:199-218.
- Horst, D. Shulz. Matthias Zobel (eds). 2000. Marine Geochemistry, Alemania ed. Springer.
- Hostettler, J.D. 1984. Electrode Electrons, Aqueous Electrons, and Redox Potentials in Natural Waters. Am. J. Sci. V284:734-759.
- Ives, D.J.G. and Hills G.J. 1961. The Hydrogen Electrode. Chapter 2. In: Reference Electrodes. Eds. Ives, D.J.G. and Janz, G.J.

- Kagaku, D. 1994. *Okeanologiya*, V62, N10: 940-942
- Kotz, J.C. and Purcell, K.F. 1987. *Chemistry and Chemical Reactivity*. Saunders College Publishing. USA.
- Langumuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Light, T.S. 1972. Standard Solution for Redox Potential Measurements. *Anal. Chem.* V44, N6:1038-1039
- Mansfield, C. 1925. Recent studies on reversible oxidation-reduction in organic systems. *Chem. Rev.* 2: 127-178.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H. Jr. 1991. Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil. *Environ. Sci. Technol.* 25:1414-1419.
- Millero, F.J. 1996. "CHEMICAL OCEANOGRAPHY". 2ed. Ed. CRC Marine Science Series. USA. p.469.
- Millero, F.J. 2000. Redox Processes in Anoxic Waters. Chapter 4 In: "Chemical Processes in Marine Environments" Eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti and S. Sammartano. Springer, New York: p.281-296
- Morel, F.M.M. and Hering, J.G. 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience. U.S.A.
- Morris, J.C. and Stumm, W. 1967. Redox equilibria and measurement of potentials in the aquatic environment. *Advan. Chem. Ser. No. 67*: 270-285.
- Parsons, R. 1978. The Kinetic of redox processes in aqueous solutions. *Thalassia Jugoslavica*, 14(1/2): 193-195.
- Peiffer, S., Klemm, O., Pecher, K. and Hollerung, R. 1992. Redox measurements in aqueous solutions- A theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetic. *Journal of Contaminant Hydrology*, 10: 1-18.
- Petasne, R.G. and Zika, R.G. 1997. Hydrogen peroxide lifetimes in south Florida coastal and offshore waters. *Marine Chemistry*. 56:215-225.

- Pettine, M and Millero, F.J. 1990. Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.*, 35(3):730-736.
- Pettine, M. 2000. Redox processes of chromium in sea water. Chapter 15 In: "Chemical Processes in Marine Environments" Eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti and S. Sammartano. Springer, New York: p.281-296
- Sartou, G., Jeandel, C., Brisset, L., Amouroux, D., Besson, T. and Donard, O.F.X. 1997. Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science letters*. 147(1-4):83-92.
- Sato, M. 1960. Oxidation of Sulfide Ore Bodies, 1. Geochemical Environments in Terms of the Eh and pH. *Economic Geology*. 55:928-961.
- Sato, M. and Mooney, H.M. 1960. The Electrochemical Mechanism of Sulfide Self-Potentials. *Geophysics*, V. XXV (1):226-249.
- Schecher, W.D., McAvoy, D.C. 1998. MINEQL+. A Chemical Equilibrium Modeling System. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, Maine.
- Sillén, L.G. 1952. Redox Diagrams. *J. of Chemical Education*. 600-608.
- Sillén, L.G. 1967. Master variables and activity scales. *Advan. Chem. Ser.* No.67: 45-55.
- Silver, G.L. 1991. Environmental Plutonium: What is the Redox Potential of Seawater?. *J. radioanal. Nucl. Chem., Letters* 155(3):177-181.
- Sorensen, J. 1987. Nitrate Reduction in Marine Sediment: Pathways and Interactions with Iron and Sulfur Cycling. *Geomicrobiol. J.* V5, N3/4:401-419.
- Stumm, W. 1978. What is the pe of the sea?. *Thalassia Jugoslavica* 14(1/2): 197-208.

- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1981. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in natural Waters. 2<sup>nd</sup>. Ed. John Wiley & Sons. New York.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1985. On the Conceptual Significance of  $p_e$ . A comment to John D. Hosteller's paper "Electrode Electrons, Aqueous Electrons, and Redox Potentials in Natural Waters. Am. J. Sci., 285:856-859.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1996. Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3<sup>rd</sup>. ed. Environmental Science and Technology. A Wiley-Interscience of Texts and Monographs. John Wiley & Sons, Inc.
- Sunda, W.G and Huntsman, S.A. 1990. Diel Cycles in Microbial manganese Oxidation and Manganese Redox Speciation in Coastal Waters of the Bahamas Islands. Limnol. Oceanogr. V35. N2:325-338.
- Teasdale, P.R., Minett, A.I., Dixon, K., Lewis, T.W. and Batley, G.E. 1998. Practical improvements for redox potential (EH) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterising sediment in situ. Analytica Chimica Acta, 367:201-213.
- Thorstenson, D.C. 1984. The Concept Of Electron Activity and Its Relation to Redox Potentials in Aqueous Geochemical Systems. U.S. Geological Survey. Open-File Report 84-072.
- Truesdell, A.H. 1968. The Advantage of Using  $pE$  rather than  $Eh$  in Redox Equilibrium Calculations. J. Geol. Edu. 16:17-20.
- Vershinin, A.V. and Rozanov, A.G. 1983. The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. Marine Chemistry, 14: 1-15.
- Von Langen, P.J., Johnson, K.S., Coale, K.H. and Elrod, V.A. 1997. Oxidation kinetics of manganese (II) in seawater at nanomolar concentrations. Geochimica et Cosmochimica Acta. 61(23): 4945-4954.
- Whitfield, M. 1969.  $Eh$  as an operational parameter in estuarine studies. Limnol. Oceanogr. 14: 547-558.

- Whitfield, M. 1974. Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnol. Oceanogr.* 19: 857-865.
- Williams, P.A. 1990. *Oxide Zone Geochemistry*. Ed. Ellis-Horwood.
- Zobell, C.E. 1946. Studies on redox potential of marine sediments. *Am. Assoc. Petroleum Geol.* 30(4): 447-513.

## 7. ANEXO A.

*Resultados obtenidos mediante el uso del modelo químico MINEQL+ para los datos representados en las Figuras 14,18 y 21. Cabe mencionar que cada punto representado en dichas gráficas corresponden a una respuesta del modelo, por lo que en este anexo se marcan unas cuantas corridas para algunos puntos de esas gráficas.*

*De igual manera se presentan de manera gráfica los resultados obtenidos en los experimentos realizados el 15 y 16 de marzo del 2001, como ejercicio extra para conocer el comportamiento de ambos electrodos, Pt e Ir. Los resultados se muestra en las Figuras 26 y 27. Como se puede las respuestas electroquímicas de ambos electrodos siguen siendo diferentes. Comparativamente el electrodo de Ir mostró una respuesta electroquímica más rápida que la del Pt.*

