

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL FE(II) EN DISOLUCIONES DE NaCl
Y AGUA DE MAR. EFECTO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.**

MARÍA JESÚS RODRÍGUEZ SOMOZA

Las Palmas de Gran Canaria, 2003

84/2002-03

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO**

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el/a aspirante expuso esta **TESIS DOCTORAL**.

Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de SOBRESALIENTE

CON LAUDE POR UNANIMIDAD

Las Palmas de Gran Canaria, a 18 de julio de 2003.

El/a Presidente/a: Dr. D. Miguel Ángel Esteso Díaz,

El/a Secretario/a: Dr. D. Miguel A. Suárez de Tangil Navarro

El/a Vocal: Dr. D. Pedro A. Sosa Henríquez

El/a Vocal: Dr. D. Gonzalo Pérez Melián

El/a Vocal: Dr. D. Ángel Tomás del Valls Casillas

La Doctoranda: Dña. María Jesús Rodríguez Somoza

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento de Química

Tesis Doctoral

**Cinética de oxidación del Fe(II) en
disoluciones de NaCl y agua de mar.
Efecto de los compuestos orgánicos.**

Tesis Doctoral presentada por **María Jesús Rodríguez Somoza**
Dirigida por los doctores D. **Melchor González Dávila** y
D^a **J. Magdalena Santana Casiano**.

El Director

El co-director

El doctorando

Las Palmas de Gran Canaria, a 16 de junio de 2003



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**J. MAGDALENA SANTANA CASIANO, PROFESORA TITULAR DE
UNIVERSIDAD Y MELCHOR GONZALEZ DAVILA, PROFESOR
TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE
LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**CERTIFICAN: Que la presente Memoria titulada: “Cinética de oxidación del
Fe(II) en disoluciones de NaCl y agua de mar. Efecto de los compuestos
orgánicos” que presenta la Lcda. Dña. M^a Jesús Rodríguez Somoza para optar
al grado de Doctor en CC. Mar por esta Universidad, ha sido realizada bajo
nuestra dirección como parte del grupo de química marina, QUIMA, en la
Sección de Química Física del Departamento de Química.**

**Y para que así conste firmamos el presente certificado en Las Palmas de Gran
Canaria, a 2 de junio de 2003.**



Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**D. JOSE LUIS EIROA MARTÍNEZ, SECRETARIO DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA,**

CERTIFICA,

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha 2 de junio de 2003 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "CINETICA DE OXIDACION DEL FE (II) EN DISOLUCIONES DE NaCl Y AGUA DE MAR. EFECTO DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS" presentada por la doctoranda D^a- María Jesús Rodríguez Somoza y dirigida por los doctores Juana Magdalena Santana Casiano y Melchor González Dávila.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artículo 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a dos de junio de dos mil tres.

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
2003

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar y de manera especial, a mis directores de Tesis, Dra. J. M. Santana Casiano y al Dr. Melchor González Dávila, por la dirección de este trabajo y el apoyo depositado en mí.

A mis compañeros Luis y Leticia, por su ayuda y momentos compartidos, Leticia, sabes cuanto te lo agradezco.

A Pedro, Víctor, Cayetano y el resto de miembros del Departamento de Química por hacer que todo parezca fácil.

A Enrique González Dávila por su inestimable ayuda en el desarrollo del modelo cinético.

A David Thomas y Héctor Bustos, por darme acogida en sus respectivos laboratorios y países. Especial recuerdo para Virginia y Paola.

A Merce, Bebel, Pilu, Ana, Marisa, Lulas, Miguel y especialmente a mi madre, que son toda mi familia. Y a Dani, Martín, Blanca, Emma, Sergio y Saleta, para que la hagan crecer.

A Toni, Azucena, Tonín y Fredes, que son mi segunda familia y a los que les debo más de lo que puedo pagarles.

A María, Mónica y Toñi compañeras y amigas de Facultad y a Cristina, Balbi, Isa, Liliana, Beas varias, Belén, Irene, Salva y Toni, mis amistades.

A Nieves, la persona a la que más tengo que agradecerle.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I.- INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 El Hierro.	
1.1.1. El hierro en el agua de mar.....	3
1.1.2. Fuentes y sumideros de Fe disuelto.....	6
1.1.3. Niveles de concentración y distribuciones del hierro en el agua de mar...14	
1.1.4. La limitación del Fe en los océanos.....	17
1.1.5. Química inorgánica del Fe(II) y del Fe(III).....	19
1.1.6. Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia de materia orgánica.	
Antecedentes.....	22
1.2. La materia orgánica.	
1.2.1. Materia orgánica en el medio marino.....	28
1.2.2. Aminoácidos y agentes quelantes sintéticos como modelos de la MOD en el medio marino.....	29
1.2.3. Complejación del hierro con la materia orgánica.....	30
1.2.4. Efecto de la materia orgánica en la cinética de oxidación del Fe(II).	
Antecedentes.....	36
II.- OBJETIVOS.....	43
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1. Reactivos.....	47
3.1.1. El hierro.....	47
3.1.2. Compuestos orgánicos.....	48
3.1.3. Disoluciones NaCl y agua de mar.....	53
3.2. Métodos experimentales.....	54
3.2.1. Determinación de la cinética de oxidación.....	54
3.2.2. Control de la temperatura.....	55
3.2.3. Determinación de la concentración de oxígeno.....	56

3.2.4. Medida del pH.....	56
3.2.5. Análisis del hierro.....	64
3.2.6. Análisis del Fe(III)-cisteína.....	66
IV.- RESULTADOS.....	71
4.1. El hierro.....	71
4.1.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia de compuesto orgánico.....	71
4.1.2. Efecto del pH.....	76
4.1.3. Efecto de la temperatura.....	79
4.1.4. Efecto de la fuerza iónica.....	84
4.2. Alanina.....	86
4.2.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina.....	86
4.2.2. Efecto de la concentración.....	88
4.2.3. Efecto del pH.....	90
4.2.4. Efecto de la temperatura.....	92
4.2.5. Efecto de la fuerza iónica.....	94
4.3. Metionina.....	95
4.3.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina.....	95
4.3.2. Efecto de la concentración.....	97
4.3.3. Efecto del pH.....	98
4.3.4. Efecto de la temperatura.....	101
4.3.5. Efecto de la fuerza iónica.....	102
4.4. Glicina.....	104
4.4.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina.....	104
4.4.2. Efecto de la concentración.....	106
4.4.3. Efecto del pH.....	108
4.4.4. Efecto de la temperatura.....	110
4.4.5. Efecto de la fuerza iónica.....	112

4.5. Lisina.....	114
4.5.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina.....	114
4.5.2. Efecto de la concentración.....	116
4.5.3 Efecto del pH.....	117
4.5.4. Efecto de la temperatura.....	119
4.5.5. Efecto de la fuerza iónica.....	121
4.6. EGTA.....	123
4.6.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA.....	123
4.6.2. Efecto de la concentración.....	124
4.6.3 Efecto del pH.....	125
4.6.4. Efecto de la temperatura.....	126
4.6.5. Efecto de la fuerza iónica.....	127
4.7. EDTA.....	128
4.7.1. Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA.....	128
4.7.2. Efecto del pH.....	129
4.7.3. Efecto de la temperatura.....	130
4.7.4. Efecto de la fuerza iónica.....	132
4.8. Cisteína.....	135
V.- MODELO.....	143
5.1. El hierro.....	147
5.1.1. Especiación del Fe(II) en ausencia de compuesto orgánico.....	147
5.1.2. Efecto del pH.....	150
5.1.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	152
5.1.4. Efecto de la fuerza iónica.....	154
5.2. Alanina.....	156
5.2.1. Especiación del Fe(II) en presencia de alanina.....	157
5.2.2. Efecto de la concentración y del pH.....	159
5.2.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	161

5.2.4. Efecto de la fuerza iónica.....	162
5.3. Metionina.....	164
5.3.1. Especiación del Fe(II) en presencia de metionina.....	165
5.3.2. Efecto de la concentración y del pH.....	166
5.3.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	167
5.3.4. Efecto de la fuerza iónica.....	168
5.4. Glicina.....	170
5.4.1. Especiación del Fe(II) en presencia de glicina.....	172
5.4.2. Efecto de la concentración y del pH.....	173
5.4.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	175
5.4.4. Efecto de la fuerza iónica.....	176
5.5. Lisina.....	178
5.5.1. Especiación del Fe(II) en presencia de lisina.....	179
5.5.2. Efecto de la concentración y del pH.....	180
5.5.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	183
5.5.4. Efecto de la fuerza iónica.....	184
5.6. EGTA.....	187
5.6.1. Especiación del Fe(II) en presencia de EGTA.....	187
5.7. EDTA.....	189
5.7.1. Especiación del Fe(II) en presencia de EDTA.....	190
5.7.2. Efecto del pH.....	191
5.7.3. Importancia en la cinética de oxidación.....	192
5.7.4. Efecto de la fuerza iónica.....	193
5.8. Cisteína.....	197

VI.- AGUA DE MAR.....	205
6.1. Agua de mar irradiada.....	207
6.2.1. Efecto del pH.....	209
6.2.2. Agua de mar natural irradiada en presencia de Lisina.....	210
6.3. Agua de mar sin irradiar.....	213
6.4. Alanina.....	214
6.5. Metionina.....	215
6.6. Glicina.....	217
6.7. Lisina.....	219
6.8. EGTA.....	222
6.9. EDTA.....	224
VII.- CONCLUSIONES.....	229
VIII.- BIBLIOGRAFIA.....	235

I.- INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN.

1.1 EL HIERRO

1.1.1 El hierro en el agua de mar.

El hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (~3.5%, en forma de óxidos de Fe en minerales) y un nutriente esencial para los organismos vivos, participando en numerosas funciones en las células (Hutchins, 1995).

Es esencial para el crecimiento y metabolismo de todos los organismos marinos. Aparece en los citocromos y en las proteínas redox FeS, envueltas en los principales procesos metabólicos: en la fotosíntesis y el transporte electrónico de la respiración, la reducción del nitrato y nitrito, la fijación del nitrógeno N_2 y la reducción del sulfato. Está también presente en enzimas como la catalasa y las peróxidasas y en algunas dismutasas superóxido siendo, de esta manera, importante en la detoxificación de especies de oxígeno reactivas (O_2^- y H_2O_2).

Debido a su importante papel en la fotosíntesis y asimilación del nitrógeno, es de particular relevancia para los autótrofos marinos.

Como nutriente, su biogeoquímica oceánica es muy compleja y como metal de transición, el Fe está en el grupo de los elementos con actividad redox (Fe, Mn, Co, Ce) que poseen más de un estado de oxidación en el agua de mar, lo que le confiere una química marina más complicada que los metales de transición cuyo comportamiento está dominado por un único estado de oxidación (Ni, Cd, Zn, Pb).

De todos los metales, la determinación del hierro y la elucidación de su especiación química presenta uno de los mayores desafíos analíticos en el océano.

Dos son las causas fundamentales; las concentraciones extremadamente bajas que presenta y su ubicuidad como contaminante.

Estos problemas de contaminación son el principal motivo para que se haya tenido que esperar hasta los años 80, fecha en que se empieza a desarrollar técnicas de tratamiento y muestreo que permiten medidas consistentes y reproducibles del hierro en agua de mar, y sobre todo a los años 90, para una mayor investigación de la disponibilidad biológica del hierro en las aguas marinas. De estas medidas se revela que las concentraciones de hierro en el océano abierto son muy bajas, del orden de 1 nmol L^{-1} o menos.

Pese a las dificultades que envuelve su determinación, el hecho de que el Fe sea probablemente uno de los metales traza más importantes en el agua de mar, debido a su papel como elemento esencial, y a veces como micronutriente biolimitante, ha estimulado el desarrollo de una variedad de nuevos métodos de análisis.

Una caracterización significativa de la química del hierro en un cuerpo de agua dado comienza por una determinación exacta de sus formas o fracciones de tamaño.

La química del hierro se define por las fracciones de tamaño físico separadas en base a métodos de filtración; bien por filtros de membrana convencionales o por el uso de diferentes métodos de ultra - filtración.

La filtración es un primer paso crítico en el análisis del hierro, en particular cuando los detalles de la especiación química y de las velocidades y mecanismos de las transformaciones entre las distintas especies del Fe son todavía poco conocidos.

El uso de filtros de membrana convencionales, para definir las categorías tradicionales de Fe “disuelto” ($< 0.2\text{-}0.4 \mu\text{m}$) y “particulado” ($> 0.4\text{-}0.2 \mu\text{m}$) se justifica por el hecho de separar las bacterias heterotróficas y fototróficas de la fase

disuelta. Las bacterias fotosintéticas tienen aproximadamente diámetros de 0.6-1 μ m (Chisholm, 1992), mientras que las bacterias heterotróficas pueden ser incluso más pequeñas con un diámetro de 0.2-0.5 μ m.

El Fe disuelto constituye por tanto la fracción que atraviesa el filtro y el Fe particulado la fracción que queda retenida en él. La fracción de hierro disuelto entre 0.2 μ m y 10 nm constituye el hierro coloidal.

Las *especies químicas*, se definen como los constituyentes químicos en una forma química o fracción de tamaño del metal determinada. La química del hierro es bastante complicada puesto que presenta dos estados de oxidación, Fe(II) y Fe(III), presentes como una variedad de complejos de coordinación solubles bien con ligandos inorgánicos (la suma de todas las especies inorgánicas de la hidrólisis del Fe(III) es expresada por Fe(III)' y la suma de todas las especies inorgánicas del Fe(II) es expresada como Fe(II)') o con ligandos orgánicos (los complejos Fe-orgánicos se expresan por FeL_i, L_i representa las clases de ligandos orgánicos que complejan al Fe) o en una variedad de formas coloidales y/o particuladas.

La complejación con los ligandos orgánicos e inorgánicos y la adsorción a las superficies de partículas tienen una gran dependencia del pH, y como resultado, una evaluación de la especiación química ambiental del hierro necesita llevarse a cabo al pH del medio en estudio.

Existen evidencias recientes de que la mayor parte del Fe disuelto en los océanos abiertos está complejada con ligandos orgánicos disueltos (Van den Berg, 1995; Rue y Bruland, 1995, 1997; Wu y Luther, 1995).

La química marina del hierro en agua de mar se representa en la Figura 1, que resume las distintas especies químicas en las que puede presentarse el hierro.

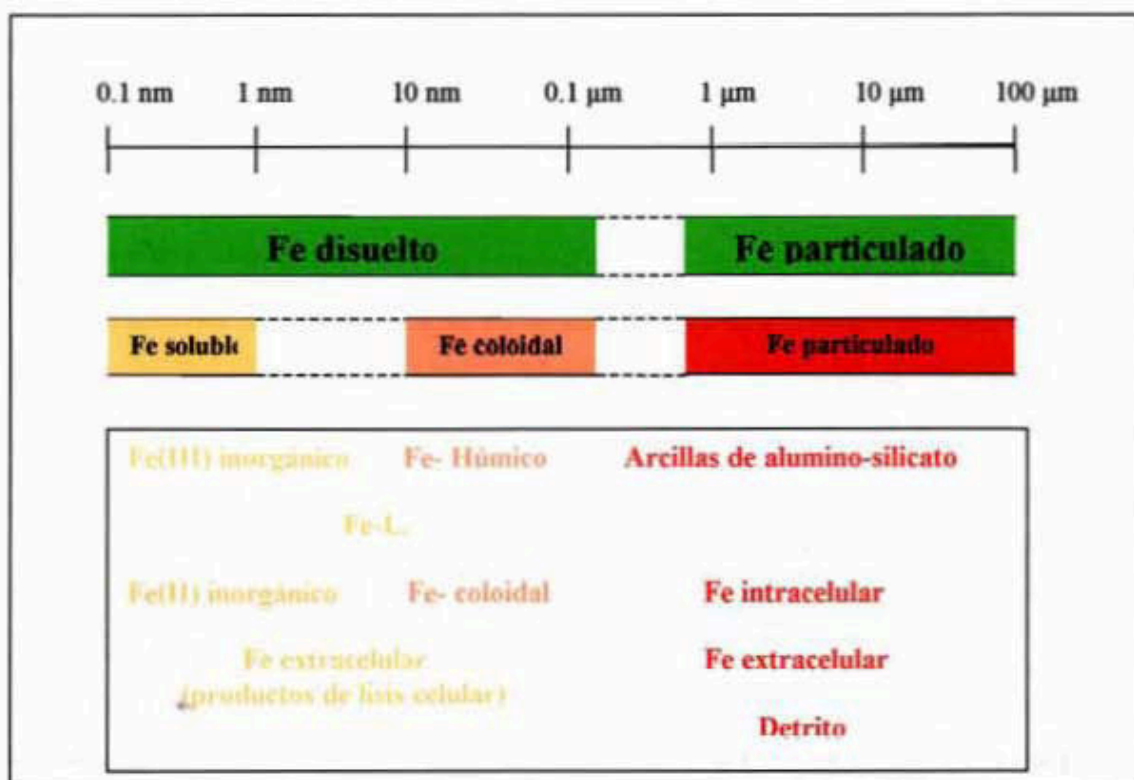


Figura 1.- Diversas especies químicas del hierro que pueden existir en fases disueltas y particuladas.

1.1.2 Fuentes y Sumideros de Fe disuelto.

Por ser el Fe disuelto de vital importancia para la productividad biológica oceánica, nos centraremos principalmente en su distribución en el mar.

La distribución del Fe disuelto en los océanos viene determinada por una combinación de procesos: la solubilidad del Fe(III) y el Fe(II) bajo condiciones reductoras u oxidantes, las velocidades de las transformaciones químicas, la velocidad de transporte en las cuencas oceánicas, la incorporación y liberación de Fe por los organismos marinos, las fuentes internas de entrada diagenética desde los sedimentos, las fuentes externas por polvo arrastrado por el viento, ríos y circulación hidrotermal y por último, su transporte hacia los sedimentos.

La teoría del equilibrio termodinámico es la primera aproximación que se establece con el objetivo de predecir los niveles de hierro que podemos encontrarnos en el medio marino, permitiéndonos una primera apreciación de porqué el hierro es un elemento de tanto interés en la naturaleza. Pero, la termodinámica no puede predecir a que velocidad se alcanzan esas concentraciones en el equilibrio (cinética de las reacciones) o si estas concentraciones son relevantes para la vida en los océanos (biología).

Estrictamente hablando, la termodinámica se aplica a sistemas cerrados aunque los océanos son, definitivamente, sistemas abiertos con respecto a la transferencia de masa y de energía (solar e hidrotérmica).

El espectro solar, por ejemplo, es causante de reacciones fotoquímicas del Fe en aguas de la zona eufótica superficial del mar y a través de la luz, mediante la fotosíntesis, es posible la producción biológica de sustancias orgánicas particuladas y disueltas que, reaccionan con el Fe disuelto. Además, se tiene conocimiento de la descomposición fotoquímica de compuestos orgánicos y de complejos Fe-orgánicos (Faust y Zepp, 1993).

En cuanto a la transferencia de masas, se relaciona tanto con las entradas y salidas de hierro en los océanos, por ejemplo con la entrada de polvo con alto contenido en Fe desde la atmósfera, y también con los aportes de la circulación y mezcla de las masas de agua.

La combinación, por tanto, del estudio de la termodinámica química, de la cinética de las transformaciones químicas, de la biología y de los ciclos geoquímicos del hierro pueden facilitarnos un mejor entendimiento de las distribuciones de este metal en las aguas oceánicas.

Las distintas fuentes y sumideros del hierro que existen en la columna de agua de mar están bastante bien reconocidas, aunque no tanto su magnitud.

Para el hierro disuelto el balance de masas consta de una serie de términos de entrada y salida que determinan el ciclo del Fe en los océanos (Figura 2).

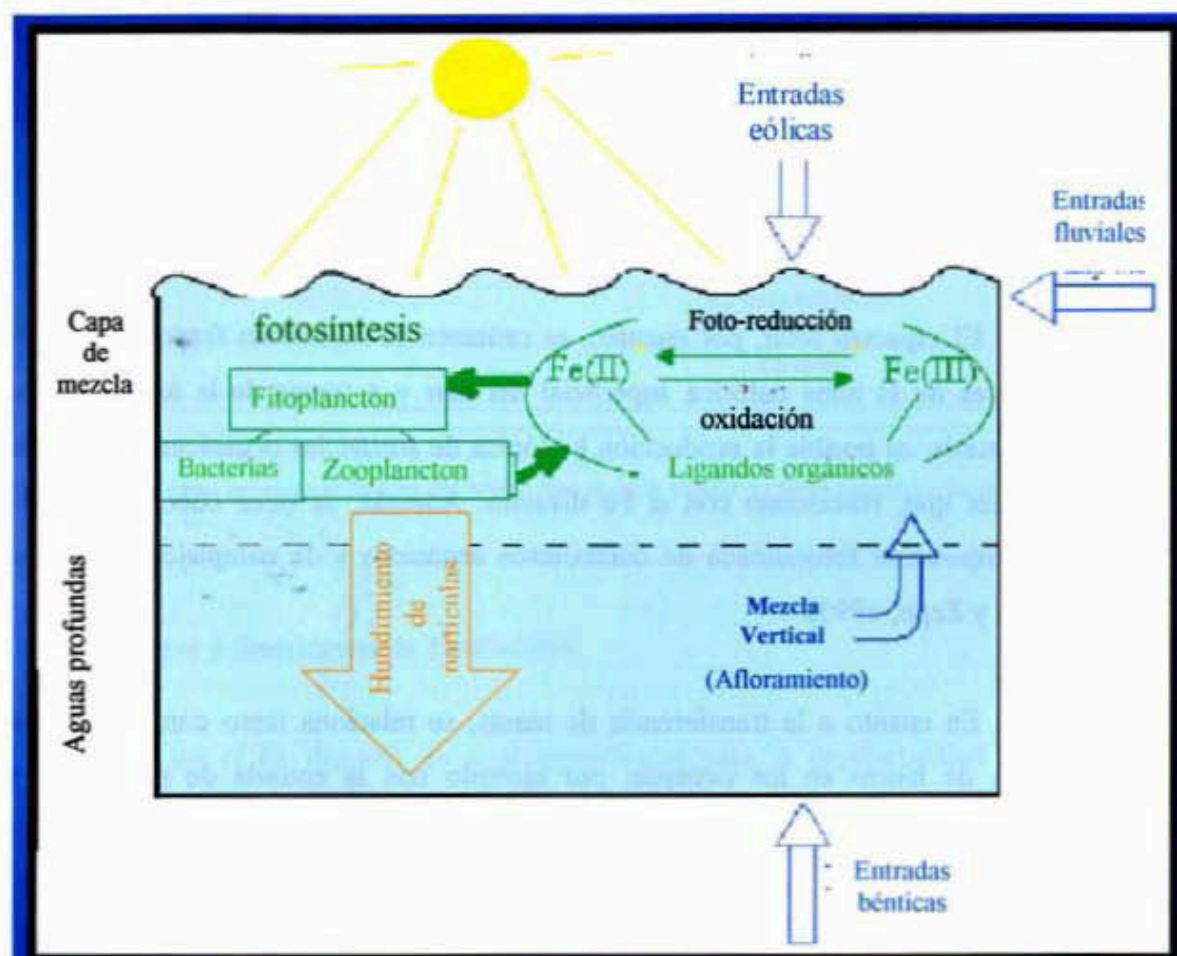


Figura 2.- El ciclo del hierro en los océanos.

Conocer la velocidad del suministro de hierro por ríos, la velocidad de eliminación en estuarios, la velocidad de transporte y deposición atmosférica, la velocidad de disolución de los aerosoles durante la deposición húmeda o después de la deposición seca, las velocidades de reducción y oxidación fotoquímica, la incorporación por las células del fitoplancton, la cinética de adsorción y oxidación

sobre las superficies de partículas, la velocidad de hundimiento de partículas, la velocidad de reducción en los sedimentos y la velocidad de redisolución desde los sedimentos, son los principales procesos que debemos conocer y cuantificar para explicar el ciclo biogeoquímico del hierro en los océanos, con la necesidad obvia de cuantificar el suministro de Fe a las aguas superficiales donde el Fe puede soportar o limitar el crecimiento del fitoplancton.

Como hemos mencionado, las magnitudes de estas fuentes y sumideros del ciclo del Fe no son del todo conocidas. No obstante, las estimaciones más destacadas de algunas de ellas, se resumen a continuación.

Entradas por ríos;

Los valores publicados del Fe disuelto en varios ríos presentan una alta variabilidad. Chester (1990), estima una concentración media de Fe disuelto para algunos ríos de 40 mg m^{-3} (720 nmol L^{-1}). Este valor se corresponde con una entrada de $26 \times 10^9 \text{ mol año}^{-1}$ de Fe total disuelto desde los ríos a los océanos. La concentración de Fe en el material particulado de diez de los principales ríos varía entre 20 y 100 mg g^{-1} (media de 48 mg g^{-1} ó $860 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$). Esto se corresponde con una entrada de Fe total particulado de $13 \times 10^{12} \text{ mol año}^{-1}$. De este modo la incorporación de Fe particulado es 500 veces mayor que la entrada de Fe disuelto para la entrada a través de los ríos.

De este Fe particulado, cerca de la mitad se encuentra en forma de matrices cristalinas, otra mitad como óxidos metálicos sobre partículas, mientras que sólo entre un 5-10% existe como fracciones orgánicas. La mayor parte de estas partículas llegan a depositarse en las regiones de deltas y no contribuyen a los sedimentos de las aguas oceánicas profundas. Parte puede llegar a resuspenderse por la acción de corrientes de turbidez, de reiteradas mareas y del transporte a través de los cañones submarinos, que llevarían parte de esas partículas de los ríos, a las cuencas profundas de los mares.

La mayoría del Fe disuelto en los ríos se compone de pequeñas partículas coloidales (Fox, 1988). Durante la mezcla estuarina, estos coloides son floculados junto a materia orgánica, formando Fe particulado debido al cambio en la fuerza iónica del medio, al mezclarse las aguas dulces de los ríos con las aguas saladas del océano. Esta eliminación del Fe disuelto se observa en muchos estuarios que muestran una fuerte disminución de la concentración de Fe disuelto cuando nos trasladamos desde las aguas dulces de salinidad cero a valores de salinidad cercanas a la del agua de mar.

Transporte atmosférico:

La entrada total de Fe en el polvo atmosférico a los océanos se evalúa en $250-630 \times 10^9 \text{ mol año}^{-1}$. Esto es significativamente mayor que la entrada de hierro disuelto por los ríos, pero un orden de magnitud más bajo para la entrada de hierro particulado a través de esa misma fuente.

La entrada eólica total de Fe se estima que es un 70% en forma de deposición seca y en un 30% por deposición húmeda. A partir de la deposición seca, la disolución posterior en el agua de mar se puede considerar casi nula. Por la deposición húmeda en agua de lluvia (pH 4-7) cerca de un 14% del Fe entra en disolución, inicialmente como Fe (II). Esta contribución eólica al reservorio de Fe disuelto en el agua de mar es de $10-26 \times 10^9 \text{ mol año}^{-1}$. Ha de tenerse en cuenta que una gran parte de ese 14% disuelto en el agua de lluvia podría reprecipitar inmediatamente después de entrar en la superficie del océano, lo que supondría una deposición húmeda efectiva menor de la que se ha estimado.

Fuentes Hidrotermales:

Las concentraciones típicas de Fe disuelto por estas fuentes son entre 1-3 mmol L^{-1} , lo que equivale a la estimación de un flujo hidrotermal bruto de Fe en las

cuencas oceánicas del orden de $30-90 \times 10^9 \text{ mol año}^{-1}$. Sin embargo, bajo estas condiciones el Fe procedente de estas fuentes, precipita en una serie de formas minerales, principalmente como oxihidróxidos, muy rápidamente. Por tanto, la entrada neta de Fe disuelto en las aguas profundas por fuentes hidrotermales es probablemente despreciable comparada con otras fuentes como: diagénesis, ríos y disolución de aerosoles.

Eliminación de Fe disuelto por partículas (“Scavenging”):

La velocidad de eliminación de Fe disuelto por material particulado se describe de forma simple por la dependencia tanto de la concentración de Fe disuelto, como por la abundancia de partículas (De Baar y De Jong, 2001).

$$\text{Velocidad de eliminación} = k [\text{Fe}] [\text{partículas}] \quad (1)$$

Pueden hacerse mejoras a esta ecuación si se tienen en cuenta las diferentes especies de Fe disuelto y las distintas clases de tamaño de las partículas y velocidades de hundimiento.

A modo conceptual se hace la distinción de dos reservorios distintos de partículas. Uno, constituido por partículas de tamaño fino $< 10\mu\text{m}$ y por coloides de $< 0.4 \mu\text{m}$; con tiempos de residencia bastante largos en las aguas profundas debido a velocidades de hundimiento casi insignificantes. Esto significa que puede establecerse un equilibrio competitivo entre los lugares de adsorción sobre las superficies de las partículas y las especies orgánicas e inorgánicas del metal (ver Figura 3).

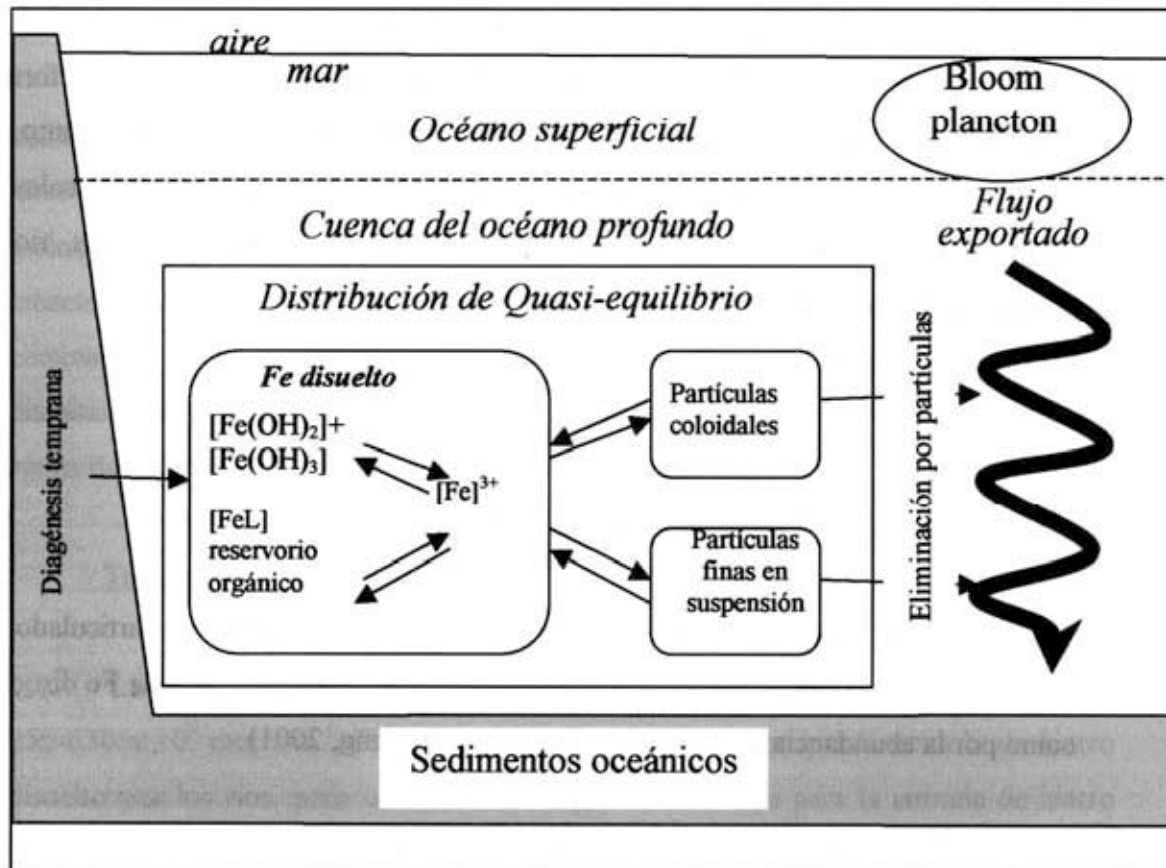


Figura 3.- Esquema de un modelo de eliminación de hierro que incorpora tanto aspectos de equilibrio como dinámicos.

El otro reservorio estaría constituido por partículas biogénicas de mayor tamaño, que proceden de la zona eufótica después de un bloom fitoplanctónico y que poseen velocidades de hundimiento vertical del orden de 50-100 m por día. Cuando pasan a través de las aguas profundas, estas partículas de mayor tamaño presumiblemente eliminan la mayor parte o toda la fracción de partículas más pequeñas. Estos eventos ocurren únicamente unas pocas veces al año, mientras que durante el resto del año las partículas finas y especies de Fe disuelto en el agua profunda restauran su distribución de equilibrio de nuevo.

La oxidación del Fe(II) disuelto aumenta el término de eliminación por scavenging.

La naturaleza del agente adsorbente puede ser de tres tipos: a) óxidos de Fe-Mn, que se sabe tienen buenas propiedades adsorptivas; b) aluminosilicatos (arcillas minerales), que juegan un papel principal en la distribución de los metales traza en suelos y sedimentos, aunque puede que menos dominantes en la columna de agua oceánica. c) los grupos funcionales orgánicos, que para los metales de transición se sugiere que la afinidad de estos grupos funcionales orgánicos es proporcional a la constante de hidrólisis del ion metálico. El Fe(III), cuya química acuosa está dominada por sus productos de hidrólisis, debe tener entonces una gran afinidad por los grupos funcionales orgánicos de las superficies de las partículas.

Incorporación Biológica y Transporte de Fe desde Aguas Superficiales:

El mayor sumidero para el Fe disuelto es probablemente la incorporación biológica por los organismos del plancton. El Fe disuelto es incorporado por el fitoplancton eucariota y procariota, pero también por las bacterias heterotróficas. La velocidad de incorporación de Fe en función de la velocidad de crecimiento específico se puede evaluar para un agua de mar con una concentración de Fe disuelto conocida. Por otra parte, debemos considerar la intensa labor de reciclaje del Fe de herbívoros y otros organismos.

Puede ocurrir también que parte de la biomasa del fitoplancton puede bien directamente, o bien como partículas fecales, hundirse en las aguas profundas hacia el sedimento. Estas partículas fecales pueden contener también alguna fracción de la materia mineral inerte de origen continental, como polvo eólico, partículas de ríos o sedimentos resuspendidos de los márgenes continentales. Parte de este material mineral puede, de hecho, por su alta densidad, aumentar la velocidad de hundimiento de las partículas fecales. De este modo, este transporte de Fe desde aguas superficiales contiene Fe resultante de la incorporación biológica y Fe de la fracción mineral más inerte.

Movilización en Sedimentos:

La principal fuente de Fe disuelto a las aguas oceánicas desde los sedimentos marinos es la difusión de Fe reducido. Esta fuente se observa en el gran aumento en los gradientes de concentración tanto de Fe disuelto, como Fe y Al particulado, hacia los márgenes continentales. El contenido medio de Fe en arcillas de mares profundos y lodos costeros es de un 6% y 6.5%, respectivamente.

Cerca de la mitad de este Fe existe como óxidos de Fe y mezclas orgánicas, que son susceptibles de una disolución reductiva. Concentraciones del orden de 10-100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe se encuentran en las aguas intersticiales. Esto es de tres a cuatro ordenes de magnitud mayor que para las aguas circundantes (1-10 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Son los procesos de diagénesis temprana los que conducen a estos altos niveles de Fe en este tipo de aguas.

En general, la producción de Fe(II) disuelto en los sedimentos de las aguas profundas está acompañada por una difusión en dirección ascendente y posterior oxidación a especies insolubles de Fe(III), o por una difusión en dirección descendente donde el Fe(II) se ve atrapado por la formación de fases sólidas sulfhidrúlicas.

