

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



***EL SISTEMA DE LOS CARBONATOS DURANTE LA
ELECTRODEPOSITACIÓN EN TANQUES DE
AGUA DE MAR NATURAL***



ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, SEPTIEMBRE DE 2002.

**EL SISTEMA DE LOS CARBONATOS DURANTE LA
ELECTRODEPOSITACIÓN EN TANQUES DE
AGUA DE MAR NATURAL**

QUE PRESENTA

YOAL A. AGUILAR HERNÁNDEZ

APROBADA POR:



**DR. JOSÉ MARTÍN HERNÁNDEZ AYÓN
PRESIDENTE DEL JURADO**



**DR. FRANCISCO DELGADILLO
HINOJOSA
SINODAL PROPIETARIO**



**M.C. SERGIO RAÚL CANINO
HERRERA
SINODAL PROPIETARIO**

AGRADECIMIENTOS

- ☉ Por tu gran paciencia, tu disponibilidad de todas las horas, tu entrega al área de las ciencias y sobre todo por tu amistad, Martín.

- ☉ A mis sinodales, por sus valiosos comentarios, por hacer que este trabajo, estuviese mejor descrito, Francisco y Raúl.

- ☉ A Sergio Jiménez, por presentarme los trabajos de electrodeposición de Hilbertz.

- ☉ Mamá, por darme siempre tu amor, por salir adelante en la desesperación y en la enfermedad, por haber unido nuestras almas, por que desde mi fecundación estas en mi mente y en mi corazón, te amo y te admiro.

- ☉ Papá, por todo el apoyo que desde siempre me haz dado, por ponerme el reto de entregarte un título de licenciatura, por ser mi mejor amigo, te amo.

- ☉ A ustedes, hermanos, por ser lo más valientes, por velar todas las noches el sueño de los grandes, porque su esfuerzo es mi mejor ejemplo de humanidad, los amo y admiro.

- ☉ A los amigos y nada más, el resto la selva.

- ☉ Wookie, por haber compartido tu celda conmigo.

RESUMEN

Se llevo a cabo el proceso de electroacreción en tanques de agua de mar natural con capacidad de 30.28 litros. Los componentes utilizados en dicho proceso, fueron un electrodo de grafito conectado al polo positivo de un transformador de corriente, y mallas de metal galvanizadas conectadas al polo negativo. Se implementaron cuatro tanques, en los que se aplicaron diferentes voltajes (1.5, 3.0, 4.5 y 6.0), con la finalidad de medir el pH de manera continua, utilizando las ecuaciones de Fuhrmann y Zirino, (1988), así como el tiempo de proceso y la cantidad de material depositado en las mallas. Los resultados obtenidos en estos experimentos fueron una razón de cambio de pH con respecto al tiempo de 0.0004 a 0.045 upH*min⁻¹ y una densidad de corriente entre 0.058 a 2.0 Amp*m⁻² conforme iba aumentándose el voltaje aplicado. El tiempo de electrodeposición utilizado en cada tanque varió de 6 horas y más de 24 horas. La cantidad de depósito acumulado en las mallas también tuvo una variación conforme al voltaje aplicado, siendo de 0.923 gramos cuando se aplicó un voltaje de 1.5 y 2.375 gramos cuando se aplicó un voltaje de 6.0.

Posteriormente se implementaron dos tanques en los que se aplicaron 3 y de 6 Volts, con la finalidad de cuantificar las variaciones de tres parámetros del sistema de los carbonatos (pH, At y CO₂ total), así como estimar la cinética de las especies químicas que participan en el sistema de los carbonatos (H₂CO₃*, HCO₃⁻ y CO₃⁼). Los resultados obtenidos fueron un decremento de los tres parámetros medidos; el pH presentó dos tendencias, con una razón de cambio de 6.4 upH por minuto para ambos experimentos; posteriormente se observó un decremento lineal hasta llegar a una valor de 5.5. La razón de cambio obtenida fue del doble cuando se aplicó un voltaje de 6 (0.004 upH por minuto) que para el de 3 (0.002 upH por minuto). El cambio experimentado por el CO₂ total durante 150 minutos de electroacreción fue de 3.82 μmol*kg⁻¹ por minuto (6 Volts), y durante 330 minutos fue de 1.87 μmol*kg⁻¹ por minuto (3 Volts), con una r² igual a 0.9094 y 0.9508 respectivamente; este cambio se debió principalmente a la utilización de las especies de carbonato y bicarbonato para producir material calcáreo, así como la liberación de CO₂(g) a la atmósfera, el cual se estimó fue de un 29% del carbono inorgánico total medido. El cambio que experimentó la alcalinidad total fue de 4.47 μmol*kg⁻¹ por minuto para un voltaje de 6 y 2.44 μmol*kg⁻¹ por minuto para un voltaje de 3, con una correlación (r²) de 0.9963 y 0.9934 respectivamente, este decremento se debió principalmente a que las especies del sistema de los carbonatos (HCO₃⁻ y CO₃⁼), no lograron amortiguar la acidificación del agua de mar, además de la precipitación de sales carbonatadas sobre las mallas.

La cinética que tuvo el HCO₃⁻ fue de 3.2 μmol*kg⁻¹ por minuto (6 Volts) y de 1.7 μmol*kg⁻¹ por minuto (3 Volts). Mientras que la del CO₃⁼ fue de 0.5 μmol*kg⁻¹ por minuto y 0.2 μmol*kg⁻¹ por minuto respectivamente. El H₂CO₃* tuvo un comportamiento constante de 10.4 μmol*kg⁻¹ para ambos voltajes, en un sistema abierto, lográndose depositar una concentración promedio de 846 μM de material calcáreo en ambos experimentos de electroacreción, con características quebradizas que no logró fijarse por completo a las mallas de metal.

INDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	
1.1 El sistema de los carbonatos	1
1.2 Antecedentes de la electrodeposición en tanques de agua de mar	4
DESCRIPCIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DEL CO₂	
2.1 pH	7
2.2 Alcalinidad total (At)	8
2.3 Carbono inorgánico total (CO ₂ total)	8
2.4 Presión parcial (pCO ₂)	9
OBJETIVOS	
3.1 General	10
3.2 Particulares	10
METODOLOGÍA	
4.1 Implementación de la celda de electrodeposición	11
4.2 Sistema de titulación potenciométrico utilizado para medir el pH, At y CO ₂ total	13
4.3 Precisión y exactitud	15
4.4 Manejo de datos por computadora	18
RESULTADOS	
5.1 Aplicación de diferentes voltajes a la celda de electrodeposición	19
5.2 Parámetros del sistema del CO ₂ , utilizando dos voltajes distintos	20
5.3 Especies del sistema del CO ₂ , durante el proceso de electrodeposición	22
5.4 Relaciones entre los parámetros del sistema del CO ₂	24
DISCUSIONES	
6.1 Reacciones de oxido-reducción en la celda de electrodeposición	32
6.2 Acidificación del agua de mar durante el proceso de electrodeposición	34
6.3 Componentes del sistema del CO ₂ en el proceso de electrodeposición	37
CONCLUSIONES	44
LITERATURA CITADA	46

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Cátodo (malla de metal galvanizado) y ánodo (placa de acero, plomo, grafito, níquel, etc.) utilizados en la técnica de electrodeposición.	3
2	Modelo preliminar cualitativo de las reacciones electroquímicas que ocurren durante el proceso de electrodeposición (tomado de Hilbertz, 1979).	5
3	Sistema de electrodos utilizados en este trabajo: ánodo (electrodo de grafito) y cátodo (malla galvanizada) para llevar a cabo el proceso de electrodeposición.	11
4	Celda de acrílico y titulador automático marca Kloehn, utilizados en la técnica de titulación potenciométrica.	14
5	Variabilidad del pH, At y CO ₂ total, al aplicar dos potenciales distintos a la celda de electrodeposición: 6 Volts (a,c,e) y 3 Volts (b,d,f).	25
6	Técnica de la derivada (dE/dvol.) aplicada a las titulaciones potenciométricas obtenidas para diferentes tiempos en el proceso de electrodeposición: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).	26
7	Diferencia entre el CO ₂ total medido menos el CO ₂ total calculado a partir de relaciones termodinámicas entre el pH, At y pCO ₂ : 6 Volts (a) y 3 Volts (b).	27
8	Cinética de las especies del sistema de los carbonatos durante el proceso de electrodeposición en tanques de agua de mar: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).	28
9	Especies químicas del sistema de los carbonatos en función del pH medido durante el proceso de electrodeposición en tanques de agua de mar natural: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).	29
10	Relaciones entre el pH vs. At y pH vs. CO ₂ total que resultan durante el electrodeposición, aplicando 6 Volts (a,c) y 3 Volts (b,d).	30
11	Comparación entre el CO ₂ total medido con la técnica de la derivada (Δ) y utilizando la alcalinidad total menos la alcalinidad de boratos (\circ): para 6 Volts (a) y 3 Volts (b).	31
12	Especies del sistema del CO ₂ en función del pH (tomado de Millero, 1996).	37

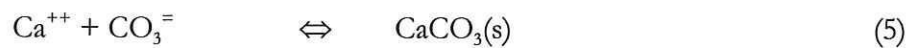
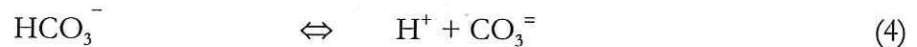
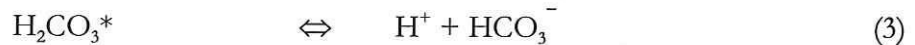
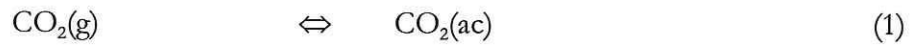
LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Peso de la celda de acrílico seca y peso de la muestra de agua destilada.	15
II	Resultados de la titulación de una muestra de agua de mar natural (S‰ = 34.00).	17
III	Resultados de la titulación del Batch 43 (MRC), utilizando 0.074 N de HCl.	17
IV	Cambio del pH, densidad de corriente y peso del material depositado con respecto a la aplicación de diferentes valores de voltaje.	20

INTRODUCCIÓN

1.1 El sistema de los carbonatos

El sistema de los carbonatos comprende todos los procesos de intercambio y almacenamiento de carbón inorgánico dentro de los océanos en sus diferentes formas. Este sistema controla la circulación del CO_2 entre la atmósfera y los océanos; además de ser el responsable del efecto de amortiguamiento que se da en el agua de mar (Snoeyink y Jenkins, 1996). Este sistema está compuesto por los siguientes equilibrios:



La acción de este sistema se inicia cuando el CO_2 atmosférico entra en contacto con el agua de mar, convirtiéndose en dióxido de carbono acuoso $\text{CO}_2(\text{ac})$. Este nuevo compuesto reacciona rápidamente con el agua para formar el ácido carbónico (H_2CO_3). Sin embargo; estas dos nuevas especies son difíciles de determinar analíticamente, por lo que se utiliza una especie hipotética (H_2CO_3^*) para representar la suma de sus concentraciones (Snoeyink y Jenkins, 1996). Esta nueva especie se disocia para formar los iones de bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato ($\text{CO}_3^{=}$), que son fundamentales en la precipitación o formación de carbonato de calcio (CaCO_3) en aguas superficiales (Millero, 1996).

La calcificación es un proceso de precipitación de carbonatos en el cual participan los organismos marinos y de manera muy importante en los arrecifes de coral. En estos ambientes marinos se realiza la mayor depositación de CaCO_3 con valores entre 10 y 12 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ al año (Ware et al., 1991). La precipitación puede relacionarse con el estado de saturación (Ω) del carbonato de calcio que existe en la superficie de los océanos, como el de aragonita cuyo valor es de 4.6 ± 0.2 desde hace 100 años. (Kleypas et al., 1999)

Durante el proceso de precipitación en arrecifes, la enzima coralina anhidrasa carbónica convierte el $\text{CO}_2(\text{ac})$ en H_2CO_3 volviendo cada vez más ácida el agua de mar, posteriormente ésta especie se transforma en los iones bicarbonato y carbonato, que son utilizados para formar un precipitado soluble de CaCO_3 , en ese momento las células coralinas elevan el nivel del pH para formar el esqueleto de piedra caliza que caracteriza a los corales (Goreau et al., 1979).

De manera artificial, se han venido desarrollando tecnologías para crear arrecifes artificiales utilizando el principio de precipitación o depositación de piedra caliza sobre estructuras metálicas (Goreau y Hilbertz, 1998; Gravens, 1998; Hartt et al., 1984; Hilbertz, 1979; Hilbertz, 1992; Hilbertz y Goreau, 1996). Una de estas tecnologías es el proceso de electroacreción marina, la cual está basada en la utilización de una corriente eléctrica inducida a un sistema de electrodos, los cuales provocan la precipitación de los iones disueltos, especialmente los de carbonato e hidróxido. El sistema de electrodos está compuesto por un cátodo (polo negativo) o malla metálica, que sirve como sustrato para fijar sales y un ánodo de sacrificio (polo positivo) que puede ser de materiales diversos (acero, plomo, grafito, níquel, etc.), conectado a un transformador que convierte la corriente alterna a directa (Fig. 1).

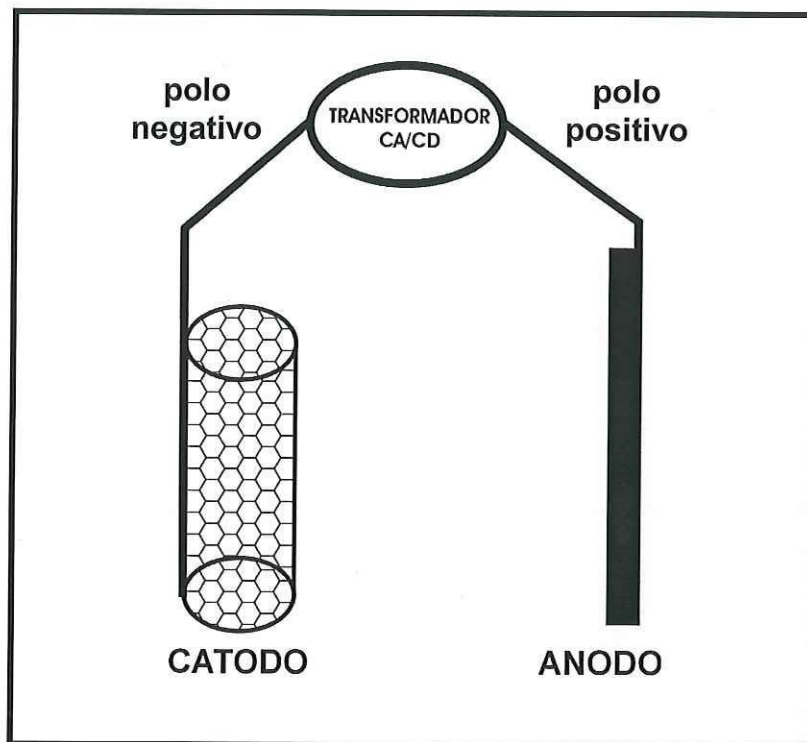


Figura 1. Cátodo (malla de metal galvanizado) y ánodo (placa de acero, plomo, grafito, níquel, etc.) utilizados en el proceso de electrodeposición.