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 14****Run: 1** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log	C	Log
	I	-	COMPONENTS			
		146 H2O2	1.00E-08	-8		0
		2 H2O	1.00E+00	0		0
		3 H(+)	5.50E-09	-8.26		0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037		0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245		0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986		0
		41 Mg(2+)	4.77E-02	-1.322		0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376		0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874		0
		119 TRIS	4.73E-02	-1.325		0
Type	II	-	COMPLEXES			
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152		0.1
		3800 OH-	3.66E-06	-5.437		-13.7
		7300 CaOH	2.11E-07	-6.676		-12.9
		17900 MgOH	7.03E-06	-5.153		-12.09
		43900 HSO4	1.78E-09	-8.749		1.38
		51000 HTRIS	3.27E-02	-1.485		8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806		1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612		0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15		1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES			
		500019 O2		-22.24		
		175310 pH		8.26		
		3801 H2O		0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED			
		1 e(-)	1.38E-07	-6.859		0
		250001 pe	1.38E-07	-6.859		0
		186700 LIME	2.43E-19	-18.615		-33.1
		186800 PORTLAN	3.21E-09	-8.493		-22.98
		196600 PERICLAS	2.44E-07	-6.613		-21.81
		196700 BRUCITE	1.27E-02	-1.895		-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267		3.64
		207100 EPSOMITI	5.50E-03	-2.26		0.94
		207200 MIRABILIT	3.84E-03	-2.415		0.21
		219900 ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478		3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504		-1.88
		230200 THENARD	4.46E-04	-3.35		-0.72
		500022 O2	1.73E-21	-20.762		-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 14****Run: 95** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
		-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	6.31E-09	-8.2	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	4.46E-02	-1.351	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	3.18E-06	-5.497	-13.7
	7300	CaOH	1.84E-07	-6.736	-12.9
	17900	MgOH	6.12E-06	-5.213	-12.09
	43900	HSO4	2.05E-09	-8.689	1.38
	51000	HTRIS	3.54E-02	-1.451	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-22.27		
	175310	pH	8.2		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	1.17E-07	-6.933	0
	250001	pe	1.17E-07	-6.933	0
	186700	LIME	1.84E-19	-18.735	-33.1
	186800	PORTLAN	2.44E-09	-8.613	-22.98
	196600	PERICLAS	1.85E-07	-6.733	-21.81
	196700	BRUCITE	9.66E-03	-2.015	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	1.97E-21	-20.706	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run: 1** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
		146 H2O2	1.00E-08	-8	0
		2 H2O	1.00E+00	0	0
		3 H(+)	6.44E-08	-7.191	0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986	0
		41 Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
		119 TRIS	8.78E-03	-2.056	0
Type	II	-	COMPLEXES		
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
		3800 OH-	3.12E-07	-6.506	-13.7
		7300 CaOH	1.80E-08	-7.745	-12.9
		17900 MgOH	6.00E-07	-6.222	-12.09
		43900 HSO4	2.09E-08	-7.68	1.38
		51000 HTRIS	7.12E-02	-1.147	8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
		500019 O2	-22		
		175310 pH	7.19		
		3801 H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
		1 e(-)	1.56E-08	-7.807	0
		250001 pe	1.56E-08	-7.807	0
		186700 LIME	1.77E-21	-20.753	-33.1
		186800 PORTLAN	2.34E-11	-10.631	-22.98
		196600 PERICLAS	1.77E-09	-8.751	-21.81
		196700 BRUCITE	9.27E-05	-4.033	-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
		207100 EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
		207200 MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
		219900 ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
		230200 THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
		500022 O2	5.67E-22	-21.247	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run 400** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
		146 H2O2	1.00E-08	-8	0
		2 H2O	1.00E+00	0	0
		3 H(+)	6.41E-08	-7.193	0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986	0
		41 Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
		119 TRIS	8.82E-03	-2.055	0
Type	II	-	COMPLEXES		
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
		3800 OH-	3.13E-07	-6.504	-13.7
		7300 CaOH	1.81E-08	-7.743	-12.9
		17900 MgOH	6.03E-07	-6.22	-12.09
		43900 HSO4	2.08E-08	-7.682	1.38
		51000 HTRIS	7.12E-02	-1.148	8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
		500019 O2	-20.3		
		175310 pH	7.19		
		3801 H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
		1 e(-)	1.11E-07	-6.955	0
		250001 pe	1.11E-07	-6.955	0
		186700 LIME	1.78E-21	-20.749	-33.1
		186800 PORTLAN	2.36E-11	-10.627	-22.98
		196600 PERICLAS	1.79E-09	-8.747	-21.81
		196700 BRUCITE	9.36E-05	-4.029	-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
		207100 EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
		207200 MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
		219900 ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
		230200 THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
		500022 O2	2.25E-25	-24.648	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run: 540** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
		146 H2O2	1.00E-08	-8	0
		2 H2O	1.00E+00	0	0
		3 H(+)	6.73E-08	-7.172	0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986	0
		41 Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
		119 TRIS	8.44E-03	-2.073	0
Type	II	-	COMPLEXES		
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
		3800 OH-	2.99E-07	-6.525	-13.7
		7300 CaOH	1.72E-08	-7.764	-12.9
		17900 MgOH	5.74E-07	-6.241	-12.09
		43900 HSO4	2.18E-08	-7.661	1.38
		51000 HTRIS	7.15E-02	-1.145	8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
		500019 O2	-21.74		
		175310 pH	7.17		
		3801 H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
		1 e(-)	2.00E-08	-7.699	0
		250001 pe	2.00E-08	-7.699	0
		186700 LIME	1.62E-21	-20.791	-33.1
		186800 PORTLAN	2.14E-11	-10.669	-22.98
		196600 PERICLASE	1.63E-09	-8.789	-21.81
		196700 BRUCITE	8.49E-05	-4.071	-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
		207100 EPSOMITE	5.50E-03	-2.26	0.94
		207200 MIRABILITE	3.84E-03	-2.415	0.21
		219900 ANHYDRITE	3.33E-01	-0.478	3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
		230200 THENARDITE	4.46E-04	-3.35	-0.72
		500022 O2	1.77E-22	-21.752	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run: 610** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	6.89E-08	-7.162	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	8.27E-03	-2.082	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	2.92E-07	-6.535	-13.7
	7300	CaOH	1.68E-08	-7.774	-12.9
	17900	MgOH	5.61E-07	-6.251	-12.09
	43900	HSO4	2.23E-08	-7.651	1.38
	51000	HTRIS	7.17E-02	-1.144	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-21.91		
	175310	pH	7.16		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	1.61E-08	-7.794	0
	250001	pe	1.61E-08	-7.794	0
	186700	LIME	1.55E-21	-20.811	-33.1
	186800	PORTLAN	2.05E-11	-10.689	-22.98
	196600	PERICLAS	1.55E-09	-8.809	-21.81
	196700	BRUCITE	8.11E-05	-4.091	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	3.85E-22	-21.415	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run: 1000** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	7.18E-08	-7.144	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	7.97E-03	-2.099	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	2.80E-07	-6.553	-13.7
	7300	CaOH	1.61E-08	-7.792	-12.9
	17900	MgOH	5.38E-07	-6.269	-12.09
	43900	HSO4	2.33E-08	-7.633	1.38
	51000	HTRIS	7.20E-02	-1.143	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-21.98		