1.1.3 Niveles de concentración y distribuciones del hierro en el agua de mar.

Las concentraciones de Fe disuelto en agua de mar varían entre 4-5 ordenes de magnitud. Un control importante de los niveles del hierro en el agua de mar es la concentración de O_2 disuelto. A las altas concentraciones de oxígeno disuelto encontrados en la mayoría de los océanos, el hierro disuelto es tan bajo como 0.03-0.5 nmol L^{-1} en aguas superficiales de océano abierto, 0.3-1.4 nmol L^{-1} en las aguas profundas del interior del océano, entre 1-10 nmol L^{-1} en mares costeros y mares semicerrados y 1-100 nmol L^{-1} en aguas costeras. Donde la tierra y el océano interaccionan, se pueden encontrar valores de 10-400 nmol L^{-1} en canales mareales y

estuarios, y en tierra la concentración media de Fe disuelto en los ríos es como hemos visto, de 720 nmol L^{-1} . En zonas de muy poco oxígeno, y en aguas subóxicas y anóxicas de cuencas cerradas el Fe disuelto puede aparecer a concentraciones de $300\text{-}3000 \text{ nmol L}^{-1}$.

En las aguas intersticiales de los sedimentos marinos se observan concentraciones máximas de cerca de $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ mientras que los fluidos hidrotermales reductores pueden contener hasta 3 mmol L^{-1} de hierro disuelto.

Los rangos de concentración para el Fe particulado varían de 0.1 nmol L^{-1} en océano abierto a $100\text{-}800 \text{ nmol L}^{-1}$ en aguas costeras.

En los océanos, los sistemas frontales pueden transportar rápidamente Fe disuelto desde las aguas costeras al interior de las cuencas oceánicas centrales, lo que ocasionalmente puede hacer aumentar los niveles de Fe disuelto a valores de 1 nmol L^{-1} en las aguas superficiales de estos frentes oceánicos. Niveles por encima de 1 nmol L^{-1} se pueden encontrar también en aguas superficiales poco después de un evento de deposición húmeda de polvo arrastrado por el viento. De forma similar, podemos encontrar altas concentraciones de Fe disuelto subsuperficial por el transporte lateral de Fe en corrientes de márgenes continentales.

Entre un 90-99% del Fe disuelto se presenta como complejos de Fe (III) con ligandos orgánicos fuertes. El resto del Fe(III) permanece como especies inorgánicas producto de su hidrólisis. En la zona eufótica, la foto-reducción puede convertir por encima de un 50-60% del Fe disuelto en especies reducidas de Fe(II), a expensas de las especies orgánicas e inorgánicas del Fe(III). Este Fe(II) se vuelve a oxidar a las especies de Fe(III), tanto disueltas como particuladas. En total, hay una oscilación diurna de la concentración de Fe(II), con un máximo al mediodía, y mínimos (prácticamente cero) a medianoche. La deposición húmeda de Fe(II) procedente de la reducción de Fe(III) por procesos fotoquímicos y por reacción con el hidrogeno sulfito (Millero y col., 1995) en agua de lluvia a pH ácido puede compensar esta tendencia diurna.

Entre un 50-90% de Fe particulado es refractario, el 10-50% restante es fácilmente lixiviado, o puede disolverse en HCl diluido (0.1 mol L^{-1}). Estas fracciones son más o menos representativas del Fe adsorbido, del Fe que forma parte de la masa planctónica y del Fe de los óxidos ferromanganosos.

Un importante compendio de los datos publicados de las distribuciones del Fe disuelto y particulado en los diferentes mares y océanos, aparece recogido en el capítulo 5 del libro de Turner y Hunter (2001).

Las concentraciones de hierro disuelto en los océanos aumentan con la profundidad. El descubrimiento de que las concentraciones de hierro disuelto en aguas sub-superficiales de océano abierto sean tan bajas y muestren un perfil tipo nutriente (Figura 4), permitió especular que la disponibilidad del hierro limita el crecimiento de las algas en los océanos.

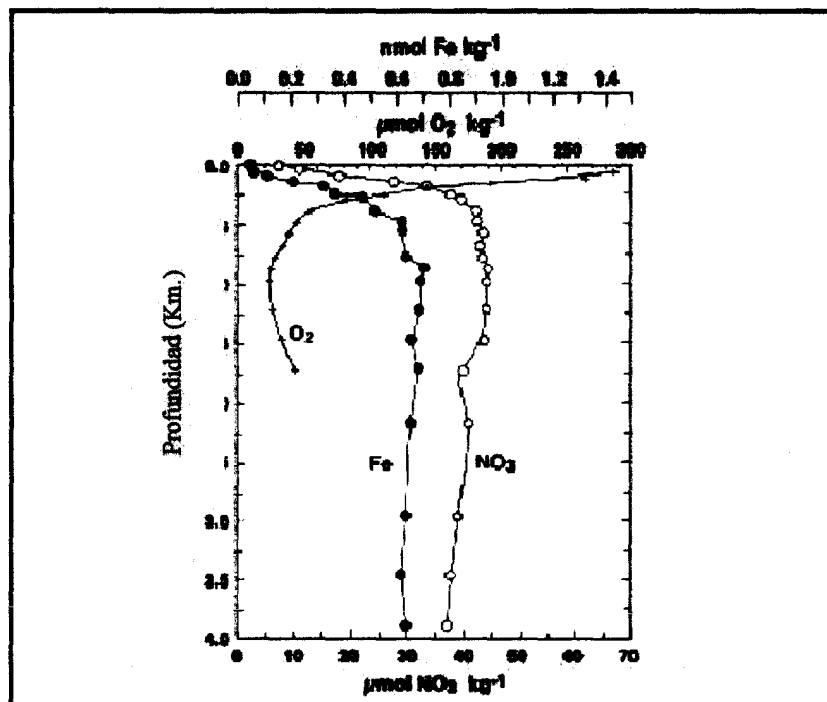


Figura 4.- Perfiles verticales de oxígeno, hierro y nitrato del Pacífico Norte Central.

1.1.4 La limitación del Fe en los océanos.

La medida de las concentraciones de hierro en océanos abiertos, muy bajas del orden de 1 nmol L^{-1} o menos, permitió formular a principios de los años 90, *la hipótesis del hierro* (Martin y Fitzwater, 1988; Martin y Gordon, 1988), que establece que la producción primaria en ciertas áreas está limitada por las bajas concentraciones de hierro.

Estas regiones conocidas como de alta concentración de nutrientes y baja clorofila (High-Nutrient Low-Chlorophyll, HNLC) tienen en común un contenido alto de las concentraciones en superficie de nutrientes, nitratos y fosfatos, durante todo el año y concentraciones bastante bajas de clorofila.

Tres son las regiones del océano que se identifican con estas características: El Pacífico subártico, el Pacífico ecuatorial y el Océano Sur.

Actualmente existen evidencias de que la disponibilidad del hierro controla la productividad, la composición de especies y la estructura trófica de las comunidades del plancton en estas regiones del océano. En experimentos de incubación en botellas, realizadas en el Pacífico ecuatorial y subártico (Martin y col., 1989; Martin y col., 1991), en el Océano Sur (Martin y col., 1990) y regímenes costeros de upwelling de California (Hutchins y col., 1998), la adición de hierro, a nivel nanomolar, a las muestras de agua estimulaban el crecimiento del fitoplancton y cambiaban el predominio de las comunidades desde pequeñas células hacia las diatomeas de mayor tamaño.

La adición de hierro también aumentaba la utilización del nitrato y la eficiencia fotosintética ya que ambas son metabólicamente dependientes del hierro. Estimulaciones similares, por adición del hierro *in situ*, en distintos experimentos IRONEX I, II, SOIREE, etc., han obtenido resultados que prueban de forma definitiva la limitación oceánica del hierro (Deep Sea Research Part II, 1998 y 2001)

Para entender el papel regulador del hierro en la biología del océano, es esencial determinar los procesos y relaciones que controlan la incorporación biológica y utilización del hierro. Específicamente, se deben determinar los procesos que controlan las entradas y las pérdidas de la zona fótica, los procesos que regulan la especiación química del hierro en el agua de mar, y las relaciones entre la especiación del hierro y su acumulación por los organismos, de manera primordial por el fitoplancton y las bacterias, que controlan la entrada de hierro en la cadena trófica. Debemos ser conscientes de que las relaciones entre la química del hierro en el agua de mar y su utilización biológica son recíprocas: no sólo la química del hierro en el agua de mar regula su utilización e incorporación biológica, sino que también la actividad de la comunidad biológica tiene una profunda influencia sobre la especiación y el ciclo del hierro, retroalimentándose entre ambos.

La incorporación biológica del hierro, está muy influenciada por su especiación química, que es, como hemos mencionado y veremos con más detalle a continuación, extremadamente compleja y dinámica. La falta de disponibilidad del Fe aumenta por su fuerte tendencia a la hidrólisis y posterior estabilidad de uno de sus productos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que puede llegar a precipitar. Es contra este fenómeno de la alta insolubilidad termodinámica del Fe, lo que ha hecho que la naturaleza (o los organismos que habitan en ella) haya encontrado caminos para hacer más disponibles las distintas especies del hierro. Se especula, por ejemplo, que los agentes orgánicos complejantes del hierro, probablemente liberados por los organismos (posiblemente de un modo muy específico) actúan para solubilizar al hierro.

Se ha propuesto que algunos de estos compuestos son fotoactivos, lo que resulta en la reducción del centro metálico $\text{Fe}(\text{III})$ a formas de $\text{Fe}(\text{II})$ más soluble (Johnson y col., 1997).

1.1.5 Química inorgánica del Fe(II) y Fe(III).

El hierro existe en agua de mar oxigenada a pH 8 en su forma termodinámica más estable, Fe(III), que es altamente reactivo con respecto a la hidrólisis, adsorción y formación de complejos. Su especiación está dominada por formas muy estables y relativamente inertes a reacciones de intercambio. Esto incluye óxidos, oxihidróxidos y complejos con ligandos orgánicos fuertes. Generalmente, la disponibilidad biológica de estas formas es menor que la del $\text{Fe}^{+3}(\text{ac})$, sus hidróxidos inorgánicos y complejos orgánicos débiles. El Fe(III) inorgánico existe en disolución como especies mononucleares producto de su hidrólisis, que son mucho más lábiles cinéticamente con respecto al intercambio de ligandos que los quelantes orgánicos. Debido a su fácil cinética de intercambio, estas especies se equilibran fácilmente las unas con las otras, y se pueden ver como un único reservorio.

La relación de estas especies de hidrólisis ($\text{Fe(III)}'$) a los iones Fe^{+3} libres es de $\sim 10^{10}$ a pH 8.1 (Hudson y col., 1992). Estas especies son sólo moderadamente solubles, y precipitan como hidróxidos. Estos hidróxidos experimentan una progresiva deshidratación y cristalización, que disminuye su solubilidad a 0.1-0.2 nmol L^{-1} después de días a semanas (Kuma y col., 1996), y finalmente conduce a la formación de óxidos mucho más estables, como la goetita y el hematites, que son varios órdenes de magnitud menos solubles y tienen cinéticas de disolución mucho más lentas. Como resultado de estas últimas propiedades, el hierro presente como óxidos o hidróxidos envejecidos es menos disponible para su incorporación en las algas que los hidróxidos recién precipitados (Wells y col., 1983, 1991; Kuma y Matsunaga, 1995).

La modelización de la especiación inorgánica del Fe(II) y del Fe(III) en el agua de mar ha sido realizada por Millero y Hawke (1992) y Millero y col.(1995). El cálculo de la especiación en el equilibrio del Fe(II) y del Fe(III) en los sistemas marinos requiere el uso de constantes de formación de todas las reacciones significativas que tienen lugar. Las constantes de los complejos disueltos y sólidos relevantes que se puedan formar en las condiciones de agua de mar no están siempre

disponibles; tales constantes son normalmente derivadas en electrolitos simples (como NaCl o NaClO₄) o en agua pura y son ajustadas con un método de corrección (método de Debye-Huckel modificado, ecuaciones de Davies o las ecuaciones de Pitzer), para corregir las interacciones iónicas que ocurren en el agua de mar.

De los estudios de la especiación del Fe(II) en agua de mar de Millero y col.(1995) a pH=8 y en condiciones oxidantes (Figura 5), se deduce que la especiación está dominada (con un 76%) por el ion libre Fe⁺² (en ese 76% incluyen también la contribución del FeCl⁺ y FeSO₄) y el resto está presente como FeCO₃ (23%) y FeOH⁺ (1%). En este mismo trabajo Millero y col., encuentran que la especiación inorgánica del Fe(III) en agua de mar esta dominada por los hidróxidos Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃ y Fe(OH)₄⁻.

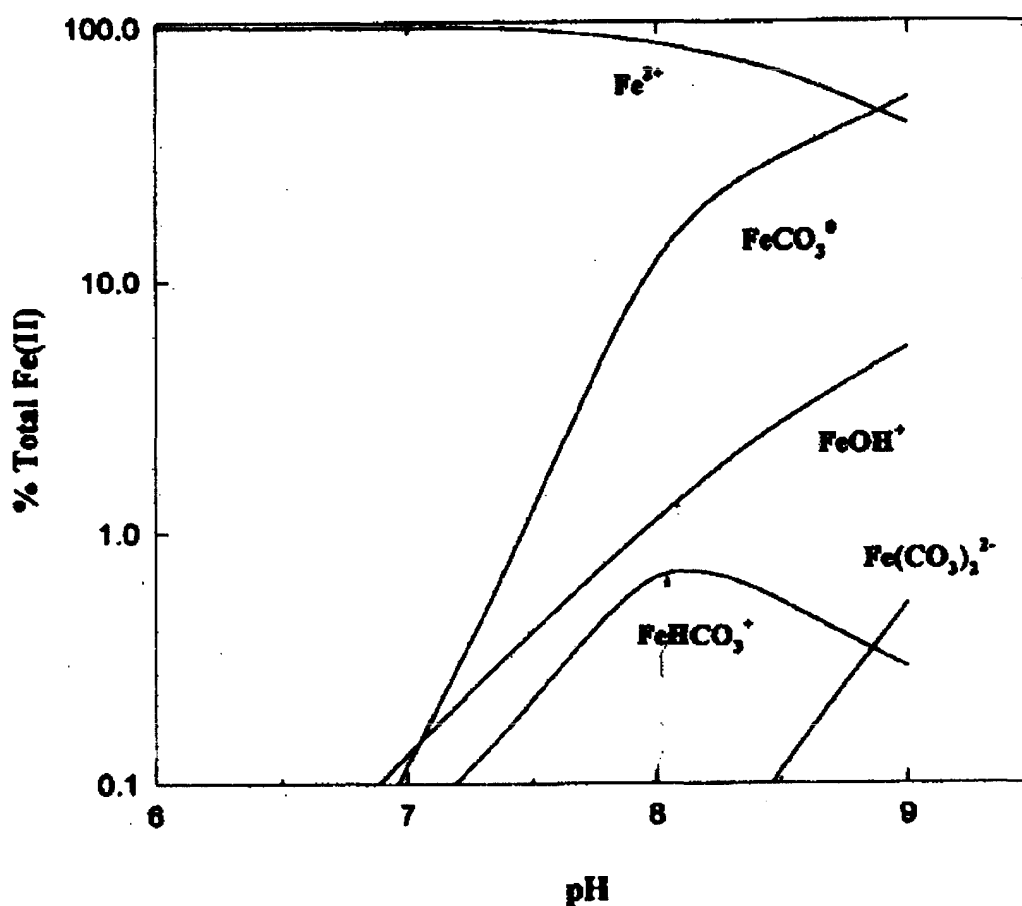


Figura 5.- La especiación del Fe(II) en agua de mar oxigenada en función del pH. De Millero y col. (1995).

King y col.(1998) desarrollan un modelo para la determinación de la especiación del Fe(II) combinando el modelo de par iónico y el de interacciones específicas y determinan que los complejos carbonatados FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ dominan la especiación del Fe(II) por encima de un pH de 7, en aguas naturales que contienen más de 1mM de alcalinidad para los carbonatos, como ocurre para el agua de mar (Figura 6). Puesto que en nuestro trabajo los valores de la alcalinidad son mayores que este valor, los resultados de su trabajo son utilizados como referencia de partida en nuestros cálculos de la especiación del Fe(II) en presencia de compuestos orgánicos.

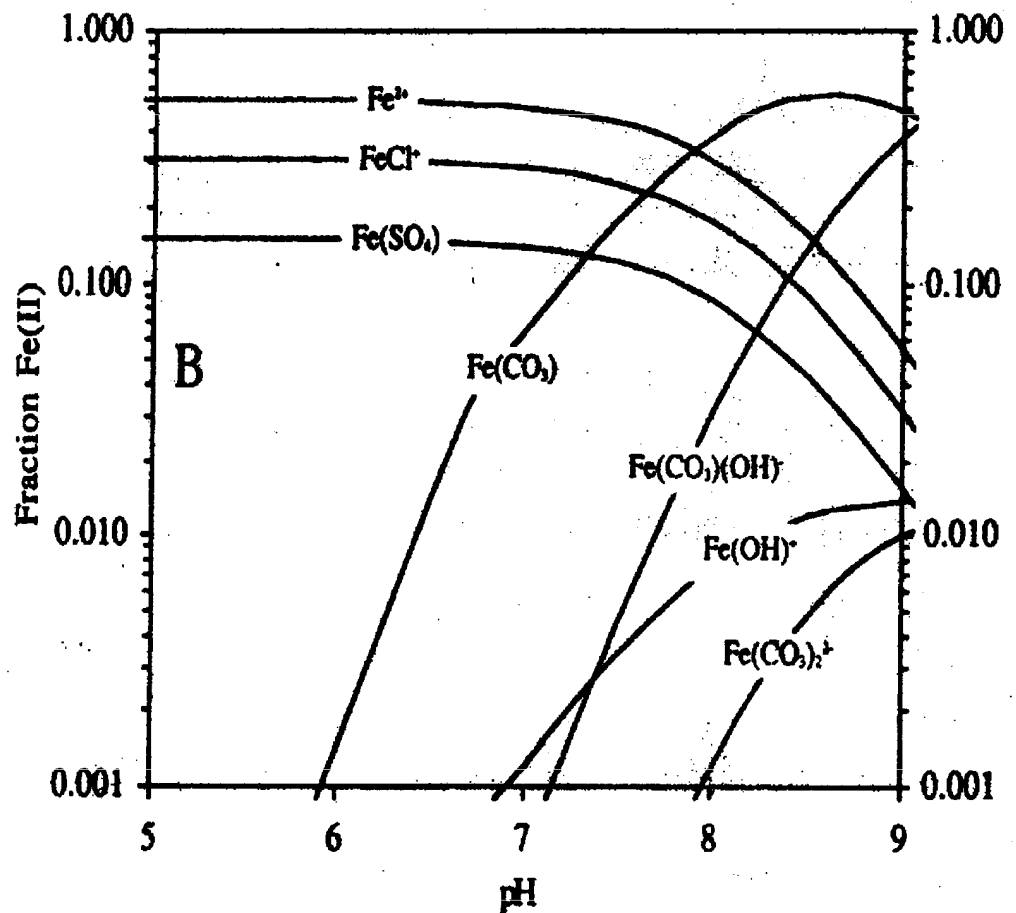


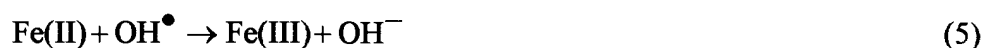
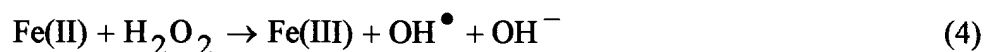
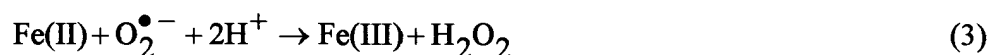
Figura 6.- Especiación del Fe(II) en 0.7 m de NaCl y 0.03 m de Na_2SO_4 con 2.3 mm de NaHCO_3 y 0.03 atm de pCO_2 . De King (1998).

1.1.6 Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia de materia orgánica.

Antecedentes.

La cinética de oxidación del hierro en disoluciones homogéneas que no contienen ligandos orgánicos se ha examinado en numerosos estudios (Stumm y Lee, 1961; Sung y Morgan, 1980; Millero, 1985; Millero y col., 1987; Millero e Izaguirre, 1989, King y col., 1995; King, 1998; King y Farlow, 2000).

El Fe(II) se oxida rápidamente en agua de mar por el O₂ y el H₂O₂, con tiempos de vida media que varían desde 30 segundos a algunas horas, dependiendo de la Temperatura, el pH y la concentración de oxidante. El mecanismo propuesto para la oxidación del Fe(II) a Fe(III) por el O₂ implica cuatro reacciones elementales:



Las velocidades de la oxidación medidas en el laboratorio, a concentraciones iniciales del orden de micromoles, reflejan la suma de las cuatro reacciones, con una estequiometría Fe(II):O₂ de 4 a 1.

La reacción global sería por tanto:



La ecuación de velocidad de la reacción de oxidación del Fe(II) viene expresada, para el rango de pH en estudio como:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -4k\{\text{Fe(II)}\}[\text{O}_2] \quad (7)$$

donde k es la constante de velocidad total, válida para las condiciones de trabajo seleccionadas, en unidades de $\text{min}^{-1} \text{m}^{-1}$. $[\text{Fe(II)}]$ es la concentración de hierro total o analítica, $[\text{O}_2]$ es la concentración de oxígeno (m) y el número 4 da cuenta de la estequiometría de la reacción global.

Cuando las concentraciones de Fe(II) se encuentran a nivel micromolar (como ocurre en este trabajo), la elevada concentración de hierro asegura que sean alcanzadas rápidamente concentraciones estacionarias de las especies, $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 y OH^{\bullet} en las series cinéticas (King y col., 1995).

Moffet y Zika (1987) apuntan que en orden a extrapolar los resultados a los niveles más bajos de Fe(II) en el medio marino, la primera reacción debería considerarse por separado, puesto que el $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 y OH^{\bullet} producidos pueden reaccionar por otras vías y no oxidar al Fe(II). En general esto significa dividir las constantes de velocidad derivadas experimentalmente por un factor de 4 para dar una constante de velocidad bimolecular para la reacción (2).

A pH constante y en disoluciones saturadas de oxígeno, la dependencia con el tiempo de la $[\text{Fe(II)}]$ definida por la ecuación (7), haciendo uso del método de aislamiento, puede expresarse igual que para una reacción de pseudo-primer orden simple (Millero y col., 1987):

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -k_1 \{\text{Fe(II)}\} \quad (8)$$

donde k_1 representa la constante de velocidad de pseudo-primer orden en unidades de min^{-1} y tiene la expresión:

$$k_1 = k [\text{O}_2] \quad (9)$$

Las constantes de velocidad de oxidación del Fe(II) se han medido en función del pH, la fuerza iónica, la concentración del ion carbonato, y otros parámetros. La mayor parte de las medidas han sido realizadas por Millero y col. (Millero y col., 1987; Millero y Sotolongo, 1989) que desarrollan relaciones empíricas de las que se pueden calcular las constantes de velocidad de la oxidación en función del pH, temperatura y fuerza iónica. Estos estudios revelan que existe una correlación entre el incremento observado en la velocidad de oxidación del Fe(II) con el cambio en la especiación del Fe(II) cuando aumenta el pH, ya que los complejos de Fe(II) individuales reaccionan a diferentes velocidades con el O_2 y el H_2O_2 .

Puesto que el hierro puede formar complejos con ligandos inorgánicos y orgánicos (Kester y col, 1975) se puede esperar que las velocidades tengan una fuerte dependencia del pH y de la composición del agua (Millero, 1985). Millero (1985) encuentra que las constantes de velocidad individuales pueden derivarse de las constantes totales medidas bajo diferentes condiciones de la disolución. La

aproximación requiere datos fiables de los complejos de Fe(II) con el hidróxido, y otros complejos inorgánicos.

La oxidación del Fe(II), por tanto, se compone de una serie de reacciones paralelas en las que están implicadas las distintas especies del Fe(II).

Millero (1985) encuentra que la dependencia con el pH en la especiación del Fe(II) se describe por los equilibrios de hidrólisis:



y que la oxidación del Fe(II) se compone de las reacciones de oxidación paralelas de estas especies:



La constante total de la velocidad (k) viene dada entonces por:

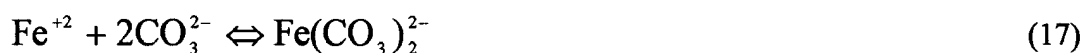
$$k = k_{\text{Fe}} \alpha_{\text{Fe}^{+2}} + k_{\text{FeOH}} \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{+}} + k_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})_2^0} \quad (15)$$

donde los valores de α_i son las fracciones molares de las especies i del Fe disuelto total. Los valores de α_{FeOH} , $\alpha_{\text{Fe(OH)}_2}$ son proporcionales, respectivamente a $[\text{OH}^-]$ y $[\text{OH}^-]^2$ y se pueden calcular de las constantes de formación de las ecuaciones (10) y (11).

Las constantes de la velocidad de oxidación de segundo orden de las especies Fe(OH)_2 y Fe(OH)^+ son muchos mayores que la de la oxidación del Fe^{+2} , tanto por el O_2 como por el H_2O_2 . Esto es debido a que, para una reacción de transferencia de carga, las constantes de velocidad están correlacionadas con las estabilidades relativas de cada complejo de Fe(II) y su correspondiente complejo de Fe(III), el producto inmediato de su oxidación. Millero y col., (1987) proponen que la especie Fe(OH)_2 domina la constante total de la oxidación del Fe(II) por el O_2 . Esto explica por que la velocidad aumenta proporcionalmente a la concentración de $[\text{OH}^-]^2$.

King (1998) encuentra una fuerte dependencia de la velocidad de oxidación del Fe(II) con la concentración de carbonatos, sus resultados son consistentes con la formación de complejos Fe(II)-carbonatos que se oxidan rápidamente por el oxígeno molecular.

Las especies carbonatadas consideradas por King, son:



y la constante de velocidad total (k) para la cinética de oxidación del Fe(II) vendrá dada por:

$$k = 4 (k_{\text{Fe}} \alpha_{\text{Fe}^+} + k_{\text{FeOH}} \alpha_{\text{FeOH}} + k_{\text{Fe(OH)}_2} \alpha_{\text{Fe(OH)}_2} + k_{\text{FeCl}^+} \alpha_{\text{FeCl}^+} + k_{\text{Fe(HCO}_3\text{)}} \alpha_{\text{Fe(HCO}_3\text{)}} + k_{\text{Fe(CO}_3\text{)}} \alpha_{\text{Fe(CO}_3\text{)}} + k_{\text{Fe(CO}_3\text{)}_2^-} \alpha_{\text{Fe(CO}_3\text{)}_2^-} + k_{\text{Fe(CO}_3\text{)OH}^-} \alpha_{\text{Fe(CO}_3\text{)OH}^-}) \quad (19)$$

De este estudio, King (1998) deduce que el complejo $\text{Fe(CO}_3\text{)}_2^{2-}$ es la especie principal responsable de la velocidad de oxidación del Fe(II) a $[\text{NaHCO}_3]$ por encima de 2mM. A partir del análisis de los datos cinéticos se observa que otras especies importantes que controlan la cinética total son el Fe(OH)_2 y $\text{Fe(CO}_3\text{)OH}^-$. Además la abundancia del complejo $\text{Fe(CO}_3\text{)}_2^{2-}$ es proporcional a la concentración $[\text{OH}^-]^2$ lo que de nuevo explica el porqué la velocidad aumenta proporcionalmente a la concentración de $[\text{OH}^-]^2$.

En nuestro trabajo se calcula la especiación del Fe(II) en disoluciones 0.7m de NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m y $2 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 , tanto en ausencia como en presencia de los diferentes compuestos orgánicos estudiados y se deduce la importancia relativa en la cinética de oxidación del Fe(II) de cada una de las especies presentes en el medio considerado.

En el estudio de la oxidación del Fe(II) por el H_2O_2 , Millero y Sotolongo (1989), encuentran que su velocidad es proporcional a la concentración de $[\text{OH}^-]$ y el Fe(OH)^+ se considera la especie predominante en la velocidad de oxidación, aunque King (1998) sugiere que el FeCO_3 es realmente la especie predominante.

La oxidación del Fe(II) por el H_2O_2 (reacción 4) se conoce como reacción Fenton. Una consecuencia importante de esta reacción es la formación del radical OH^\cdot , un potente oxidante. Mopper y Zhou (1990) han señalado que la fotólisis de la materia orgánica disuelta produce flujos grandes de OH^\cdot que incluso son más importantes que los producidos por la reacción de Fenton.

1.2. LA MATERIA ORGANICA.

1.2.1 Materia orgánica en el medio marino.

En los sistemas acuáticos es común hablar de dos categorías de materia orgánica, materia orgánica disuelta (MOD) y materia orgánica particulada (MOP). La separación de las fases disueltas y particuladas se establece por el paso de las muestras de agua a través de filtros con tamaño de poro en el rango de 0.2-1 μm . Las medidas de carbono orgánico disuelto (COD), nitrógeno orgánico disuelto (NOD) y fósforo orgánico disuelto (POD) son medidas estándar que se realizan para entender mejor las clases principales de compuestos orgánicos que existen en los océanos.

El COD constituye cerca de un 50% de la MOD, igualmente, el carbono orgánico particulado (COP) es casi un 50% de la MOP. El COP es una fracción muy pequeña del carbono orgánico total (COT). La mayoría (>97%) del carbono orgánico en el mar reside como COD. Los niveles de las concentraciones de todos los compuestos orgánicos disueltos y particulados, son mucho más bajos en aguas profundas que en aguas superficiales.

La MOP consiste de una mezcla de fitoplancton vivo y muerto; de zooplancton, bacterias, y sus productos de degradación y exudación; y de agregados macroscópicos, normalmente, referidos como “nieve marina”.

Por su parte, la MOD es una mezcla diluida y extremadamente compleja de compuestos. En general hay una escasez importante de datos sobre la composición molecular de la MOD en el océano. Hasta la fecha, el análisis molecular de la MOD en la superficie del océano es de un 4 -11% para el COD y entre un 7-14 % para el NOD. Y sólo, entre un 1-3 % del COD y un 4-9 % del NOD en aguas profundas ha podido ser caracterizado como compuestos orgánicos reconocibles.

La MOD caracterizada en el agua de mar consiste básicamente de sustancias húmicas y de otros compuestos más lábiles de las principales clases de

compuestos bioquímicos como son los carbohidratos, los aminoácidos, aminoazúcares, lípidos, hidrocarburos, ácidos orgánicos de bajo peso molecular y esteroides.

1.2.2 Aminoácidos y agentes quelantes sintéticos como modelos de la MOD en el medio marino.

Como hemos comentado previamente, la MOD en los océanos apenas está caracterizada. Podemos, sin embargo, imaginar que casi todos los compuestos orgánicos pueden existir en el agua de mar gracias a los procesos de descomposición bacteriana.

Es muy difícil determinar los compuestos individuales presentes en el agua de mar entre otros motivos, por sus bajos niveles, los problemas de preconcentración de grandes volúmenes de agua y la falta de métodos cromatográficos con sensibilidad suficiente.

Actualmente, sólo existen perfiles completos para la columna de agua de dos clases de compuestos bioquímicos; los aminoácidos y los carbohidratos. Aunque el número de estudios publicados de aminoácidos es muy pequeño, su análisis clásico ha consistido de una hidrólisis ácida para producir monómeros de los componentes coordinados (polímeros) de la MOD. Estas unidades monoméricas se separan por cromatografía y se cuantifican, denominados colectivamente como aminoácidos totales hidrolizables.

Los siguientes 15 aminoácidos se han medido en agua de mar: glicina, arginina, alanina, fenilalanina, serina, treonina, ácido aspártico, valina, tirosina, histidina, isoleucina, ácido glutámico, lisina, metionina y leucina. De los estudios de Hubberten y col. (1994, 1995), en aguas de latitudes altas, podemos destacar que los aminoácidos totales hidrolizables más abundantes en la MOD son la glicina, alanina, el ácido aspártico, la serina y el ácido glutámico.

Los rangos de concentración de los aminoácidos totales hidrolizables son de 200-500 nM en aguas superficiales y 80-160 nM en aguas profundas. Los aminoácidos suponen entre un 1-3 % del COD y un 6-12 % del NOD en aguas superficiales y un 0.8-1.8% del COD y un 4-9 % del NOD en aguas profundas.

Los 20 α -aminoácidos presentes en las proteínas tienen en común el poseer un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amino (-NH₂), además de un átomo de hidrógeno (-H) y una cadena lateral (-R) característica, si bien los distintos aminoácidos se diferencian por sus cadenas laterales.

Estos 20 aminoácidos contienen en sus cadenas una serie de grupos químicos distintos, que les confieren estructuras y propiedades diferentes, que incluyen el carácter hidrófobo o hidrófilo, la naturaleza polar o no polar, y la presencia o ausencia de grupos ionizables. Estos grupos poseen átomos dadores de electrones que son potencialmente capaces de formar complejos estables con iones metálicos incluidos el Fe⁺² y el Fe⁺³ y algunos estudios se han realizado a este respecto (Sillén y Martell, 1971, Martell y Smith, 1974).

Se han propuesto varias formas de clasificar a los aminoácidos. Atendiendo a la polaridad de la cadena lateral R podemos dividirlos en:

- 1) no polares o hidrófobos;
- 2) polares, pero sin carga;
- 3) con carga positiva; a pH neutro
- 4) cargados negativamente; a pH neutro.

1.2.3 Complejación del hierro con la materia orgánica.

La formación de complejos orgánicos es importante en la química de las aguas naturales, estos complejos modifican las especies metálicas en disolución, por lo general reduciendo la concentración de iones metálicos libres de modo que los efectos y propiedades que dependen de esta concentración se alteran. Estos efectos incluyen aspectos como la modificación de la solubilidad del metal, su toxicidad y propiedades bioestimulantes, su incorporación por los organismos

vivos, la modificación de las propiedades superficiales de los sólidos y la adsorción en disolución.

La naturaleza y el grado de formación de estos complejos entre el metal y el compuesto orgánico en las aguas naturales no está bien establecida, debido a que la naturaleza de estos compuestos orgánicos está vagamente definida y también a causa de la enorme complejidad de estos sistemas que alojan múltiples metales y ligandos.

El estudio de las interacciones de la materia orgánica y el hierro en el océano debe iniciarse pues especificando las dificultades asociadas con la determinación de la naturaleza de la asociación entre los compuestos orgánicos y el metal. Es difícil definir el producto de una reacción cuando se desconocen con exactitud los reactivos. Por la falta de un conocimiento exacto de la naturaleza de estos ligandos, de sus fuentes y sumideros, resulta muy difícil establecer la especiación química real del hierro en el océano.

Los iones de los metales de transición, como el Fe^{+2} y el Fe^{+3} tienen una fuerte tendencia a formar complejos con una gran variedad de estos ligandos orgánicos que presentan diferentes estabilidades.

Como ha ocurrido con el estudio de la caracterización de la materia orgánica, ha sido muy poca la atención puesta en tratar de entender el papel de la complejación orgánica a la hora de modificar la especiación del hierro en el océano. En los últimos años, sin embargo, se ha venido poniendo de manifiesto, como mencionamos en la primera parte de esta introducción, que un porcentaje significativo del Fe(III) presente en el agua de mar se compleja con la materia orgánica.

Las medidas por voltametría de redisolución catódica adsorptiva y equilibrio con un ligando competitivo, indican que $> 99\%$ del Fe disuelto en agua de mar se compleja con quelantes orgánicos sin identificar presentes a bajas concentraciones (Gledhill y Van den Berg, 1994; Van den Berg, 1995; Wu y

Luther, 1995; Rue y Bruland, 1995, 1997; Luther y Wu, 1997; Rue y Bruland, 1997).