Esta tecnología ha sido utilizada en diferentes países de América Latina (Cuba, Colombia, Jamaica, México, Panamá y Venezuela) y Asia (India, Indonesia, islas Maldivas y Seychelles), y entre sus principales aplicaciones, está la de generar infraestructura para la maricultura o acuicultura; infraestructura costera (muelles, rompeolas, desviadores de corrientes, etcétera); solidificación de fondos marinos; formación de arrecifes artificiales y tanques de almacenamiento; reparación de pilotes y estructuras sumergidas, así como materiales para la construcción de viviendas (Goreau y Hilbertz, 1998).

En experimentos con tanques de agua de mar, el proceso de electrodeposición produce la disminución del pH y la precipitación de sólidos sobre el cátodo, afectando la dirección y concentración de las especies químicas que se presentan en las reacciones (1) a (5), incluyendo los parámetros que controlan al sistema de los carbonatos. En este trabajo se pretende evaluar la variabilidad del pH, la alcalinidad y el CO₂ total, durante el proceso de electrodeposición en tanques con agua de mar natural para determinar la cinética y la dinámica del sistema de los carbonatos en condiciones de laboratorio.

1.2 Antecedentes del proceso de electrodeposición en tanques de agua de mar

El arquitecto alemán Wolf Hilbertz fue el primero en implementar el proceso de electrodeposición en tanques de 10 galones (38 litros con agua de mar natural). Durante estos experimentos hizo recambios de agua y le aplicó al sistema de electrodos un potencial de 10 Volts con una densidad de corriente de 80.73 Amp*m⁻² durante 42 horas. Los resultados obtenidos en laboratorio fueron láminas de material jabonoso que no lograron adherirse a la malla de acero (cátodo) y que se depositó en el fondo del tanque. Otra de sus observaciones, fue la formación de un gradiente de temperatura y pH en las cercanías del cátodo. También pudo realizar un modelo preliminar cualitativo de las reacciones que caracterizaban este proceso (Fig. 2).

Al inicio de la década de los ochenta, Kirk y Leda, (1982) reportaron pruebas con diferentes concentraciones de agua de mar sintética, utilizando una celda de Pyrex de 160 cm³. En estos experimentos el sistema de electrodos estuvo conectado a un "galvanostato" que produjo una densidad de corriente de 0.15 a 0.55 Amp*cm⁻². El pH al inicio del proceso, sin aplicar un voltaje fue de 6.24, conforme se fue aumentando la concentración de sales en el medio, el pH fue aumentando en un intervalo de 8.1 a 9.5. El material depositado estuvo compuesto principalmente de un 95% del ión magnesio y 6% del ión calcio así como algunos sólidos suspendidos.

Para finales de los ochenta se realizaron pruebas de electrodeposición en tanques de 415 litros pero en agua de mar natural. En estos experimentos se utilizó una densidad de corriente de $0.7 \text{ Amp}\cdot\text{m}^{-2}$ durante 15 semanas. Algunas de las conclusiones de este trabajo fueron que las reacciones de oxidación ocurrían en el ánodo, mientras que en el cátodo se daban las reacciones de reducción. También se observó que en las cercanías del cátodo el pH tendía a bajar, pero que el sistema de los carbonatos respondía a este decremento, restableciendo el nivel del pH. Con respecto al material depositado, se obtuvo en las mallas un grosor de 3 mm (Gravens, 1988).

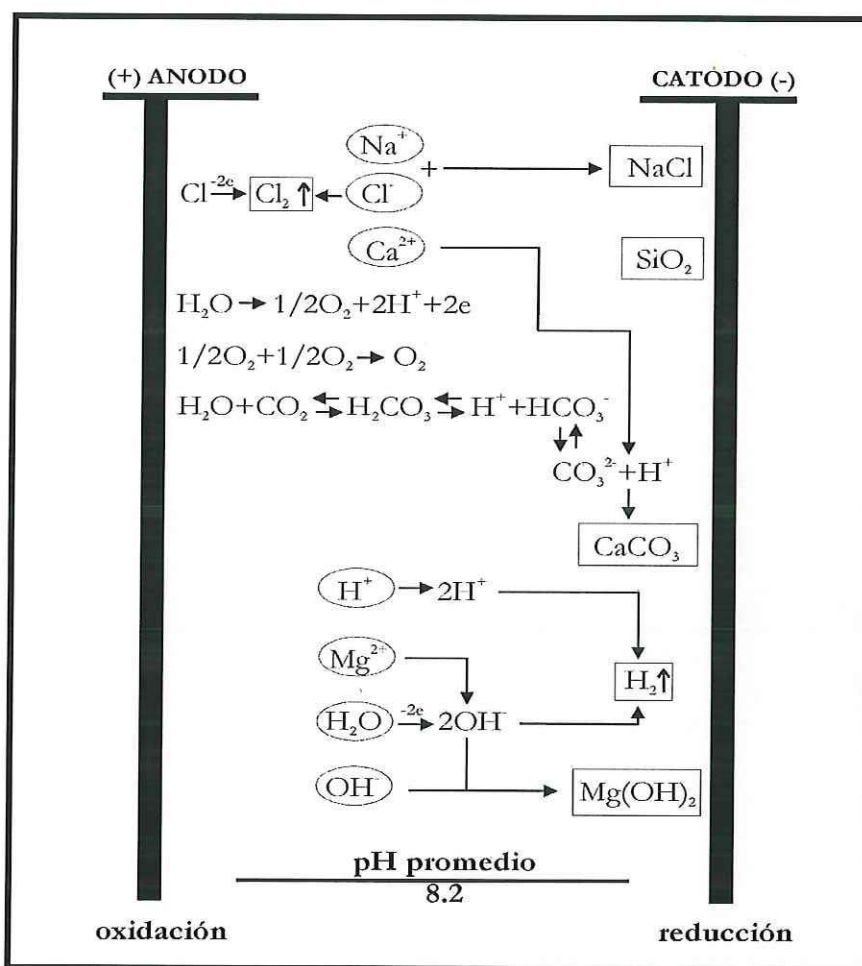


Figura 2. Modelo preliminar cualitativo de las reacciones electroquímicas que ocurren durante el proceso de electrodeposición (tomado de Hilbertz, 1979).

En los años noventa se realizaron algunas pruebas en tanques de 60 litros de agua de mar natural, en los cuales se suministró una intensidad de corriente de 0.2 Amperes durante 72 horas. En los resultados se observó una rápida acidificación del medio acuoso, iniciando con un pH de 8.0 hasta llegar a 2.0 después de 72 horas de electrodeposición. (Eriksen, 1997).

Finalmente, otros experimentos con agua de mar sintética se realizaron en tanques de 208 litros, en ellos se utilizaron dos diferentes potenciales; 3.2 y 3.5 Volts, con una densidad de corriente de 2.15 y 10.76 Amp*m² respectivamente, operando durante 152 horas. Los resultados obtenidos fueron un decremento del pH de 7.9 a 5.9 con una razón de cambio de 0.2 a 0.5 unidades de pH por día y un gradiente de pH en las cercanías del cátodo. También se pudieron obtener 4.6 gramos de material depositado, usando un potencial de 3.2 Volts y 20.2 gramos, cuando se utilizaron 3.5 Volts (Lee, 2001).

DESCRIPCIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DEL CO₂

2.1 pH

El pH fue definido por Sorensen en 1909 como la medida potenciométrica de un sistema de electrodos de calomel-vidrio que determinaba la actividad del ión hidrógeno (H⁺). Esta variable de gran importancia en oceanografía, es un indicador de los procesos biológicos y fisicoquímicos que ocurren en el océano (Fuhrmann y Zirino, 1988), además de que refleja el estado termodinámico de las especies del sistema del CO₂. (Dickson, 1984).

Actualmente, las escalas más utilizadas para medir el pH del agua de mar son tres: la escala NBS (National Bureau Standards), la concentración de hidrógenos totales y la de hidrógenos libres. La escala de hidrógenos totales es la más recomendada para obtener mediciones más precisas del pH, ya que se basa en la concentración total del H⁺ y se encuentra termodinámicamente bien definida, al tomar en cuenta los cambios de presión y temperatura que experimenta el ión bisulfato (HSO₄⁻) (Whitfield y Jagner, 1981). Además; utiliza soluciones amortiguadoras que minimizan la diferencia que existe entre la fuerza iónica del agua de mar y la solución puente del electrodo de referencia (Dickson y Goyet, 1994). En este trabajo se utilizará la escala de hidrógenos totales definida como:

$$\text{pH}_T = -\log m^*(\text{H}^+) \quad (6)$$

$$m^*(\text{H}^+) = m(\text{H}^+) + m(\text{HSO}_4^-) = m(\text{H}^+) [1 + m(\text{SO}_4^{2-})/K(\text{HSO}_4^-)]_T \quad (7)$$

donde:

m = concentración molal (moles por kilogramo de soluto)

(H^+) = concentración del ión hidrógeno

$m(\text{HSO}_4^-)$ = concentración estequiométrica del ión bisulfato

$m(\text{SO}_4^{2-})$ = concentración estequiométrica del ión sulfato

$K(\text{HSO}_4^-)$ = constante de disociación del ión bisulfato

2.2 Alcalinidad total (At)

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un agua para neutralizar los efectos de un ácido fuerte. Está definida como todas las bases que aceptan protones al término de la segunda constante de disociación del H_2CO_3 y se evalúa mediante una titulación, adicionando ácido clorhídrico (HCl) a una muestra de agua de mar hasta alcanzar un pH aproximado de 4.5, que se considera como el punto final de la valoración (Millero et al., 1998). Las especies que determinan la alcalinidad total son:

$$\text{At} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{B}(\text{HO})_4^-] + [\text{Nutrientes}] + [\text{Otras bases...}] \quad (8)$$

En la superficie de la mayoría de los océanos, la alcalinidad se comporta como un elemento conservativo, sin embargo; está controlada por aquellos factores que determinan la salinidad del agua de mar, como son la temperatura, la presión, las sales disueltas, la evaporación y precipitación (Broecker y Peng, 1982).

Para la medición de la alcalinidad total se han utilizado métodos potenciométricos como la técnica de la Gran modificada que tiene una precisión de $\pm 2.0 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Millero et al., 1993) y la técnica de la derivada, que tiene una precisión de 0.152% para valores de alcalinidad en zonas costeras (Hernández-Ayón et al., 1999).

2.3 Carbono inorgánico total (CO₂ total)

El CO_2 total está definido por las especies que conforman al sistema de los carbonatos:

$$\text{CO}_2\text{total} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (9)$$

Este es uno de los parámetros más importantes, ya que está relacionado directamente con el efecto de amortiguamiento del agua de mar y con la distribución de carbono inorgánico disuelto en los océanos. Además, puede aportar información con respecto a la cantidad de CO₂ antropogénico que está siendo absorbido por los océanos (Millero, 1996).

Este parámetro puede ser medido de manera precisa ($\pm 1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) utilizando el método coulométrico (Johnson et al., 1993), también puede ser medido potenciométricamente utilizando la técnica de la derivada, la cual tiene una precisión de 0.778% para zonas costeras (Hernández-Ayón et al., 1999).

2.4 Presión parcial (pCO₂)

La presión parcial del CO₂ en los océanos es el resultado de diferentes factores que determinan su concentración, tales como la fotosíntesis y oxidación de material orgánica, la formación y disolución de CaCO₃ y la utilización de combustible fósil (Millero, 1996).

Existen dos maneras de medir la pCO₂ de forma directa; utilizando un analizador de infrarrojo o un cromatógrafo de gases, con el que se obtienen mediciones muy precisas de $\pm 0.5 \mu\text{atm}$ (Wannikohf y Thoning, 1993). Otra manera, es calcularla a partir de las relaciones termodinámicas entre los parámetros del sistema de los carbonatos descritos anteriormente, utilizando las constantes de disociación del ácido carbónico (K1) y del bicarbonato (K2), cuya precisión varía entre 0.5 a 4% para la K1 y 0.7 a 6% para la K2 (Lewis y Wallace, 1998).

Actualmente, la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) realiza mediciones anuales de este parámetro, en el laboratorio de Honolulu en Hawaii, registrando una concentración promedio en el Pacífico Norte (31° latitud) de 375 μatm (Brown, 1999).

OBJETIVOS

3.1 General

- Evaluar los componentes del sistema de los carbonatos durante el proceso de electrodeposición en tanques con agua de mar natural en condiciones de laboratorio.

3.2 Particulares

- Definir las condiciones de voltaje para llevar a cabo experimentos que permitan evaluar la dinámica del sistema de los carbonatos.
- Cuantificar las variaciones con respecto al tiempo del pH, la alcalinidad total y el CO_2 total durante el proceso de electrodeposición
- Estimar la cinética de las especies que forman el sistema de los carbonatos (H_2CO_3^* , HCO_3^- y CO_3^{2-}), así como la precipitación de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ usando dos voltajes distintos durante el proceso de electrodeposición.
- Evaluar las relaciones entre el pH vs. At y pH vs. CO_2 total, para conocer la razón de cambio de estas combinaciones, cuando se utilizan dos voltajes distintos durante el proceso de electrodeposición.