	175310	pH	7.14		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	1.42E-08	-7.848	0
	250001	pe	1.42E-08	-7.848	0
	186700	LIME	1.42E-21	-20.847	-33.1
	186800	PORTLAN	1.88E-11	-10.725	-22.98
	196600	PERICLAS	1.43E-09	-8.845	-21.81
	196700	BRUCITE	7.47E-05	-4.127	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	5.37E-22	-21.27	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 18****Run: 1281** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	7.10E-08	-7.149	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	8.05E-03	-2.094	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	2.83E-07	-6.548	-13.7
	7300	CaOH	1.63E-08	-7.787	-12.9
	17900	MgOH	5.45E-07	-6.264	-12.09
	43900	HSO4	2.30E-08	-7.638	1.38
	51000	HTRIS	7.19E-02	-1.143	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-21.98		
	175310	pH	7.15		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	1.44E-08	-7.843	0
	250001	pe	1.44E-08	-7.843	0
	186700	LIME	1.46E-21	-20.837	-33.1
	186800	PORTLAN	1.93E-11	-10.715	-22.98
	196600	PERICLASE	1.46E-09	-8.835	-21.81
	196700	BRUCITE	7.64E-05	-4.117	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMITE	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILITE	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRITE	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARDITE	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	5.37E-22	-21.27	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run 1** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
	I	-	COMPONENTS		
		146 H2O2	1.00E-08	-8	0
		2 H2O	1.00E+00	0	0
		3 H(+)	2.95E-09	-8.53	0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986	0
		41 Mg(2+)	4.76E-02	-1.322	0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
		119 TRIS	5.83E-02	-1.234	0
Type	II	-	COMPLEXES		
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
		3800 OH-	6.81E-06	-5.167	-13.7
		7300 CaOH	3.93E-07	-6.406	-12.9
		17900 MgOH	1.31E-05	-4.883	-12.09
		43900 HSO4	9.57E-10	-9.019	1.38
		51000 HTRIS	2.17E-02	-1.664	8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
		500019 O2	-22.9		
		175310 pH	8.53		
		3801 H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
		1 e(-)	1.21E-07	-6.919	0
		250001 pe	1.21E-07	-6.919	0
		186700 LIME	8.42E-19	-18.075	-33.1
		186800 PORTLANC	1.11E-08	-7.953	-22.98
		196600 PERICLASE	8.45E-07	-6.073	-21.81
		196700 BRUCITE	4.42E-02	-1.355	-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
		207100 EPSOMITE	5.50E-03	-2.26	0.94
		207200 MIRABILITE	3.84E-03	-2.415	0.21
		219900 ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
		230200 THENARDI	4.46E-04	-3.35	-0.72
		500022 O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run: 40** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	Log K
		-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	1.66E-03	-2.78	0
	16	Ca(2+)	9.21E-03	-2.036	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.985	0
	41	Mg(2+)	4.78E-02	-1.321	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.31E-02	-1.882	0
	119	TRIS	3.83E-07	-6.417	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	6.91E-03	-2.16	0.1
	3800	OH-	1.21E-11	-10.917	-13.7
	7300	CaOH	7.00E-13	-12.155	-12.9
	17900	MgOH	2.33E-11	-10.632	-12.09
	43900	HSO4	5.28E-04	-3.277	1.38
	51000	HTRIS	8.00E-02	-1.097	8.1
	72300	CaSO4	1.54E-03	-2.813	1.1
	129700	KSO4	2.40E-04	-3.62	0.25
	133400	MgSO4	6.96E-03	-2.157	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-22.9		
	175310	pH	2.78		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	2.14E-13	-12.669	0
	250001	pe	2.14E-13	-12.669	0
	186700	LIME	2.67E-30	-29.574	-33.1
	186800	PORTLAN	3.53E-20	-19.452	-22.98
	196600	PERICLAS	2.68E-18	-17.572	-21.81
	196700	BRUCITE	1.40E-13	-12.854	-17.09
	204700	GYP SUM	5.32E-01	-0.274	3.64
	207100	EPSOMIT	5.41E-03	-2.267	0.94
	207200	MIRABILIT	3.77E-03	-2.423	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.27E-01	-0.485	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.38E-04	-3.358	-0.72
	500022	O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run 60** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	log K
		-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	6.46E-08	-7.19	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	8.76E-03	-2.057	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	3.11E-07	-6.507	-13.7
	7300	CaOH	1.80E-08	-7.746	-12.9
	17900	MgOH	5.99E-07	-6.223	-12.09
	43900	HSO4	2.09E-08	-7.679	1.38
	51000	HTRIS	7.12E-02	-1.147	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-22.9		
	175310	pH	7.19		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	5.51E-09	-8.259	0
	250001	pe	5.51E-09	-8.259	0
	186700	LIME	1.76E-21	-20.755	-33.1
	186800	PORTLAN	2.33E-11	-10.633	-22.98
	196600	PERICLAS	1.77E-09	-8.753	-21.81
	196700	BRUCITE	9.23E-05	-4.035	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run: 100** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	log K
		-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	7.94E-11	-10.1	0
	16	Ca(2+)	9.17E-03	-2.038	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.72E-02	-1.326	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.873	0
	119	TRIS	7.92E-02	-1.101	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.06E-03	-2.151	0.1
	3800	OH-	2.53E-04	-3.597	-13.7
	7300	CaOH	1.46E-05	-4.837	-12.9
	17900	MgOH	4.82E-04	-3.317	-12.09
	43900	HSO4	2.58E-11	-10.588	1.38
	51000	HTRIS	7.92E-04	-3.101	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.611	0.25
	133400	MgSO4	7.03E-03	-2.153	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-22.9		
	175310	pH	10.1		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	4.48E-06	-5.349	0
	250001	pe	4.48E-06	-5.349	0
	186700	LIME	1.16E-15	-14.936	-33.1
	186800	PORTLAN	1.54E-05	-4.814	-22.98
	196600	PERICLASE	1.16E-03	-2.937	-21.81
	196700	BRUCITE	6.04E+01	1.781	-17.09
	204700	GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.46E-03	-2.263	0.94
	207200	MIRABILIT	3.85E-03	-2.414	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARC	4.47E-04	-3.349	-0.72
	500022	O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run: 130** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	log k
		-	COMPONENTS		
	146	H2O2	1.00E-08	-8	0
	2	H2O	1.00E+00	0	0
	3	H(+)	3.63E-08	-7.44	0
	16	Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
	19	Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
	38	K(+)	1.03E-02	-1.986	0
	41	Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
	45	Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
	68	SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
	119	TRIS	1.44E-02	-1.843	0
Type	II	-	COMPLEXES		
	141100	NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
	3800	OH-	5.53E-07	-6.257	-13.7
	7300	CaOH	3.19E-08	-7.496	-12.9
	17900	MgOH	1.06E-06	-5.973	-12.09
	43900	HSO4	1.18E-08	-7.929	1.38
	51000	HTRIS	6.56E-02	-1.183	8.1
	72300	CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
	129700	KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
	133400	MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
	500019	O2	-22.9		
	175310	pH	7.44		
	3801	H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
	1	e(-)	9.80E-09	-8.009	0
	250001	pe	9.80E-09	-8.009	0
	186700	LIME	5.56E-21	-20.255	-33.1
	186800	PORTLAN	7.36E-11	-10.133	-22.98
	196600	PERICLAS	5.59E-09	-8.253	-21.81
	196700	BRUCITE	2.92E-04	-3.535	-17.09
	204700	GYP SUM	5.41E-01	-0.267	3.64
	207100	EPSOMIT	5.50E-03	-2.26	0.94
	207200	MIRABILIT	3.84E-03	-2.415	0.21
	219900	ANHYDRIT	3.33E-01	-0.478	3.43
	221800	HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
	230200	THENARD	4.46E-04	-3.35	-0.72
	500022	O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : **Figura 21****Run: 145** SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