Rue y Bruland (1995) indican que en las aguas superficiales del Pacífico Norte central, el Fe(III) disuelto se enlaza a dos tipos de ligandos orgánicos naturales, con concentraciones medias de 0.4-1 y 1.5 nmol L⁻¹, respectivamente, y constantes de estabilidad condicional de K₁= 1.2 x 10¹³ L mol⁻¹ y K₂= 3 x 10¹¹ L mol⁻¹ para la expresión:

$$K_i = \frac{[\text{FeL}_i]}{[\text{Fe(III)}][\text{L}_i]} \quad (20)$$

donde [L_i] y [FeL_i] son las concentraciones del ligando libre y del hierro complejoado. La fuerte complejación reduce la [Fe(III)]' en equilibrio a 0.01-0.07 pmol L⁻¹ en la superficie del agua de mar, tan sólo un 0.01-0.03 % de la concentración total de hierro disuelto.

En aguas profundas, estos autores encuentran ligandos orgánicos con constantes de estabilidad similares a la del ligando más débil de las aguas superficiales, pero a concentraciones más altas de 2nmol L⁻¹, que aseguran que el Fe(III) disuelto existe, principalmente, en forma de complejos orgánicos.

Al disminuir la concentración del Fe(III)' reactivo, la fuerte complejación orgánica aumenta la solubilidad del hierro con respecto a la formación de óxidos e hidróxidos, y minimiza la adsorción de hierro sobre partículas. Por lo tanto minimiza la eliminación de hierro del agua de mar por el hundimiento de partículas, con el obvio beneficio para la comunidad biológica. Sin la influencia de la quelación sobre la solubilidad del hierro, las concentraciones de hierro serían mucho más bajas y la biología de los océanos parecería bastante diferente a como es ahora.

Una serie de trabajos que evalúan las consideraciones termodinámicas de la especiación del Fe(III) en presencia de una serie de compuestos orgánicos en

agua de mar han completado el estudio de la complejación orgánica del hierro. Estos trabajos utilizan una variedad de compuestos orgánicos que bien están presentes o son típicos de los compuestos que deben existir en el agua de mar, o bien se han empleado como modelos en los estudios de los sistemas marinos. En especial Waite (Turner y Hunter, 2001) ha discutido el impacto sobre la especiación del Fe(III) de:

- El ligando orgánico ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).
- Compuestos orgánicos ampliamente distribuidos en el medio natural, de bajo peso molecular, como ácidos fúlvicos, polisacáridos, proteínas, etc.
- Agentes quelantes fuertes del hierro, conocidos como sideróforos producidos por los microorganismos.

De sus resultados parece destacarse un aumento de la solubilidad del Fe(III) cuando el compuesto orgánico está presente, con especial importancia al estudio de los complejos Fe-sideróforos. Estos sideróforos son agentes quelantes de bajo peso molecular y con una alta afinidad por el Fe(III), que son liberados por las células a su medio externo como mecanismo de incorporación del hierro. Se producen dos clases principales de sideróforos, hidroxamatos y catecolatos, por parte de bacterias y cianobacterias en respuesta al estrés del hierro.

Los estudios de Rue y Bruland (1995), Witter y col.(2000) y Barbeau y col.(2001) han puesto de manifiesto la similitud de las afinidades de enlace entre el Fe(III) y los quelantes naturales del océano con las del Fe(III) y los sideróforos aislados de cultivos en los laboratorios.

El Fe(III), como hemos visto, puede reducirse a Fe(II), que es mucho más soluble. Los procesos que conducen a la reducción del Fe(III) incluyen la fotoreducción directa o indirecta de los complejos orgánicos.

Los complejos del Fe(III) con algunos ligandos orgánicos son fotoreactivos. Dado que la mayoría del Fe(III) en los océanos forma complejos orgánicos, es posible que exista un ciclo redox dinámico conducido por reacciones de transferencia de carga desde el ligando al metal (TCLM). Estas reacciones de TCLM de los complejos orgánicos son importantes por varias razones.

Primero, permiten la acumulación de Fe(II) y complejos de Fe(III) inorgánicos, producto de la oxidación del Fe(II).

Segundo, conducen a la descomposición del ligando, que en muchos sistemas modelizados, se comporta como un proceso no reversible. Puesto que las concentraciones de ligandos de hierro fuertes en el agua de mar aparecen a nivel nanomolar, la degradación fotoquímica vía una reacción TCLM puede ser un sumidero importante. El efecto neto de estas reacciones es un aumento en la biodisponibilidad y reactividad del hierro.

La fotoquímica de muchos complejos Fe(III)-orgánicos con ligandos que contienen átomos dadores de electrones como el O y N ha sido objeto de estudio. Normalmente estos ligandos absorben más fuertemente a longitudes de onda mayores de 300 nm que los complejos de hidrólisis (Faust y Zepp, 1993). De estos resultados parece probable que los complejos de Fe(III) con sideróforos y otros complejos orgánicos fuertes detectados en el agua de mar son fotolábiles. No obstante, no existen datos sobre la fotolabilidad de los complejos orgánicos del Fe(III) que existen en el agua de mar.

Pueden darse a su vez, procesos como la reducción de los complejos de Fe(III) por especies producidas fotoquímicamente. Sin embargo, a pH 8, las velocidades de reducción pueden ser lentas. A su vez, el H_2O_2 , que es producto de la fotooxidación de la materia orgánica, puede reducir fácilmente el $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ a un pH bajo. Voelker y Sedlak (1995) estudiaron la reducción del Fe(III) a Fe(II) en agua de mar por el radical superóxido, O_2^- , que es un reductor fuerte a pH 8. Encuentran una reacción significativa a pH 7.3, pero las limitaciones de la

solubilidad del Fe(III) al pH del agua de mar hace imposible medir la reacción a pH 8. Es posible que los complejos Fe-orgánicos reaccionen con el superóxido, pero la reactividad será función de la pareja redox Fe(II)/Fe(III) para cada complejo.

La reducción del Fe(III) conduce a la disociación de los complejos del hierro o a la disolución de los óxidos e hidróxidos, puesto que el Fe(II) forma complejos orgánicos más débiles y los oxihidróxidos de Fe(II) son altamente solubles. El ligando degradado generalmente tiene una menor afinidad para el Fe(II) que su antecesor, lo que favorece la disociación del complejo Fe(II)-orgánico. Una vez liberado, el Fe(II) inorgánico disuelto vuelve a reoxidarse rápidamente a Fe(III)' que es otra vez complejado por los ligandos orgánicos o precipitado como hidróxidos de hierro. El ciclo fotoredox de los hidróxidos y de los complejos de hierro aumenta la incorporación del hierro por el fitoplancton al aumentar la concentración de las especies inorgánicas cinéticamente lábiles de Fe(II) y Fe(III). La reducción biológica y química de los complejos de Fe(III) debería tener un efecto similar.

Rue y Bruland (1997) y Sunda (Turner y Hunter, 2001) han realizado estimaciones de velocidades de la fotoreducción de los complejos de FeL_i , y las han acoplado con las velocidades de reoxidación del Fe(II) y las velocidades de re-complejación del Fe(III). Este ciclo de fotoreducción activa podría potencialmente aumentar las concentraciones de Fe(III)' en aguas superficiales durante el día, con condiciones de luz completas, en dos órdenes de magnitud, desde menos del 0.1 % de Fe disuelto al orden de un 10 ó 20 % del Fe disuelto.

Rue y Bruland (1997) estiman que pueden existir entre 2-5 $pmol L^{-1}$ de Fe(III) y 1 $pmol L^{-1}$ de Fe(II) bajo condiciones de luz completas, y menos de 0.01 $pmol L^{-1}$ de cada una de las especies durante las condiciones sin luz. En estudios de la especiación del hierro en áreas HNLC, podemos pensar incluso en concentraciones a nivel femtomolar.

En este punto, deberíamos señalar que las técnicas de voltametría no nos permiten examinar el Fe(II) presente en el medio frente a la especiación del

Fe(III). Se hace necesario el desarrollo de un método que nos permita medir la especiación del Fe(II) con ligandos orgánicos *in situ*, similar a las técnicas desarrolladas para el Fe(III).

La complejación orgánica del Fe(II) en el agua de mar es uno más de los interrogantes que presenta la especiación del hierro en el océano, aunque hay ejemplos bien conocidos que evidencian la existencia de complejos estables de Fe(II) con ligandos como 2,2- bipyridil y 1,10-fenantrolina, si bien no existen evidencias de que existan compuestos análogos a estos en el medio marino.

1.2.4 Efecto de la materia orgánica en la cinética de oxidación del Fe(II). Antecedentes.

Puesto que el Fe(II) puede formar al igual que otros metales complejos orgánicos fuertes, no es difícil pensar que la presencia de estos ligandos afecte a su oxidación.

Millero y col. (1987) muestran que la oxidación del Fe(II) era más lenta en aguas costeras que en aguas oceánicas, y sugieren que esto pueda ser debido a la complejación orgánica. Proponen que el Fe(II), a los niveles naturales, debe formar complejos orgánicos que se oxidan lentamente.

Sin embargo, la oxidación del Fe(II) es acelerada por el citrato (Sedlak y Hoigné, 1993) y el ácido fúlvico (Liang y col., 1993; Volker y Sulzberger, 1996; Rose y Waite, 2002; Pullin y Cabaniss, en prensa). Volker y Sulzberger (1996) determinan que la complejación del Fe(II) por el ácido fúlvico aumenta la velocidad neta de la oxidación, presumiblemente por la formación de un complejo Fe(II)-fúlvico que se oxida rápidamente a complejos de Fe(III) muy estables. Rose y Waite (2002); para un agua de mar de pH 8 y salinidad 42.7, encuentran que la formación de un complejo orgánico fuerte de Fe(III) aumenta significativamente a oxidación del Fe(II).

Pullin y Cabaniss (en prensa), en condiciones de aguas dulces y a pH 6 y 8, postulan la formación de un complejo Fe(II)-fúlvico que acelera la velocidad de oxidación total relativa a las disoluciones inorgánicas. Emmenegger y col. (1998) muestran que un efecto similar debe estar ocurriendo en aguas del lago Grieten (Suiza) a valores de pH entre 6.8 y 7.3, que ellos atribuyen a agentes quelantes naturales, postulando una competición entre las reacciones de complejación y la oxidación del Fe(II) inorgánico.

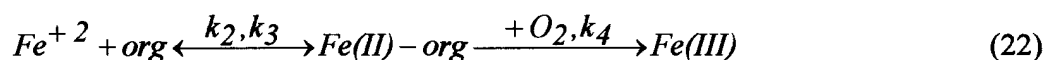
Los estudios de Theis y Singer (1973, 1974) demuestran que algunos ligandos orgánicos retardan, aceleran o no afectan la oxidación del Fe(II). Hay que puntualizar, no obstante, que estos estudios se hacen a un valor de pH de 6.3 y en agua destilada, por lo que se alejan bastante de las condiciones de las aguas naturales.

Concluyen que el ácido tánico, el ácido gálico y el pirogalol, inhiben por completo la oxidación del Fe(II). El ácido glutámico, el ácido tartárico y la glutamina, disminuyen significativamente la velocidad de la reacción. El ácido vanílico, el fenol, el resorcinol, el ácido siríngico, la vanilina y la histidina, no presentan un efecto significativo sobre la reacción y sólo el ácido cítrico acelera la reacción de oxidación del Fe(II).

De sus estudios se deduce que las sustancias húmicas, modelizadas por estos compuestos, pueden estabilizar al Fe(II) bien por la formación de un complejo Fe(II)-orgánico que resiste a la oxidación o bien por la reducción del Fe(III) resultante, por los compuestos orgánicos.

En el primer caso, para la formación de complejos Fe(II)-orgánicos, Theis y Singer (1974) describen lo que puede estar sucediendo por las siguientes reacciones:





$$K = k_2 / k_3 \quad (23)$$

donde k representa los valores de las constantes de velocidad y K es la constante de estabilidad del complejo Fe(II)-orgánico. Ellos consideran cuatro casos de interés:

- (a) K es pequeña, $k_4 \ll k_1$
- (b) K es grande, $k_4 \ll k_1$
- (c) K tiene un valor moderado, $k_1 \gg k_3$, $k_4 \ll k_1$
- (d) K es grande, $k_4 \gg k_1$

Para el caso (a), una pequeña fracción de Fe(II) estará asociado como complejo y la oxidación procede del mismo modo que para un medio acuoso simple, según la reacción (7).

El caso (b), describe la formación considerable de un complejo resistente a la oxidación. La mayoría del Fe^{+2} está complejoado y resiste a la oxidación. La magnitud relativa del valor de k_4 comparado con k_1 , determinará si la inhibición es completa o parcial.

El caso (c), implica la oxidación del Fe(II) libre en equilibrio con el complejo. El hierro, cuyo complejo es irreversible, no es ni liberado, ni oxidado. De modo, que existe una oxidación inicial del Fe^{+2} libre, pero hay una estabilización gradual a medida que el Fe^{+2} disminuye. El caso (c) puede considerarse como una forma especial del caso (b).

El caso (d) es una posible explicación de la aceleración de la velocidad de oxidación del Fe(II). Implica la formación de un fuerte complejo del Fe^{+2} que aumenta la reacción de oxidación, al ser k_4 mayor que k_1 .

Finalmente, desarrollan un modelo cualitativo que trata de explicar el comportamiento del hierro en presencia de sustancias húmicas. Este modelo es el siguiente:

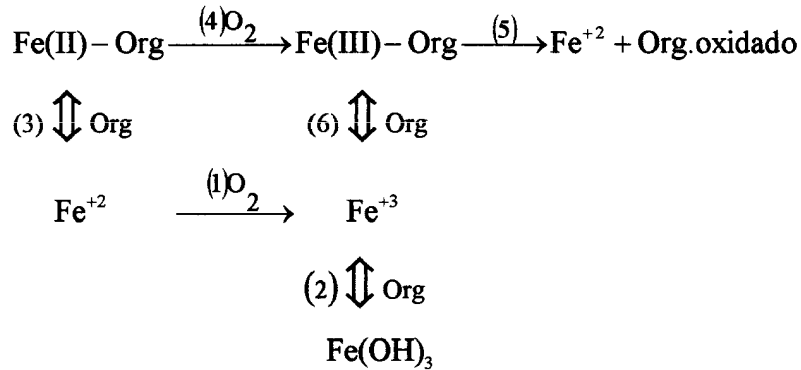


Figura 7.- Modelo propuesto por Theis y Singer (1974).

En ausencia de cantidades apreciables de materia orgánica disuelta, el Fe(II) se oxida bastante rápido en presencia de oxígeno a Fe(III) que precipita como Fe(OH)₃ y es eliminado del sistema (reacciones 1 y 2 de la Figura 7). Si existen concentraciones significativas de materia orgánica presente, la reacción de complejación con el Fe(II) (reacción 3 de la Figura 7) competirá con la reacción de oxidación. Las fracciones de Fe(II) complejado y oxidado dependen del pH y de la cantidad y tipo de compuesto orgánico presente. La oxidación del complejo (reacción 4 de la Figura 7) procede vía un paso lento para formar el correspondiente complejo Fe(III)-Orgánico. Este complejo es inestable y reducido por el compuesto orgánico (reacción 5 de la Figura 7). El Fe(II) queda libre para participar nuevamente en el ciclo. La materia orgánica oxidada puede todavía ser capaz de complejarlo de nuevo, y puede participar en el ciclo hasta que es oxidada a una forma inerte. La velocidad de esta reacción depende del tipo específico de compuesto orgánico que se compleja con el hierro.

Otra competición se establece para el Fe(III) entre los compuestos orgánicos y los productos de su hidrólisis (reacciones 2 y 6 de la Figura 7), de nuevo, el pH es un factor determinante para determinar las proporciones relativas de Fe(III) complejado por la materia orgánica (reacción 6 de la Figura 7), reducido por los compuestos orgánicos (reacción 5 de la Figura 7) o complejado por los hidróxidos (reacción 2 de la Figura 7).

En presencia de un compuesto orgánico en exceso y para cada pH, podemos definir una constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_{co} (Santana-Casiano y col., 2000) en vez de k_1 (reacción 9):

$$\frac{d[Fe(II)]}{dt} = -4k_{CO}[Fe(II)] \quad (24)$$

Emmenegger y col. (1998) y Voelker y Sulzberger (1996), para explicar la aceleración encontrada para las velocidades de oxidación, desarrollan un modelo simple que describe la oxidación del Fe(II) por el O₂ en dos trayectorias paralelas que envuelven tanto las especies inorgánicas del Fe(II) y el complejo Fe(II)-L. Definen α_i como la fracción de complejos de hidróxidos y carbonatos y α_L como la fracción de Fe(II)-L,

$$k_{co} = \alpha_i k_i + \alpha_L k_L \quad (25)$$

II.-OBJETIVOS

II.- OBJETIVOS.

De acuerdo con el desarrollo de la introducción presentada y de la relevancia de los procesos de oxidación-reducción del Fe(II) en disoluciones acuosas de NaCl y de agua de mar, para profundizar en el conocimiento de los mecanismos de oxidación, el comportamiento y la distribución de las especies de Fe(II) en presencia de compuestos orgánicos naturales y compuestos sintéticos similares a los encontrados en el medio ambiente marino, podemos resumir que la presente Tesis Doctoral ha tenido como objetivos principales los siguientes:

- Establecer la cinética de la reacción de oxidación del Fe(II) en NaCl en condiciones semejantes a las encontradas en el agua de mar.
- Evaluar el efecto que sobre la cinética de oxidación del Fe(II) ejercen una serie de compuestos orgánicos característicos del medio marino como son los aminoácidos alanina, metionina, glicina, lisina y cisteína.
- Examinar la influencia que sobre la cinética de oxidación del Fe(II) ejercen los compuestos orgánicos sintéticos, EDTA y EGTA, que presentan un comportamiento similar al de la materia húmica presente en el medio marino.
- Modelizar la cinética de oxidación del Fe(II) en NaCl a diferentes fuerzas iónicas, distintos pH y relaciones de concentración Fe(II)-compuesto orgánico, en función de las constantes de velocidad para las distintas especies individuales de Fe(II) características del medio.
- Modelizar las contribuciones de las especies orgánicas seleccionadas en la cinética de oxidación del Fe(II) al objeto de clarificar la influencia ejercida por estas especies respecto a las especies inorgánicas.

- Evaluar la cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar en ausencia y en presencia de los distintos compuestos orgánicos, aminoácidos y compuestos orgánicos sintéticos, seleccionados.
- Presentar un modelo teórico de oxidación del Fe(II) en agua de mar haciendo uso de las constantes definidas en un medio de fuerza iónica 0.7 m en función de los compuestos orgánicos.

Una vez obtenidas las conclusiones a partir de los resultados presentados, la línea futura de trabajo queda abierta sobre lo realizado en la presente Tesis, proyectándose al estudio de la oxidación del Fe(II) a concentraciones nanomolares, similares a las encontradas en el medio marino, el efecto de las concentraciones de las especies reactivas de oxígeno incluyendo el peróxido de hidrógeno, los efectos ejercidos por éstos y otros compuestos orgánicos como son los compuestos hidroxamatos, catecolatos y porfirinas como responsables de la solubilización de Fe(III) y mantenimiento de concentraciones de Fe(II) a niveles utilizables por los organismos marinos.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS.

3.1.1 El Hierro.

Las disoluciones stock de Fe(II) (0.05M) se prepararon utilizando cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SIGMA al 99%) que se añadió a agua Milli-Q (Millipore, 18 M Ω), previamente acidificada con ácido clorhídrico (HCl, Carlo Erba Reagenti al 37%), con un pH final de la disolución entre 2-3. En algunos casos se prepararon stocks de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ALDRICH al 99%), al objeto de realizar estudios comparativos.

Los estudios cinéticos realizados por Millero y col., (1987) para determinar la cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar, utilizando diferentes stocks de Fe(II) demuestran que las velocidades de oxidación son independientes del stock utilizado, obteniéndose una variación en el log k de ± 0.03 , a un valor de pH y T^a fijos.

A partir del stock de Fe(II) (0.05M) se obtuvieron estándares diluidos. Volúmenes adecuados de estos estándares para conseguir una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5}$ m son añadidos al matraz de reacción. En todas los estudios cinéticos la concentración inicial de Fe(II) se mantuvo en $2 \cdot 10^{-5}$ m.

Millero y col. (1987) encuentran al estudiar la cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar, que concentraciones iniciales de Fe(II) entre 3 y 100 μM dan resultados cinéticos similares.

3.1.2 Compuestos orgánicos

Los compuestos orgánicos que han sido utilizados en este trabajo son los siguientes:

- los aminoácidos: DL-alanina (SIGMA, al 99%), L-cisteína (SIGMA, al 98%), glicina (SIGMA, al 99%), L-lisina (SIGMA, al 97%) y L-metionina (SIGMA, a >98%).
- y los agentes quelantes sintéticos: ácido etilenglicol-bis (β -aminoetileter) N,N,N',N'-tetraacético (EGTA) (SIGMA, al 97%) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (SIGMA, al 99.4 %).

Todos ellos son utilizados sin tratamientos previos.

En algunos casos se prepararon disoluciones stocks de cada compuesto orgánico ($5 \cdot 10^{-3}$ m) con agua Milli-Q y volúmenes adecuados de estos stocks para conseguir la concentración necesaria en cada estudio eran añadidos al matraz de reacción. En otras ocasiones, cantidades apropiadas para preparar disoluciones $5 \cdot 10^{-3}$ m de cada compuesto se pesan y se añaden directamente al matraz de reacción, en ambos casos se añadían al menos 10 minutos antes de añadir el Fe(II), para facilitar su disolución y proceder al ajuste del pH en función de su comportamiento ácido o básico.

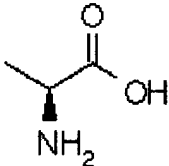
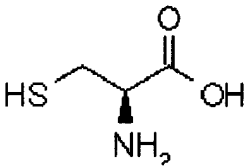
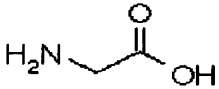
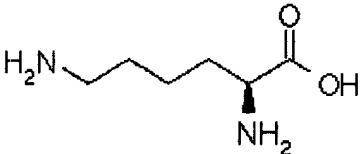
Excepto en aquellos estudios que determinan el efecto de la concentración del compuesto orgánico en la cinética de oxidación del Fe(II), la concentración inicial del compuesto orgánico se mantuvo siempre en $2 \cdot 10^{-3}$ m.

Para determinar el efecto de la concentración del compuesto orgánico se trabajo también a relaciones Fe(II)-Compuesto orgánico de: 1:2, 1:10, 1:100, 1:300, 1:500, 1:1000 y 1:5000.

Una descripción más detallada de cada uno de los compuestos orgánicos utilizados se da a continuación:

- 1) La *alanina* y la *metionina*, presentan cadenas laterales no polares, la *alanina* posee una cadena alifática y la *metionina* un grupo que contiene azufre.
- 2) La *glicina* y la *cisteína*. La *glicina* es un aminoácido difícil de clasificar; sin embargo, su cadena lateral, que es un átomo de hidrógeno, es demasiado pequeño para que pueda influir en la elevada polaridad de los grupos amino y carboxilo. Algunas clasificaciones lo incluyen como aminoácido alifático. La *cisteína*, presenta un grupo polar fuerte, el grupo tiol (-SH). Este grupo, que es un ácido débil, es extremadamente reactivo. Se oxida con facilidad y se transforma en el disulfuro cistina.
- 3) La *lisina* contiene un segundo grupo amino en su cadena lateral, este grupo posee carga positiva neta a pH neutro.
- 4) El *EDTA* y el *EGTA* se utilizan normalmente para modelizar el comportamiento de algunos complejantes orgánicos naturales del agua de mar. Los grupos funcionales que presentan, los ácidos carboxílicos, son grupos comunes en los ácidos húmicos. Estos dos compuestos son químicamente más simples que las sustancias húmicas marinas, sin embargo, las dificultades de aislar la materia orgánica del medio marino y la posibilidad de que contengan gran número de impurezas hacen difícil trabajar con ligandos orgánicos naturales.

El nombre común, estructura, fórmula, peso molecular y nomenclatura de los aminoácidos y agentes quelantes utilizados en la presente Tesis, se encuentran listados a continuación en la Tabla 1. Los valores de las constantes de acidez de los aminoácidos y agentes quelantes, de las constantes de formación de complejos de estos compuestos con los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} y valores de las constantes de formación de complejos entre los aminoácidos y los constituyentes mayoritarios de las disoluciones de NaCl y del agua de mar, se resumen en la Tablas presentadas para cada compuesto en la apartado V, Modelo, de este trabajo.

Nombre común Aminoácidos	Estructura	Fórmula y Peso Molecular	Nomenclatura
Alanina		C ₃ H ₇ NO ₂ 89.09	Ácido 2-aminopropiónico
Cisteína		C ₃ H ₇ NO ₂ S 121.15	Ácido 2-amino-3-mercaptopropiónico
Glicina		C ₂ H ₅ NO ₂ 75.07	Ácido aminoacético
Lisina		C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ 146.19	Ácido 2,6-diaminocaproico

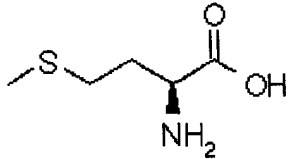
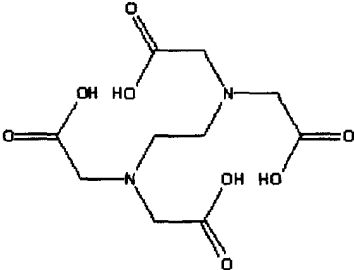
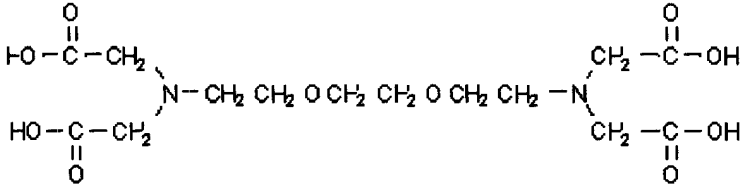
Metionina		$C_5H_{11}NO_2S$ 149.21	Ácido 2-amino-4-(metilmercapto)butírico
EDTA		$C_{10}H_{16}N_2O_8$ 292.2	Ácido etilendiaminotetraacético
EGTA		$C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ 380.3	Ácido etilen-glicol-bis(2-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético

Tabla 1. Nombre común, Estructura, Fórmula, Peso Molecular y Nomenclatura de los aminoácidos y agentes quelantes.

Aminoácidos: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/bio/aminoacid>

EDTA: <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distributed/HahtShop/HAHTpage/firmCatalogSearchPost?Brand=SIGMA&ProdNo=E9884>

EGTA: <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distributed/HahtShop/HAHTpage/firmCatalogSearchPost?Brand=SIGMA&ProdNo=E4378>

3.1.3 Disoluciones de NaCl y Agua de Mar.

Se prepararon disoluciones acuosas de NaCl a diferentes fuerzas iónicas, tamponadas con NaHCO₃ ($9 \cdot 10^{-3}$ m) en agua Milli-Q.

Cantidades apropiadas de NaCl (SIGMA, al 99.5%) y NaHCO₃ (MERCK, al 99.5%) se añadían directamente al matraz de la reacción que contenía 500gr del agua Milli-Q.

Salvo en los estudios que determinan el efecto de la fuerza iónica en la cinética de oxidación del Fe(II), la concentración de la disolución de NaCl se mantuvo siempre a 0.7m (gr. = 20.556/500 gr de agua), que se corresponde con un agua de mar de Salinidad 35 (Millero, 2001).

Para determinar el efecto de la fuerza iónica se trabajó también con disoluciones a concentraciones de NaCl 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8 y 1m, en estos estudios la cantidad de NaHCO₃ ($9 \cdot 10^{-3}$ m) se mantuvo constante.

En la Tabla 2 se dan los valores en gramos de la concentración de NaCl para cada una de las fuerzas iónicas estudiadas:

I	0.1	0.2	0.4	0.5	0.7	1
gr. NaCl	2.936	5.903	11.746	14.683	20.556	29.367

Tabla 2.- Valores de la concentración de NaCl empleada en los estudios a las distintas fuerzas iónicas.

En los estudios realizados con agua de mar se emplearon muestras de agua superficial (5m) recogidas en la superficie de la estación ESTOC (European Station for Time Series in The Ocean Canary Islands). Dicha estación esta situada a 29°10'N y 15°30'O, al norte de la Isla de Gran Canaria.

Antes de ser utilizadas, las muestras fueron filtradas a través de filtros de 0.45µm y a continuación fueron pesadas. La Salinidad fue determinada con un salinómetro portátil (Portasal, 8410A) y tiene un valor de 36.7. El contenido en COD, determinado haciendo uso de un analizador TOC tiene un valor de 40 µm. Algunas de las muestras de agua de mar antes de ser utilizadas son irradiadas con luz de una lámpara de mercurio de 100 w durante 6 horas, con el propósito de reducir al máximo su contenido en COD.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.2.1 Determinación de la cinética de Oxidación.

Los experimentos de oxidación del Fe(II) se llevaron a cabo en un matraz de reacción de 500ml, de vidrio, protegido de la luz recubriéndolo con papel de aluminio y con doble pared para el control termostático de la temperatura a $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

El matraz dispone de una tapa de teflón para evitar la contaminación externa, que posee cuatro aberturas, una para el burbujeador de aire, dos para los electrodos de vidrio y de referencia y la última para insertar una pipeta automática calibrada de 10ml, con la que se toman las muestras.

Una vez añadidas al matraz de reacción tanto las disoluciones de NaCl como las muestras de agua de mar, se mantienen bajo agitación durante todo el experimento mediante un agitador magnético de teflón.

Transcurrido el tiempo suficiente para que la temperatura y el pH se estabilicen al valor de trabajo deseado (menos de treinta minutos), se añade el compuesto orgánico y diez minutos después las disoluciones de Fe(II). La adición del Fe(II) a la disolución se toma como tiempo cero en los estudios cinéticos.

Alicuotas de la disolución del vaso de reacción son retiradas a intervalos de tiempo apropiados procediéndose al análisis del Fe(II) en la disolución por métodos espectrofotométricos.

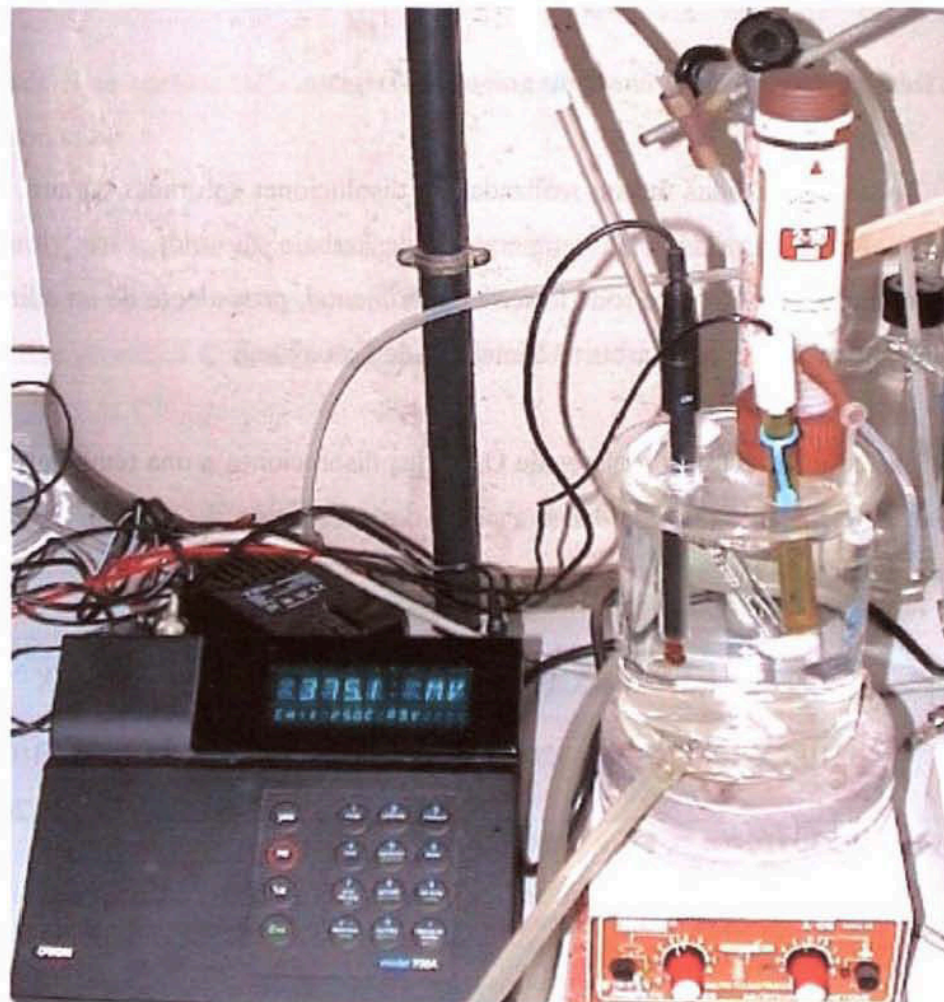


Figura 8.- Fotografía del sistema

3.2.2 Control de la Temperatura.

La Temperatura en el matraz de la reacción se controla a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ en todos los estudios, haciendo uso de un baño de circulación termostático Selecta.

Para determinar el efecto de la Temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II), se mantiene el mismo sistema ajustándolo a las temperaturas de 5° , 15° y $35^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Se verifica para cada estudio que la temperatura de trabajo es la deseada por medio de una medida directa de la temperatura con un termómetro.

3.2.3 Determinación de la concentración de Oxígeno.

Todas las medidas fueron realizadas en disoluciones saturadas en aire. Las disoluciones se saturaban a la temperatura de trabajo de cada experimento burbujeando con aire durante toda la serie experimental, procedente de un cilindro a presión suministrado por Carburos Metálicos de Canarias.

Las concentraciones molares de O₂ en las disoluciones a una temperatura y salinidad determinadas, se calcularon a partir de la ecuación de Benson y Krause (Millero y col., 1987)

$$\ln [O_2] = -135.29996 + 1.572288 \times 10^5/T - 6.637149 \times 10^7/T^2 + 1.243678 \times 10^{10}/T^3 - 8.62106 \times 10^{11}/T^4 - S(0.020573 - 12.142/T + 2363.1/T^2) + \ln(1 - 10^{-3}S) \quad (26)$$

donde $T = 273 + t$ °C es la temperatura absoluta y S es la Salinidad.

3.2.4 Medida del pH

La definición operacional del pH se basa en la calibración directa del sistema de electrodos con disoluciones tampón (buffer) de pH, cuidadosamente establecidos, seguida de la determinación potenciométrica del pH de las disoluciones desconocidas.

El pH se determina entonces a partir de la expresión:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) - \frac{(E_s - E_x)F}{2,303RT} = \text{pH}(S) - \frac{(E_s - E_x)}{1,984 * 10^{-4}T} \quad (27)$$

donde **S** se corresponde con el patrón de referencia y **X** es la disolución de pH desconocido.

A su vez, **E_s** y **E_x**, son los valores de potencial para el patrón de referencia y la disolución de pH desconocido. **F**, **R** y **T**, son el valor de la constante de Faraday (96485,3 C mol⁻¹), de la constante de los gases (8,314 J mol⁻¹ °K⁻¹) y la Temperatura (°K), respectivamente.

A 25°C, la ecuación (27) se puede expresar como:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) \pm \frac{(E_s - E_x)}{59.16} \quad (28)$$

En disoluciones diluidas como ríos, lagos o aguas subterráneas, han venido utilizándose como patrones de referencia, patrones diluidos NBS.

El pH en la escala NBS viene definido como:

$$\text{pH}_{\text{NBS}} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (29)$$

donde a_{H^+} , es la actividad del protón.