METODOLOGÍA

4.1 Implementación de la celda de electrodeposición

En este trabajo se utilizaron dos componentes o electrodos para formar la celda de electrodeposición, los cuales consistieron en una malla de metal galvanizado en forma de cilindro con 5 cm de diámetro por 11 cm de longitud y 0.635 cm de luz de malla, conectada al polo negativo (cátodo) y por un electrodo de grafito marca THERMODYNE de 2.11 cm de diámetro por 30.48 cm de longitud, que se conectó al polo positivo (ánodo), separados a una distancia de 15 cm y sumergidos en tanques de agua de mar natural sin renovación, con capacidad de 30.28 litros (Fig. 3).

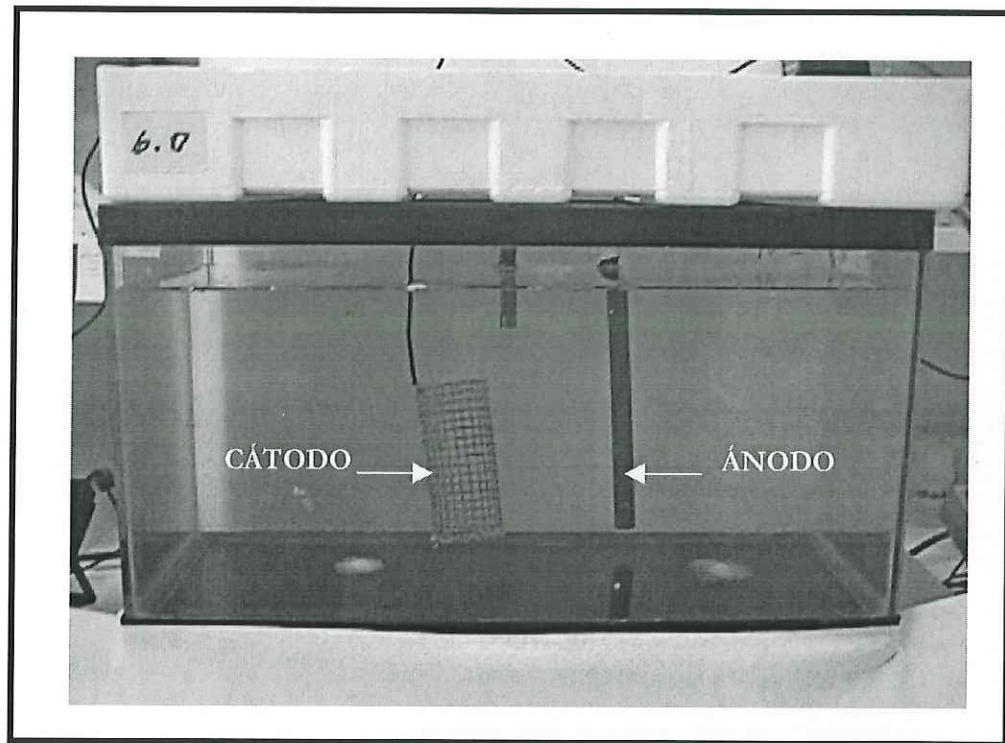


Figura 3. Sistema de electrodos utilizados en este trabajo: ánodo (electrodo de grafito) y cátodo (malla galvanizada) para llevar a cabo el proceso de electrodeposición.

Con la finalidad de conocer las condiciones de voltaje y densidad de corriente que permitieran cuantificar los cambios en el sistema de los carbonatos, se instalaron cuatro tanques en los que se aplicaron diferentes voltajes a la celda de electrodeposición. El voltaje aplicado a cada tanque fue de 1.5, 3, 4.5 y 6 Volts, el cual fue suministrado por un transformador de corriente que tenía la capacidad de variar el voltaje. Para la medición de la cantidad de corriente que circulaba en cada tanque durante el proceso de electrodeposición, se utilizó un voltímetro-amperímetro marca FLUKE 787 colocado directamente sobre el cable que suministraba la corriente al cátodo. En cada uno de estos tanques se midió el pH de manera continua, hasta obtener un valor cercano a 5.5, para ello se utilizó un electrodo marca ORION Ross que obtenía los valores de potencial y temperatura *in situ*. Las mallas de metal fueron pesadas antes de iniciar la electrodeposición, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente por un día y fueron pesadas nuevamente para determinar la cantidad de material depositado en cada una de ellas.

Posteriormente se realizaron dos experimentos, en los que se utilizaron 2 diferentes condiciones de voltaje, densidad de corriente y tiempo de proceso, bajo los cuales se cuantificaron las variaciones de tres parámetros del sistema de los carbonatos (pH, At y CO₂ total), y se estimaron las concentraciones de las especies que componen éste sistema. Las variaciones del pH, la At y el CO₂ total, fueron medidas utilizando el sistema potenciométrico propuesto por Hernández-Ayón et al., (1999). Para el cálculo del pH se utilizaron las ecuaciones de Furhman y Zirino, (1988), que normalizan el primer valor de potencial medido a 25°C sin la necesidad de mantener la temperatura constante. Las especies del sistema de los carbonatos fueron calculadas utilizando el programa CO₂ System, versión 1.03 (Lewis y Wallace, 1998), el cual utiliza las relaciones termodinámicas que se dan entre los parámetros del sistema de los carbonatos.

Los dos experimentos realizados en este trabajo, se replicaron en fechas distintas. Antes de comenzar con cada uno de estos experimentos, se puso el agua de mar en agitación continua durante 24 horas para que se equilibrara con la atmósfera, al término de

este tiempo se tomaron dos réplicas, que fueron marcadas como el inicio o tiempo cero, estas muestras fueron tituladas para obtener los valores iniciales de pH, alcalinidad total y carbono inorgánico total.

El proceso de electrodeposición comenzó una vez que se conectó el sistema de electrodos al transformador de corriente. La toma de la primera muestra, así como su réplica se tomaron a los 30 minutos, posteriormente se tomaron cada 15 minutos hasta obtener un valor de pH cercano a 5.5. Las titulaciones de cada muestra y su réplica se hicieron conforme avanzaba el proceso en cada experimento.

4.2 Sistema de titulación potenciométrico utilizado para el medir el pH, At y CO₂ total

En este trabajo se realizaron dos modificaciones al sistema de titulación potenciométrico propuesto por Hernández-Ayón et al., (1999). La primera consistió en el uso de una celda de acrílico en lugar de utilizar una celda de vidrio para la titulación, ya que anteriormente, ésta última debía ser lavada con agua destilada y puesta a secar con pistola de aire durante 5 minutos. El objetivo de utilizar una nueva celda, fue minimizar los posibles errores de lectura de potencial producidos por la absorción del CO₂ en las paredes de la celda de vidrio, además de obtener una mejor precisión en la medición de cada parámetro del sistema de los carbonatos y una disminución en el tiempo total de titulación entre cada muestra (Fig. 4).

La segunda modificación fue la medición del pH; en la metodología original se tenía que utilizar un termocirculador que mantuviera cada muestra a 25°C, en este trabajo solo fue necesario registrar el primer valor de milivoltaje y temperatura de cada muestra titulada. El electrodo de pH marca ORION Ross, utilizado para medir el potencial de cada muestra titulada presentó un comportamiento a los cambios de temperatura (10 a 30°C) de 0.1455 milivolts por cada grado centígrado, y la pendiente registrada a partir de las soluciones amortiguadoras tris(hidroximetil)-aminometano y aminopiridina fue de -59.296 milivolts por cada unidad de pH.

Con la información anterior y empleando las ecuaciones (10 y 11) de Furhmann y Zirino (1988) se calculó el pH de cada muestra de agua de mar titulada:

$$E^{\circ} = E_M + m*[t - t_M] \quad (10)$$

$$pH = pH_s + \frac{E_s - E^{\circ}}{K} \quad (11)$$

donde:

E° = potencial de la muestra a 25°C

pH = pH de la muestra a 25°C

E_M = primer valor de potencial medido

pH_s = pH solución amortiguadora a 25°C

m = cambio del potencial vs. temperatura

E_s = potencial solución amortiguadora a 25°C

t = temperatura a 25°C

t_M = temperatura de la muestra medida

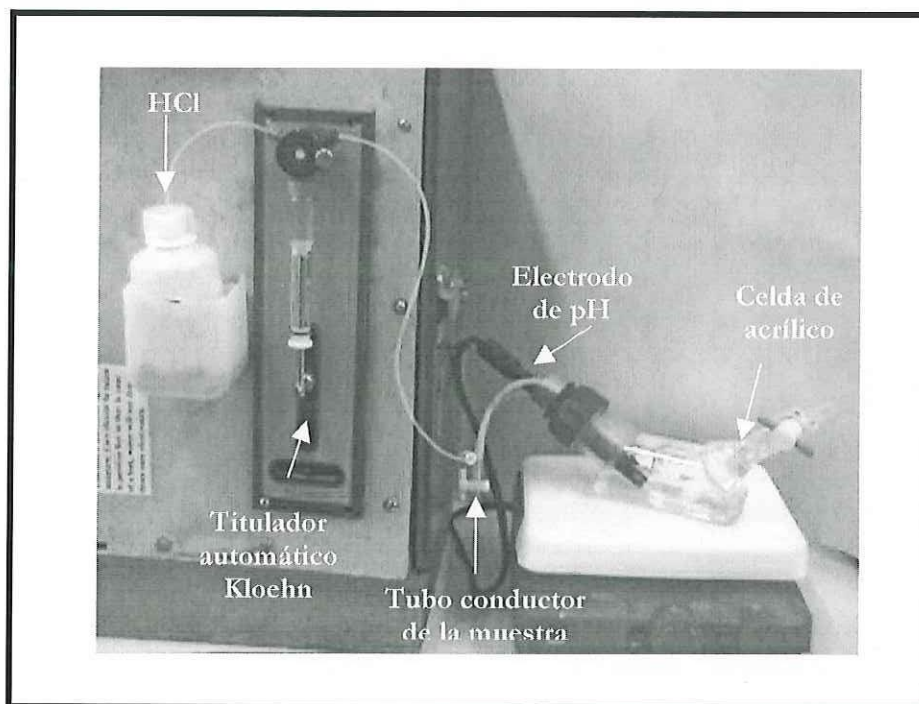


Figura 4. Celda de acrílico y titulador automático marca Kloehn, utilizados en la técnica de titulación potenciométrica.

4.3 Precisión y exactitud

El volumen de la celda de acrílico se determinó por gravimetría, pesando la celda seca con todos sus componentes y posteriormente llena de agua destilada. La variabilidad de las mediciones se evaluó con el coeficiente de variabilidad (c.v. = $[\text{DESV}/\text{MEDIA}] * 100$). El peso corregido se calculó tomando en cuenta el cambio de temperatura de cada réplica, así como el peso del agua del tubo conductor de la muestra, obteniéndose un peso promedio de muestra (tabla I).

Para las titulaciones se empleó un titulador automático marca Kloehn que adicionaba a la celda de acrílico un volumen de 10 microlitros de HCl cada 15 segundos, éstos fueron seleccionados debido a que fue el tiempo de estabilización del electrodo, es decir; el momento en el que el potencial llegaba al equilibrio, después de adicionarle 10 microlitros de HCl a una muestra de agua de mar.

Tabla I. Peso de la celda de acrílico seca y peso de la muestra de agua destilada.

Réplica	Peso celda seca (g)	Peso agua destilada (g)	Temperatura (°C)
1	343.333	37.651	21.5
2	343.358	37.646	22.5
3	343.359	37.652	23.3
4	343.344	37.651	24.0
5	343.367	37.637	24.0
6	343.360	37.667	25.0
7	343.362	37.650	25.0
Peso corregido del agua destilada		x = 37.309 gramos	
Coeficiente de variabilidad (c.v.)		0.023 %	

Para determinar el error de cada parámetro medido con la nueva celda de acrílico, se titularon 5 réplicas de una muestra de agua de mar natural. La muestra fue previamente colectada en un recipiente de un litro, tapada y homogeneizada durante 24 horas con agitación continua. Posteriormente se llenaron diez jeringas de plástico de 60 cc previamente lavadas con agua destilada. Antes de cada titulación, la celda se lavó con agua destilada y se inyectó una de las muestras de la jeringa para eliminar el exceso de ácido y limpiar el electrodo, posteriormente se drenó y se inyectó una segunda muestra, que se puso en agitación continua y se procedió a la titulación (tabla II).

La precisión y la exactitud de cada parámetro se evaluó utilizando Material de Referencia Certificado (MRC) por el Dr. Andrew Dickson del Instituto Oceanográfico de Scripps en San Diego. El MRC fue el Batch 43, que poseía una salinidad de 33.598 ‰, una alcalinidad de $2202.86 \pm 0.86 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ y CO_2 total de $1988.64 \pm 0.95 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. De este material se tomaron 5 réplicas y se titularon con el HCl ya estandarizado (tabla III). A partir del valor promedio se determinó la variabilidad mediante el c.v. La salinidad del agua de mar utilizada para la electrodeposición se determinó mediante un salinómetro conductímetro marca Beckman Industries con una precisión de 0.0001 ppm, calibrado con un estándar primario o botella de IAPSO.

La normalización del ácido clorhídrico (HCl) utilizado en cada titulación se realizó mediante la titulación de otro MRC, denominado Batch 44, el cual poseía una salinidad de 34.271 ‰ y una alcalinidad de $2258.4 \pm 0.58 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Una vez obtenido el promedio de los valores de alcalinidad y temperatura medidos, se pudo calcular la concentración del ácido.

Tabla II. Resultados de las titulaciones usando agua de mar natural (S‰ = 34.00).

Réplica	At ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CO ₂ total ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH
1	2538.9	2126.1	8.0502
2	2544.3	2136.9	8.0519
3	2544.3	2131.5	8.0553
4	2536.2	2128.8	8.0553
5	2536.2	2147.7	8.0452
Promedio	2540.0±4.09	2134.2±8.54	8.052±0.004
c.v.	0.16 %	0.40 %	0.052%

Tabla III. Resultados de la titulación del Batch 43 (MRC), utilizando 0.074 N de HCl.