Type	ID	Species	Conc.	Log C	log K
	I	-	COMPONENTS		
		146 H2O2	1.00E-08	-8	0
		2 H2O	1.00E+00	0	0
		3 H(+)	4.79E-08	-7.32	0
		16 Ca(2+)	9.19E-03	-2.037	0
		19 Cl(-)	5.69E-01	-0.245	0
		38 K(+)	1.03E-02	-1.986	0
		41 Mg(2+)	4.77E-02	-1.322	0
		45 Na(+)	4.21E-01	-0.376	0
		68 SO4(2-)	1.34E-02	-1.874	0
		119 TRIS	1.14E-02	-1.944	0
Type	II	-	COMPLEXES		
		141100 NaSO4	7.04E-03	-2.152	0.1
		3800 OH-	4.20E-07	-6.377	-13.7
		7300 CaOH	2.42E-08	-7.616	-12.9
		17900 MgOH	8.07E-07	-6.093	-12.09
		43900 HSO4	1.55E-08	-7.809	1.38
		51000 HTRIS	6.86E-02	-1.164	8.1
		72300 CaSO4	1.56E-03	-2.806	1.1
		129700 KSO4	2.45E-04	-3.612	0.25
		133400 MgSO4	7.08E-03	-2.15	1.05
Type	III	-	FIXED ENTITIES		
		500019 O2	-22.9		
		175310 pH	7.32		
		3801 H2O	0		
Type	VI	-	SPECIES NOT CONSIDERED		
		1 e(-)	7.43E-09	-8.129	0
		250001 pe	7.43E-09	-8.129	0
		186700 LIME	3.20E-21	-20.495	-33.1
		186800 PORTLAN	4.24E-11	-10.373	-22.98
		196600 PERICLASE	3.21E-09	-8.493	-21.81
		196700 BRUCITE	1.68E-04	-3.775	-17.09
		204700 GYPSUM	5.41E-01	-0.267	3.64
		207100 EPSOMITE	5.50E-03	-2.26	0.94
		207200 MIRABILITE	3.84E-03	-2.415	0.21
		219900 ANHYDRITE	3.33E-01	-0.478	3.43
		221800 HALITE	3.13E-03	-2.504	-1.88
		230200 THENARDITE	4.46E-04	-3.35	-0.72
		500022 O2	3.61E-20	-19.442	-81.24