Aunque esta escala es útil para sistemas como los arriba mencionados, no se recomienda como escala a utilizar para aguas oceánicas (Millero y al, 1993).

Teniendo en cuenta, que el agua de mar de salinidad 35, es una disolución que se corresponde con una $I = 0.7m$, las interacciones iónicas específicas van a ser importantes y parte de los protones van a estar asociados a los iones SO_4^{2-} y F^- .

Por lo que a la hora de determinar el pH del agua de mar, se han venido empleando diferentes tipos de escalas. Una escala de pH basada en la concentración del ion hidrógeno o protón, es más útil para las medidas oceanográficas (Millero y col, 1986).

Tres escalas se han sugerido usando la escala de concentración del protón (Millero y al, 1993):

- La escala del ion hidrógeno libre, que viene definida por:

$$pH_F = -\log \left[H^+ \right]_F \quad (30)$$

donde $[H^+]$ es la concentración de protones libres en agua de mar.

- La escala del ion hidrógeno total, tiene en cuenta la concentración de protones en la forma libre y la contribución de los iones sulfato del medio y se define por la siguiente expresión:

$$pH_T = -\log \left[H^+ \right]_T \quad (31)$$

donde:

$$\left[H^+ \right]_T = \left[H^+ \right]_F + \left[HSO_4^- \right] = \left[H^+ \right] \left[1 + \left[SO_4^{2-} \right] / K \left(HSO_4^- \right) \right] \quad (32)$$

donde $[SO_4^{2-}]$ es la concentración estequiométrica del sulfato y $K(HSO_4^-)$ es la constante de disociación para el ion bisulfato.

- La escala de agua de mar; incluye tanto la concentración de protones asociados a los iones sulfato como a los iones fluoruros y el pH será:

$$pH_{SWS} = -\log[H^+]_{SWS} \quad (33)$$

donde la concentración de protones es:

$$[H^+]_{SWS} = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] = [H^+] \left[1 + \frac{[SO_4^{2-}]}{K(HSO_4^-)} + \frac{[F^-]}{K(HF)} \right] \quad (34)$$

$[F^-]$ es la concentración estequiométrica del ion fluoruro y $K(HF)$ es la constante de disociación para el fluoruro de hidrógeno.

Las tres escalas pueden relacionarse unas con otras por las ecuaciones (32) y (34).

Unas escalas pueden convertirse fácilmente en otras, usando las expresiones:

$$pH_T = pH_F - \log\left(1 + K(HSO_4^-) \frac{[SO_4^{2-}]}{[H^+]}\right) \quad (35)$$

$$pH_T = pH_{SWS} - \log\left\{ \frac{1 + \frac{[SO_4^{2-}]}{K(HSO_4^-)}}{1 + \frac{[SO_4^{2-}]}{K(HSO_4^-)} + \frac{[F^-]}{K(HF)}} \right\} \quad (36)$$

Hay que tener en cuenta además el tipo de unidades que se usan comúnmente para el pH, que son las de molalidad ($\text{mol kg-H}_2\text{O}^{-1}$) y las unidades de mol kg-SW^{-1} .

Las dos unidades se relacionan:

$$\text{pH (mol kg-SW}^{-1}) = \text{pH (mol kg-H}_2\text{O}^{-1}) - \log (1-0.00106S) \quad (37)$$

donde S es la Salinidad.

En este trabajo todos los valores de pH vienen dados en la escala libre y expresados en unidades de molalidad, para las disoluciones de NaCl y en mol kg-SW⁻¹ para las muestras de agua de mar.

Estas escalas de pH prácticas, empleadas para el agua de mar y basadas en la concentración del protón total y libre han sido desarrolladas utilizando, entre otras, disoluciones patrón TRIS, tris-(hidroximetil)aminometano.

Se ha demostrado (Millero, 1986; Millero y col, 1987) que es posible usar disoluciones diluidas de TRIS y TRISH⁺ para hacer medidas de pH reproducibles en muestras estuarinas, agua de mar y salmueras.

Los sistemas de patrones TRIS, se basan en el equilibrio de la disociación del TRISH⁺,



La constante de disociación estequiométrica para el TRISH⁺ (K*), viene dada por:

$$K^* = \frac{[\text{Tris}][\text{H}^+]}{[\text{TRISH}^+]} \quad (39)$$

Donde los términos entre corchetes representan concentraciones molales totales de cada uno de los compuestos.

Para calibrar nuestro sistema de electrodos y determinar el pH de las disoluciones de NaCl y agua de mar, se utilizaron patrones TRIS-NaCl y TRIS-agua de mar, respectivamente.

Los patrones TRIS-NaCl se prepararon añadiendo $5 \cdot 10^{-3}$ m Tris y $5 \cdot 10^{-3}$ m Tris-HCl a 0.7m de NaCl.

En los estudios del efecto de la fuerza iónica, la molalidad del NaCl en el patrón fue cambiada en función de la fuerza iónica del estudio.

Para la elaboración del TRIS-agua de mar, la composición utilizada es la dada por Millero (Millero, 1986), para preparar un kilo de patrón de referencia TRIS para agua de mar de $S = 35$, con una composición 0.06m de TRIS.

Soluto	m	mol kg ⁻¹	g kg ⁻¹
NaCl	0.36664	0.34933	20.416
Na ₂ SO ₄	0.02926	0.02788	3.960
KCl	0.01058	0.01008	0.752
CaCl ₂	0.01077	0.01026	1.139
MgCl ₂	0.05518	0.05258	5.006
TRIS	0.06	0.05717	6.926
TRIS-HCl	0.06	0.05717	9.010

Tabla 3.- Composición TRIS-sw

g sal_T = 47.209

gH₂O = 952.791

A partir de Millero y col. (1987), los valores del pK* del TRISH⁺ a cada una de las fuerzas iónicas estudiadas (0.1-1m NaCl), están tabuladas en la Tabla 4.

T ^a	I	I ^{1/2}	S	pK _{tris}
25	0.1	0.316	5.02	8.094
25	0.2	0.447	10.039	8.113
25	0.4	0.632	20.079	8.150
25	0.5	0.707	25.099	8.169
25	0.7	0.837	35.138	8.206
25	0.8	0.894	40.158	8.225
25	1	1	50.197	8.262

Tabla 4.- Valores del pK_F (escala libre) para el TRISH⁺ en disoluciones de NaCl a 25°C.

Asimismo, Millero (Millero, 1986) al estudiar el pH de aguas estuarinas, encuentra que los valores del pK_F* y del pK_T* (valores de la constante de disociación en la escala libre y total, respectivamente) pueden fijarse a una ecuación de la forma:

$$pK_i^* = pK + A_i + B_i / T \tag{41}$$

donde, los valores de pK de la ionización del TRISH⁺ a dilución infinita, en agua de 0 a 50°C, fueron fijados a la ecuación:

$$pK = -22.5575 + 3477.5496/T + 3.32867 \ln T \tag{42}$$

y los términos que dependen de la Salinidad, A_i y B_i determinados por el método de mínimos cuadrados, vienen dados por:

$$A_F = 2.065 * 10^{-3} S - 1.770 * 10^{-5} S^2 \tag{43}$$

$$B_F = 0.64 S \tag{44}$$

$$A_T = - 2.3755 * 10^{-2} S + 6.165 * 10^{-5} S^2 \quad (45)$$

$$B_T = 6.313 S \quad (46)$$

Estos son los términos correspondientes tanto para la escala libre (F), como para la escala total (T).

Los valores obtenidos en el rango de temperaturas a las que nosotros hemos trabajado son:

T ^a	S	pK _F [*] (molal)
5	35	8.81
15	35	8.491
25	35	8.206
35	35	7.926

Tabla 5.- Valores del pK_F^{*} para el TRISH⁺ en aguas estuarinas Millero, 1986

Estos valores de pK^{*} coinciden con el valor del pH del TRIS a las diferentes temperaturas.

Los valores del potencial de estos tampones, así como el pH de las disoluciones de NaCl y agua de mar, fueron medidos potenciométricamente utilizando un pH-metro Orion modelo 720A, un electrodo de membrana de vidrio Ross y un electrodo de referencia de doble unión AgCl, Ag (Orion) con una disolución 0.7m NaCl (igual que la disolución de trabajo), que rellenaba la cámara más externa. De este modo se minimiza el potencial de unión líquida.

En el caso particular del estudio del efecto de la fuerza iónica, la disolución externa de NaCl se cambió para las distintas molalidades. Estas medidas se hicieron controlando la T^a correspondiente en cada estudio.

El pH de todas las muestras de este trabajo fue determinado utilizando un sistema de medida potenciométrico y la ecuación (27) descritos anteriormente.

Puesto que la oxidación del Fe(II) en disoluciones acuosas tienen una fuerte dependencia del pH (Davison y Seed, 1983) todas las disoluciones de NaCl fueron tamponadas con $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . En algunos casos y para trabajar a condiciones de HCO_3^- similares al agua de mar, los estudios se realizaron con una concentración inicial de NaHCO_3 de $2 \cdot 10^{-3}$ m.

El burbujeo de aire a través de la disolución tamponada con bicarbonato sódico hasta que se alcanza la completa saturación puede controlar el pH adecuadamente a ± 0.01 durante una serie experimental (Millero y col., 1987).

El pH de las muestras se ajustó al pH requerido para cada estudio, por la adición de pequeñas cantidades de disoluciones de HCl (1M) y NaOH (1M).

3.2.5 Análisis del hierro.

El Fe(II) forma con rapidez complejos coloreados al reaccionar con ciertos agentes quelantes. En general, los agentes quelantes de uso más común en el análisis de hierro tienen dos átomos de nitrógeno adyacentes que forman enlaces de coordinación con el Fe^{+2} . El nitrógeno actúa como una base de Lewis, pues posee un par de electrones libres, que pueden ser rápidamente compartidos con el catión metálico que es un ácido de Lewis.

Ejemplo de agentes quelantes del hierro comúnmente empleados son la Ferrocina, el 2,2',2''-Tripiridina y el 1,10-fenantrolina.

En el caso de este último, se establece la reacción:



El Fe^{+2} tiene un número de coordinación de seis, lo que significa que puede aceptar seis pares de electrones del agente quelante.

Así pues, cuando el agente quelante sólo tiene dos átomos de nitrógeno que están en una posición en que pueden reaccionar con el hierro, se requieren tres moléculas de quelante.

En este trabajo, las concentraciones de Fe(II) se han determinado de forma espectrofotométrica usando la técnica de la 1,10-fenantrolina desarrollada por Tamura y col. (1974) y mejorada por Sung y Morgan (1980) y Millero y col.(1987).

A tal efecto, se pipetea muestras de 10ml del matraz de reacción y se mezclan con 1 ml de 3.6m H_2SO_4 , 2 ml de 2m de NH_4F , 1 ml de 1,10-fenantrolina al 1% y 5 ml de 2m de hexametilentetramina, en este orden y agitando después de la adición de cada reactivo. Las disoluciones se diluyeron con agua Milli-Q en 50ml, a continuación se mide la absorbancia a 511nm, en un espectrofotómetro Hewlett Packard con sistema de bombeo, trabajando a longitud de onda fija. El cero del aparato se realiza tomando 10 ml del matraz de reacción previo a la adición del Fe(II) , y siguiendo el mismo procedimiento que para las otras muestras anteriormente descrito, utilizando celdas de 10cm de paso de luz.

En esta técnica la sal de fluoruro de amonio, NH_4F , actúa como agente complejante del Fe(III) presente. Se conoce (Tamura y col., 1974), que el fluoruro interfiere en las medidas de absorbancia del hierro, acelerando la oxidación del Fe(II) , pero que dicho efecto se inhibe manteniendo la disolución a pH bajo (menos de 2.5), por esto se emplea el ácido sulfúrico. La hexametilentetramina es utilizado como tampón.

Se prepararon diferentes estándares de Fe(II) y se realizaron distintas curvas de calibrado, encontrándose una relación lineal entre la concentración y la absorbancia observada en el rango de concentraciones de Fe(II) de 0 a 40 μm .

La ley de Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (48)$$

donde A es la Absorbancia medida a una $\lambda=511\text{nm}$, ε es la absortividad molar, b la longitud de la cubeta (10cm) y c es la concentración molar de la especie absorbente se cumple en el rango de concentraciones mencionado, en este trabajo la $[\text{Fe(II)}]$ siempre fue $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. La Figura 9 es un ejemplo de una de las curvas de calibrado realizadas.

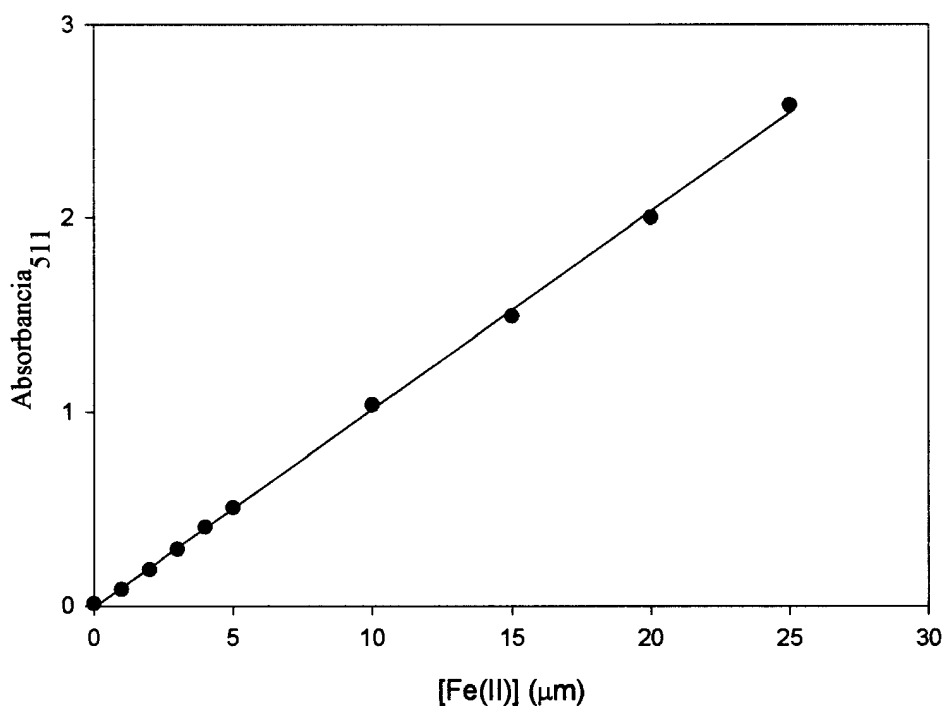


Figura 9.- Curva de calibrado para el Fe(II).

3.2.6 Análisis del Fe(III) -Cisteína

Los estudios para determinar las concentraciones del complejo Fe(III)-cisteína, formado en disoluciones alcalinas y a partir del cual se regenera el Fe(II) y se produce cistina, fueron determinados a su vez por espectrofotometría UV-visible, midiendo la absorbancia del complejo Fe(III)-cisteína a $\lambda=492\text{nm}$ (Jameson y col., 1998 a,b).

La muestra se toma directamente del matraz de reacción y se hace pasar a través de un sistema de flujo provisto de bomba de propulsión controlado por un ordenador acoplado al espectrofotómetro, lo que nos permite realizar de forma automática medidas de la absorbancia del complejo en continuo.

A modo de ejemplo, la figura 10 representa un espectro de absorción del complejo Fe(III)-cisteína a relaciones de concentración iniciales de Fe(II)-cisteína de 1:500 a un pH = 8.

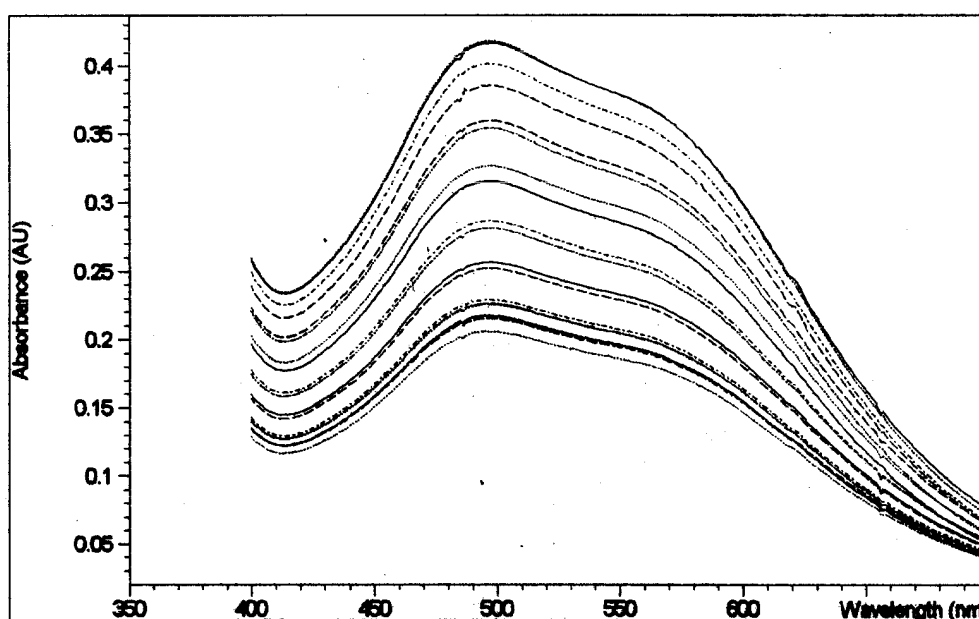


Figura 10.- Representación del espectro de absorción para un periodo de entre 13" y 5,6'

IV.- RESULTADOS

IV. RESULTADOS.

4.1 EL HIERRO

4.1.1. Cinética de Oxidación del Fe(II) en ausencia de compuesto orgánico.

La base del análisis cinético de una reacción química se encuentra en el hecho experimental de que la evolución entre el estado de reactivos y el de productos tiene lugar en un período de tiempo durante el que se aprecia un cambio en los valores de las concentraciones. Sobre la base de este cambio, definimos la velocidad de la reacción como una función matemática que permite predecir la evolución de las concentraciones.

El conocimiento de la velocidad y de los factores que pueden modificarla, nos permite establecer el mecanismo de la reacción.

Como se ha mencionado en el punto 1.1.6 de la introducción, la cinética de oxidación del Fe(II) ha sido estudiada por varios autores. De sus trabajos se deduce que las reacciones 2 a 5 definen el mecanismo de oxidación del Fe(II) por el oxígeno. La reacción 6 establece la reacción general determinada por las cuatro reacciones elementales. Las especies químicas que se forman y que desaparecen a lo largo de las etapas del mecanismo (por ejemplo, $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 y OH^{\bullet}) se conocen como especies intermedias.

De forma general puede escribirse que la velocidad de una reacción, depende de una serie de factores tales como: la temperatura, la presión, disolvente, fuerza iónica, ..., así como de la concentración actual de las especies que existen en el sistema.

$$v = k(T, p, \dots) f([A], [B], \dots) \quad (49)$$

siendo k un coeficiente de reacción o constante de velocidad que es independiente de la concentración de A,B,..., pero puede depender de factores como la Temperatura, la presión, disolvente...y en general, dependerá de la reacción particular que sea estudiada. El término $f([A], [B], \dots)$ es una función de las concentraciones de todas o de algunas de las especies que existen en el medio.

La complejidad de la ecuación de velocidad de una reacción está íntimamente relacionada con el mecanismo de la reacción. En el caso de reacciones que ocurren en una sola etapa, y en algunos casos de reacciones que ocurren en más de una etapa, la ecuación de velocidad tiene la forma:

$$v = k [A]^a [B]^b \dots \quad (50)$$

y a, b, \dots números que dan cuenta de la influencia de cada concentración sobre la velocidad. Dichos números se conocen como órdenes parciales de reacción (a : orden de reacción con respecto a la especie A; b : orden de reacción con respecto a la especie B, etc.), y su valor puede obtenerse a partir del ajuste de las medidas de concentración-tiempo a una función como la indicada por la expresión (49). En general, los órdenes de reacción pueden ser números positivos, negativos, enteros, fraccionarios o cero.

El orden global de la reacción se define como la suma de los órdenes parciales. Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden global de la reacción.

La ecuación de la velocidad total para la reacción de oxidación del Fe(II) se definió en la ecuación 7.

Si suponemos que en la ecuación (50) la concentración de B se mantiene esencialmente constante en el período de observación experimental, entonces la ecuación de velocidad puede escribirse como:

$$v = k_1 [A]^a \quad (51)$$

donde $k_1 = k [B]^b$. Entonces podemos decir que la reacción de segundo orden se ha transformado en una reacción de pseudo-primer orden. Esta capacidad de reducir el orden de reacción al mantener una o más concentraciones constantes, nos permite transformar ecuaciones de velocidad complejas en ecuaciones de velocidad más simples. Este método se conoce como *Método de aislamiento*.

Hay distintas formas de alcanzar la constancia de la concentración de los reactivos. Por ejemplo, para el mismo ejemplo de una ecuación de segundo orden, fijando que la $[B] \gg [A]$, entonces cuando la concentración del reactivo A, pase de una concentración inicial $[A]_0$ a una concentración cero, la concentración de B permanecería esencialmente constante a la concentración $[B]_0$.

Un segundo modo de alcanzar esa constancia del reactivo es hacer uso de un sistema tampón. Si el medio de la reacción es agua y B es bien el ion hidronio o el ion hidroxilo, el uso de un tampón para el pH puede mantener, de forma razonable, constante la concentración de B, la capacidad del tampón es suficientemente alta para hacer frente a los ácidos o bases generados en la reacción.

La ecuación (8) define la ecuación de velocidad para la oxidación del Fe(II) como una reacción de pseudo-primer orden, para disoluciones saturadas de oxígeno y a un pH fijo.

A partir de esta ecuación (8), separando las variables e integrando entre los límites obtenemos:

$$\int_{Fe(II)_0}^{Fe(II)} \frac{d[Fe(II)]}{[Fe(II)]} = -k_1 \int_0^t dt \quad (52)$$

y de esta ecuación podemos definir las siguientes formas equivalentes:

$$\ln \frac{[\text{Fe(II)}]}{[\text{Fe(II)}]_0} = -k_1 t \quad (53)$$

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(II)}]_0 e^{-k_1 t} \quad (54)$$

Para una reacción de primer orden, por tanto, la representación del $\ln[\text{Fe(II)}]$ frente al tiempo es lineal, y la constante de velocidad de primer orden puede obtenerse de la pendiente. Una constante de velocidad de primer orden, tiene la dimensión de tiempo⁻¹.

El tiempo de vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo requerido para que la concentración del reactivo decaiga a la mitad de su valor inicial. El $t_{1/2}$ para una reacción de primer orden se define por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (55)$$

Se deduce entonces que el $t_{1/2}$ para una reacción de primer orden es independiente de la concentración.

La representación del $\ln[\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) para tres estudios diferentes de la reacción de oxidación del Fe(II), a $[\text{O}_2] \gg \gg [\text{Fe(II)}]$, en ausencia de compuestos orgánicos a las mismas condiciones de pH y temperatura y en disoluciones 0.7m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 aparece recogida en la Figura 11 para una concentración inicial de Fe(II) en todos ellos de $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

El comportamiento lineal de esta representación nos permite confirmar que la reacción sigue una cinética de primer orden y a partir de la pendiente de la recta determinamos el valor de la constante de pseudo-primer orden, k_1 , de esta reacción en las condiciones mencionadas. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 6.

El valor de la media de 12 estudios nos ha permitido obtener un valor para k_1 de 1.6 ± 0.14 (min^{-1}) a un pH de 8.13, que se corresponde según la ecuación (55) con un $t_{1/2}$ de 0.43 min. Este valor se compara bien con los datos obtenidos por Millero e Izaguirre (1989) para las mismas disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y temperatura, 25°C , a un valor de pH 8 (Tabla 6). La diferencia entre estos dos valores puede estar en el error experimental de la medida y en la diferencia de valores de pH en las que se han realizado estos dos trabajos, 8.13 y 8, respectivamente.

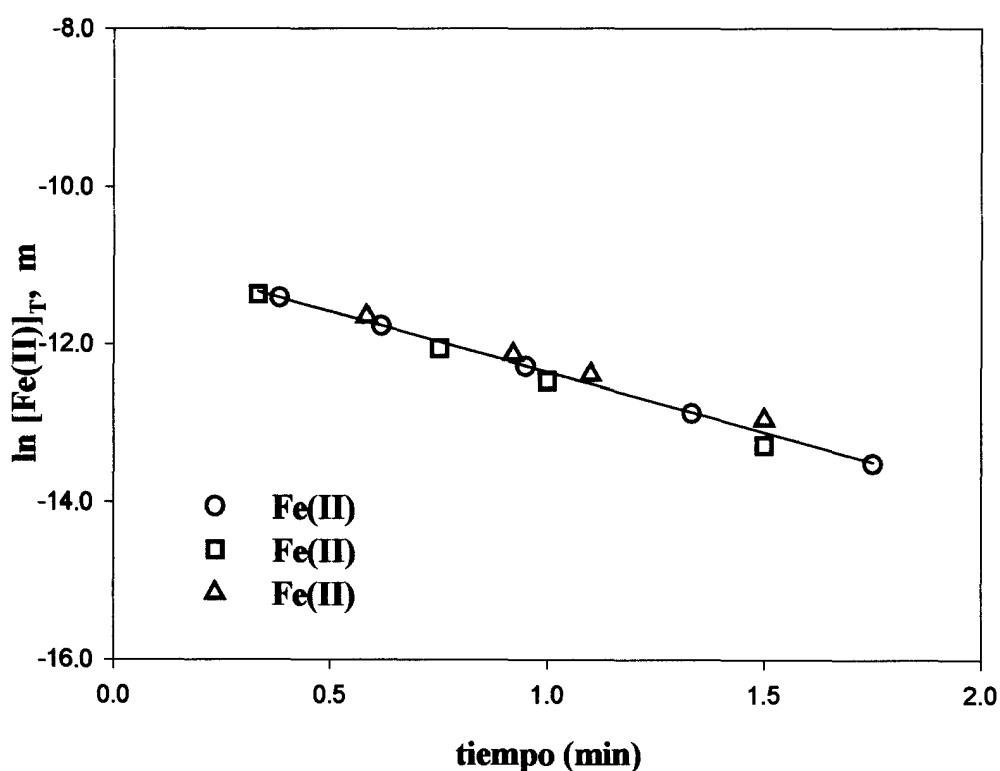


Figura 11.- Cinética de oxidación del Fe(II) en 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 8.13 y 25°C , $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

pH	$k_1(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	Autor
8.13	$1.6 \pm 0.14 (12)^a$	0.43	Este trabajo
8	2.2 ± 0.07	0.31	Millero e Izaguirre(1989)

a) Media del número de estudios entre paréntesis.

Tabla 6. - Comparación de los valores de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, para la oxidación del Fe(II) en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25°C .

4.1.2 Efecto del pH.

La oxidación del Fe(II) en disoluciones acuosas tiene una dependencia muy importante del pH del medio. El pH condiciona la especiación del Fe(II) y cada una de las velocidades individuales de las especies determinan la velocidad total de la reacción.

La ecuación de velocidad total para el rango de pH de la mayoría de las aguas naturales viene dado por (Stumm y Lee, 1961):

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{O}_2][\text{Fe(II)}][\text{OH}^-]^2 \quad (56)$$

en este caso k tiene unidades de $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-3}$.

Puesto que la oxidación es proporcional a la concentración de $[\text{OH}^-]$ elevado al cuadrado, un aumento del pH aumenta la velocidad de oxidación.

Se hace necesario, por tanto, conocer la concentración de los iones hidroxilo, OH^- , para expresar el efecto del pOH(o pH) en la constante de velocidad. Esta concentración se ha estimado por la constante de ionización estequiométrica del agua, K_w^* , definido como:

$$K_w^* = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad (57)$$

Debido a que el NaCl es la sal mayoritaria en la mayoría de las aguas naturales, se han realizado numerosos estudios de determinación de constantes de disociación de ácidos en disoluciones de NaCl (Harned y Owen, 1958). Este es el caso de las medidas realizadas a la misma fuerza iónica del agua de mar (0.7m). La constante de disociación para el agua descrita por Millero (2001) en función de la fuerza iónica del medio, se ajusta a una ecuación de la forma:

$$\text{p}K = A + BI^{1/2} + CI + DI^{3/2} + \dots \quad (58)$$

para nuestro trabajo:

$$\text{p}K_w^* (\text{NaCl}, 25^\circ\text{C}) = 13.99 - 0.8885 \cdot I^{1/2} + 0.76717 \cdot I - 0.151744 \cdot I^{3/2} \quad (59)$$

Las medidas realizadas para determinar el efecto del pH en la velocidad de la reacción de oxidación del Fe(II), en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ saturadas de oxígeno, en ausencia de un compuesto orgánico y 25 ° C, en un rango limitado de pH (6-8) se representan en la Figura 12 y se han fijado a la ecuación lineal:

$$\log k_1 = a + b \text{pH} \quad (60)$$

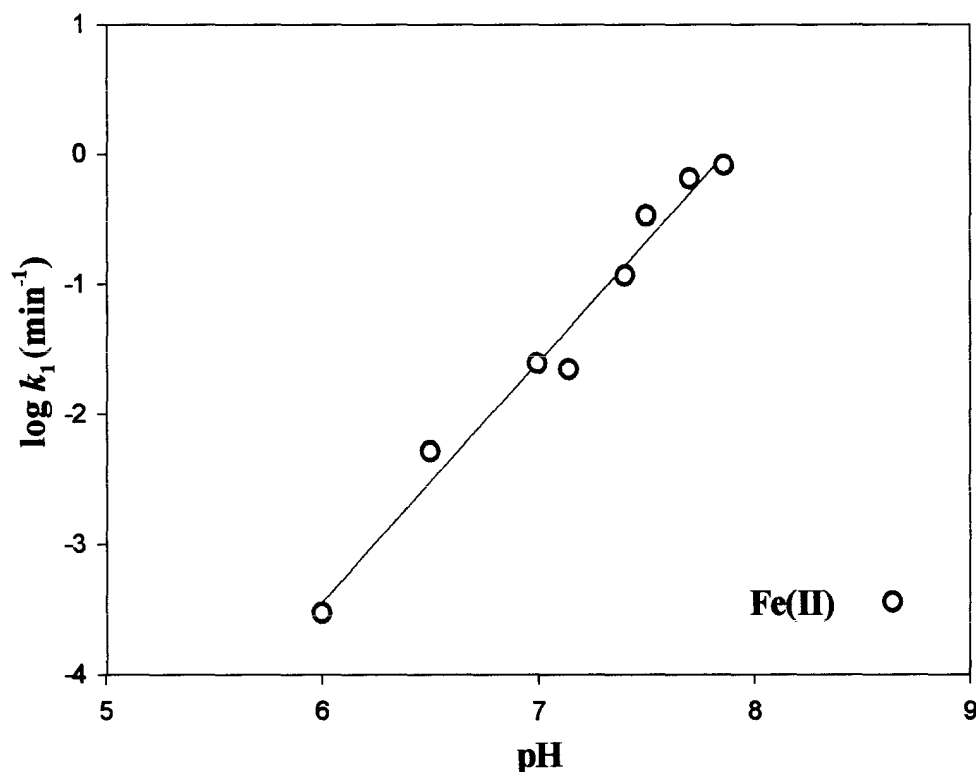


Figura 12.- Constante de pseudo-primer orden, k_1 , para la oxidación del Fe(II) en 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a 25°C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

Los coeficientes a y b para esta ecuación se dan en la Tabla 7. Los resultados a 25 ° C en el rango de pH de 6 a 8, para disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 dan un valor de la pendiente $b = 1.85 \pm 0.15$. Estos resultados muestran una dependencia de segundo grado respecto al pH en el rango estudiado, como cabría esperar de acuerdo a estudios anteriores (Stumm y Lee, 1961; Davison y Seed, 1983; Millero y col, 1987) para este mismo rango de valores de pH.

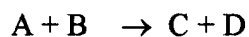
Estos valores se comparan en la Tabla 7 con los coeficientes obtenidos por Millero y col. (1987) para estudios realizados en las mismas condiciones en agua de mar. Los valores obtenidos son prácticamente iguales al considerar el error experimental.

Temperatura	Medio	a	b	Rango pH	Autor
25°C	0.7m NaCl	-14.51± 0.8	1.85 ± 0.15	6-8	Este trabajo
	Agua de mar	-15.391± 0.21	1.87 ± 0.15	6-8	Millero y col. (1987)

Tabla 7.- Coeficientes para la dependencia del pH de la oxidación del Fe(II).

4.1.3 Efecto de la Temperatura.

Si consideramos una reacción elemental del tipo:



En la que los reactivos se transforman en sus productos, se hace necesaria cierta cantidad de energía que facilite pasar del estado inicial al final de la reacción.

Se considera que la reacción sigue una trayectoria definida por la energía del sistema y que esta trayectoria pasa por un máximo entre el estado inicial y final, denominado *estado de transición*, en el que la/s especie/s que existen en esa región se conocen también con el nombre de *complejo activado*.

La velocidad de las reacciones químicas aumenta al aumentar la temperatura puesto que a mayor temperatura, una fracción importante de las moléculas de los reactivos posee la energía suficiente como para atravesar la barrera energética de la reacción.

La relación entre la constante de velocidad (k) de una reacción elemental y la Temperatura absoluta viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (61)$$

En esta ecuación T es la Temperatura absoluta, R la constante de los gases ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), A es el factor preexponencial y E_a es la Energía de Activación. Las unidades de A coinciden con las de k (s^{-1}) y las de la E_a son de energía por mol.

La expresión lineal de la ecuación (61) tiene la forma:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (62)$$

Cuando representamos el $\ln k$ frente a $1/T$ (conocida como la representación de Arrhenius) podemos estimar A y E_a a partir del corte con el eje de ordenadas y la pendiente de la recta.

Del desarrollo de la Teoría del complejo activado (Connors, K., 1990; Sanz Pedrero, 1992) se deduce la ecuación:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (63)$$

En esta ecuación T es la Temperatura; k_B es la constante de Boltzman ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$) y K^\ddagger es la constante termodinámica del equilibrio de formación del complejo activado.

Una manera diferente de expresar la constante de equilibrio K^\ddagger , es la que utiliza la formulación termodinámica, tal que:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (64)$$

y teniendo en cuenta que

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (65)$$

donde ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger son, respectivamente, la energía libre de activación, la entalpía de activación y la entropía de activación.

Al sustituir en la ecuación (63) resulta:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (66)$$

La comparación de esta ecuación con la de Arrhenius permite identificar el factor preexponencial como:

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (67)$$

La ecuación (66) puede expresarse de forma logarítmica como:

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (68)$$

De la representación de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$ podemos calcular el valor de ΔH^\ddagger a partir de la pendiente y ΔS^\ddagger a partir de la ordenada en el origen, que se conoce como representación de Eyring.

El concepto de entropía de activación proporciona una importante información acerca del estado de transición, un valor positivo de ΔS^\ddagger significa que el complejo activado tiene más entropía que los reactivos lo cual puede ser interpretado en términos de un complejo con enlaces débiles.

El valor de ΔH^\ddagger , nos da una medida de la altura de la barrera de energía y está relacionado con la energía de activación de Arrhenius, para las reacciones en disolución, por una expresión del tipo:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (69)$$

y la entropía con el valor del factor preexponencial

$$\Delta S^\ddagger = R \ln A - R \ln (k_B T/h) - R \quad (70)$$

Las Figuras 13 y 14 son las representaciones de Arrhenius y de Eyring que determinan el efecto de la temperatura, en un rango entre 5-35 ° C, de la cinética de oxidación del Fe(II), en ausencia de compuesto orgánico y en disoluciones 0.7m NaCl, 0.009m NaHCO₃ a pH 8.13.

Los valores de A, E_a, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 8.