Réplica	At ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CO ₂ total ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH
1	2209.5	1990.5	7.8047
2	2209.5	1990.5	7.8047
3	2201.5	1994.5	7.8079
4	2201.3	1990.2	7.8072
5	2203.5	2005.8	7.8040
Promedio	2205.06±4.14	1994.3±6.67	7.806±0.001
c.v.	0.18%	0.33%	0.022%

Batch 43: At = $2202.86 \pm 0.86 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, CO₂ total = $1988.64 \pm 0.95 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y S‰ = 33.598

4.4 Manejo de datos por computadora

Los datos de ácido gastado (microlitros), potencial (milivolts) y temperatura (grados centígrados) obtenidos en cada titulación fueron registrados en un archivo ASCII. Estos valores se utilizaron para graficar la derivada de cada par de valores de potencial con respecto al volumen de ácido gastado, y calcular la At y el CO₂ total como se describe en la metodología propuesta por Hernández-Ayón et al., (1999). El pH fue calculado utilizando las ecuaciones de Furhmann y Zirino (1988), a partir del primer valor de potencial medido.

El cálculo de la concentración de cada una de las especies del sistema de los carbonatos (H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻ y CO₃⁼), se hizo mediante el programa CO₂ System, Versión 1.03, el cual utiliza las relaciones termodinámicas entre los parámetros del sistema de los carbonatos (pH, At, CO₂ total y pCO₂) y las constantes de disociación (K1 y K2) propuestas por Mehrbach et al., (1973) y corregidas por Dickson y Millero (1987), las cuales tienen una precisión de 2.5% y 4.5% respectivamente (Lewis y Wallace, 1998).

RESULTADOS

5.1 Aplicación de diferentes voltajes a la celda de electrodeposición

Con la utilización de diferentes voltajes aplicados al proceso de electrodeposición, se obtuvieron las condiciones de potencial, densidad de corriente, razón de cambio del pH con respecto al tiempo y cantidad de material depositado descritas en la tabla IV. En ella se observa que al aumentar el potencial también aumentó la densidad de corriente y la razón de cambio del pH fue más rápida, con un rango de incremento de 0.35 a 1.3 Amp*m⁻² y 0.0004 a 0.0045 upH por minuto respectivamente. El valor de la densidad de corriente resultó de dividir el área de las mallas de metal galvanizado entre la cantidad de corriente que circulaba por cada una de ellas. El tiempo de proceso también presentó una variación importante, ya que para un voltaje de 1.5 se utilizaron más de 24 horas para lograr acidificar el medio, mientras que para un voltaje de 6.0, se utilizaron tan solo 6.8 horas para llegar a un pH cercano a 5.5.

La cantidad de depósito también estuvo en razón de la cantidad de voltaje aplicado, obteniéndose 0.923 gramos para un potencial de 1.5 Volts y un promedio de 2.35 gramos para 3, 4.5 y 6.0 Volts. Estos valores nos indican que la precipitación de material se fue dando conforme se forzaba el sistema, es decir, mientras más lento fue el cambio del pH se obtuvo muy poco material depositado en la malla, mientras que al aumentar el voltaje se obtuvo una mayor cantidad de material. Las características del material precipitado en cada una de las mallas fue distinta, posiblemente debido a su composición, ya que para un potencial de 1.5 Volts se obtuvo un material duro, completamente adherido a la malla, mientras que para los otros potenciales (3, 4.5 y 6 Volts), se obtuvo un material quebradizo, que no logró fijarse por completo alrededor de las mallas.

Tabla IV. Cambio del pH, densidad de corriente y peso del material depositado con respecto a la aplicación de diferentes valores de voltaje.

Voltaje (Volts)	Corriente (Amperes)	Área del cátodo (m ²)	Densidad (Amp*m ⁻²)	Tiempo (min)	Razón de cambio (upH*min ⁻¹)	Depósito (g)
1.5	0.007	0.020	0.35	>1440	0.0004	0.923
3.0	0.013	0.020	0.65	710	0.0030	2.348
4.5	0.020	0.021	0.95	450	0.0038	2.337
6.0	0.026	0.021	1.30	410	0.0045	2.375

Con la información anterior se determinó utilizar dos condiciones de voltaje distintas para estudiar la dinámica y cinética del sistema de los carbonatos. Los potenciales elegidos fueron el de 6.0 y 3.0 Volts, debido a que la razón de cambio del pH con respecto al tiempo fue 1.5 veces mayor el primero que el segundo, y del doble en lo que respecta a la densidad de corriente. De igual manera el tiempo de electrodeposición entre estos dos potenciales fue 1.7 veces mayor. Por lo que respecta a la cantidad de material depositado en cada malla, se obtuvo un valor muy semejante, 2.375 y 2.348 gramos para un voltaje de 6 y de 3 respectivamente.

5.2 Parámetros del sistema del CO₂, utilizando dos voltajes distintos

Se seleccionó un pH cercano a 5.5 como punto final del proceso de electrodeposición, ya que a esas condiciones de pH, se realizó una titulación del sistema de los carbonatos, por lo que se pudieron medir las variaciones de los parámetros que forman ese sistema. Los valores en equilibrio (antes del proceso) de pH, At y CO₂ total fueron de: 7.9 unidades de pH, 2255.5 μmol*kg⁻¹ y 1975.6 μmol*kg⁻¹ para un voltaje de 6 respectivamente, mientras que para un voltaje de 3, se obtuvieron valores de 7.98 para el pH, 2324.5 μmol*kg⁻¹ para la At y 2047.1 μmol*kg⁻¹ para el CO₂ total. El CO₂ presentó un comportamiento particular al inicio del proceso, ya que para los primeros tres valores se observó un valor constante, es decir; no se detectó ningún cambio en este parámetro, lo

cual pudo deberse al límite de detección utilizado en la técnica de titulación potenciométrica. Los valores finales para la At fueron de $649.8 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para 6 Volts y $607.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para 3 Volts, mientras que los valores de CO_2 total que se pudieron detectar fueron de $1515.6 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ después de 2.5 horas para un voltaje de 6 y $1476.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ después de 5.5 horas para un voltaje de 3 (Fig. 5).

El pH presentó una variabilidad no lineal, es decir estuvo determinada por dos decrementos muy marcados en ambos experimentos. En las figuras 5a y 5b, se muestran las líneas de tendencia que explican estos decrementos. Las líneas 1 y 3 indican la disminución del pH hasta un valor de 6.5, con un decremento de 0.015 unidades de pH por minuto para un voltaje de 6 y 0.007 unidades de pH por minuto para un voltaje de 3. Las líneas 2 y 4 indican el cambio del pH hasta llegar al punto final del proceso, con un decremento de 0.004 unidades de pH por minuto para 6 Volts y 0.002 unidades de pH por minuto para 3 Volts.

Al aplicar un potencial de 6 Volts a la celda de electrodeposición, la At pudo ser medida hasta 6 horas (punto final del proceso), teniendo una disminución de $4.47 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto. En cambio el CO_2 total solo pudo ser medido durante las primeras 2.5 horas de proceso, teniendo un decremento de $3.82 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto (Fig.5c y 5e). Cuando se aplicó un potencial de 3 Volts, se utilizó el doble de tiempo para llegar al punto final del proceso, es decir, se requirieron 12 horas para obtener una disminución de $2.44 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto de la alcalinidad total, mientras que el CO_2 total solo pudo ser medido las primeras 5.5 horas de proceso, obteniéndose un decremento de $1.87 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto (Fig. 5d y 5f).

Por lo que respecta a las mediciones del CO_2 total en cada experimento, la técnica de la derivada solo pudo detectar valores por arriba de $1400 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Fig. 5e y 5f), esto se debió a que el primer pico obtenido de la derivada, tendió a desaparecer cuando se

obtuvieron titulaciones por debajo de un pH de 7.6, en consecuencia no se pudo estimar la concentración del carbono inorgánico total (Hernández-Ayón et al., 1995).

En la Figura 6 se observan las derivadas obtenidas después de titular las muestras de agua de mar de los experimentos de electrodeposición, en ambos, los primeros picos fueron disminuyendo conforme el pH fue disminuyendo hasta un valor cercano a 6.2, en donde prácticamente desaparecieron. Las derivadas obtenidas cuando se aplicó un potencial de 6 Volts, éstas fueron graficadas cada 30 minutos, hasta completar 2.5 horas (150 minutos). La curva marcada como T_{inicio} corresponde a la primera muestra tomada, es decir antes de comenzar el proceso (Fig. 6a). De igual manera se presentan las derivadas obtenidas para un potencial de 3 Volts, graficadas cada 60 minutos hasta completar 5.5 horas (330 minutos) (Fig. 6b). Este comportamiento corrobora el decremento en la concentración de CO_2 total conforme se daba el proceso de electrodeposición. Por lo que respecta a los segundos picos, éstos fueron decreciendo y desplazándose a la izquierda de la gráfica, lo que indica un decremento en la alcalinidad total durante el proceso de electrodeposición.

5.3 Especies del sistema del CO_2 , durante el proceso de electrodeposición

El cálculo de la especiación química del sistema del CO_2 (CO_3^{2-} , HCO_3^- y H_2CO_3^*) durante los experimentos de electrodeposición, se realizó utilizando la relación termodinámica entre la $\text{pCO}_2\text{-At}$, y las constantes de disociación (K_1 y K_2) de Mehrbach et al., (1973), y corregidas por Dickson y Millero (1987), las cuales tienen una precisión de 2.5% y 4.5% respectivamente (Lewis y Wallace, 1998).

En la figura 7 se muestran las diferentes combinaciones termodinámicas evaluadas: la relación $\text{pCO}_2\text{-At}$, presentó una diferencia promedio con respecto al CO_2 total medido de $123.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para un potencial de 6 Volts y $121.7 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el de 3 Volts; la diferencia promedio obtenida usando la combinación pH-pCO_2 fue de 1537.6 y 1553.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente, mientras que el pH-At tuvo una diferencia promedio de -399.5

y $-360.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en cada experimento. Lo anterior nos indicó que el cálculo del CO_2 total a partir de la combinación $\text{pCO}_2\text{-At}$ tuvo un error del 7% con respecto al CO_2 total medido, esto pudo deberse a que representó los cambios ocurridos en un sistema abierto, donde resulta difícil controlar las interacciones con la atmósfera.

Por lo anterior, se utilizó la combinación termodinámica de $\text{pCO}_2\text{-At}$ para calcular la concentración del H_2CO_3^* , HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$, ya que representó los cambios de un sistema abierto y se asemejó a las condiciones de consumo de carbono inorgánico total durante los experimentos de electrodeposición.

La cinética de las especies estimadas resultó muy semejante en ambos experimentos, ya que el bicarbonato y carbonato tuvieron un decremento lineal en sus concentraciones, teniendo una razón de cambio con respecto al tiempo de HCO_3^- de $3.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para un voltaje de 6 y de $1.7 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para un voltaje de 3. Por lo que respecta al $\text{CO}_3^{=}$ tuvo una razón de cambio con respecto al tiempo de $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente (Fig. 8a y 8b). La especie química de H_2CO_3^* tuvo un comportamiento constante de $10.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ durante ambos experimentos, el cual fue liberándose a la atmósfera conforme se daba el proceso.

El comportamiento de estas especies debido al cambio del pH fue diferente si lo comparamos con respecto al tiempo de proceso, el pH de inicio para ambos experimentos fue de 7.9, posteriormente hubo un decremento promedio de 1.3 unidades de pH en las primeras horas de ambos experimentos, lo que determinó un rápido consumo del ión carbonato, el cual tuvo una concentración de $134.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ cuando el pH fue de 6.3 con un potencial de 6 Volts y, de $177.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ cuando el pH fue de 6.7 con un potencial de 3 Volts. Por lo que respecta al ión bicarbonato se obtuvo una concentración de 1365.6 y $1569.3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para los mismos valores de pH. Posteriormente el pH llegó a un valor final de 5.5, obteniéndose una concentración de HCO_3^- de $566.3 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para 6 Volts y

de $531.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para 3 Volts, mientras que el $\text{CO}_3^{=}$ tuvo un valor final de 23.1 y $20.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente (Fig. 9a y 9b).

5.4 Relaciones entre los parámetros del sistema del CO_2

En la figura 10 se muestran las relaciones entre los tres parámetros del sistema de los carbonatos medidos en este trabajo. La relación pH vs. At muestra la capacidad de las especies que forman la alcalinidad total, particularmente el HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$ para neutralizar los efectos de la acidificación del medio, conforme se fue dando el proceso de electrodeposición. En las figuras 10a y 10b se graficaron cuatro líneas de tendencia. Las líneas 1 y 3 muestran el cambio de la At hasta un pH de 6.7, con un decremento promedio de este parámetro de $362.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, y una razón de cambio de 0.004 unidades de $\text{pH}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para ambos 3 y 6 Volts, la especie que contribuyó a este rápido decremento fue el $\text{CO}_3^{=}$, ya que representó el 7% de la At inicial. Las líneas 2 y 4 muestran el cambio del pH hasta un valor cercano a 5.5, es decir un medio ácido, con una razón de cambio de 0.0008 unidades de $\text{pH}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para ambos voltajes, siendo el HCO_3^- quien contribuyó al decremento de este parámetro.

La relación pH vs. CO_2 total, sólo pudo ser evaluada hasta un pH de 6.2. En las Figuras 10c y 10d, se muestra un comportamiento no lineal de esta relación. El ajuste entre el cambio del pH con respecto al CO_2 total resultó exponencial, con un decremento de $3.5e^{0.0004}$ unidades de $\text{pH}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para ambos experimentos, y una correlación (r) de 0.908 para un voltaje de 3 y 0.885 para un voltaje de 6. El comportamiento de este parámetro se debe a que los primeros dos datos graficados permanecen casi constantes, y a partir de un pH de 7.5 se observa un decremento lineal del pH con respecto al CO_2 total medido. Como se menciona el CO_2 total no pudo medirse más allá de $1400 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, esto se pudo deber a las interacciones del $\text{CO}_2(\text{g})$ entre el aire-agua, las cuales provocaron una entrada muy rápida de este gas en los primeros minutos del proceso de electrodeposición.