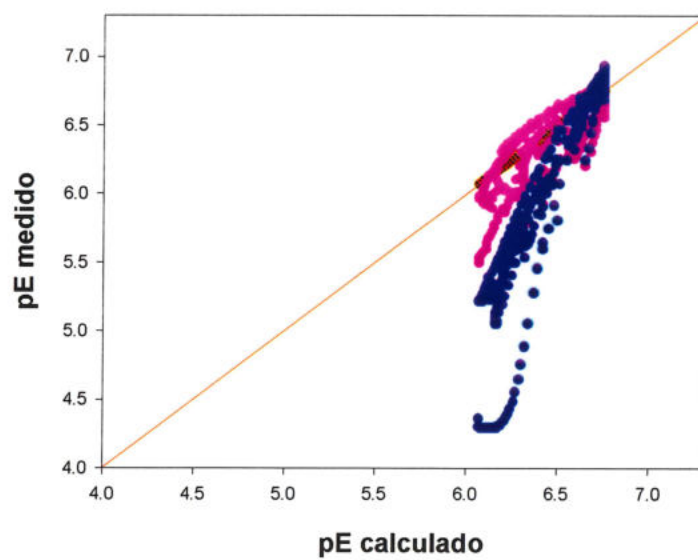
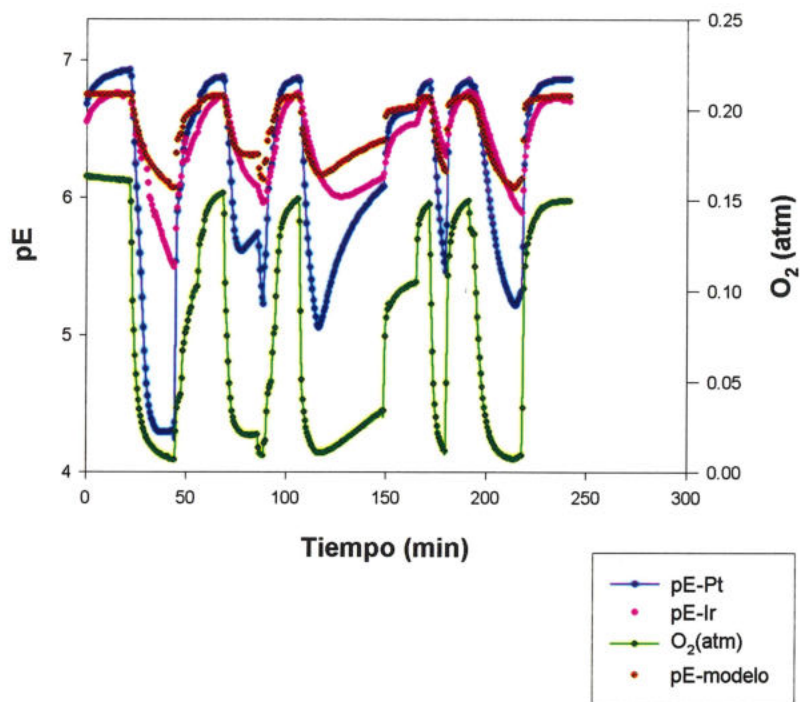