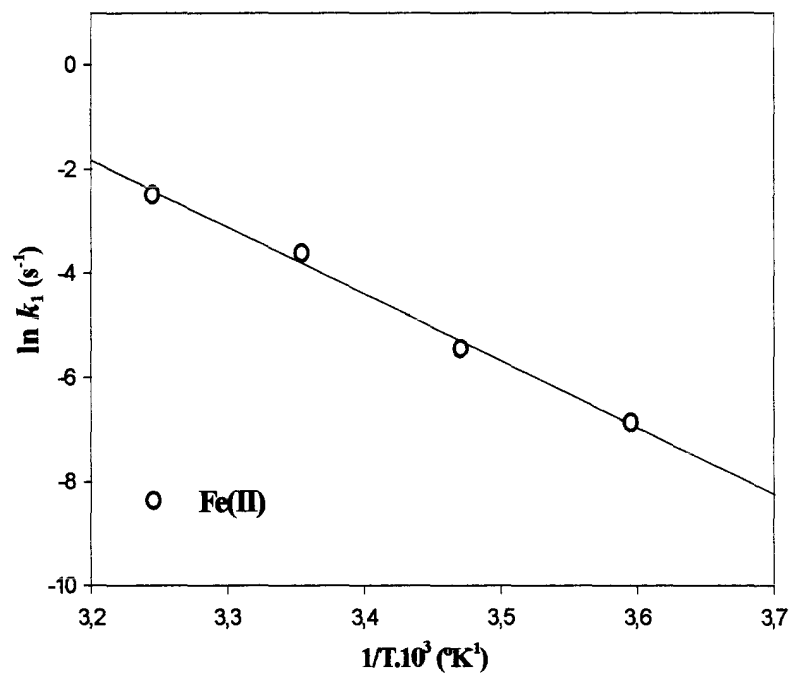


Figura 13.- Constante de pseudo-primero orden, k_1 , para la oxidación del Fe(II) en 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 8.13 en función de la Temperatura (° K). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

Representación de Eyring.

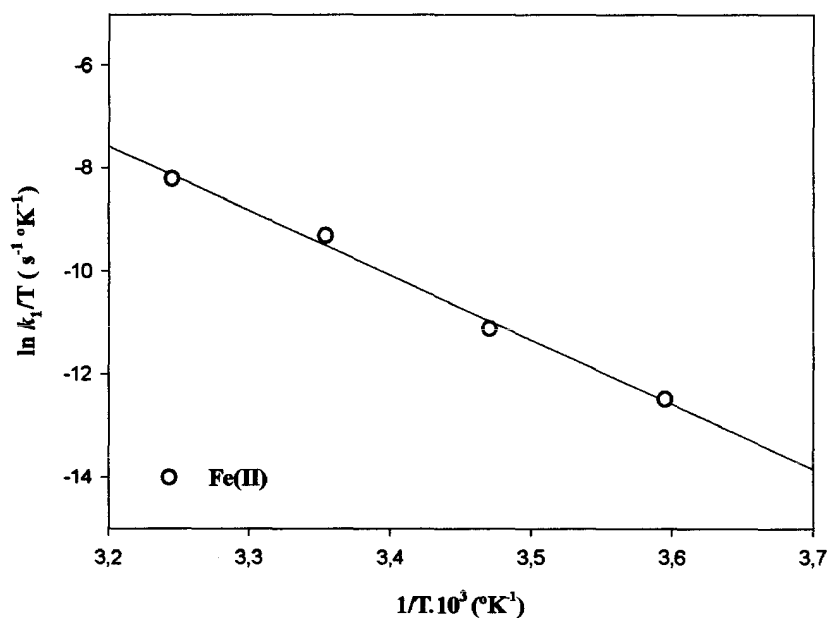


Figura 14.- Constante de pseudo-primero orden, k_1 , para la oxidación del Fe(II) en 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 8.13 en función de la Temperatura (° K). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 1,057 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$	$E_a = 106,6 \text{ kJmol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 104,186 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = 72,92 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 8.- Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II).

El valor de la $\Delta H^\ddagger = 104,186 \text{ kJ mol}$ se puede comparar al valor de $\Delta H^\ddagger = 105 \pm 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtenido por Sung y Morgan (1980).

4.1.4. Efecto de la Fuerza Iónica.

Los efectos de la fuerza iónica e interacciones iónicas en la oxidación del Fe(II) con el O_2 han sido estudiados por Millero e Izaguirre (1989) y Millero (1989). Las velocidades se miden en disoluciones de NaCl y $NaClO_4$ en un rango de fuerzas iónicas de 0 a 6 M.

De la expresión (56), después de considerarla como una reacción de pseudo-primer orden, podemos expresar, k como:

$$k = \frac{k_1}{[O_2][OH^-]^2} \quad (71)$$

Para determinar el efecto de la fuerza iónica en la oxidación del Fe(II) en disoluciones de NaCl tamponadas con $NaHCO_3$, fue necesario hacer correcciones para el valor del pOH y de las concentraciones de oxígeno. Esto es debido a la disminución en la concentración de oxígeno por el fenómeno “de salado” (salting out) y los cambios en la solubilidad del oxígeno a las distintas temperaturas. Es necesario también corregir el valor del pK_w del agua en función de la fuerza iónica, utilizando la ecuación (59).

En nuestro trabajo hemos determinado el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación total del Fe(II) (k en unidades de $\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$) en disoluciones de NaCl, en un rango de valores de 0.1 a 1 m, manteniendo constante en todos los experimentos el valor del tampón, NaHCO_3 , en $9 \cdot 10^{-3}$ m.

Los resultados aparecen en la Figura 15, para un pH de 8.13 y temperatura de 25°C , los valores se han fijado a una función cuadrática del tipo:

$$\log k = \log k_0 + aI^{1/2} + bI \quad (72)$$

donde el $\log k_0 = 16.225 \pm 0.01$, $a = -3.229 \pm 0.36$ y $b = 2.164 \pm 0.27$.

Para un valor de fuerza iónica de 0.7 m, obtenemos un valor de $\log k$, cuando sustituimos en la ecuación (72) de 15.05 ± 0.13 , este valor es comparable con el valor de Millero e Izaguirre (1989) que obtienen a la misma fuerza iónica $I = 0.7\text{m}$ en NaCl, a 25°C y $\text{pH} = 8$, un valor de $\log k = 15.43 \pm 0.07$. Las diferencias pueden deberse a los distintos valores del pH a los que se hace la medida, 8.13 y 8, respectivamente.

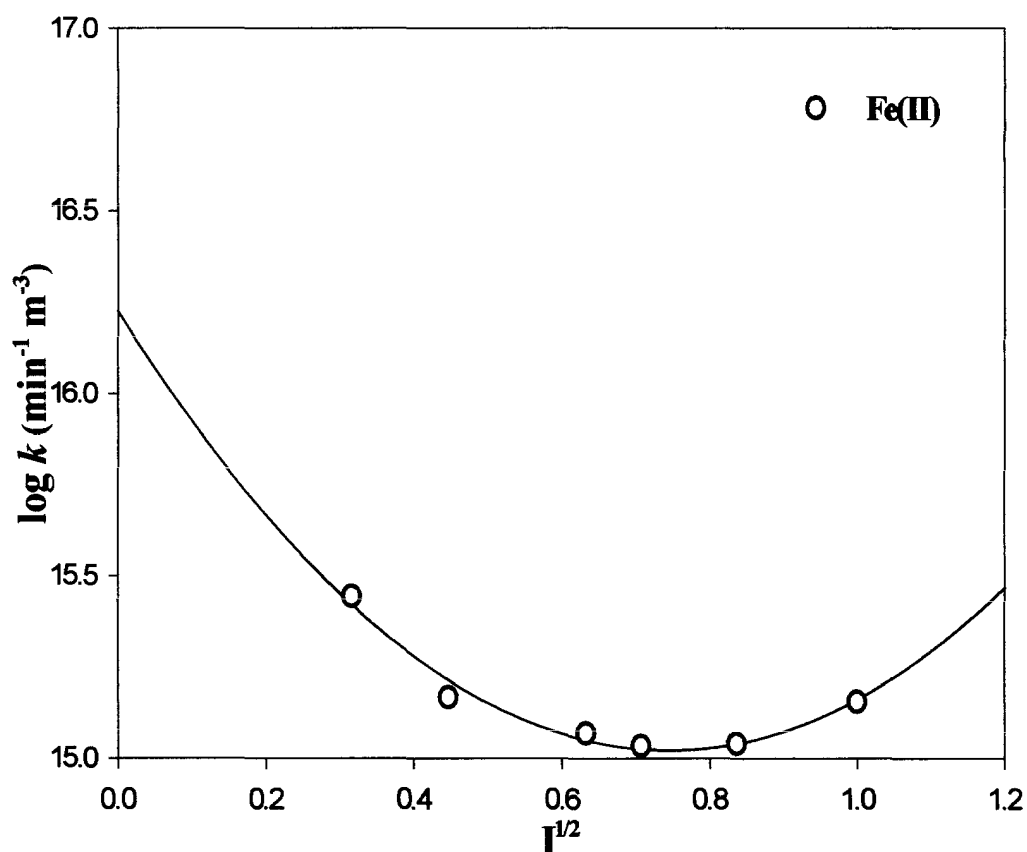


Figura 15.- Valores de la constante de velocidad para la oxidación del Fe(II), k , en $\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$, en $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 8.13$ y 25° C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

4.2 ALANINA

4.2.1. Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de Alanina.

Como hemos descrito en la introducción la presencia de un compuesto orgánico en la disolución puede acelerar, retardar o no afectar a la cinética de oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

Este efecto se verá reflejado por el cambio en el valor de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_{co} , en presencia del compuesto orgánico definida en la Introducción de este trabajo, por la ecuación (24).

La representación del $\ln [\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) de la reacción de oxidación del Fe(II), en ausencia y presencia del compuesto orgánico alanina, manteniendo la disolución saturada de oxígeno, a un valor de pH 7.98 y temperatura 25 ° C, en disoluciones 0.7m NaCl y de $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 aparece recogida en la Figura 16 para una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5}$ m a dos relaciones diferentes de concentración inicial Fe(II)-alanina, 1:100 y 1:1000.

De la representación en la Figura 16 deducimos que la cinética de oxidación del Fe(II) sigue una cinética de primer orden en presencia de este compuesto orgánico, a las relaciones de concentración estudiadas.

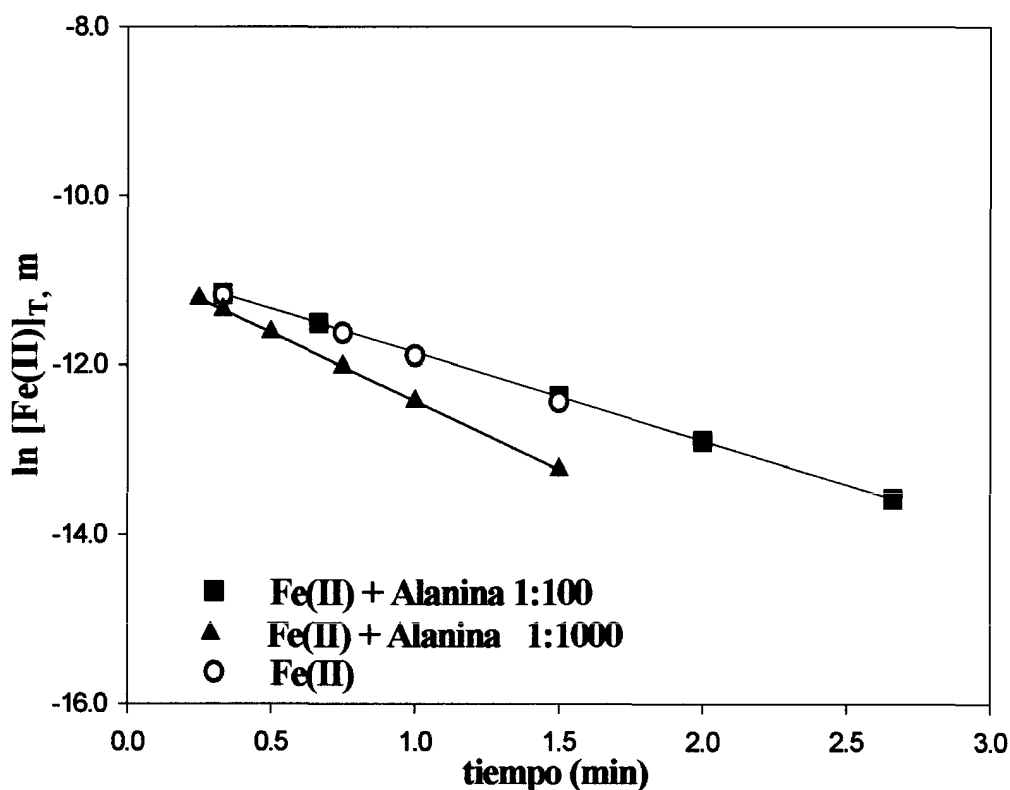


Figura 16.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de Alanina, disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 7.98 y 25 ° C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m

La Tabla 9, resume los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de alanina. Al comparar los valores de las constantes de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-alanina, a una relación de concentraciones Fe(II)-alanina de 1:100 al mismo valor de pH, no se aprecia un cambio significativo de la velocidad de oxidación del Fe(II). Los valores del tiempo de vida media son $t_{1/2} = 0.64$ min y $t_{1/2} = 0.67$ min, respectivamente.

Cuando comparamos los valores de las constantes de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-alanina, a una relación de concentraciones Fe(II)-alanina de 1:1000 e igual valor de pH (7.98), se observa un aumento en la constante de velocidad de un 49%, con una disminución en el tiempo de vida media desde 0.64 min en ausencia del compuesto orgánico a un $t_{1/2} = 0.43$ min, para la relación de concentraciones 1:1000.

Compuesto	k_1 y k_{co} min^{-1} ^a	$t_{1/2}$ min
Fe(II)	1.08 ± 0.14	0.64
Fe(II) + alanina 1:100	1.04 ± 0.04	0.67
Fe(II)+ alanina 1:1000	1.61 ± 0.02	0.43

a) Valores de la media de mínimo dos estudios.

Tabla 9.- Valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y presencia de alanina, a pH = 7.98, 25 °C. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m

4.2.2 Efecto de la Concentración.

La Figura 17 representa una curva concentración $[\text{Fe(II)}]_T$ -tiempo, que evidencia una cinética de orden 1, para concentraciones iniciales de $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m y $[\text{alanina}]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$ y $1 \cdot 10^{-1}$ m.

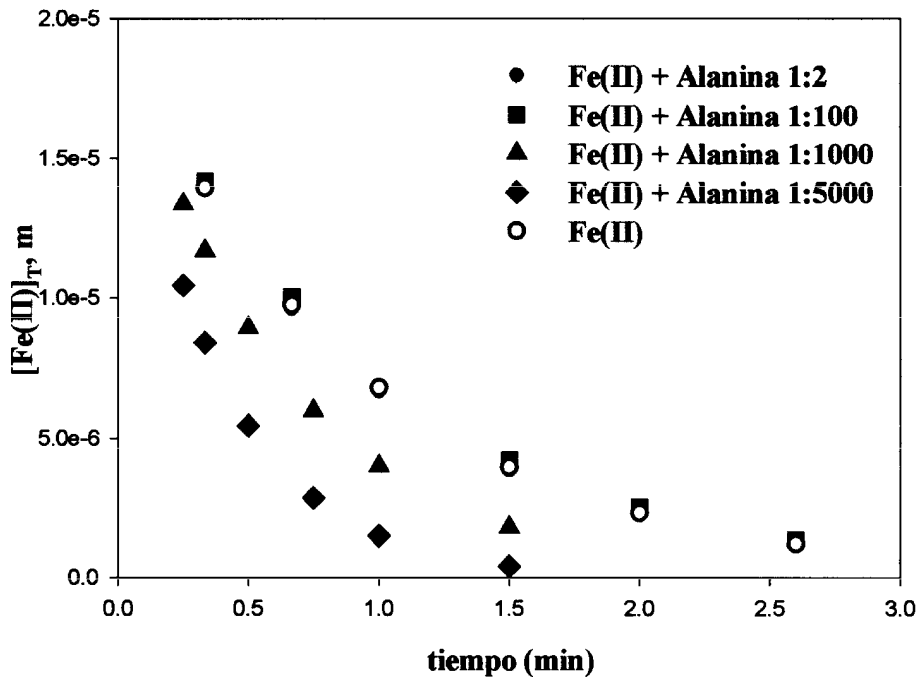


Figura 17.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y presencia de alanina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 7.98 y 25 °C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m

De esta gráfica podemos concluir que a relaciones de concentración Fe(II)-alanina inferiores a 1:100, no existe un cambio apreciable en la constante de velocidad de oxidación del Fe(II), así que la presencia del compuesto orgánico tiene un mínimo efecto en la velocidad de oxidación. A relaciones de concentración Fe(II)-alanina mayores, las velocidades de oxidación llegan a ser progresivamente más rápidas a medida que aumenta la concentración del compuesto orgánico.

En ausencia del compuesto orgánico la constante de velocidad para el Fe(II), k_1 , para un valor de pH de 7.98 da un $t_{1/2} = 0.64$ min, un valor que es más del doble del que encontramos para el tiempo de vida media en presencia de una $[\text{alanina}]_0 = 1 \cdot 10^{-1}$ m, que tiene un valor de $t_{1/2} = 0.27$ min.

4.2.3. Efecto del pH.

Las Figuras 18 y 19 son las representaciones del efecto del pH en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia del aminoácido alanina a relaciones de concentración Fe(II)-alanina, 1:100 y 1:1000.

Ambas representaciones se fijan a la ecuación lineal (60):

$$\log k_{co} = a + b \text{ pH}$$

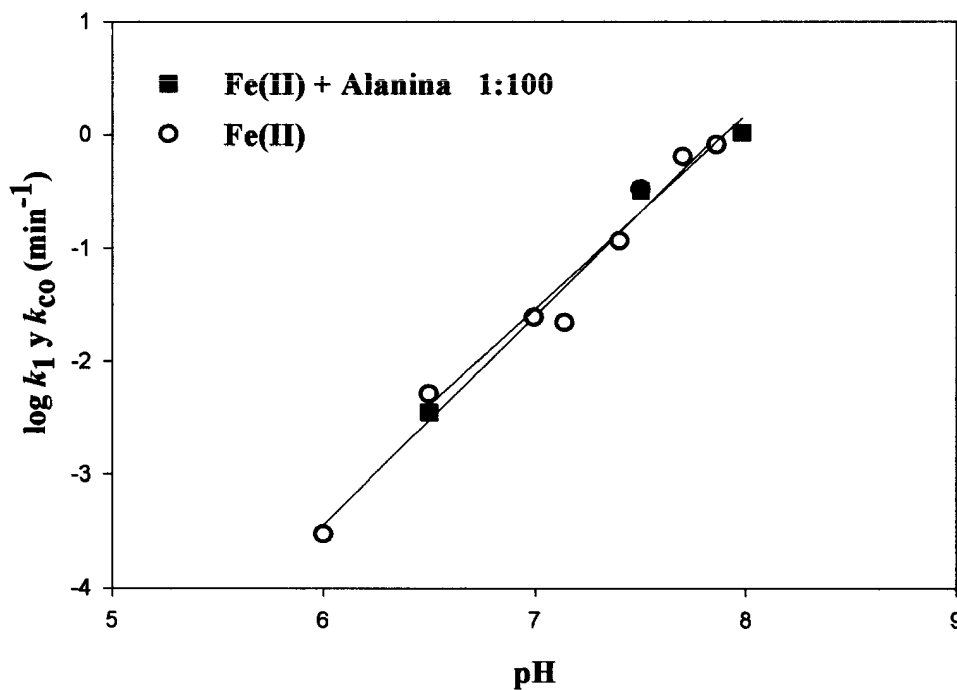


Figura 18.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} en ausencia y en presencia de alanina, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a 25°C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m

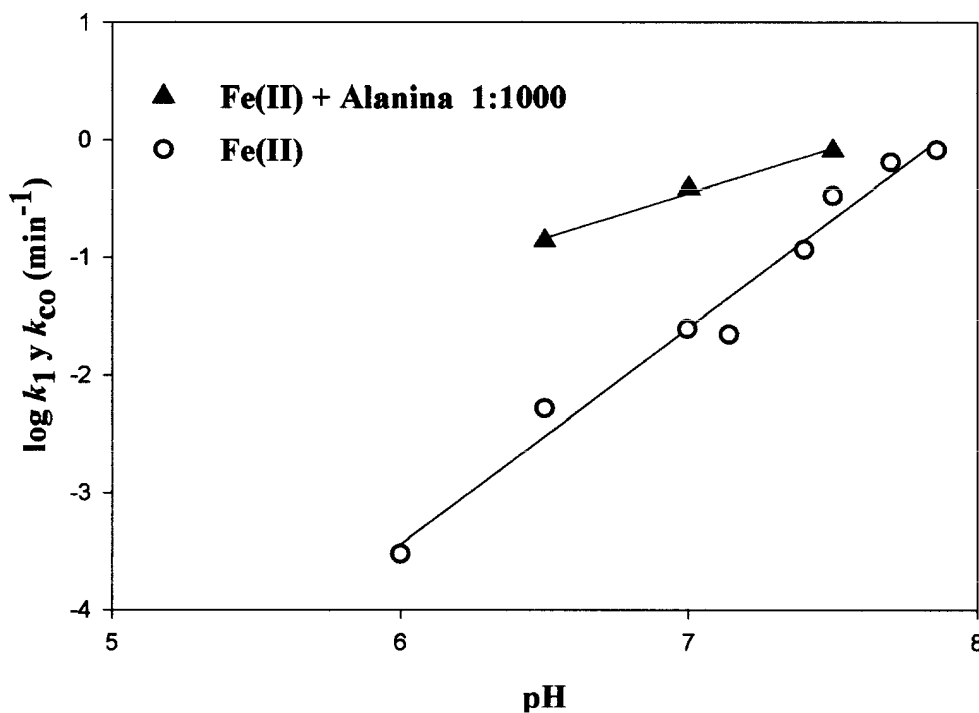


Figura 19.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} en ausencia y en presencia de alanina, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a 25°C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

Los coeficientes a y b de la dependencia del pH de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de alanina a dos relaciones de concentración Fe(II)-alanina diferentes, 1:100 y 1:1000 aparecen recogidos en la Tabla 11. A la relación de concentración Fe(II)-alanina 1:100 no se encuentra un efecto apreciable con respecto a la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia del compuesto orgánico. Un valor de b cercano a 2 supone que una dependencia de segundo orden respecto al pH sigue manteniéndose en estas condiciones. Para el caso de la relación 1:1000, esta dependencia de segundo orden no se mantiene ($b = 0.77$) y la reacción discurre más rápida con respecto a la cinética del Fe(II), para todos los valores de pH estudiados, lo que indica que la alanina actuaría sobre el mecanismo de reacción, de modo que las especies inorgánicas carbonatadas, no sería las únicas que controlan la velocidad total de oxidación.

Compuesto	rango de pH	a	b
Fe(II)	6-8	-14.51± 0.8	1.85 ± 0.15
Fe(II) + alanina 1:100	6.5-8	-13.5 ± 1.63	1.71 ± 0.22
Fe(II) + alanina 1:1000	6.5-7.5	-5.83 ± 0.52	0.77 ± 0.07

Tabla 10.- Coeficientes para la dependencia del pH de k_1 y k_{∞} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de alanina a relaciones de concentración Fe(II)-alanina, 1:100 y 1:1000.

4.2.4 Efecto de la Temperatura.

Las Figuras 20 y 21 son las representaciones de Arrhenius y de Eyring que determinan el efecto de la temperatura, en un rango entre 5-35 ° C, de la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina a relaciones iniciales de concentración Fe(II)-alanina, 1:100, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 7.98.

Los valores de A, Ea, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 11.

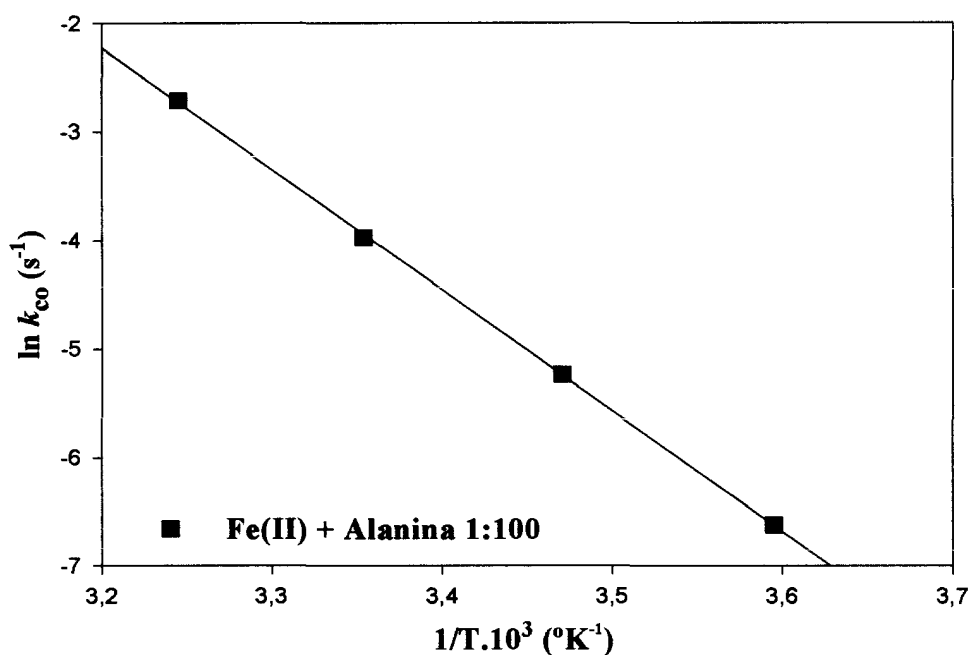


Figura 20. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de alanina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH= 7.98 en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{K}$). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Representación de Eyring.

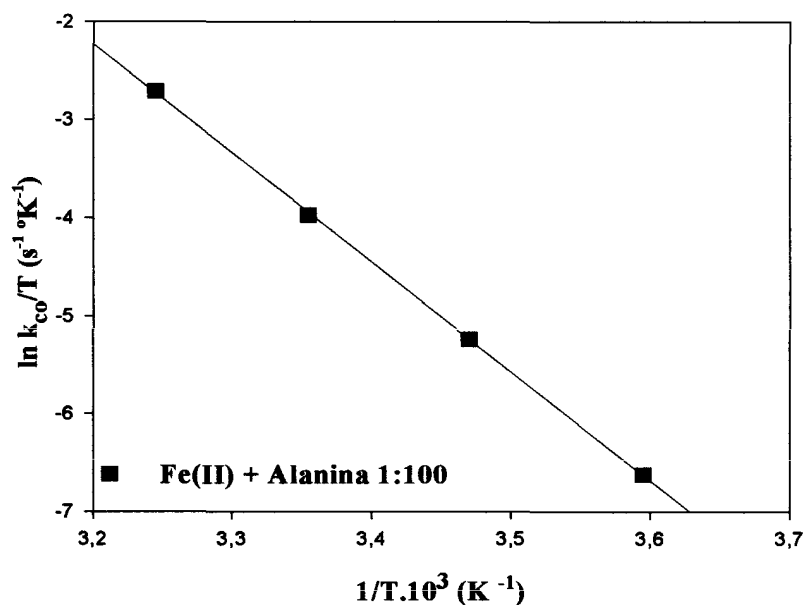


Figura 21. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de alanina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 7.98 en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{K}$). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 3,26 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$E_a = 92,61 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 90,21 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = 24,78 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 11.- Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina, a relación Fe(II)-alanina 1:100.

4.2.5 Efecto de la Fuerza Iónica.

La Figura 22 representa el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) a un pH y temperatura de 7.98 y 25 ° C, en ausencia y en presencia de alanina, a una relación inicial Fe(II)-alanina de 1:1000. Los valores se fijan a la ecuación cuadrática (72):

$$\log k_{co} = \log k_o + aI^{1/2} + bI$$

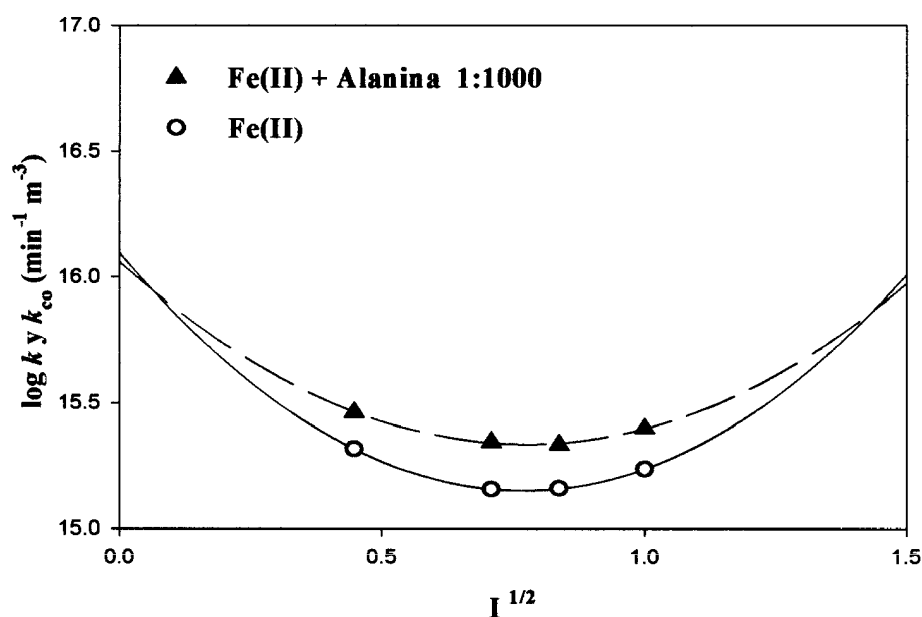


Figura 22. - Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de alanina en disolución $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 7.98$ y 25° C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_o = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $[\text{alanina}]_o = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno, debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

Los valores de los coeficientes que determinan esta ecuación (72) se dan en la Tabla 12. Los valores de las constantes de velocidad $\log k$ y $\log k_{co}$, para el Fe(II) y Fe(II)-alanina, en unidades de $\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$, para una $I=0.7 \text{ m}$ a $\text{pH}= 7.98$ para el Fe(II) y Fe(II)-alanina 1:1000 que obtenemos son, $\log k = 15.17 \pm 0.02$ y $\log k_{co} = 15.34 \pm 0.07$, respectivamente, este último es un valor ligeramente más rápido efecto que se aprecia en la Figura 22.

Compuesto	$\log k_o(\text{min}^{-1} \text{m}^3)$	a	b
Fe(II)	16.1 ± 0.01	-2.45 ± 0.03	1.6 ± 0.02
Fe(II) + Alanina 1:1000	16.06 ± 0.05	-1.87 ± 0.16	$1,21 \pm 0.1$

Tabla 12.- Valores de los coeficientes del efecto de la fuerza iónica para la reacción de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de alanina a $\text{pH}= 7.98$, 25°C , en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$.

4.3 METIONINA

4.3.1 Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de Metionina.

La representación del $\ln [\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) de la reacción de oxidación del Fe(II), en ausencia y en presencia del aminoácido metionina aparece recogida en la Figura 23. Estos estudios se realizan a un valor de pH de 8.03 y temperatura 25°C , en disoluciones 0.7 m NaCl y $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ para una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ a dos relaciones diferentes de concentración inicial Fe(II)-metionina, 1:100 y 1:1000.

La cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina sigue una cinética de primer orden en presencia de este compuesto orgánico, a las relaciones de concentración estudiadas, como se observa en esta figura.

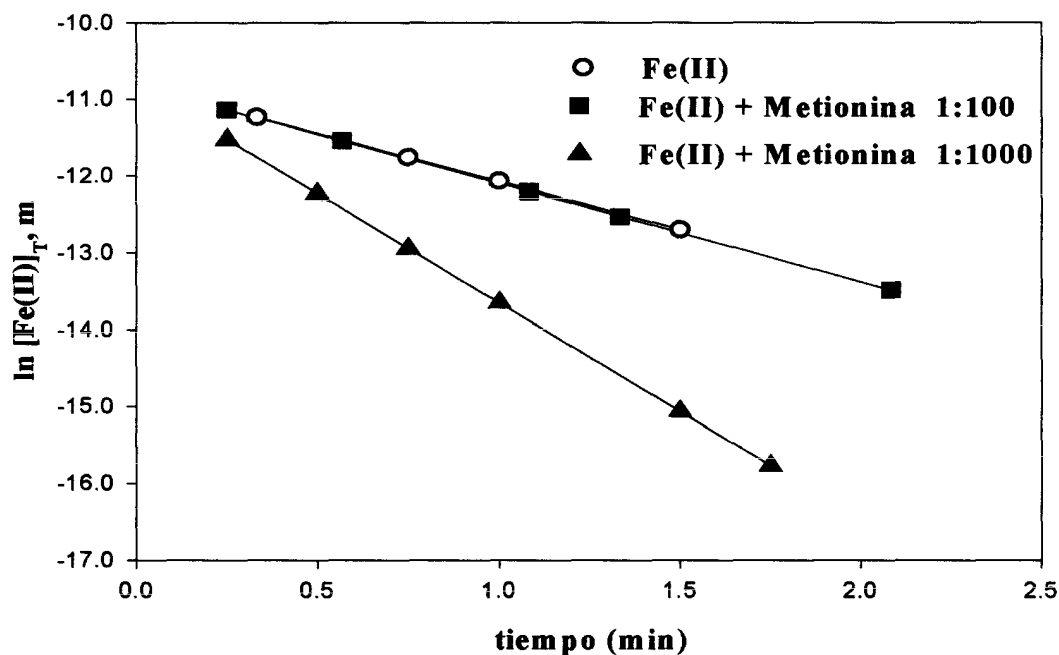


Figura 23.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina. Disoluciones 0.7m NaCl , $9 \cdot 10^{-3}\text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH}= 8.03$ (7.98 para el estudio $1:1000$) y 25° C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}\text{ m}$, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ y $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$.

La Tabla 13, resume los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina. Si comparamos los valores de las constantes de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-metionina, a una relación de concentraciones Fe(II)-metionina de $1:100$ al mismo valor de $\text{pH}(8.03)$, se observa un aumento en el valor de k_{co} de un 12.5% respecto a la oxidación del Fe(II) en ausencia de metionina, con una diferencia en los valores de los tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de 3.6 segundos.

En el caso de los valores de la constante de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-metionina, a una relación de concentraciones Fe(II)-metionina de $1:1000$ e igual valor de pH (7.98), la constante de velocidad se multiplica prácticamente por 3 , con una disminución en el tiempo de vida media desde 0.64 min (Tabla 9) para el Fe(II) a 0.24 min , para la relación $1:1000$.

Compuesto	k_1 y k_{co} min^{-1} ^a	$t_{1/2}$ min
Fe(II)	1.25 ± 0.03	0.55
Fe(II) + metionina 1:100	1.41 ± 0.01	0.49
Fe(II) + metionina 1:1000	2.83 ± 0.05 ^b	0.24

a) Valores de la media de mínimo dos estudios.

b) Valor medido a pH 7.98, el valor de k_1 del Fe(II) a pH = 7.98 es $k_1 = 1.08 \pm 0.14$.

Tabla 13.- Valores de las constantes de velocidad de pseudo-primero orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina, a pH = 8.03, 25 ° C. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m .

4.3.2 Efecto de la concentración.

La Figura 24 representa para las concentraciones iniciales de $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m y $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ y $1 \cdot 10^{-1}$ m, una curva de concentración $[\text{Fe(II)}]_T$ -tiempo, que evidencia que se cumple una cinética de orden 1 para las distintas relaciones de concentración Fe(II)-metionina estudiadas.