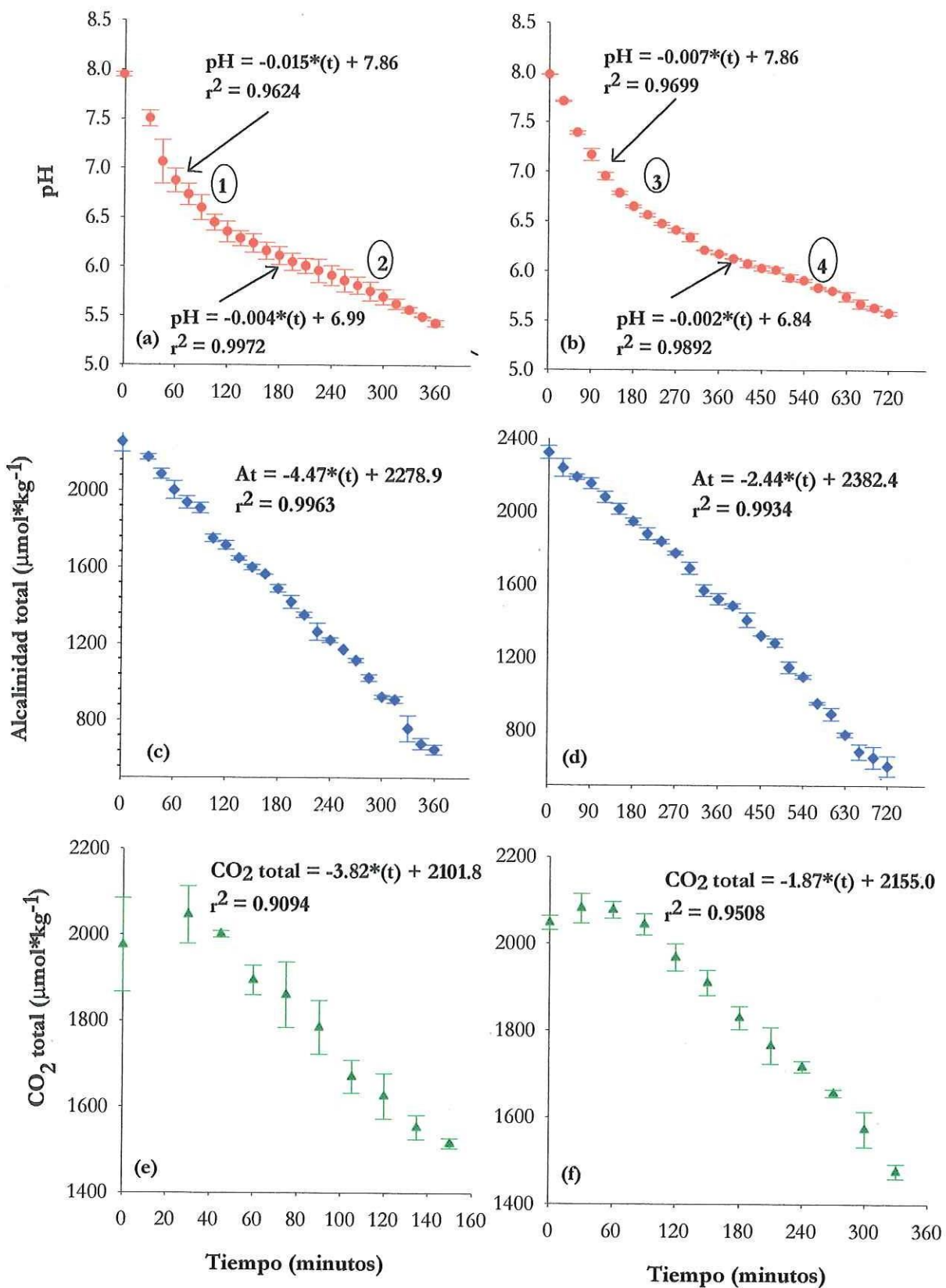


Figura 5. Variabilidad del pH, At, y CO₂ total, al aplicar dos potenciales distintos a la celda de electrodeposición: 6 Volts (a,c,e) y 3 Volts (b,d,f).

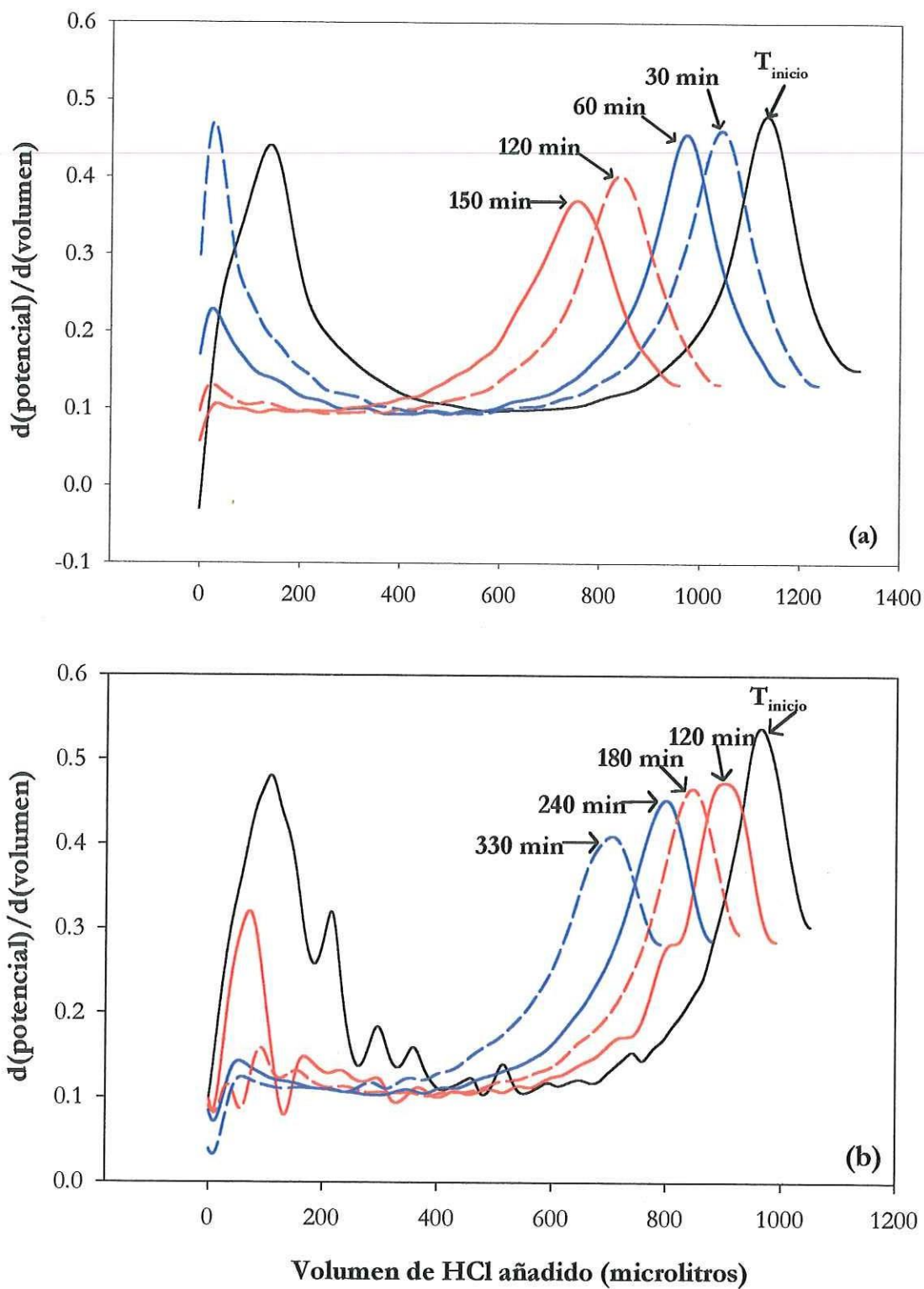


Figura 6. Técnica de la derivada ($dE/dvol.$) aplicada a las titulaciones potenciométricas obtenidas para diferentes tiempos en el proceso de electrodeposición: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).

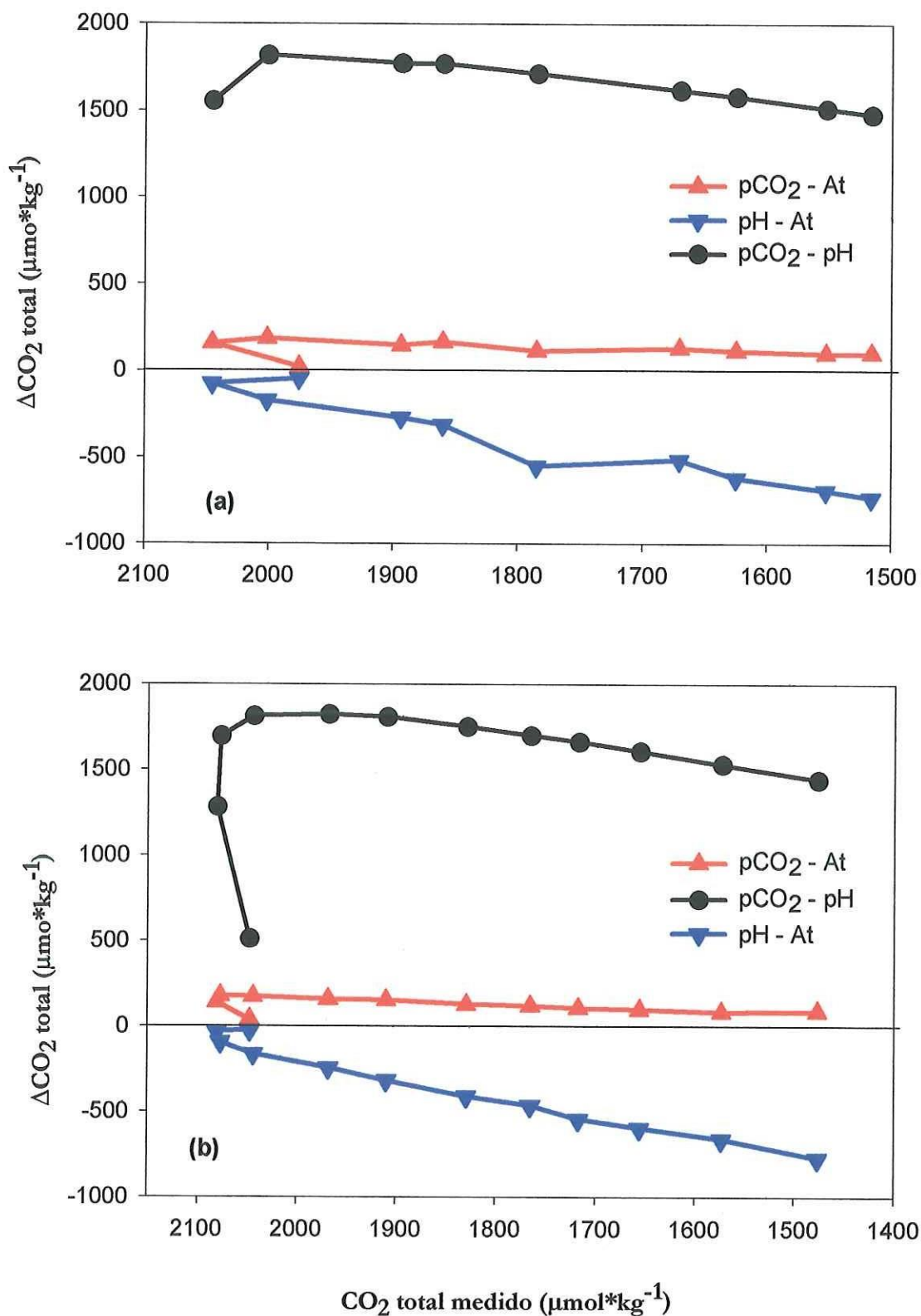


Figura 7. Diferencia entre el CO₂ total medido menos el CO₂ total calculado a partir de relaciones termodinámicas entre el pH, At y pCO₂: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).

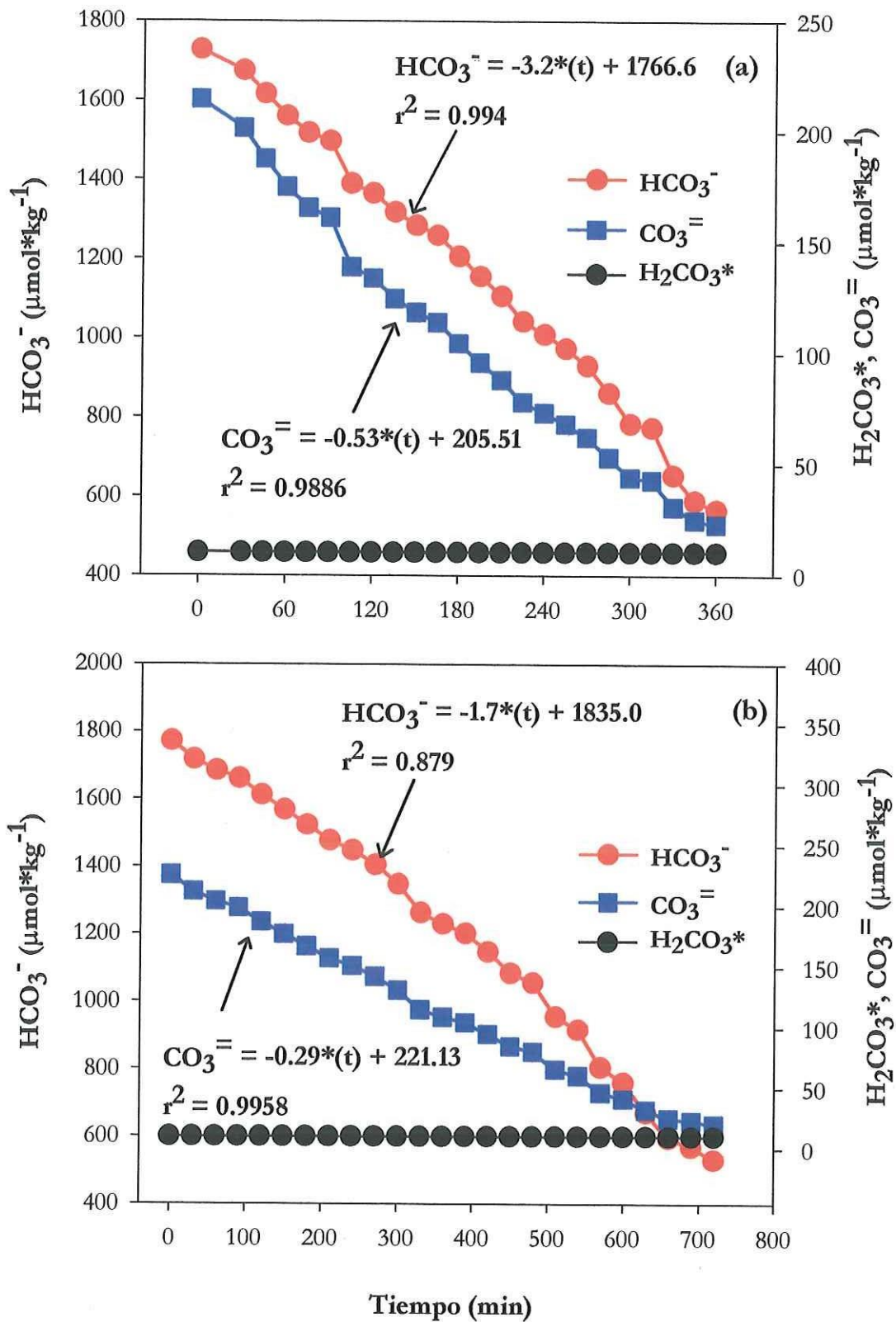


Figura 8. Cinética de las especies del sistema de los carbonatos durante el proceso de electrodeposición en tanques de agua de mar: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).