Figura 26. Reproducibilidad de la respuesta potenciométrica de los electrodos de Ir y Pt ante cambios en la concentración de O<sub>2</sub> disuelto en agua de mar sintética pH = 8.02 (marzo 15- 2001)

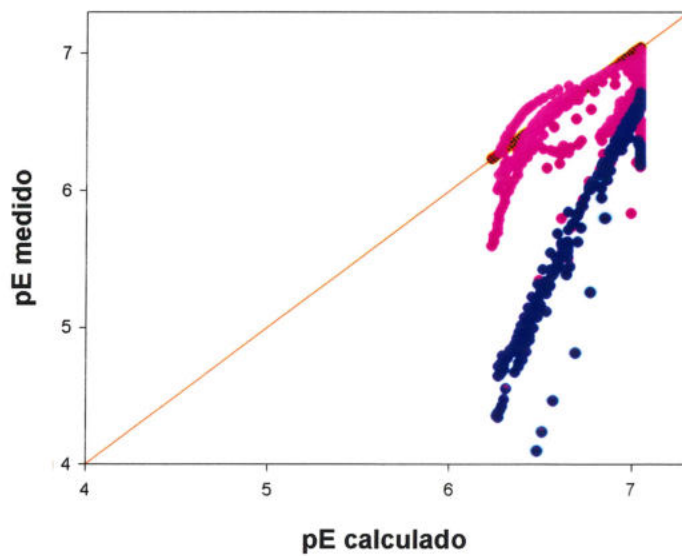
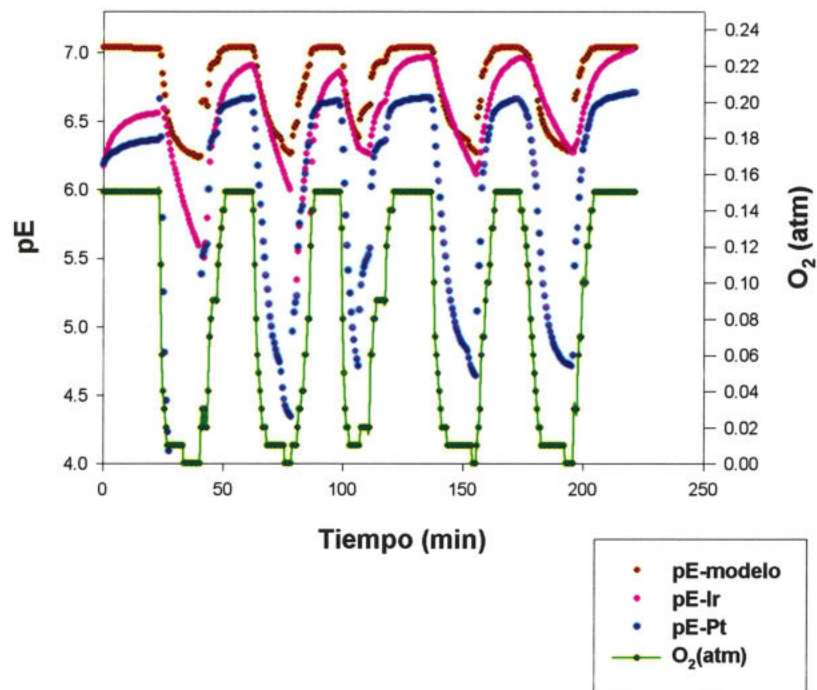