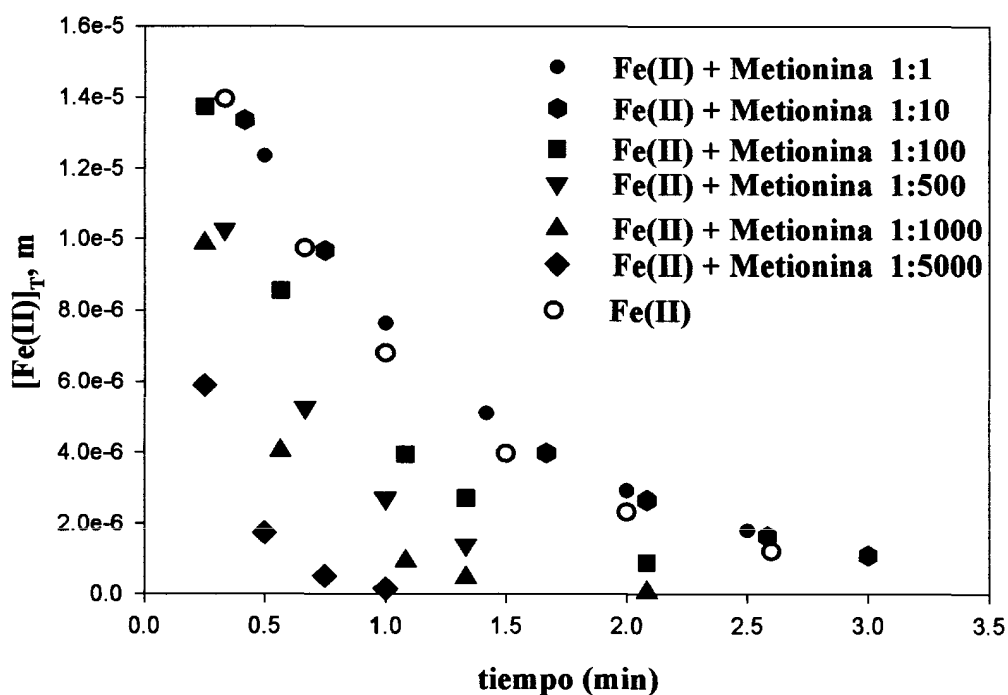


Figura 24.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 8.03 ± 0.04 y 25 ° C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

De esta gráfica podemos concluir que, como en el caso de la alanina, a relaciones de concentración Fe(II)-metionina inferiores a 1:100, la cantidad de complejo formado no afecta de manera apreciable en la velocidad de oxidación. En esta relación de concentraciones 1:100 y relaciones de concentración superiores, las velocidades de oxidación llegan a ser progresivamente más rápidas a medida que aumenta la concentración del compuesto orgánico.

El valor de la constante de velocidad obtenida, $k_{co} = 4,89 \pm 0.18 \text{ min}^{-1}$, en presencia de una concentración inicial de $[\text{metionina}]_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ (relación 1:5000), da un $t_{1/2} = 0.14 \text{ min}$, un valor que es casi 5 veces más rápido que en ausencia del compuesto orgánico, para el que obtenemos un valor de $t_{1/2} = 0.64 \text{ min}$.

4.3.3 Efecto del pH

El efecto del pH en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina a relaciones de concentración iniciales Fe(II)-metionina, 1:100 y 1:1000 aparece representado en las Figuras 25 y 26, ambas representaciones se fijan a la ecuación lineal (60).

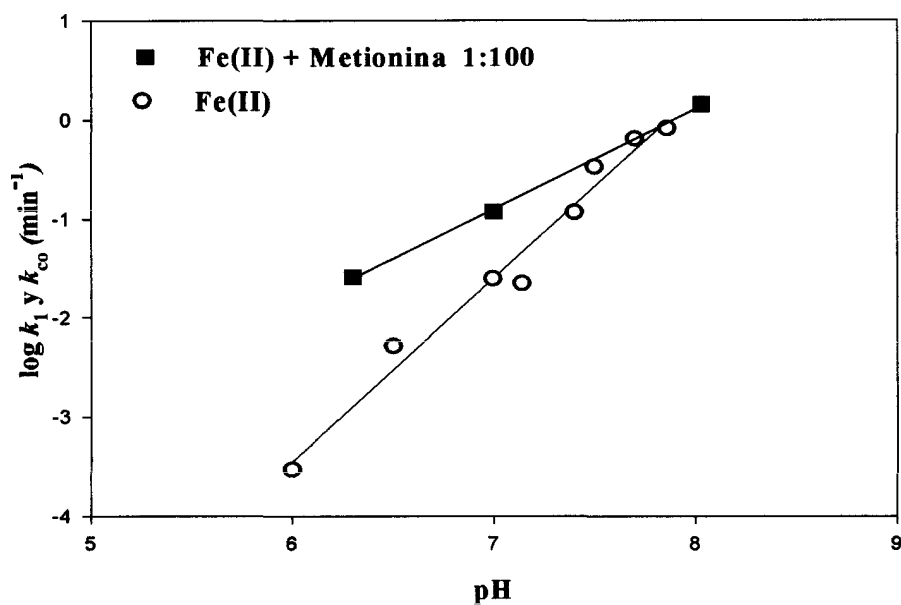


Figura 25.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} en ausencia y en presencia de metionina, disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

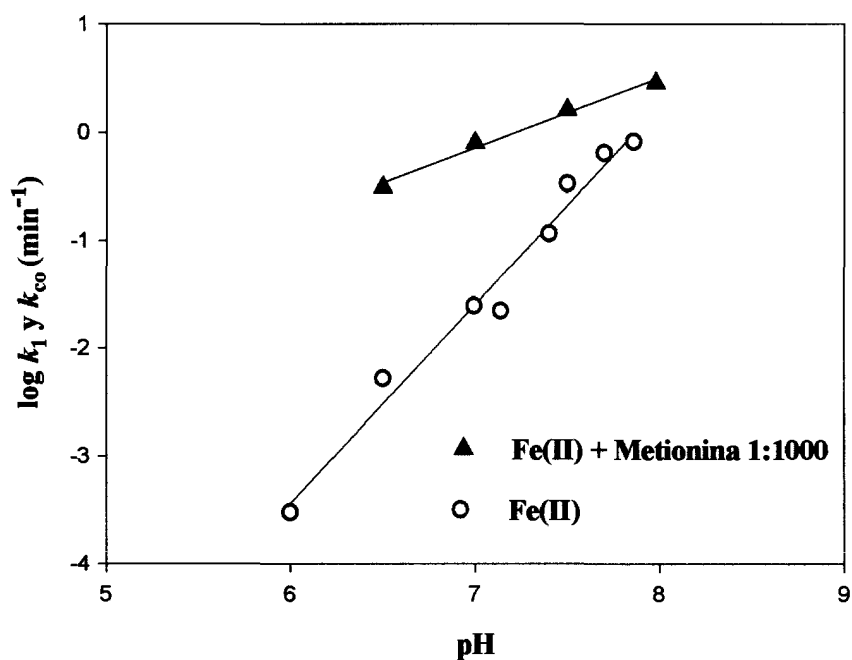


Figura 26.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} en ausencia y en presencia de metionina, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

Los coeficientes a y b de la dependencia del pH de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina a dos relaciones de concentración Fe(II)-metionina diferentes, 1:100 y 1:1000 aparecen recogidos en la Tabla 14. A la relación de concentración Fe(II)-metionina 1:100 se aprecia un aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) a valores de pH por debajo de 8 y a una relación de concentración Fe(II)-metionina 1:1000 se puede apreciar este aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II), en todo el rango de valores de pH estudiados.

La presencia de metionina a diferentes concentraciones afecta a la velocidad total del proceso, al verse influenciada la especiación en función del pH. El valor de b de la ecuación (60) se ve reducido desde un valor próximo a 2 hasta un valor de 0.64 a una concentración de metionina de $2 \cdot 10^{-2}$ m (Tabla 14).

Compuesto	rango de pH	a	b
Fe(II)	6-8	-14.51 ± 0.8	1.85 ± 0.15
Fe(II) + Metionina 1:100	6.3-8	-7.95 ± 1.91	1.00 ± 0.03
Fe(II) + Metionina 1:1000	6.5-8	-4.66 ± 0.37	0.64 ± 0.05

Tabla 14.- Coeficientes para la dependencia del pH de k_1 y k_{co} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina a relaciones de concentración Fe(II)-metionina, 1:100 y 1:1000.

4.3.4. Efecto de la Temperatura.

La dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura se presentan en las Figuras 27 y 28, de acuerdo con las representaciones de Arrhenius y de Eyring en un rango de T° entre 5-35 ° C, para la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina a relaciones iniciales de concentración Fe(II)-metionina, 1:100, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 8.03.

Los valores de A, E_a , ΔH^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 15.

Representación de Arrhenius.

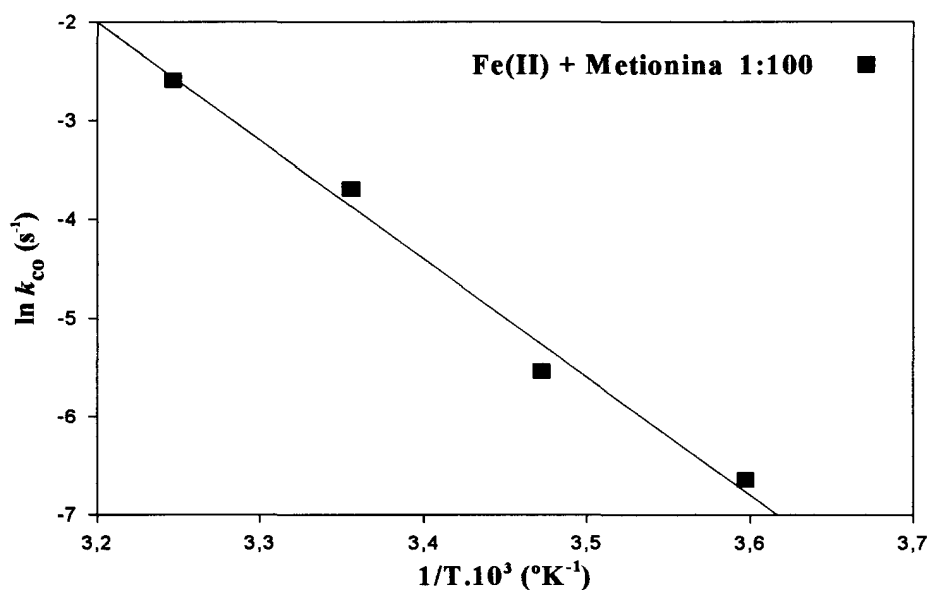


Figura 27. - Constante de pseudo-primer orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de metionina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 8.03 en función de la Temperatura (° K). $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[metionina] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Representación de Eyring

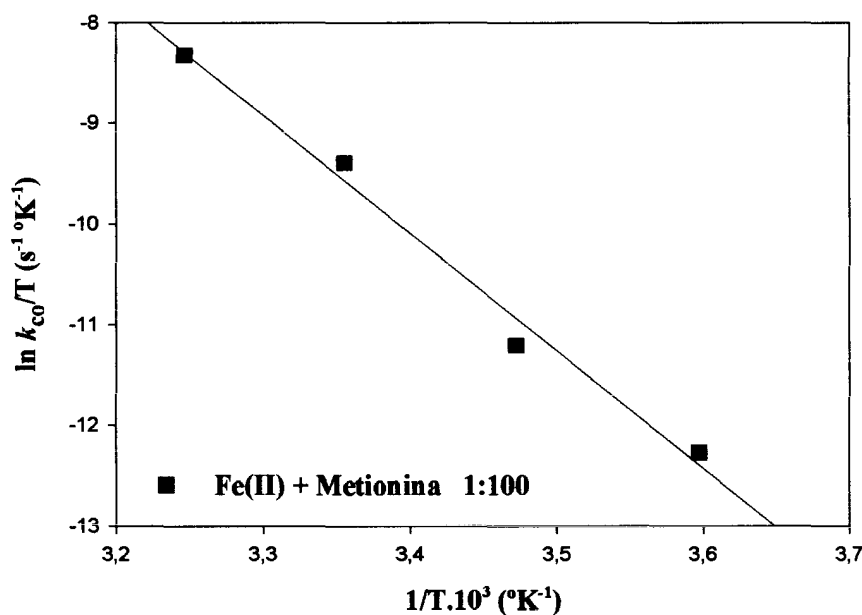


Figura 28.- Constante de pseudo-primer orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de metionina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 8.03 en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{K}$). $[\text{Fe(II)}]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$E_a = 99,68 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger} = 92,86 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger} = 49,31 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 15.- Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina, a relación Fe(II)-metionina, 1:100.

4.3.5 Efecto de la fuerza iónica.

Las Figuras 29 y 30 representan el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) a los valores de pH 8.03 y 7.98, respectivamente y a la temperatura de 25°C , en ausencia y en presencia de la metionina, a las relaciones de concentración iniciales Fe(II)-metionina de 1:100 y 1:1000. Los valores se fijan a la ecuación cuadrática (72).

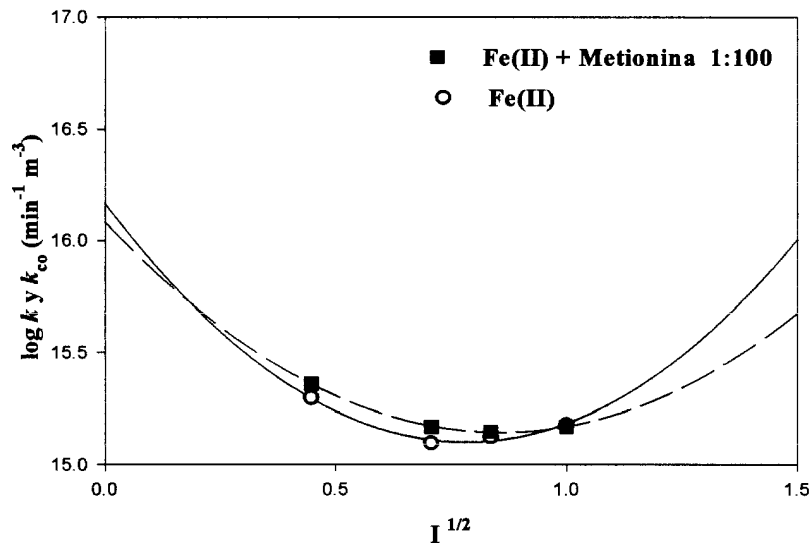


Figura 29. - Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de metionina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 8.03$ y 25°C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_o = 2 \cdot 10^{-5} \text{m}$, $[\text{metionina}]_o = 2 \cdot 10^{-3} \text{m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

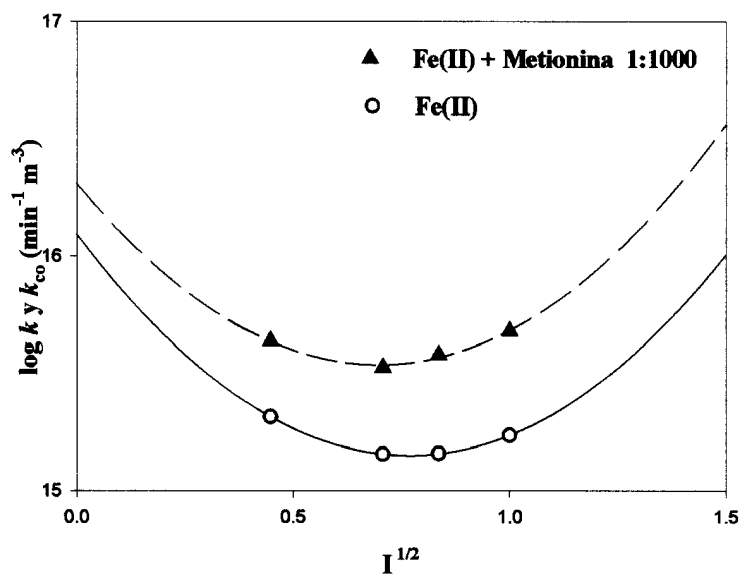


Figura 30.- Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de metionina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 7.98$ y 25°C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_o = 2 \cdot 10^{-5} \text{m}$, $[\text{metionina}]_o = 2 \cdot 10^{-2} \text{m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

Los valores de los coeficientes que determinan esta ecuación (72) para las dos relaciones de concentración, se dan en la Tabla 16. Los valores de las constantes de velocidad, para una $I = 0.7$ m, son: $\log k$ (a pH= 8.03) = 15.11 ± 0.21 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-3}$, $\log k_{\text{co}}$, para la metionina 1:100 al mismo pH es 15.14 ± 0.1 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-3}$. El $\log k$ del Fe(II) (a pH= 7.98) = 15.17 ± 0.02 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-3}$ y $\log k_{\text{co}}$, para la metionina 1:1000 al mismo pH es 15.57 ± 0.2 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-3}$. Se aprecia un aumento en la velocidad a las distintas fuerzas iónicas a concentraciones de metionina mayores.

Compuesto	$\log k_o$ ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-3}$)	a	b
Fe(II) ^a	16.17 ± 0.16	-2.72 ± 0.47	1.74 ± 0.33
Fe(II) + metionina 1:100 ^a	16.08 ± 0.04	-2.18 ± 0.16	1.27 ± 0.08
Fe(II) ^b	16.1 ± 0.01	-2.45 ± 0.03	1.6 ± 0.02
Fe(II) + metionina 1:1000 ^b	16.31 ± 0.11	-2.22 ± 0.33	1.59 ± 0.23

a) estudios a pH= 8.03

b) estudios a pH = 7.98

Tabla 16.- Valores de los coeficientes del efecto de la fuerza iónica para la reacción de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de metionina a 25 ° C, en disoluciones $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 .

4.4 GLICINA

4.4.1 Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de Glicina.

En la Figura 31 se ha representado el $\ln [\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) de la reacción de oxidación del Fe(II), en ausencia y en presencia del compuesto orgánico glicina, manteniendo la disolución saturada en oxígeno, a un valor de pH de 8.13 y temperatura de 25 ° C, en disoluciones 0.7m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 ,

para una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5}$ m a dos relaciones de concentración inicial Fe(II)-glicina, 1:100 y 1:1000.

Como ocurre para los anteriores aminoácidos estudiados la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina sigue una cinética de primer orden en presencia de las diferentes concentraciones de glicina .

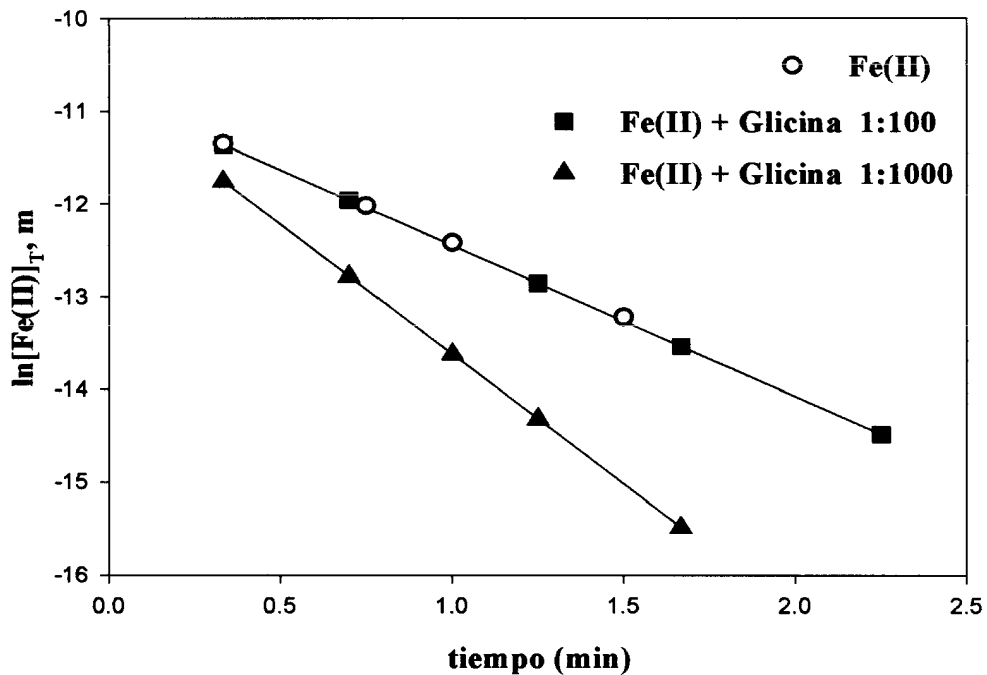


Figura 31.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina. Disoluciones 0.7 m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH= 8.13 y 25 ° C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

La Tabla 17, resume los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina. Para los valores de las constantes de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-glicina, a una relación de concentraciones Fe(II)-glicina de 1:100 al mismo valor de pH = 8.13, así como para los valores de los tiempos de vida media $t_{1/2}$ en estas condiciones no se encuentran diferencias significativas.

Por el contrario, si comparamos los valores de la constante de pseudo-primer orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-glicina, a una relación de concentraciones Fe(II)-glicina 1:1000 e igual valor de pH (8.13), se observa que la constante de velocidad, k_{co} , pasa a ser casi el doble de k_1 , con una disminución en el tiempo de vida media desde 0.43 min para el Fe(II) a un $t_{1/2} = 0.25$ min, para esta relación.

Compuesto	k_1 y k_{co} min^{-1} , ^a	$t_{1/2}$ min
Fe(II)	1.6 ± 0.14 (12) ^b	0.43
Fe(II) + Glicina 1:100	1.66 ± 0.07	0.42
Fe(II) + Glicina 1:1000	2.8 ± 0.07	0.25

a) Valores de la media de mínimo dos estudios.

b) Valor de la media del número de estudios entre paréntesis.

Tabla 17.- Valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina, a pH = 8.13 y 25 ° C. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

4.4.2 Efecto de la concentración.

La Figura 32 representa una curva concentración $[\text{Fe(II)}]_T$ -tiempo, que evidencia una cinética de orden 1, para concentraciones iniciales de $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m y $[\text{glicina}]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ m.

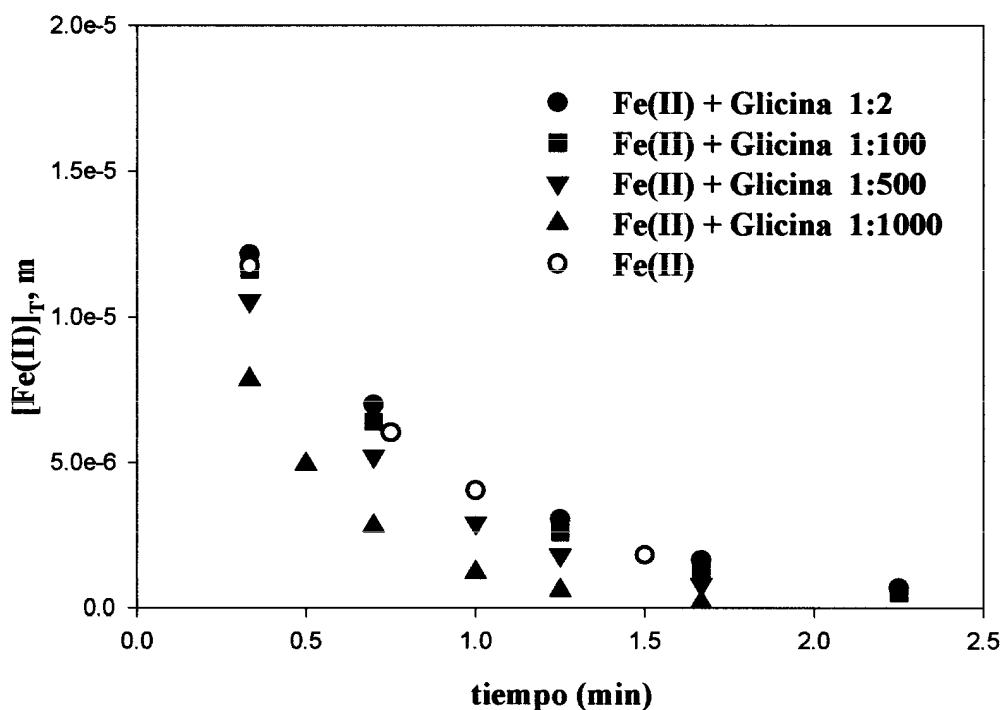


Figura 32.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 8.13 y 25 ° C. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

Se puede apreciar en la Figura 32 que sólo a relaciones de concentración Fe(II)-glicina mayores de 1:100, existe un cambio apreciable en la constante de velocidad, con respecto a la cinética de oxidación del Fe(II) cuando el compuesto orgánico no está presente.

En ausencia del compuesto orgánico la constante de velocidad para el Fe(II), k_1 , para un valor de pH de 8.13 da un $t_{1/2} = 0.43$ min, un valor que es casi el doble que el que encontramos para la constante de velocidad, k_{co} , en presencia de una $[glicina]_0 = 1 \cdot 10^{-1}$ m, que da un $t_{1/2} = 0.24$ min.

4.4.3 Efecto del pH.

Las Figuras 33 y 34 son las representaciones del efecto del pH en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia del aminoácido glicina a relaciones de concentración iniciales Fe(II)-glicina, 1:100 y 1:1000. Ambas representaciones se ajustan a la ecuación lineal (60), ya descrita.

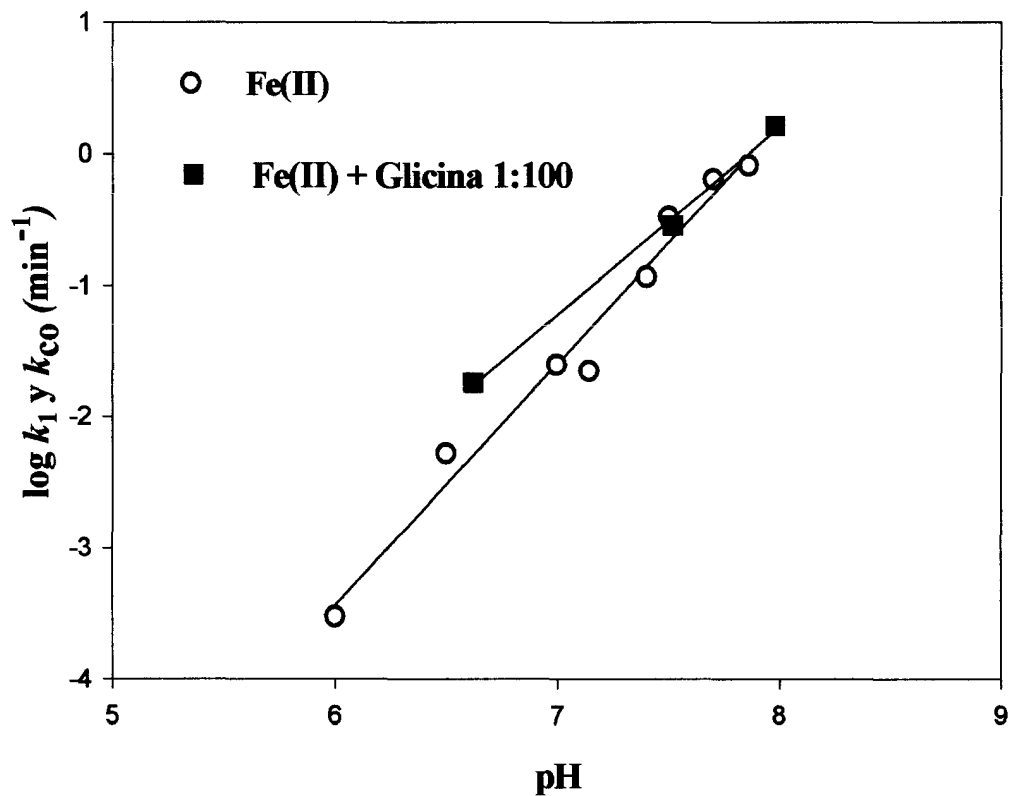


Figura 33.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} , en ausencia y en presencia de glicina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

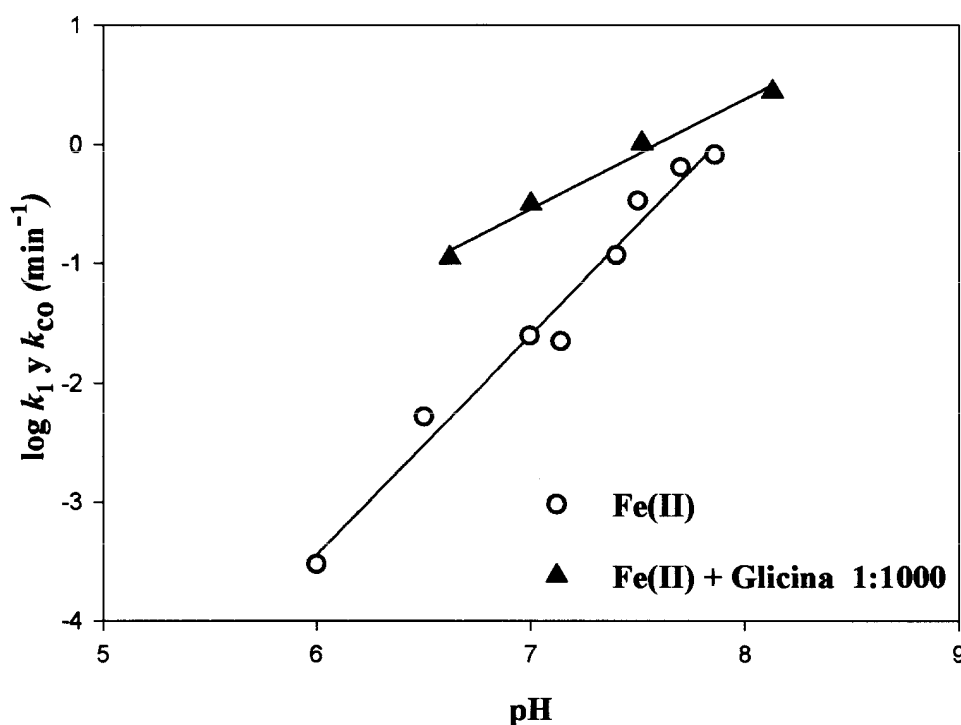


Figura 34.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} , en ausencia y en presencia de glicina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃, a 25° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

Los coeficientes a y b de la dependencia del pH de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina a dos relaciones de concentración Fe(II)-glicina, 1:100 y 1:1000 aparecen recogidos en la Tabla 18.

A la relación de concentración Fe(II)-glicina 1:1000 se aprecia un claro aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) en todo el rango de valores de pH estudiados. A una relación Fe(II)-glicina 1:100 este efecto no es tan marcado pero la pendiente de la recta ($b = 1.42$) nos indica que la dependencia de la velocidad de oxidación del Fe(II) no es proporcional a la concentración de los iones hidroxilo elevados al cuadrado, al verse afectado por la especiación del compuesto orgánico.

Compuesto	rango de pH	a	b
Fe(II)	6-8	-14.51± 0.8	1.85 ± 0.15
Fe(II) + glicina 1:100	6.5-8	-11.19± 0.56	1.42 ± 0.07
Fe(II) + glicina 1:1000	6.5-8	-7.00± 0.53	0.92 ± 0.07

Tabla 18.- Coeficientes para la dependencia del pH de k_1 y k_{∞} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina a relaciones de concentración Fe(II)-glicina, 1:100 y 1:1000.

4.4.4 Efecto de la Temperatura.

Las Figuras 35 y 36 son las representaciones de Arrhenius y de Eyring en el rango de T° entre 5-35 ° C para la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a relaciones iniciales de concentración Fe(II)-glicina 1:100, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 8.13.

Los valores de A, E_a , ΔH^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 19.

La presencia de glicina reduce la E_a del proceso desde un valor de 106,6 kJ mol⁻¹ para el Fe(II) solo a un valor de $E_a = 89,37$ kJ mol⁻¹, facilitando la oxidación del Fe(II), proceso que transcurre con un menor aumento de la entropía para el estado de transición de sólo $\Delta S^{\ddagger} = 16,63$ J mol⁻¹

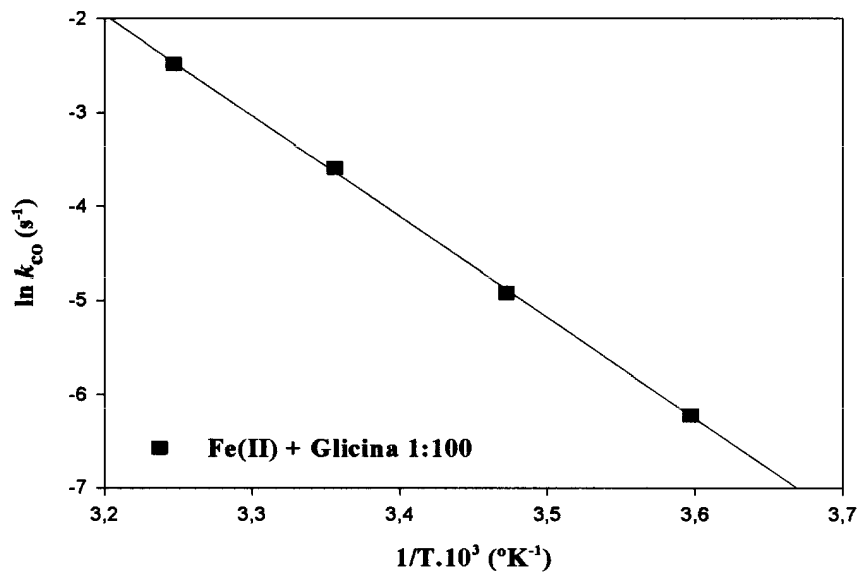


Figura 35. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de glicina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH 8.13 en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{K}$). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Representación de Eyring

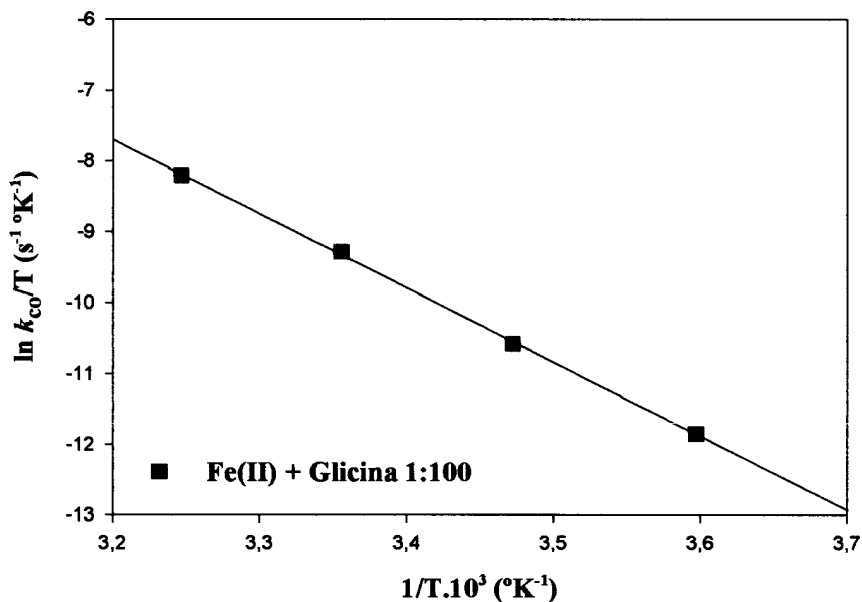


Figura 36. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de glicina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH 8.13 en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{K}$). $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 1,23 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$E_a = 89,37 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 86,96 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = 16,63 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 19.-Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina, a relación Fe(II)-glicina, 1:100.

4.4.5 Efecto de la Fuerza Iónica.

Las Figuras 37 y 38 representan el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) a un pH = 8.13 y temperatura 25 ° C , en ausencia y presencia de la glicina, a las relaciones de concentración iniciales Fe(II)-glicina 1:100 y 1:1000. Los valores se ajustan como para los compuestos orgánicos anteriores a una ecuación cuadrática (72).