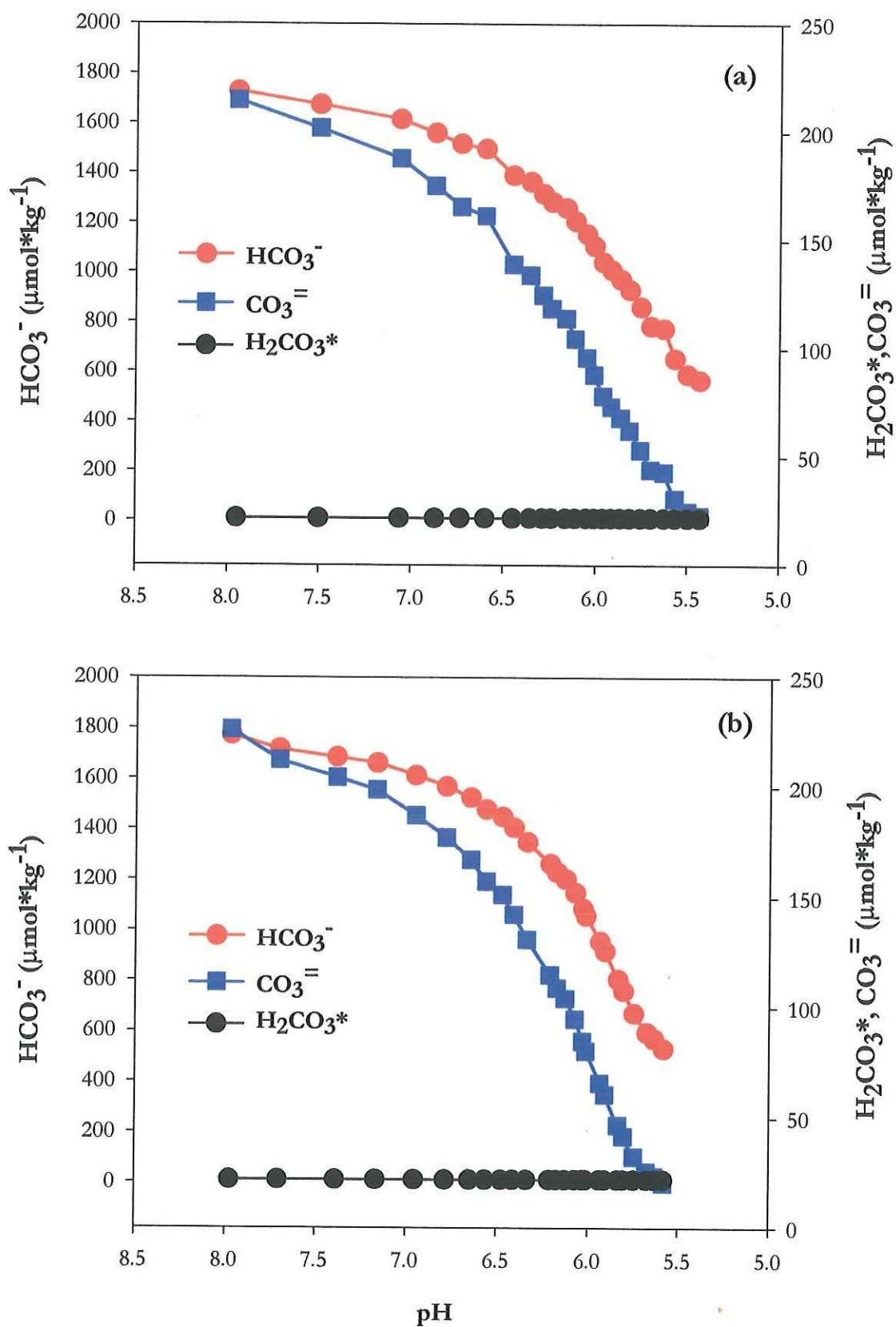


Figura 9. Especies químicas del sistema de los carbonatos en función del pH medido durante el proceso de electrodeposición en tanques de agua de mar natural: 6 Volts (a) y 3 Volts (b).

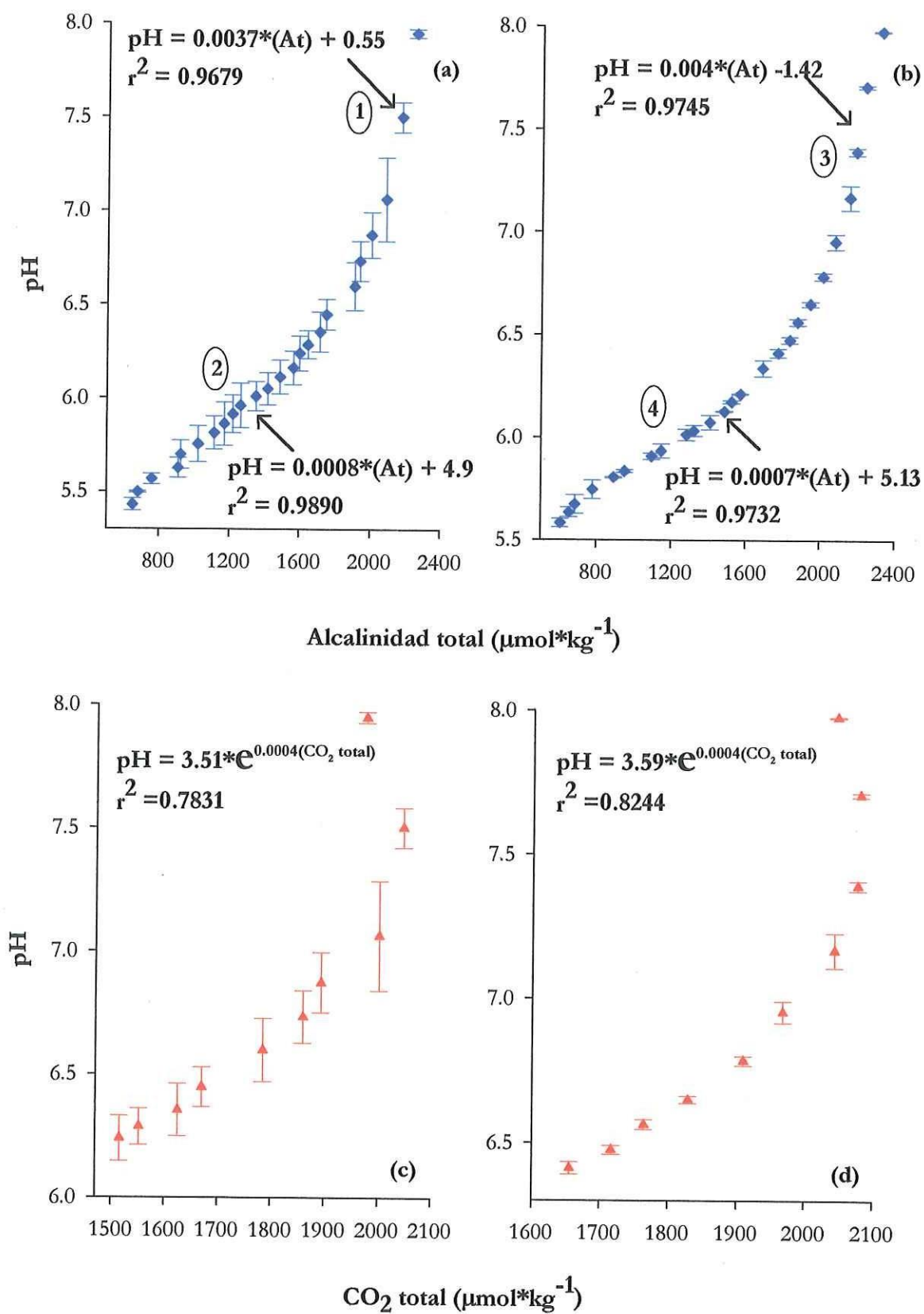


Figura 10. Relación entre el pH vs. At y pH vs. CO_2 total que resultan durante la electrodeposición, aplicando 6 Volts (a,c) y 3 Volts (b,d).

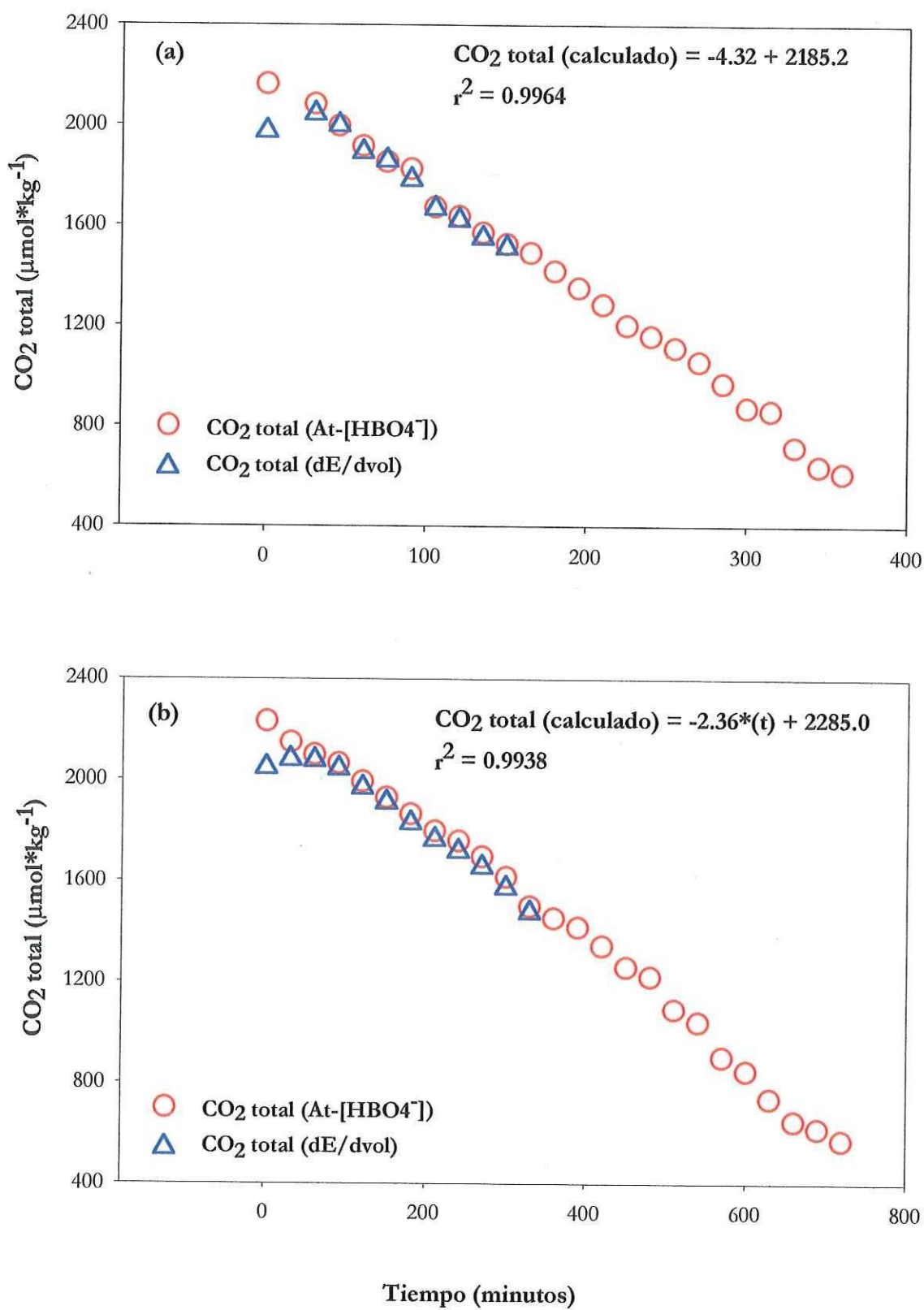


Figura 11. Comparación entre el CO_2 total medido con la técnica de la derivada (△) y utilizando la alcalinidad total menos la alcalinidad de boratos (○): para 6 Volts (a) y 3 Volts (b).

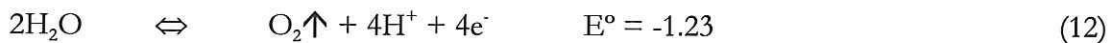
DISCUSIONES

6.1 Reacciones de oxido-reducción en la celda de electrodeposición

Como resultado de la aplicación de una diferencia de potencial (3 y 6 Volts) a la celda de electrodeposición, se llevaron a cabo reacciones de óxido-reducción (Hilbertz, 1979; Gravens, 1988; Lee, 2001). Dichas reacciones, se pudieron efectuar debido a que la cantidad de voltaje aplicado fue mayor a su potencial de óxido-reducción estándar (E°), realizándose en las inmediaciones del ánodo y cátodo utilizados, es decir en la interfase electrodo-agua de mar.