Figura 27. Reproducibilidad de la respuesta potenciométrica de los electrodos de Ir y Pt ante cambios en la concentración de  $O_2$  disuelto en agua de mar sintética a pH = 7.91 (marzo 16- 2001)

## 8. ANEXO B. *Recomendaciones Futuras.*

Definitivamente es un gran reto obtener mediciones del potencial redox con calidad y confiabilidad. Para obtener resultados confiables en potenciometría el electrodo de referencia debe ser de un potencial conocido y constante. Por lo que dentro de las recomendaciones que se desprenden de este trabajo esta la del uso del electrodo de referencia de agua de mar sintética para dichas mediciones.

La celda de agua de mar sintética que se propone como una referencia para las mediciones del potencial redox en agua de mar, corresponde a una celda similar reportada por Kagaku (1994). Esta celda fue construida con la finalidad de descartar cualquier cambio en los potenciales redox al usar una celda de referencia con diferente potencial de unión. Deafortunadamente en este estudio no se tuvo la oportunidad de usarla y verificar la hipótesis anterior. Sin embargo, es una propuesta de estudio a futuro para las mediciones redox en agua de mar.

Como se mencionó, la ventaja de usar esta celda en un sistema acuoso marino, es restarle interferencias como es el potencial de unión. Asimismo, uno de los grandes retos ante este tipo de estudios es poder caracterizar una solución acuosa particular de acuerdo a su comportamiento a la superficie del electrodo. Lo que se recomienda para cubrir esta falta de conocimiento es lo siguiente: Identificar las especies redox efectivas al sensor que controlan el potencial redox en el sistema acuoso. Así como, identificar el o los efectos de la matriz en la respuesta del electrodo redox. También se sugiere la investigación de los efectos de adsorción en la superficie del electrodo redox.

La meta de los estudios del potencial redox con un electrodo es la de lograr mediciones relativamente sencillas para una variable

maestra como lo es el pE, en soluciones acuosas naturales y poder llegar a caracterizar un complejo sistema acuático redox, mediante la sola medición de este parámetro. Por lo anteriormente expuesto es que se proponen dichos estudios, que aunque con un determinado grado de dificultad son valiosos para lograr una aproximación más al conocimiento de la química redox y de la cinética en el electrodo.