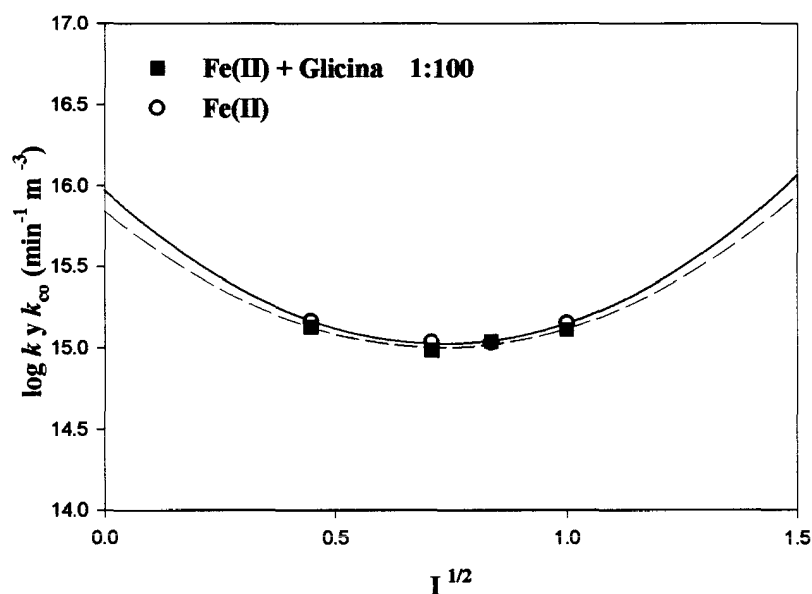


Figura 37.- Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} (min⁻¹ m⁻³), en ausencia y en presencia de glicina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 8.13 y 25 ° C en función de la fuerza iónica. $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[glicina]_o = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

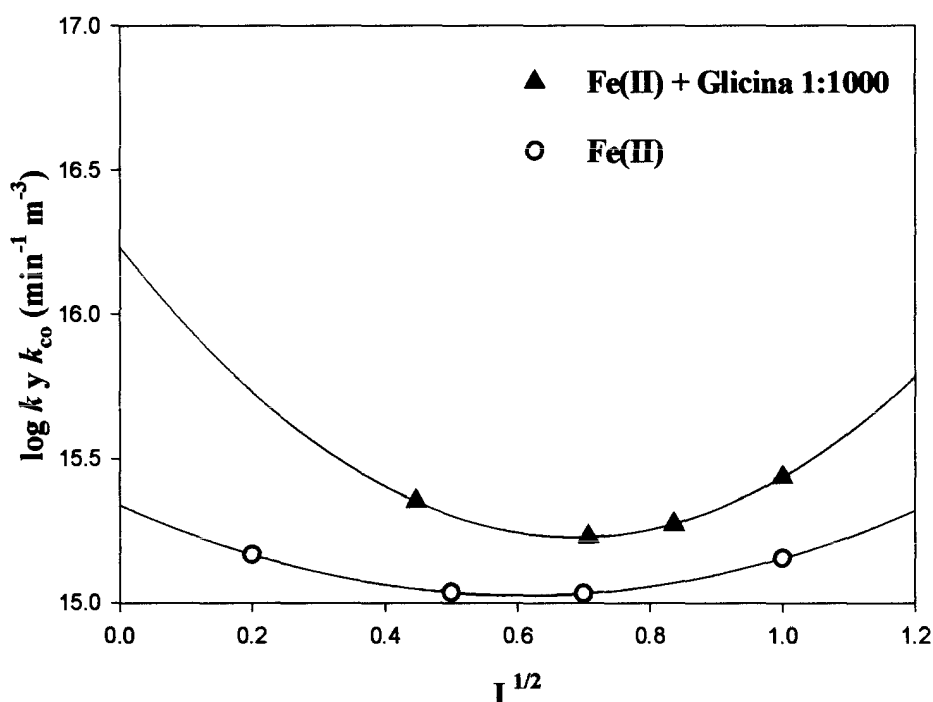


Figura 38.- Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de glicina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 8.13$ y 25°C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{m}$, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

Los valores de los coeficientes que determinan esta ecuación (72) para las dos relaciones de concentración, aparecen en la Tabla 20. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, $\log k$ y $\log k_{co}$, para el Fe(II) y Fe(II)-glicina, a relaciones de concentración 1:100 y 1:1000, respectivamente, a $\text{pH} = 8.13$, para una $I = 0.7 \text{m}$ son: $\log k = 15.04 \pm 0.2 \text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$; $\log k_{co}$, para la glicina 1:100 es $15.02 \pm 0.3 \text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$ y el $\log k_{co}$, para la glicina 1:1000 es $15.27 \pm 0.02 \text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$. Se aprecia un aumento en la velocidad a las distintas fuerzas iónicas a la relación de concentración Fe(II)- glicina 1:1000 y ningún efecto apreciable a una relación 1:100.

Compuesto	$\log k_o$ ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$)	a	b
Fe(II)	15.97 ± 0.11	-2.58 ± 0.33	1.76 ± 0.23
Fe(II) + glicina 1:100	15.84 ± 0.18	-2.3 ± 0.53	$1,58 \pm 0.37$
Fe(II) + glicina 1:1000	16.23 ± 0.01	-2.92 ± 0.03	2.12 ± 0.02

Tabla 20.- Valores de los coeficientes del efecto de la fuerza iónica para la reacción de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de glicina a pH= 8.13 y 25 ° C, en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{m NaHCO}_3$.

4.5 LISINA

4.5.1 Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de lisina.

La representación del $\ln [\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) para la oxidación del Fe(II), en ausencia y en presencia del compuesto orgánico lisina, manteniendo la disolución saturada de oxígeno, a un valor de pH de 7.98 y temperatura de 25 ° C, en disoluciones 0.7m NaCl y 0.009m NaHCO_3 aparece recogida en la Figura 39 para una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5} \text{m}$ a dos relaciones de concentración inicial Fe(II)-Lisina, 1:100 y 1:1000.

La Figura 39 muestra que la lisina, en las condiciones estudiadas en este trabajo presenta una cinética de oxidación del Fe(II) de primer orden.

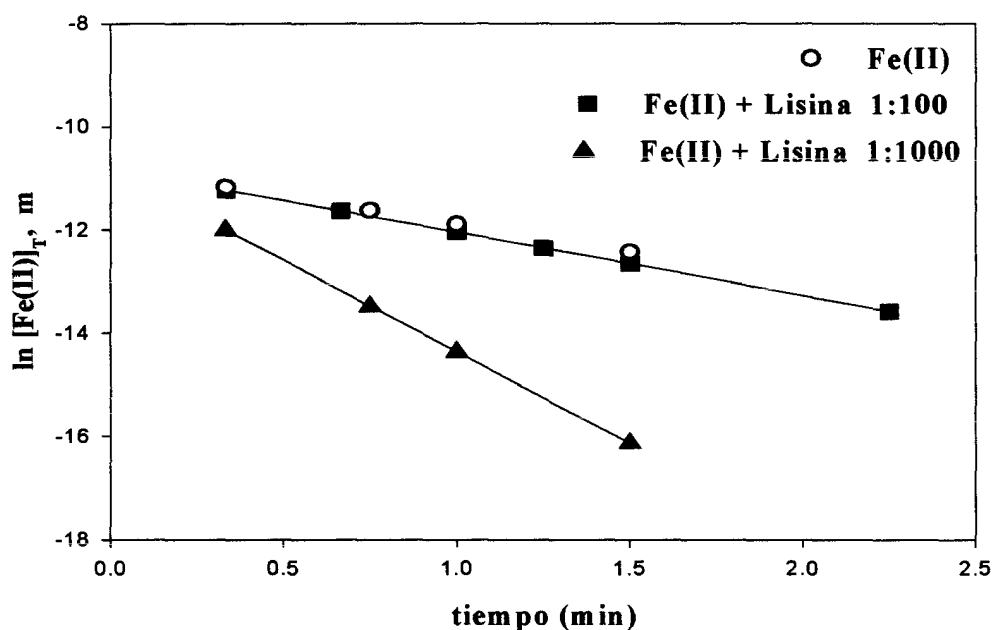


Figura 39.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$, a pH = 7.98 y 25 ° C. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[lisina]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[lisina]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

La Tabla 21, resume los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primero orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina. Para los valores de las constantes de pseudo-primero orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-lisina, a una relación de concentraciones Fe(II)-lisina de 1:100 al mismo valor de pH= 7.98, se observa un ligero aumento en la constante de velocidad de un 12,2%, con una disminución en el tiempo de vida media desde 0.64 min en ausencia del compuesto orgánico a un $t_{1/2} = 0.56$ min. El aumento de la concentración del Fe(II) complejoado a la lisina a una relación 1:1000 respecto a 1:100 es responsable del importante efecto observado en la cinética de oxidación del Fe(II).

De esta manera, si comparamos los valores de la constante de pseudo-primero orden, k_1 , del Fe(II) y k_{co} , del Fe(II)-lisina, a una relación de concentraciones Fe(II)-lisina de 1:1000 a pH = 7.98, se observa que la constante

de velocidad, k_{co} , pasa a ser más del triple de k_1 , con una disminución en el tiempo de vida media desde 0.64 min para el Fe(II) a un $t_{1/2} = 0.19$ min, para la relación Fe(II)-lisina, 1:1000.

Compuesto	k_1 y k_{co} min^{-1} ^a	$t_{1/2}$ min
Fe(II)	1.08 ± 0.14	0.64
Fe(II) + Lisina 1:100	1.23 ± 0.06	0.56
Fe(II) + Lisina 1:1000	3.55 ± 0.07	0.19

a) Valores de la media de mínimo dos estudios

Tabla 21.- Valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina, a pH = 7.98, 25 ° C, disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 , $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

4.5.2 Efecto de la Concentración.

La Figura 40 muestra que para concentraciones iniciales de $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m y $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ m, a relaciones de concentración Fe(II)-lisina mayores de 1:100, comienza a existir un cambio apreciable en la constante de velocidad de oxidación, alcanzándose valores de k_{co} a relación Fe(II)-lisina 1:1000 de 3.55, un valor que se corresponde con un $t_{1/2} = 0.19$ min. En todos los casos, la oxidación del Fe(II) presenta una cinética de primer orden en presencia de lisina.

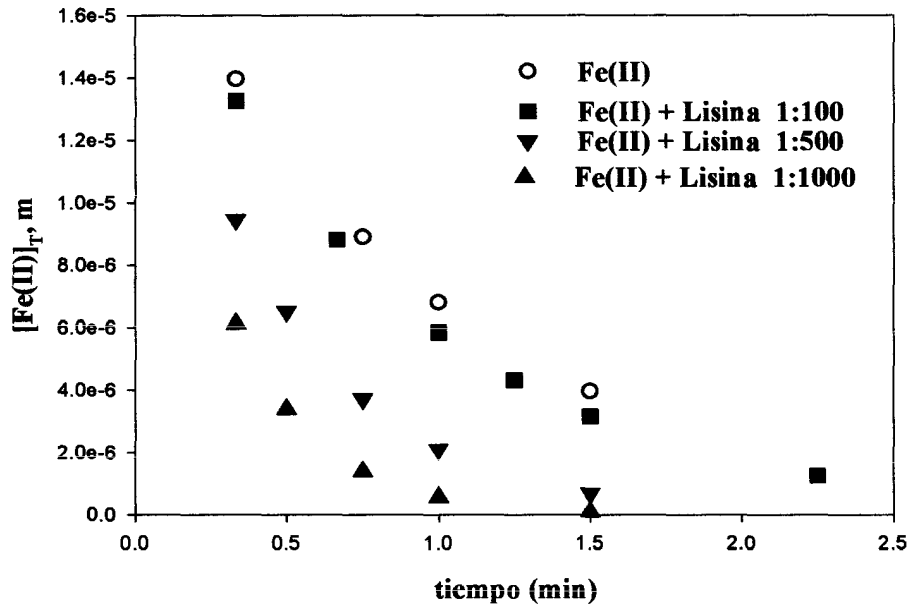


Figura 40.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 7.98 y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

4.5.3 Efecto del pH.

Las Figuras 41 y 42 son las representaciones del efecto del pH en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia del aminoácido lisina a relaciones de concentración Fe(II)-lisina, 1:100 y 1:1000. Ambas representaciones se fijan a la ecuación lineal (60).

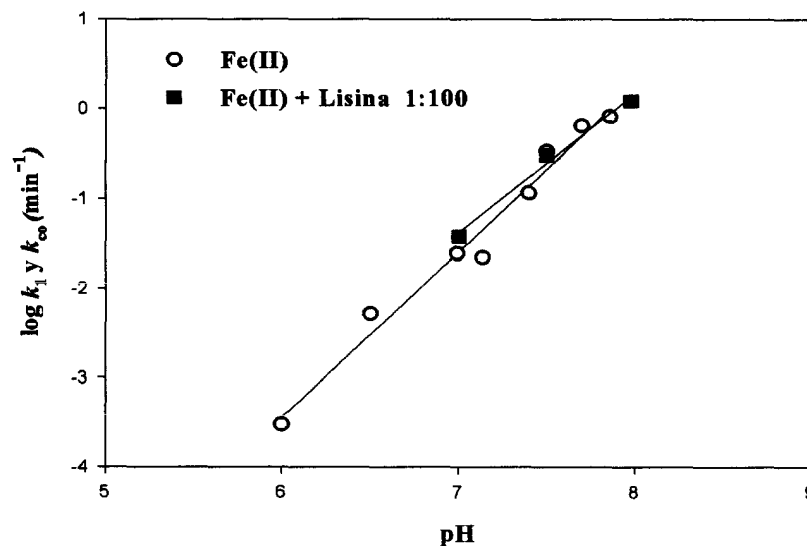


Figura 41. - Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} , en ausencia y en presencia de lisina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a 25°C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

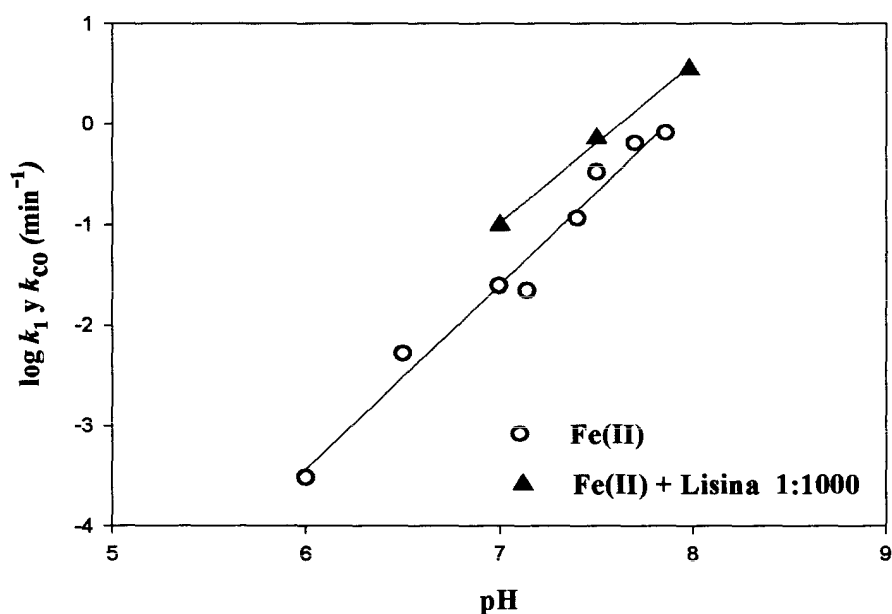


Figura 42.- Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} , en ausencia y en presencia de lisina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25 ° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

Los coeficientes a y b de la dependencia del pH de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina a dos relaciones de concentración Fe(II)-lisina distintas, 1:100 y 1:1000 aparecen recogidos en la Tabla 22.

A la relación de concentración Fe(II)-lisina 1:1000 se aprecia un claro aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) en todo el rango de valores de pH estudiados. A una relación Fe(II)-lisina 1:100 este aumento no es tan acusado.

Compuesto	rango de pH	a	b
Fe(II)	6-8	-14.51± 0.8	1.85 ± 0.15
Fe(II) + Lisina 1:100	7-8	-12.17 ± 1.18	1.54 ± 0.16
Fe(II) + Lisina 1:1000	7-8	-12.09± 0.63	1.59 ± 0.08

Tabla 22.- Coeficientes para la dependencia del pH de k_1 y k_{∞} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina a relaciones de concentración Fe(II)-lisina, 1:100 y 1:1000.

4.5.4 Efecto de la Temperatura.

Las figuras 43 y 44 son las representaciones de Arrhenius y de Eyring en un rango de temperatura entre 5-35 ° C, para la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina a una relación inicial de concentración Fe(II)-lisina 1:100, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 7.98.

Los valores de A, Ea, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 23.

Representación de Arrhenius

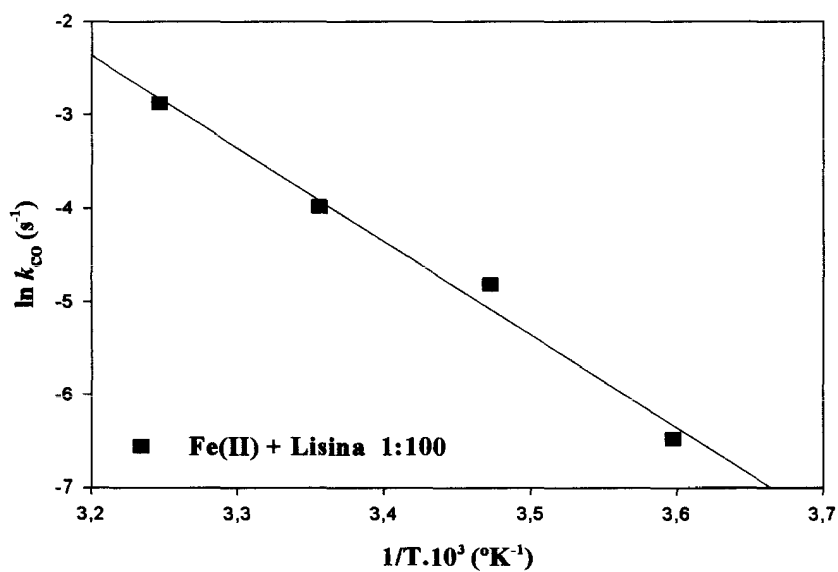


Figura 43. - Constante de pseudo-primer orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de lisina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 7.98 en función de la Temperatura ($^\circ K$). $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[lisina] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Representación de Eyring

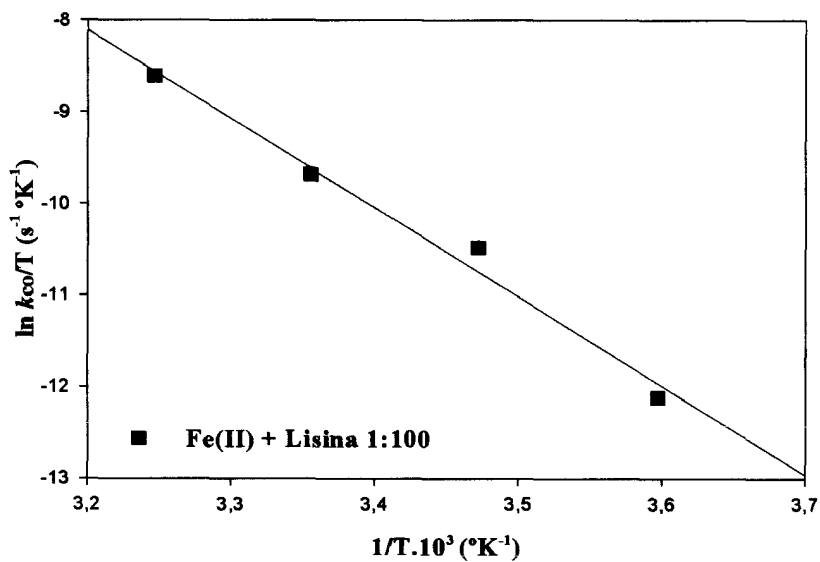


Figura 44. - Constante de pseudo-primer orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de lisina en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 7.98 en función de la Temperatura ($^\circ K$). $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[lisina] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 7,53 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$E_a = 83,14 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 80,73 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -6,56 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 23.- Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina, a relación Fe(II)-lisina, 1:100.

4.5.5 Efecto de la fuerza iónica.

Las Figuras 45 y 46 representan el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) a un pH y temperatura de 7.98 y 25 ° C, en ausencia y presencia de la lisina, a las relaciones Fe(II)-lisina 1:100 y 1:1000. Los valores se fijan a la ecuación cuadrática (72).

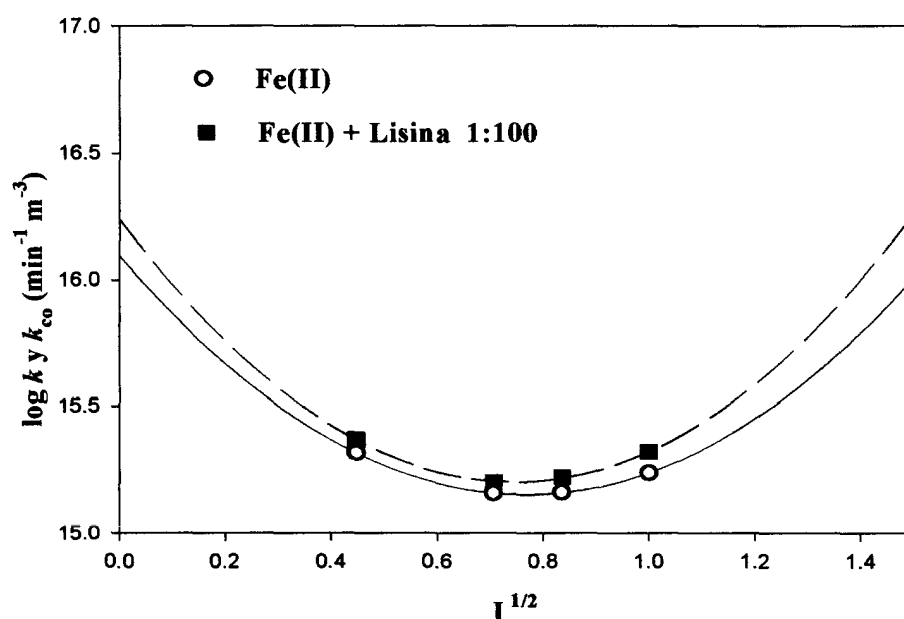


Figura 45. - Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} (min⁻¹ m⁻³), en ausencia y en presencia de lisina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 7.98 y 25 ° C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

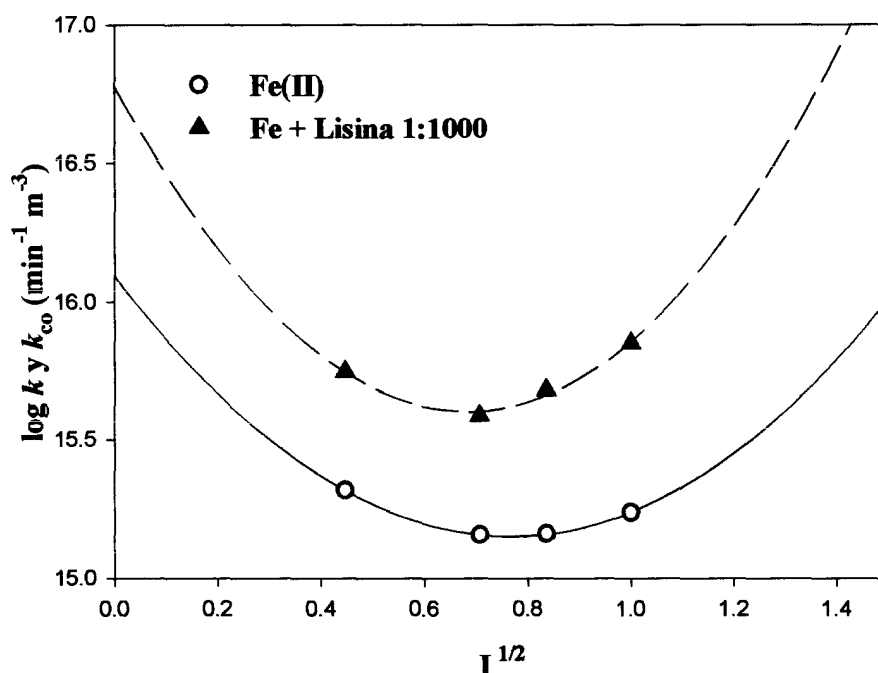


Figura 46.- Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{co} ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de lisina en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 7.98$ y 25° C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

Los valores de los coeficientes que determinan esta ecuación (72) para las dos relaciones de concentración, se dan en la Tabla 24. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad, $\log k$ y $\log k_{co}$, para el Fe(II) y Fe(II)-lisina, a relaciones de concentración 1:100 y 1:1000, respectivamente, a $\text{pH} = 7.98$, para una $I = 0.7 \text{ m}$ son: $\log k = 15.17 \pm 0.02 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-3}$; $\log k_{co}$, para la lisina 1:100 es $15.22 \pm 0.08 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ y el $\log k_{co}$, para la lisina 1:1000 es $15.67 \pm 0.35 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Se aprecia un incremento en la velocidad a las distintas fuerzas iónicas a la relación de concentración Fe(II)- lisina 1:1000.

Compuesto	$\log k_o$ ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$)	a	b
Fe(II)	16.1 ± 0.01	-2.45 ± 0.03	1.6 ± 0.02
Fe(II) + lisina 1:100	16.24 ± 0.04	-2.78 ± 0.11	$1,87 \pm 0.08$
Fe(II) + lisina 1:1000	16.78 ± 0.17	-3.44 ± 0.49	$2,52 \pm 0.34$

Tabla 24.- Valores de los coeficientes del efecto de la fuerza iónica para la reacción de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de lisina a pH= 7.98 y 25 ° C, en disoluciones $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 .

Por el comportamiento particular encontrado para la cisteína, en lugar de presentar sus resultados a continuación de los obtenidos para los otros aminoácidos estudiados, se ha decidido presentar sus resultados al final de esta sección. Acto seguido se comentan los resultados obtenidos para los dos agentes quelantes estudiados en este trabajo.

4.6. EGTA

4.6.1 Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA.

La oxidación del Fe(II) en presencia del agente quelante EGTA, se estudió en función del pH (6-8), fuerza iónica (0.2-1 m) y temperatura (5-35 ° C) en disoluciones de NaCl tamponadas con $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 y a diferentes relaciones de concentración Fe(II)-EGTA.

En todos los estudios a las diferentes condiciones experimentales de trabajo y durante todo el período de observación, la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA, se ve inhibida con respecto a la oxidación del Fe(II) cuando el EGTA no está presente.

Las Figuras 47, 48, 49 y 50 representan los resultados que hemos obtenido al estudiar los efectos de la concentración, el pH, la temperatura y la fuerza iónica de la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia del EGTA. En las mismas gráficas

se dan los resultados de la oxidación del Fe(II), en ausencia del EGTA e iguales condiciones experimentales, a efectos de comparación.

4.6.2. Efecto de la concentración.

En la Figura 47 podemos observar los resultados obtenidos en la oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA, para un valor de pH =7.98, 25 °C de temperatura, en disoluciones 0.7m de NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO₃ a relaciones de concentración Fe(II)-EGTA de 1:1 y 1:100. Se aprecia, por tanto, que el proceso de oxidación del Fe(II), es inhibido incluso a una relación de concentración de 1:1, a consecuencia de la formación del complejo estable Fe(II)-EGTA.

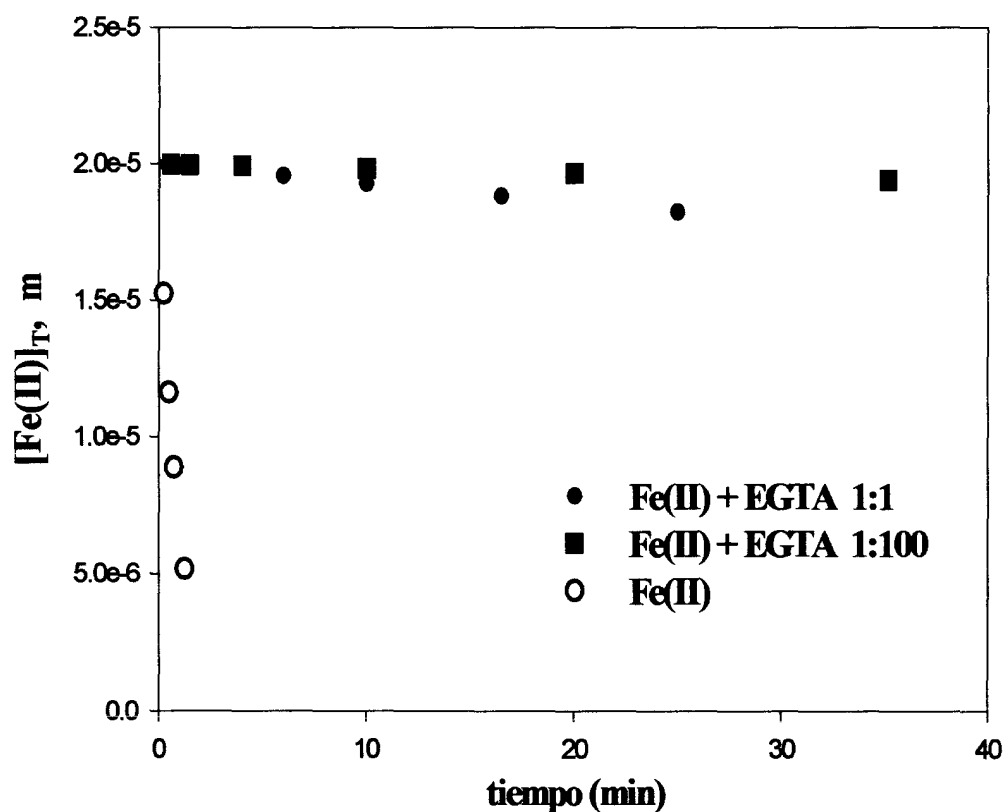


Figura 47.- Efecto de la concentración en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EGTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m y $[\text{EGTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a 25 ° C.

4.6.3. Efecto del pH.

La Figura 48 representa los resultados obtenidos en la oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA, a una relación de concentración Fe(II)-EGTA 1:100, para los valores de pH = 7.5 y pH = 7.98, a una temperatura de 25 ° C y en disoluciones 0.7m de NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO₃, así como los valores encontrados para la oxidación del Fe(II) en ausencia de este agente quelante para las mismas condiciones de trabajo. Para el rango de pH de la mayoría de las aguas naturales, entre 7.5 y 8, el proceso de inhibición no se ve afectado por el pH, permitiendo mantener en disolución el Fe(II) en un medio altamente óxico.

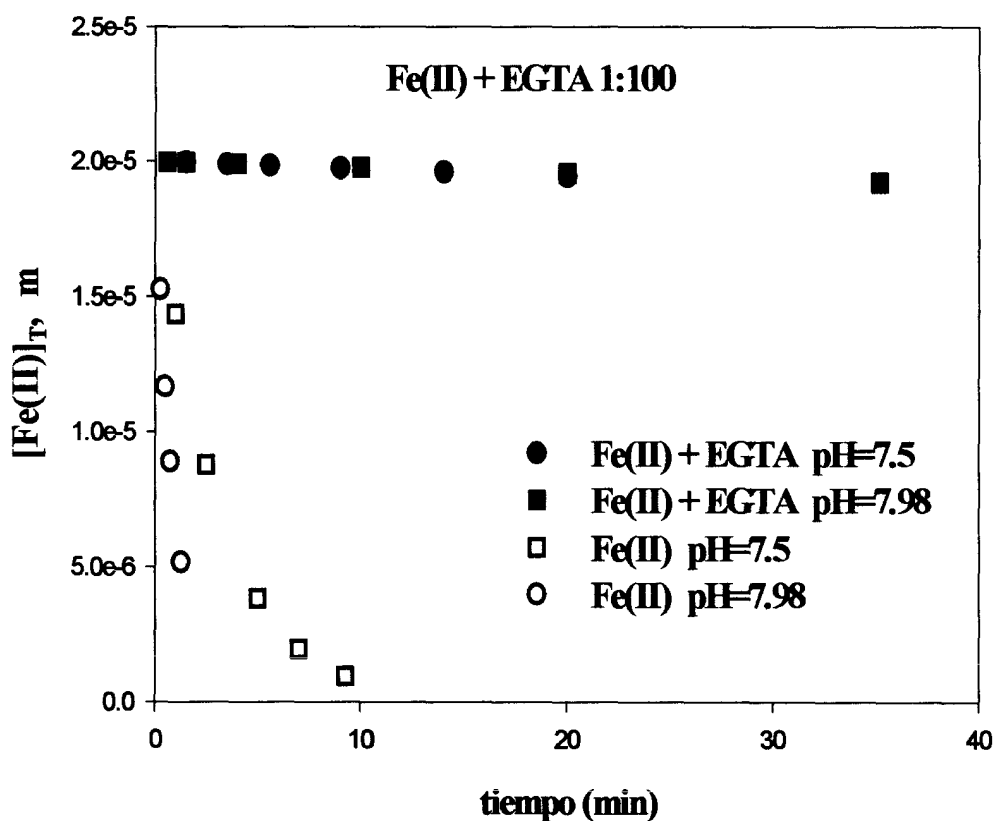


Figura 48.- Efecto del pH en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[EGTA]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. 0.7m NaCl, 0.009m NaHCO₃ a 25 ° C.

4.6.4. Efecto de la Temperatura.

La Figura 49 representa a dos valores de temperatura diferentes, 15° y 25° C, los resultados obtenidos en la oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA, a una relación de concentración Fe(II)-EGTA de 1:100, pH =7.98, en disoluciones 0.7m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 . El complejo formado es altamente estable a estos valores de temperatura, con una energía de activación mínima.

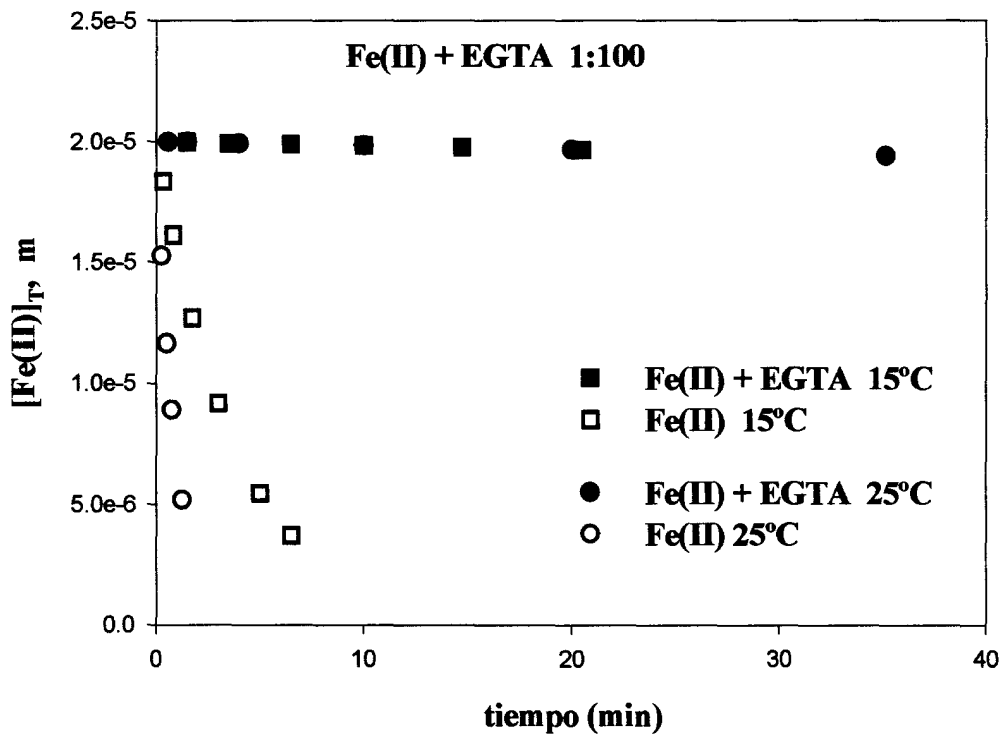


Figura 49.- Efecto de la temperatura en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EGTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH =7.98.