En el ánodo (electrodo de grafito) se efectuó principalmente, la oxidación del agua y del ión cloruro (Cl^-), provocando la donación de electrones a la celda, mientras que en el cátodo (malla de metal galvanizada) se efectuó la reducción del agua y del ión hidrógeno (H^+). Durante los experimentos realizados en este trabajo, se pudo observar el desprendimiento de partículas de carbono, las cuales formaban parte del electrodo de grafito, así como la formación de burbujas a lo largo del mismo, debido a la presencia de gas cloro (Cl_2) (el cual fue detectado por su olor), ya que al igual que el oxígeno gaseoso (O_2), es uno de los compuestos que se pueden formar cuando se trabaja con una ánodo de grafito en solución (Ashworth, 1986). Por otra parte, en las mallas de metal se observó un intenso burbujeo, debido a la presencia del gas hidrógeno (H_2). A continuación se describen dichas reacciones, cuyo potencial de óxido-reducción descrito (E°) se encuentra referenciado al electrodo normal de hidrógeno:

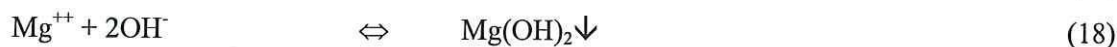
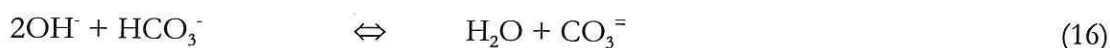
Reacciones en el ánodo (oxidación)



Reacciones en el cátodo (reducción)



La formación de hidróxidos (OH^-) en las cercanías del cátodo, permitió que se efectuaran diferentes reacciones de precipitación sobre las mallas de metal. La primera especie en solución que reaccionó con los OH^- fue el bicarbonato (HCO_3^-), que elevó la concentración de carbonatos (CO_3^{2-}) en las inmediaciones del cátodo. Como resultado de la producción de carbonatos, el pH en las cercanías del cátodo se elevó, superando la constante de solubilidad del CaCO_3 ($\text{pK}_s = 8.34$), que logró precipitarse sobre las mallas de metal. Conforme se fueron consumiendo las especies de bicarbonato y carbonato; el pH fue lo suficientemente alto (>9.5) como para precipitar la especie química llamada brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Las reacciones que describen este proceso, se presentan a continuación:



La cantidad de precipitado obtenido en cada una de los experimentos de electrodeposición fue de 2.537 gramos para un potencial de 3 Volts y 2.338 gramos para un potencial de 6 Volts, utilizando 30.28 litros de agua de mar natural. Estos valores, indican que se pudo electrodepositar el 2% del material calcáreo que se encontraba disuelto en los tanques de agua de mar, si suponemos que en un volumen de 30.28 litros, potencialmente se pueden depositar 126 gramos. Este porcentaje de electrodeposición es muy parecido al registrado por Lee, (2001), el cual logró precipitar 24.8 gramos utilizando 3.2 y 3.5 Volts en 208 litros de agua de mar sintética, es decir el 3% del material calcáreo disuelto.

Por lo anterior, podemos concluir que la aplicación de un potencial a la celda de electrodeposición, provocó la formación de reacciones de oxido-reducción, las cuales provocaron la liberación de hidróxidos en el cátodo, protones en el ánodo y gases como cloro, hidrógeno y oxígeno. A su vez, las reacciones de reducción, contribuyeron a la precipitación de sales sobre las mallas de metal galvanizado y las de oxidación favorecieron la corrosión del electrodo de grafito, contribuyendo también a la acidificación del medio acuoso, ya que fueron responsables de alterar las reacciones químicas ácido-base en el agua de mar.

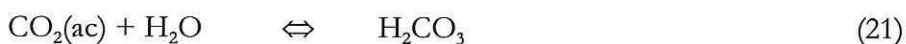
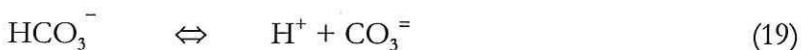
6.2 Acidificación del agua de mar durante el proceso de electrodeposición

Durante el proceso de electrodeposición en tanques, varios autores se han enfrentado con el problema de la rápida acidificación del medio acuoso, así como la limitante de utilizar agua de mar sintética y la renovación continua del agua durante el proceso (Eriksen, 1997; Lee, 2001).

En los experimentos realizados por Eriksen, (1997) el pH del agua de mar utilizada, llegó a valores de 2.0 después de 72 horas de electrodeposición; Lee, (2001) obtuvo valores cercanos a 5.9 después de 152 horas de proceso; mientras que en este trabajo, el pH llegó a valores muy cercanos de 5.5 después de 6 y 12 horas. Entonces, ¿cuáles son los procesos durante el proceso de electrodeposición, que provocan este decremento del pH, y por lo cual el agua de mar se vuelve ácida?

En el modelo cualitativo propuesto por Hilbertz, (1979) (Fig. 2), se muestran las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo durante el proceso de electrodeposición en el medio natural, manteniendo un pH promedio de 8.2. Una de estas reacciones fue de oxidación del agua (reacción 12), que produjo un exceso de protones (H^+), los cuales contribuyeron al decremento del pH en el agua de mar contenida en los tanques.

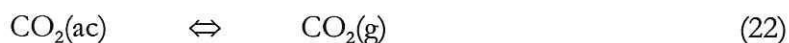
En este trabajo, se llevaron a cabo la mayoría de esas reacciones, sin embargo; al llevar el sistema a condiciones ácidas, se alteraron las condiciones normales en las que se encuentran la mayoría de la superficie de los océanos. A un pH de 8.0, la concentración promedio del carbonato fue de $220.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y del bicarbonato fue de $1750.1 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, las cuales correspondieron a un 11% y 87% respectivamente, del CO_2 total medido en el equilibrio (antes de la electrodeposición), el cual tuvo un valor promedio de $2011.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, el resto del carbono inorgánico se encontraba repartido entre el $\text{CO}_2(\text{ac})$ y el ácido carbónico. La formación de estas especies químicas las podemos observar en las siguientes reacciones ácido-base:



La concentración de estas especies, se estimó a partir de las relaciones termodinámicas entre la At-pCO_2 y concuerdan con las fracciones mostrados en la figura 12 (línea A), en donde se observa una concentración alta de HCO_3^- , seguida de una concentración pequeña de $\text{CO}_3^{=}$.

Conforme el proceso de electrodeposición fue avanzando, el pH del agua de mar tuvo cambios importantes. Cuando se obtuvo un valor cercano a 6.5, la razón de cambio con respecto al tiempo fue de 0.015 upH por minuto para un voltaje de 6 y 0.007 upH por minuto para un voltaje de 3. En este punto, la concentración de carbonato representó el 7% del CO_2 total medido en el equilibrio, mientras que el bicarbonato representó el 70%. El resto del carbono inorgánico total, fue utilizado para producir una cantidad mínima de dióxido de carbono, que fue liberado a la atmósfera, esto concuerda de igual manera, con las fracciones marcadas por la línea B, de la figura 12.

Estos porcentajes, sugieren que para la precipitación de material calcáreo sobre las mallas, se utilizó todo el ión $\text{CO}_3^{=}$ disuelto en los tanques (reacción 17), provocando que el estado de saturación de esta especie, fuese decreciendo, conforme se fue acidificando el medio. Por otro lado, el ión HCO_3^- se encontraba en abundancia, por lo que también se utilizó para precipitar sales de carbonato (reacción 16). Estos procesos, pueden corroborarse al observar el cambio que experimentaron tanto la alcalinidad total como el CO_2 total, los cuales tuvieron un decremento promedio del 22% y 16% respectivamente, cuando el pH del agua de mar fue de 6.5. Por otra parte, conforme se fue removiendo la mayoría del carbonato soluble, así como el bicarbonato soluble, el agua de mar fue perdiendo su efecto de amortiguamiento, liberando cada vez más $\text{CO}_2(\text{g})$ y otra parte quedó en solución.



Al final del proceso de electrodeposición, cuando se tuvo un pH de 5.5, prácticamente se había consumido todo el $\text{CO}_3^{=}$, representando tan sólo el 1% del CO_2 total en equilibrio, por lo que la precipitación de CaCO_3 ya no se llevó a cabo, así que la única especie disponible para precipitarse bajo estas condiciones fue el ión carbonato, cuya concentración representó el 27% del CO_2 total inicial; mientras que el resto del carbono inorgánico total, fue utilizado para generar $\text{CO}_2(\text{g})$ que fue liberado a la atmósfera. Al final de los experimentos de electrodeposición, la alcalinidad total como el CO_2 total, tuvieron un decremento promedio del 73% y 68% respectivamente. En la figura 12, se observa que a un pH de 5.5 (línea C), se tiene $\text{CO}_2(\text{g})$ y HCO_3^- , mientras que el $\text{CO}_3^{=}$ ya fue consumido por completo.

Por lo anterior, podemos decir, que la acidificación del agua de mar durante el proceso de electrodeposición en tanques, se debió a la liberación de protones al medio, producto de la oxidación del agua, así como la rápida remoción de carbonatos y bicarbonatos, producto de la precipitación del carbonato de calcio.

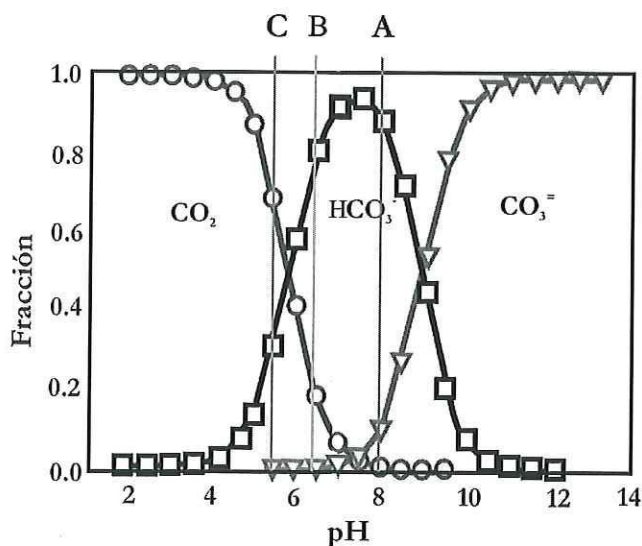


Figura 12. Especies del sistema del CO₂ en función del pH (tomado de Millero, 1996)

6.3 Componentes del sistema del CO₂ en el proceso de electrodeposición

6.3.1 pH

El comportamiento del pH estuvo en función del voltaje aplicado a la celda de electrodeposición, así como de las reacciones de oxido-reducción y ácido-base, que sucedieron durante el proceso. Esto puede ser descrito, mediante la densidad de corriente que circuló por el sistema, ya que al aumentar el voltaje, la densidad de corriente aumentaba y la razón de cambio del pH fue haciéndose más rápida (tabla IV). Por lo que respecta a las reacciones ácido-base, su comportamiento es el descrito en el punto anterior.

La aplicación de diferentes potenciales (3 y 6 Volts) a los componentes de la celda, de electrodeposición, provocaron un comportamiento muy similar en el pH, observándose un decremento de 1.5 unidades de pH en las primeras horas de ambos experimentos, con una razón de cambio de 0.015 upH por minuto para un voltaje de 6 y

0.007 upH por minuto para un voltaje de 3. Posteriormente se observó un decremento lineal hasta llegar a un valor de 5.5, teniendo una razón de cambio del doble cuando se aplicó un voltaje de 6 (0.004 upH por minuto) que para el de 3 (0.002 upH por minuto). El cambio de pH registrado en este trabajo fue mucho mayor que el obtenido por Lee, (2001), el cual estuvo entre 0.0001 upH por minuto (3.2 Volts) y 0.0003 upH por minuto (3.5 Volts), utilizando un volumen de 200 litros de agua de mar sintética, con una celda de electrodeposición formada por electrodos de grafito y mallas de magnesio.

Estos decrementos del, muestran procesos de amortiguamiento diferentes, es decir, al principio hubo un rápido decremento del pH, producido por la acelerada precipitación de sales carbonatadas, que provocaron a su vez la remoción del ión carbonato y bicarbonato, liberando así protones al medio y bajando el pH hasta 6.5. La segunda tendencia, muestra un amortiguamiento más lineal, es este proceso el $\text{CO}_3^{=}$ fue removido casi completamente del medio, por lo que la precipitación de sales carbonatadas sobre las mallas, se realizó debido a la formación de sales formadas con HCO_3^- . El decremento del pH en este punto, fue controlado por la liberación del $\text{CO}_2(\text{g})$ hasta llegar a un valor cercano a 5.5.

Por lo anterior, podemos decir, que los cambios del pH durante el proceso de electrodeposición, fueron determinados por la aplicación de un voltaje, que provoco el forzamiento del sistema de los carbonatos, realizándose una acelerada precipitación de sales carbonatadas sobre las mallas; una rápida remoción del ión carbonato y liberación del $\text{CO}_2(\text{g})$.

6.3.2 CO_2 total

Los cambios ocurridos en el CO_2 total son claros y sencillos de entender si consideramos que su concentración depende de la suma de tres especies, por lo tanto, la disminución en la concentración en cualquiera de ellas resulta en una concentración baja del CO_2 total.

Este parámetro tuvo un comportamiento similar para los primeros tres puntos graficados (Fig. 5), ya que prácticamente tuvieron la misma concentración, esto pudo deberse a que, durante la primera hora de electrodeposición en ambos experimentos, el sistema se comportó como si tuviera las condiciones normales en la superficie de los océanos, es decir, no se observaron cambios. Por otra parte, la precipitación comenzó a darse una vez iniciado el proceso, por lo que pudo haber absorción del CO_2 atmosférico durante ese tiempo, comportándose como un sumidero.

Cuando se aplicó un potencial de 6 Volts, el CO_2 total solo pudo ser medido durante las primeras 2.5 horas de proceso ya que a este voltaje precipitó al doble de la velocidad que a un voltaje de 3, teniendo un decremento de $3.82 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto para un voltaje de 6 y $1.87 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto para un voltaje de 3. Lo interesante en este punto fue que la concentración del HCO_3^- correspondió al 65% del CO_2 total inicial y la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ correspondió al 6%, esto quiere decir que había suficiente CO_2 total en solución. Lo mismo ocurrió para un potencial de 3 Volts, donde el CO_2 total pudo ser medido durante las primeras 5.5. horas y donde el porcentaje de bicarbonato correspondió al 61% del CO_2 total inicial, mientras que el del carbonato fue del 5%.

Ante lo anterior nos preguntamos ¿Porqué el CO_2 total no pudo ser detectado por la técnica de la derivada, durante todo el tiempo que duró el proceso de electrodeposición aún cuando todavía había carbono inorgánico disuelto?. Lo que se encontró fue que por debajo de un pH de 7.6, la técnica de la derivada no puede detectar el primer pico (Hernández-Ayón, 1995), en este trabajo, a partir de un pH de 6.2 los primeros picos obtenidos con esta técnica fueron desapareciendo (Fig.6). En aguas oceánicas los valores no bajan de un pH de 7.6 en aguas profundas, sin embargo; en las condiciones de pH a las que se llevaron a cabo los experimentos de electrodeposición, redefinieron la forma de obtener las mediciones de CO_2 total en los tanques por debajo de un pH de 7.6.

Por lo anterior, se generó una manera analítica para obtener los valores del CO_2 total, cuando el primer pico de la derivada tendió a desaparecer durante el proceso de electrodeposición, y las consideraciones que se realizaron se presenta a continuación:

Como se mencionó, la desaparición del primer pico de la derivada durante la determinación de la alcalinidad y del CO_2 total se debió a la ausencia del CO_3^{2-} , además es claro que la especie del HCO_3^- es la que predomina. Analizando tanto la definición para el carbono inorgánico total como para At, tenemos que:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ total} &= [\text{HCO}_3^-] + [\cancel{\text{CO}_3^{2-}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad \text{y} \\ \text{At} &= 2[\cancel{\text{CO}_3^{2-}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{B}(\text{HO})_4^-] + [\text{Otras bases}] \quad \text{y} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &\approx 0 \end{aligned}$$

Adicionalmente se consideró que el $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ se pierde como gas a la atmósfera al trabajar en un sistema abierto y además, que la concentración de las otras bases es muy pequeña ($<1 \times 10^{-5} \text{M}$).

$$\begin{aligned} \text{Por tanto:} \quad \text{CO}_2 \text{ total} &= [\text{HCO}_3^-] \quad \text{y} \\ [\text{HCO}_3^-] &= \text{At} - [\text{B}(\text{HO})_4^-] \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación At en la del CO_2 total se tiene:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ total} &= [\text{At}] - [\text{B}(\text{HO})_4^-] \\ [\text{At}] &= \text{Se obtiene por titulación} \end{aligned}$$

Mediante la ecuación anterior se pudo obtener el CO_2 total hasta el final de los experimentos de electrodeposición, y los resultados obtenidos se muestran en la figura 11, en la cual se observa que los valores calculados mantienen el mismo gradiente a lo largo del tiempo, a la misma razón que los datos donde todavía existían los dos picos. La razón que se obtuvo fue de $4.32 \mu\text{mol/kg/min}$ para un voltaje de 6 y de $2.36 \mu\text{mol/kg/min}$ para el de

3, con una r^2 de 0.9964 y 0.9938. En este componente se puede observar que al igual que el pH, el voltaje determinó la velocidad de remoción de carbono inorgánico disuelto del medio.

6.3.3 Alcalinidad total

Los cambios ocurridos en la alcalinidad estuvieron determinados por la respuesta que tuvieron las especies del sistema de los carbonatos a la acidificación del medio como resultado de la precipitación de sales carbonatadas sobre la malla.

Este parámetro al igual que el CO_2 total, tuvo un comportamiento lineal con respecto al tiempo de proceso de electrodeposición, teniendo un decremento de $4.47 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto para un voltaje de 6 y $2.44 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ por minuto para un voltaje de 3. El decremento de este parámetro durante todo el tiempo que duraron los experimentos ayudaron a reafirmar que el proceso de precipitación de sales carbonatadas sobre la malla, fue el factor que determinó la disminución del pH del agua de mar, ya que se removieron del medio acuoso tanto el ión carbonato como el bicarbonato, lo que nos indica que se utilizaron la mayoría de las bases disueltas en el agua de mar, para neutralizar los efectos de la acidificación del medio. Como ocurrió con los otros dos parámetros, se tuvo una razón de cambio con respecto al tiempo, del doble cuando se aplicó un voltaje de 6 que cuando se aplicó un voltaje de 3.

Este parámetro, al igual que el pH resultaron ser de gran ayuda en el cálculo de varios de los componentes del sistema de los carbonatos, debido a que pudieron ser medidos durante todo el tiempo que duraron los experimentos de electrodeposición. Otra de las ventajas que presentó la alcalinidad fue la de combinarse termodinámicamente con el pH y la pCO_2 para obtener estimaciones de las diferentes especies del sistema del CO_2 , siendo la relación At-pCO_2 la pareja que permitió obtener cálculos del CO_2 total con una diferencia del 6% con respecto a los medidos, tal como se muestra en la figura 7.

Por lo anterior, podemos decir que en caso de no contar con un sistema de medición del CO_2 total durante los experimentos de electrodeposición, una alternativa es utilizar las mediciones de A_t y las combinaciones termodinámicas con el pH y la $p\text{CO}_2$, para calcular las variaciones del carbono inorgánico total en tanques de agua de mar.

Finalmente, es necesario señalar que el proceso de electrodeposición llevado a cabo en tanques de agua de mar natural, presentó algunas limitaciones con respecto a la formación de depósitos calcáreos con características de dureza y rigidez, como los que se pueden obtener en el medio natural, ya que las condiciones de laboratorio utilizadas en estos experimentos dieron como resultado un medio marino anormal después de un pH de 7.6, es decir; eliminó la capacidad de amortiguamiento del agua de mar, acidificando el agua de los tanques. Sin embargo; con este trabajo se responde a la pregunta del porque el agua de mar durante el proceso de electrodeposición en tanques, se acidifica (Eriksen, 1997; Lee, 2001). Además se pudo conocer la dinámica de los componentes del sistema de los carbonatos, y se pudieron observar algunas otras aplicaciones, como fue la formación de gases para la industria.

Cabe mencionar, que en el medio natural, se pueden tener mayores aplicaciones de esta tecnología, por ejemplo; se puede utilizar en la industria de la construcción, para generar arrecifes artificiales ó áreas protegidas del oleaje, solidificación de fondos, emisores submarinos, etcétera, ya que en los océanos se puede contar con valores de pH igual o mayores a 8.0; una alcalinidad total mayor a $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y CO_2 total de $1900 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, además, el agua de mar siempre estaría sobresaturada de los iones que forman al $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Por otra parte, se pueden utilizarse energías alternativas (celdas fotovoltaicas, eólica, oleaje) para generar voltajes mayores a 10, lo que permitiría obtener depósitos calcáreos con características superiores a las del concreto común a un costo muy bajo, ya que la energía utilizada, sería renovable (26.64 ECU al año) (Hilbertz, 1992; Hilbertz y Goreau, 1996).

Los resultados de este trabajo contribuyen al mejor entendimiento de los procesos químicos que ocurren en el sistema de los carbonatos cuando se implementa el proceso de electrodeposición en tanques, pero sin duda un siguiente paso sería el realizar estudios similares a los de este trabajo en el medio natural, para evaluar el papel que se tendría con respecto a los procesos de intercambio de CO_2 atmosférico, los cuales podrían contribuir a minimizar los efectos actuales del cambio global.

CONCLUSIONES

- La aplicación bajo condiciones de laboratorio de un potencial a la celda de electrodeposición, provocó la ocurrencia de reacciones de óxido-reducción, las cuales produjeron la liberación de hidróxidos en el cátodo, protones en el ánodo y gases como cloro, hidrógeno y oxígeno. Como consecuencia de este proceso, se propició el decremento en el pH, At y CO_2 total del agua de mar.
- El decremento en el pH durante la electroacreción, fue determinado por la acelerada precipitación de sales carbonatadas sobre el cátodo, la remoción de los iones de carbonato y bicarbonato, así como la liberación del $\text{CO}_2(\text{g})$ a la atmósfera.
- El decremento experimentado por el CO_2 total, fue del $4.32 \mu\text{mol/kg/min}$ para un voltaje de 6 y de $2.36 \mu\text{mol/kg/min}$ para el de 3, quedando al final del proceso de electrodeposición un 28% en solución (HCO_3^-), y liberándose un 29% a la atmósfera (CO_2), mientras que una parte se utilizó para precipitar sales carbonatadas.
- La alcalinidad tuvo un decremento del 71% para un voltaje de 6 y del 73% para un voltaje de 3, al final de los experimentos de electroacreción, los cuales se estuvieron determinados por la remoción de las especies del sistema de los carbonatos, particularmente el HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$, provocándose una disminución en la capacidad de amortiguar la acidificación del agua de mar.
- La especie química de carbonato, fue consumida a una velocidad de $0.53 \mu\text{mol/kg/min}$, mientras que la especie de bicarbonato fue removida a una tasa de $3.2 \mu\text{mol/kg/min}$, cuando se aplicó un voltaje de 6. Para un voltaje de 3, el carbonato, fue consumido a una velocidad de $0.29 \mu\text{mol/kg/min}$ y el bicarbonato fue removido a una tasa de $1.7 \mu\text{mol/kg/min}$. Estos resultados indican que el potencial aplicado a la celda de

electrodeposición determinó la velocidad de consume de estas especies, así como precipitación.

- Se logró depositar una masa promedio de 2.44 gramos de material quebradizo en ambos experimentos de electrodeposición, el cual no logró fijarse por completo a las mallas de metal.

- En caso de no contar con un sistema de medición del CO_2 total, durante los experimentos de electroacreción, una alternativa es utilizar las mediciones de A_t y las combinaciones termodinámicas con el pH o la $p\text{CO}_2$, para calcular las variaciones del carbono inorgánico total, en condiciones de laboratorio.

LITERATURA CITADA

- Brown, R. (1999). A Large-Scale CO₂ Observing Plan: In situ Oceans and Atmosphere. (www.ogp.noaa.gov/mpe/gcc/co2/observingplan/toc.htm).
- Broecker, W.S. and T.H. Peng (1982). Tracers in the sea. Eldigeo Press, Lamont-Doherty Geological Observatory Palisades, N.Y., 690 pp.
- Catholic Protection: Theory and Practice, Editors V. Ashworth and C.J.L. Booker, Ellis Horwood Limited Chinchester UK 1986.
- Dickson, A.G. (1984). pH scales and proton-transfer reaction in saline media such as seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 48, 2299-2308.
- Dickson, A.G. and F.J. Millero (1987). A comparison of the equilibrium constant for dissociation of carbonic acid seawater media. *Deep-Sea Res.* 37^a(5): 755-766.
- Dickson, A.G. and C. Goyet. (Eds.), DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in the sea water, version 2. ORNL/CIDAC-74.
- Eriksen Petter. (1997). ender@online.no fmf-seacrete@millennial.org
Subject: indoor seacrete-experiments, Wed, 22 Oct.
- Furhmann, R. and A. Zirino. (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flowthrough system. *Deep-Sea Reaserch*. Vol. 35 (2): 197-208.
- Goreau, T.F., Goreau, N.I. and T.J. Goreau (1979) Corals and Coral Reefs. *Sci. Am.*, 241: 124-136.
- Goreau, T.J. and W.H. Hilbertz (1998). Coral reef restoration and shore protection using mineral acretion and renewable energy. *Sea Wind*, Vol. 13, (1): 16-19.
- Gravens, M.B. (1998). Electrodeposited Minerals in Marine Structures. *Journal or Waterway, Port, Coastal and Ocenan Engineering*. Vol. 114 (4): 519-524.
- Hartt, W.H., Culberson, C.H. and S.W. Smith. (1984). Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater – A Critical Review. *Corrosion*, Vol. 40(11): 906-618.

- Hernández-Ayón, J.M. (1995). Desarrollo de un sistema automático, sencillo y preciso de medición de CO₂ total, alcalinidad y pH. Tesis de Maestría. IIO, UABC. pp. 74.
- Hernández-Ayón, J.M., Stewart, L.B. and A. Zirino (1999). PH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivate readout. *Analytica Chimica Acta*, 394: 101-108.
- Hilbertz, W.H. (1979). Electrodeposition of Minerals in Seawater: Experiments and Applications. *IEEE Journal on Oceanic Engineering*. Vol. OE-4 (3): 94-113.
- Hilbertz, W. H. (1992). Solar-generated Building Material from Seawater as a Sink for Carbon. *AMBIO*. Vol 21. (2): 125-129.
- Hilbertz, W.H. and. T.J. Goreau (1996). Coral reef restoration and shore protection using mineral accretion and renewable energy. *Sea Wind* 13(1): 1-2.
- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butter, D.B., Johnson, W. K and C.S. Wong (1993) Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.* (44): 167-187.
- Kirk, D.W. and A.E. Ledas. (1982). Precipitate Formation during Seawater Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7(12): 925-932.
- Kleypas, J.A., Buddemeier, R.W., Archer, D., Gattuso, J.P., Langdon, C. and B.N. Opdyke. (1999). Geochemical Consequences of Increased Atmospheric Carbon Dioxide on Coral Reefs. *Science*. Vol. 4, pp 118 - 120.
- Lee, E. (2001). Seament Research – Water tank pH problems. (www.stanford.edu/~erlee/seament/sm_tank.htm).
- Lewis, E and D. Wallace. (1998). "CO₂ System", Version 01.03.
- Mehrbach C., Culbertson, C.H., Hawley, J.E. and R.M. Pytkowicz. (1973). Measurements of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology Oceanographic*, 14: 987-907.

- Millero, F.J., Zhang, J.Z., Fiol, S. Sotolongo, S., Roy, R.N., Lee, K. and S. Mane. (1993).
The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, 44: 143-152.
- Millero, F.J. (1996). *Chemical Oceanography*, Second edition. CRC Press. London.
pp 237-270.
- Millero, F.J., L. Kitack and M. Roche (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters
of the major oceans. *Marine Chemistry*, 60: 111-130.
- Snoeyink, V. y D. Jenkins (1996). *Química del Agua*. Editorial Limusa. pp 282-329.
- Wannikohf, R. and K. Thoning (1993) Measurement of fugacity of CO₂ in surface water
using continuous and discrete sampling methods. *Mar. Chem.* (44): 189-204.
- Ware, J.R., Smith, S.V. and M. L. Reaka-Kudla. (1991) Coral reefs: sources or sinks of
atmospheric CO₂? *Coral Reefs*. (11): 127 – 130.
- Whitfield, M. and D. Jagner (Eds.) (1981). *Marine Electrochemistry. A Practical
Introduction*. John Wiley & Sons. pp 190-203.