4.6.5. Efecto de la fuerza iónica.

Los resultados obtenidos en la oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA, a una relación de concentración Fe(II)-EGTA de 1:100, para los valores de $I = 0.2$ y $I = 0.7$, a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7.98$, en disoluciones $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 , se representan en la Figura 50. Otra vez, se pone de manifiesto el efecto inhibitor del EGTA en la cinética de oxidación del Fe(II) en las condiciones estudiadas.

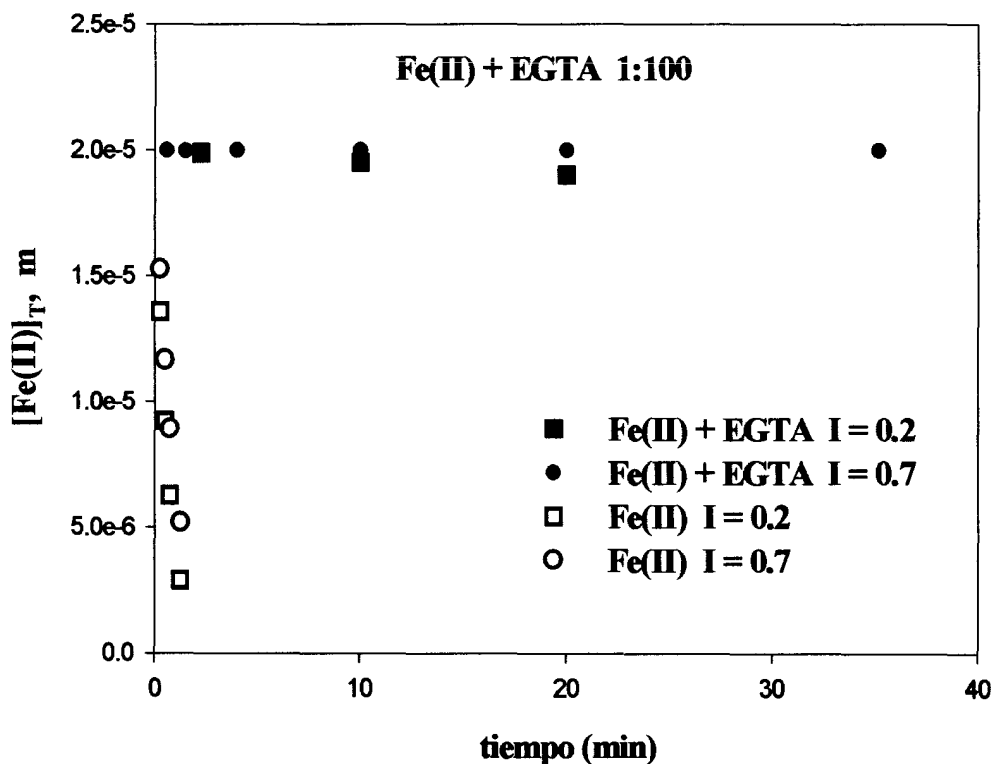


Figura 50.- Efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia de EGTA. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EGTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. 0.009m NaHCO_3 a $\text{pH} = 7.98$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.7. EDTA.

4.7.1 Cinética de Oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA.

La Figura 51 muestra la representación del $\ln [\text{Fe(II)}]_T$ frente al tiempo (53) para la reacción de oxidación del Fe(II), en ausencia y en presencia del agente quelante EDTA, manteniendo la disolución saturada de oxígeno, a un valor de pH de 7.98 y una temperatura de 25 ° C, en disoluciones 0.7m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a una concentración inicial de Fe(II) de $2 \cdot 10^{-5}$ m a la relación de concentración Fe(II)-EDTA, 1:100.

De la representación en la Figura 51 deducimos que la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA sigue una cinética de primer orden en presencia de este compuesto orgánico, a la relación de concentración estudiada. El EDTA al contrario que el EGTA, acelera la reacción de oxidación del Fe(II).

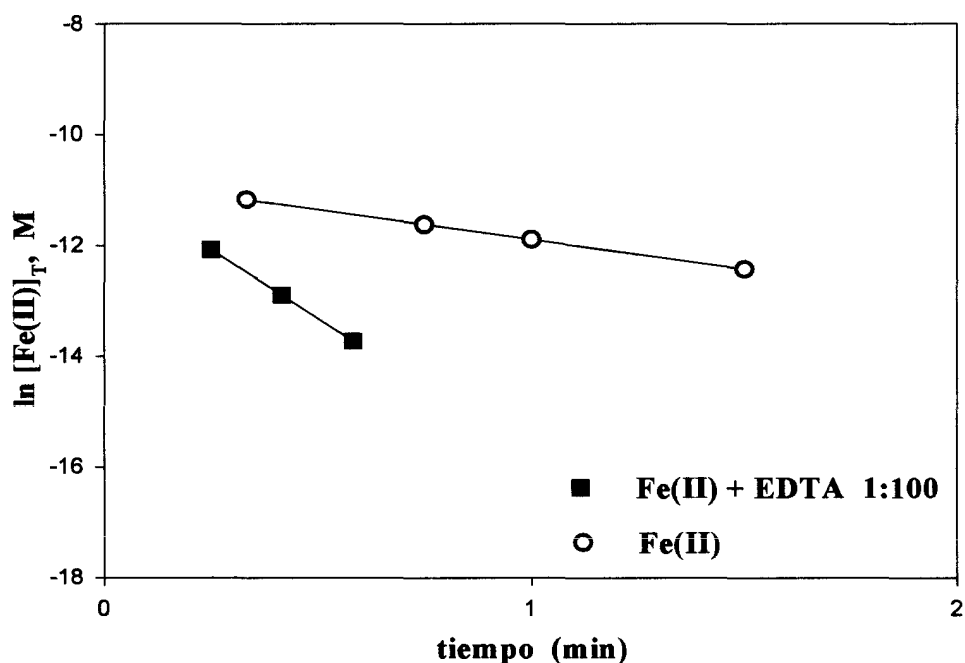


Figura 51.- Cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA, disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 7.98 y 25° C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

La Tabla 25, resume los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA, a una relación de concentración Fe(II)-EDTA 1:100. El valor de k_{co} encontrado se multiplica casi por 5, lo que disminuye el tiempo de vida media desde 0.64 min en ausencia del compuesto orgánico a un $t_{1/2} = 0.19$ min, a la relación de concentración mencionada.

Compuesto	k_1 y k_{co} min^{-1} ^a	$t_{1/2}$ min
Fe(II)	1.08 ± 0.14	0.64
Fe(II) + EDTA 1:100	4.99 ± 0.44	0.14

a) Valores de la media de mínimo dos estudios

Tabla 25.- Valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, k_1 y k_{co} , y tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA, a pH = 7.98, 25 ° C, disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

4.7.2. Efecto del pH.

La Figura 52 es la representación del efecto del pH en la cinética de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA a relación de concentración inicial Fe(II)-EDTA, 1:100. Esta representación se ajusta a la ecuación lineal (60).

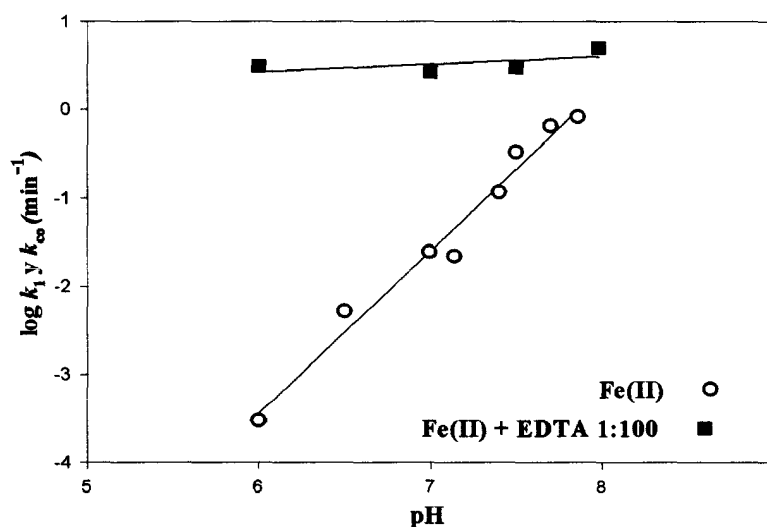


Figura 52. - Valores de las constantes de velocidad de la oxidación del Fe(II), k_1 y k_{co} , en ausencia y en presencia de EDTA en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a 25° C en función del pH. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Los coeficientes a y b de la ecuación a la que se ajusta la constante de velocidad, $\log k_{co} = a + b \text{ pH}$, que nos permiten conocer la dependencia de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA a la relación de concentración Fe(II)-EDTA, 1:100 y 1:1000, con el pH, aparecen recogidos en la Tabla 26. En la Figura 52 se puede apreciar un aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia del EDTA independientemente del pH, en el rango de 6 a 7.98.

Compuesto	Rango de pH	a	b
Fe(II)	6-8	-14.51± 0.8	1.85 ± 0.15
Fe(II) + EDTA 1:100	6-8	-0.08 ± 0.57	0.08 ± 0.08

Tabla 26.- Coeficientes para la dependencia del pH de k_1 y k_{co} para la oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA a relación de concentración Fe(II)-EDTA, 1:100.

4.7.3 Efecto de la Temperatura.

Las Figuras 53 y 54 son las representaciones de Arrhenius y de Eyring que determinan el efecto de la temperatura, en un rango entre 5-35 ° C, en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA a una relación inicial de concentración Fe(II)-EDTA 1:100, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH 7.98.

Los valores de A, Ea, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger derivados de estas representaciones aparecen en la Tabla 27.

Representación de Arrhenius.

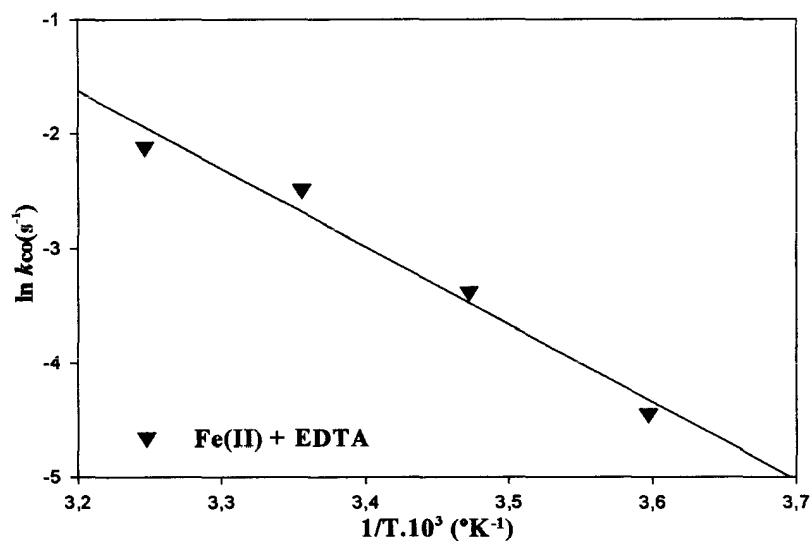


Figura 53. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ a pH = 7.98 en función de la Temperatura($^{\circ}K$). $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[EDTA] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Representación de Eyring.

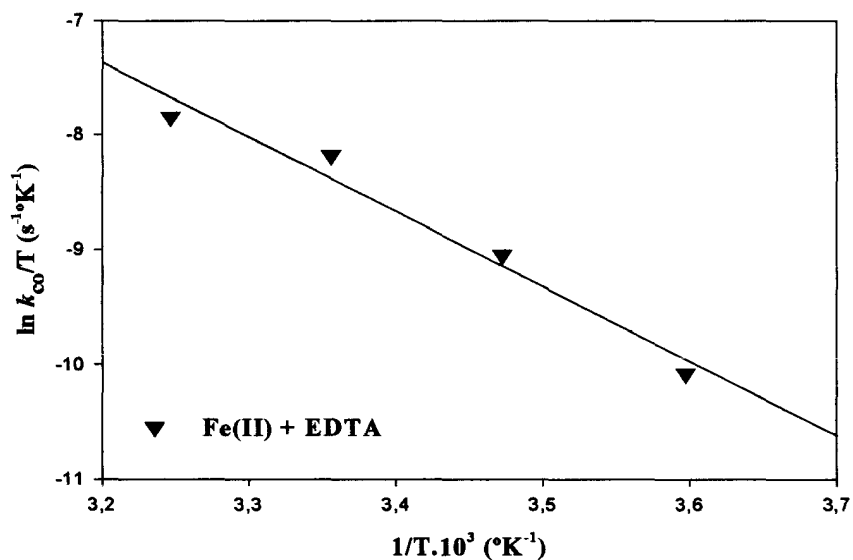


Figura 54. - Constante de pseudo-primero orden, k_{co} , para la oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ a pH = 7.98 en función de la Temperatura($^{\circ}K$). $[Fe(II)]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[EDTA] = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Parámetros de Arrhenius		Parámetros de Eyring	
$A = 5,58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	$E_a = 56,53 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger = 54,13 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = -85,62 \text{ J mol}^{-1}$

Tabla 27.-Valores de los parámetros que determinan el efecto de la temperatura en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA, a relación Fe(II)-EDTA, 1:100.

4.7.4 Efecto de la fuerza iónica.

La Figura 55 representa el efecto de la fuerza iónica en la velocidad de oxidación del Fe(II) a un pH de 7.98 y 25 ° C, en ausencia y presencia de EDTA, a la relación de concentración inicial Fe(II)-EDTA 1:100. Los valores se fijan a la ecuación cuadrática (72).

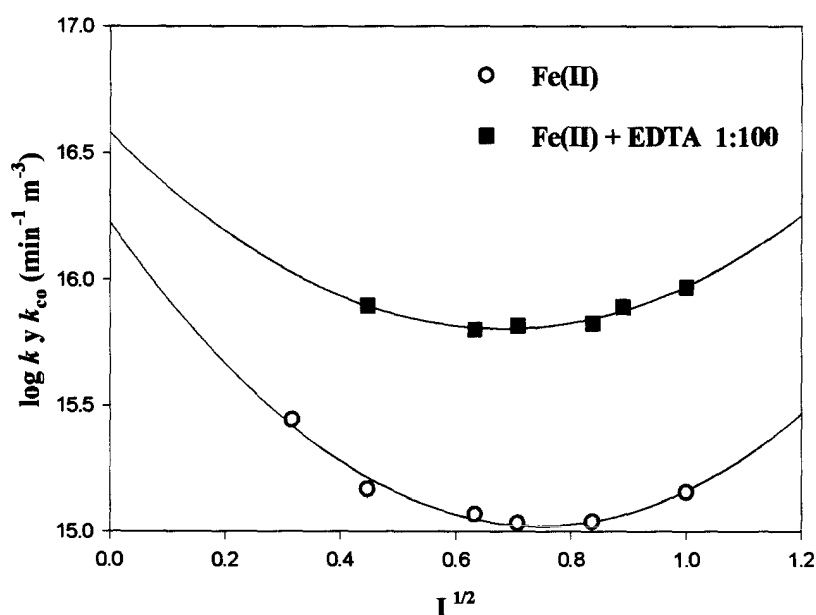


Figura 55.- Valores de las constantes de velocidad para la oxidación del Fe(II), k y k_{∞} ($\text{min}^{-1} \text{ m}^{-3}$), en ausencia y en presencia de EDTA en disoluciones $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 7.98$ y 25° C en función de la fuerza iónica. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Las constantes de velocidad se han corregido para el pOH y las variaciones de oxígeno debido al efecto de las variaciones del pK_w^* del agua para las diferentes fuerzas iónicas y el efecto de salado.

Los valores de los coeficientes que determinan esta ecuación (72) para la relación de concentración, 1:100 se dan en la Tabla 28. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, $\log k$ y $\log k_{co}$, para el Fe(II) y Fe(II)-EDTA, a relaciones de concentración 1:100 a pH = 7.98, para una I = 0.7 m son: $\log k = 15.17 \pm 0.02 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-3}$; $\log k_{co}$, para una relación 1:100, $15.84 \pm 0.2 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Se aprecia un importante aumento en la velocidad a las distintas fuerzas iónicas para esta relación de concentraciones.

Compuesto	$\log k_o \left(\frac{\text{min}^{-1}}{\text{m}^3} \right)$	a	b
Fe(II)	16.1 ± 0.01	-2.45 ± 0.03	1.6 ± 0.02
Fe(II) + EDTA 1:100	16.58 ± 0.1	-2.28 ± 0.3	1.67 ± 0.2

Tabla 28.- Valores de los coeficientes del efecto de la fuerza iónica para la reacción de oxidación del Fe(II) en ausencia y en presencia de EDTA a pH= 7.98 y 25 ° C, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃.

El efecto de aceleración de la velocidad de oxidación del Fe(II) en todas las condiciones experimentales estudiadas puede se explicada por la formación de un complejo Fe(II)-EDTA que se oxida más rápidamente que el Fe(II) sólo. En algunos estudios realizados en la oscuridad, una vez oxidado todo el Fe(II) a Fe(III) se toman muestras de la disolución que se añaden a los reactivos de la determinación del Fe(II) y se siguen espectrofotométricamente (método de la fenantrolina) sin que se aprecie efecto alguno. Sin embargo, al exponer las muestras bajo una lámpara de descarga de haluros metálicos de alta intensidad, 250 w, se puede apreciar siguiendo la muestra espectrofotométricamente a $\lambda = 511$ nm con el tiempo, un aumento en la concentración de Fe(II).

La Figura 56 es un ejemplo del seguimiento de la medida analítica de la Absorbancia a $\lambda = 511$ con el tiempo de una de estas muestras.

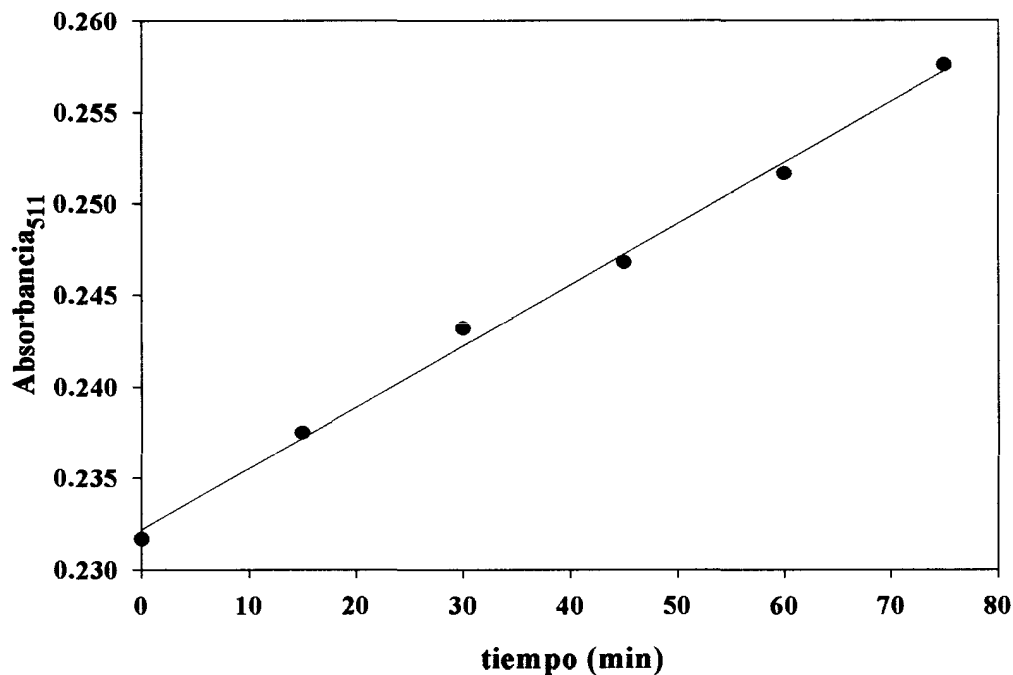
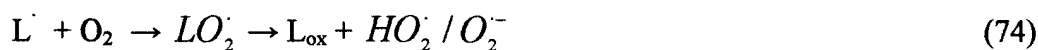


Figura 56.- Medida de la Absorbancia a $\lambda = 511$ del Fe(II) formado en presencia de EDTA a concentración $2 \cdot 10^{-3}$ m, en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH = 7.98 y 25 ° C.

Este incremento en la concentración de Fe(II) es debido a la fotodegradación del complejo Fe(III)-EDTA presente en la disolución y que ha sido observado por otros autores (Anderson y Morel, 1982). Tiene lugar una transferencia electrónica inducida fotoquímicamente desde el ligando orgánico al metal oxidado (Santana-Casiano y col., 2000),



y seguidamente, el ligando orgánico deficiente electrónicamente reduce al O₂ a HO₂[·] / O₂⁻ como en la ecuación (74).



Este comportamiento foto-redox se ha observado para otros complejos Fe(III)-carboxilatos en la atmósfera y en aguas superficiales (Zuo y Holgné, 1992; Faust y Zepp, 1993; Voelker y Sulzberger, 1996; Voelker y col., 1997). Este proceso es de interés en aguas naturales como fuente y sumidero de especies de oxígeno reactivas ($HO_2^{\cdot} / O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 y HO^{\cdot}) que pueden controlar la especiación del hierro.

4.8. CISTEINA.

La cinética de oxidación del Fe(II) en presencia del aminoácido cisteína, sólo pudo ser seguida a relaciones de concentración Fe(II)-cisteína inferiores a 1:10.

La Figura 57 es la representación de la velocidad inicial de los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de cisteína a relaciones iniciales de concentración Fe(II)-cisteína 2:1, 1:2 y 1:10 en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ a 25 ° C y en el rango de pH de 6 a 8.

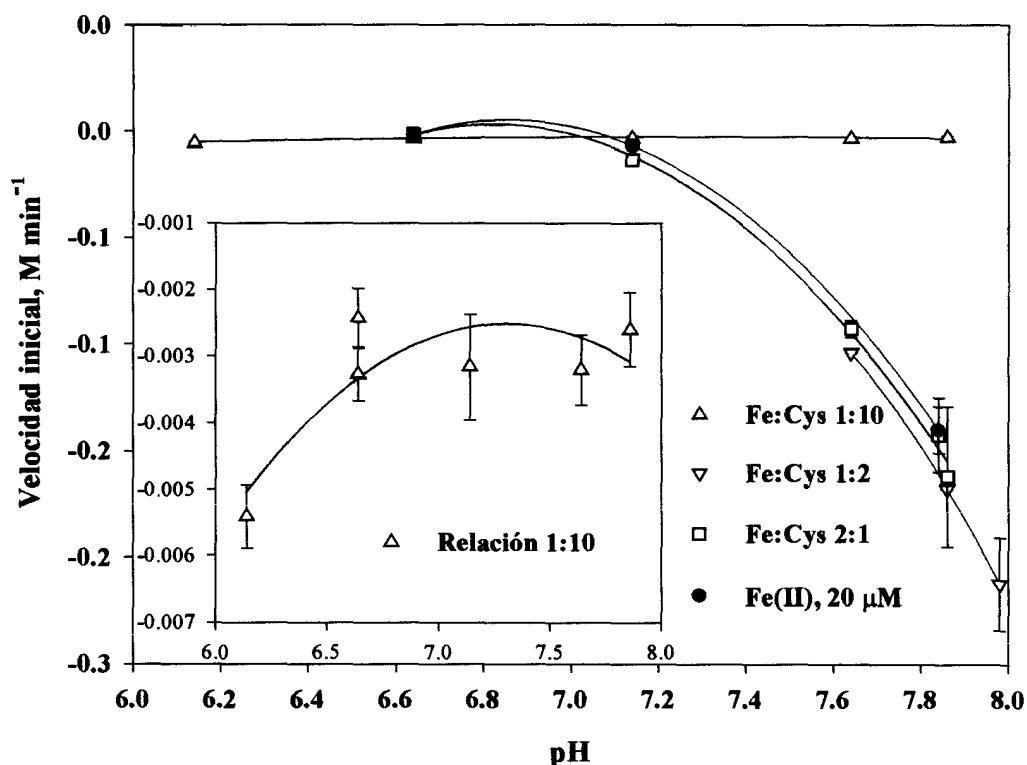


Figura 57.- Velocidades de oxidación del Fe(II) en presencia de diferentes relaciones Fe(II)-cisteína en 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ y 25° C en función del pH. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m.

A esta relación se observa una disminución de la velocidad de oxidación del Fe(II) a valores de pH por encima de 7.2 debido al continuo aporte de Fe(II) procedente de la reducción de un complejo Fe(III)-cisteína formado a partir de la oxidación. A relaciones de concentración mayores a 1:10, aparece un color rosado en las disoluciones en estudio, que desaparecía con el tiempo ya que el complejo Fe(III)-cisteína formado no es estable a ese pH. Jamenson y col. (1988 a, b) han indicado la formación del complejo Fe(III) mono-cisteína, Fe(OH)L, donde L es la cisteína, en el rango de pH de 5-8.

La formación del complejo Fe(OH)L y su posterior reducción se ve claramente afectada por el pH. La figura 58 muestra los resultados para la descomposición cinética del complejo Fe(III)-cisteína a diferentes concentraciones de cisteína inicial en función del pH.

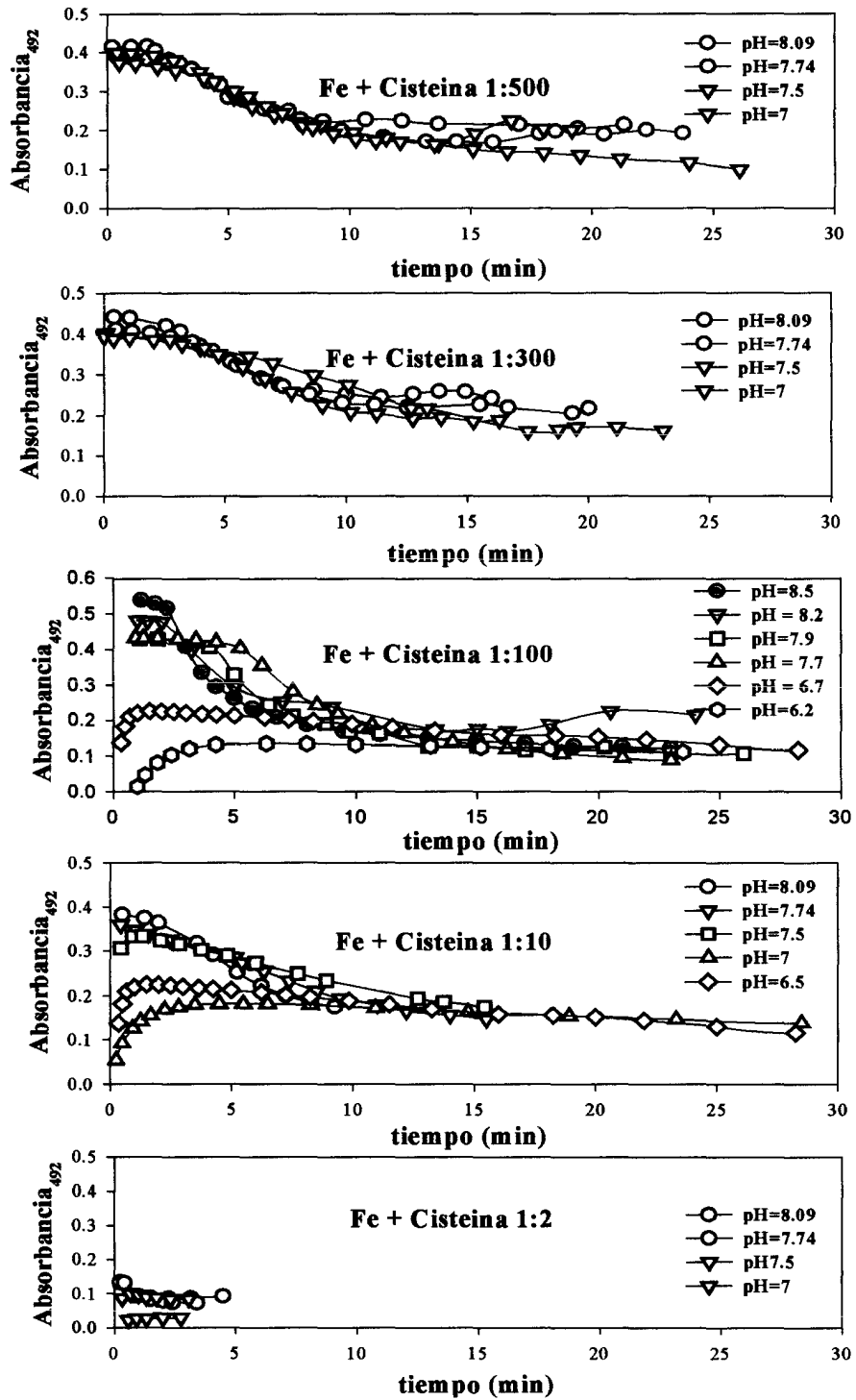


Figura 58.- Cinética de reducción del complejo Fe(III)-cisteína ($A = 492 \text{ nm}$) en 0.7 m NaCl , $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$. Efecto del pH a relaciones iniciales Fe(II)-cisteína 1:2, 1:10, 1:100, 1:300 y 1:500. 25° C y $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.

La forma de las curvas cinéticas en la Figura 58 sugiere la formación de un compuesto intermedio. La primera parte de las curvas cinéticas representa la formación del complejo Fe(III) mono-cisteína, Fe(OH)L. Este proceso no está sólo controlado por la cinética de oxidación del Fe(II), sino también por la concentración inicial de cisteína, en un sistema a pH controlado.

La Figura 59 representa el seguimiento realizado de la evolución cinética del complejo Fe(III) mono-cisteína, Fe(OH)L, a diferentes valores de pH en función de la concentración de cisteína inicial.

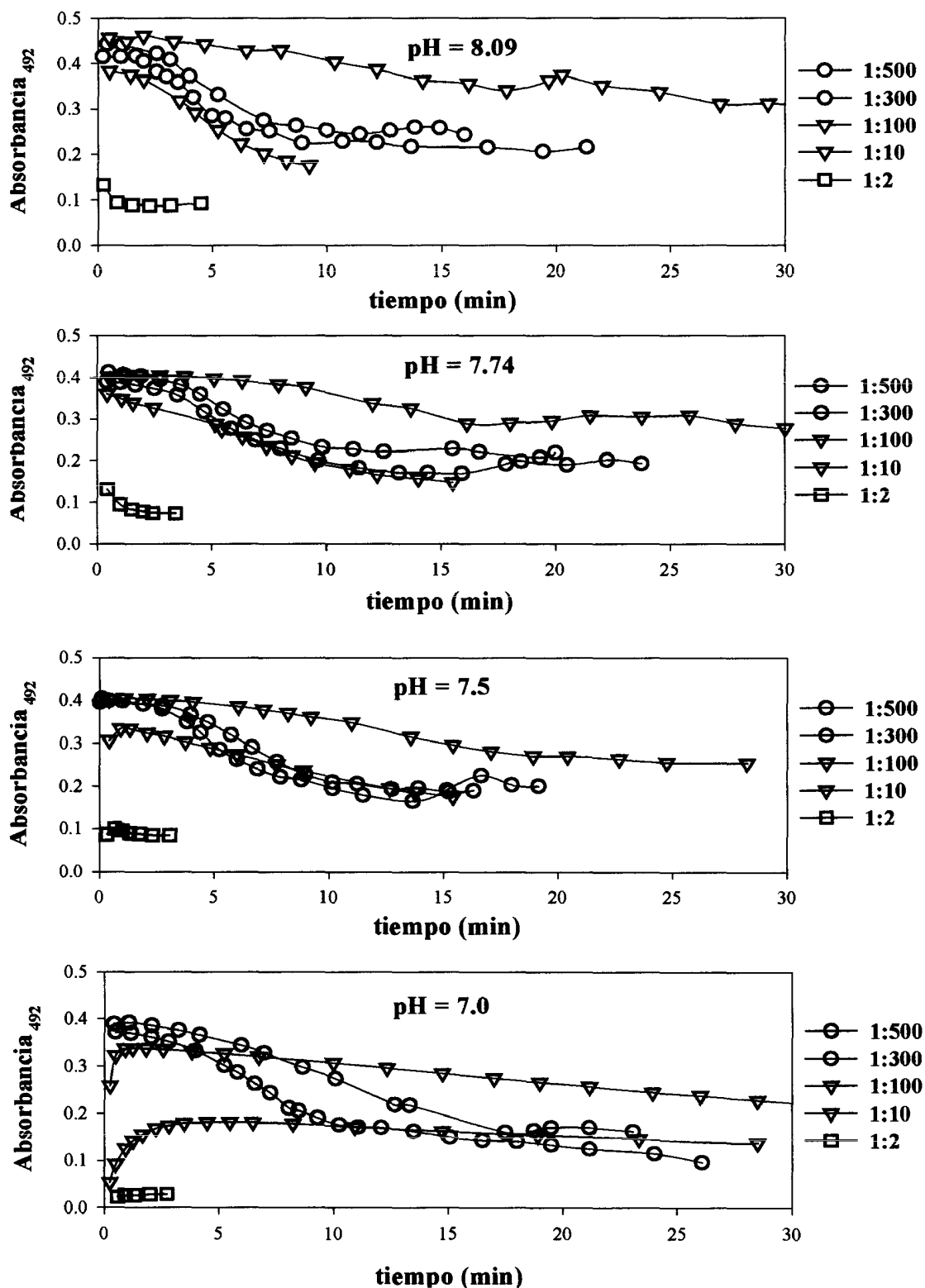


Figura 59.- Cinética de reducción del complejo Fe(III)-cisteína ($A = 492 \text{ nm}$) en 0.7 m NaCl , $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$. Efecto de la concentración inicial de cisteína a $\text{pH} = 7, 7.5, 7.74, 8.09$. 25°C y $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.

V.- MODELO

V. MODELO CINÉTICO.

Al objeto de describir el comportamiento observado en la cinética de oxidación del Fe(II) en disoluciones de NaCl y NaHCO₃ en ausencia y en presencia de compuestos orgánicos, hemos desarrollado un modelo cinético que considera las diferentes especies, sus velocidades de reacción directas e inversas así como las velocidades de oxidación irreversibles para las diferentes especies en dicha disolución. Para evaluar la especiación en un medio de fuerza iónica variable, a diferentes pH y a distintas concentraciones de NaHCO₃, hemos hecho uso del programa GEPASI.

GEPASI (Mendes, 1993 y 1997, Mendes y Kell, 1998) (versión 3.30, 2002) es un software para la simulación de estudios cinéticos químicos y biogeoquímicos. Haciendo uso de soluciones para las diferentes ecuaciones diferenciales que describen los cambios de la concentración química con el tiempo, el programa permite simular cómo el sistema químico evoluciona en función del tiempo a partir de unas condiciones iniciales definidas. Para estudiar todas las propiedades del sistema se necesita llevar a cabo simulaciones a través de la variación de los parámetros del modelo. Para facilitar el procedimiento se hace uso de la opción parámetros de barrido, variando en n pasos, entre un valor mínimo y un valor máximo, cada uno de los parámetros seleccionados. Para optimizar los valores así obtenidos respecto a los determinados experimentalmente se hace uso de la metodología “superficie de respuesta” (Box y Draper, 1987) y del programa Statistica para Windows (1995). Las condiciones iniciales se insertan y se varían los valores de las constantes de velocidad procedentes del modelo GEPASI de forma que la suma de los cuadrados de los residuales entre el modelo y los datos fuera mínima para un grupo total de experimentos realizados a varios pH, concentraciones de carbonato y de las especies totales de Fe(II) y de compuesto orgánico en estudio.

La cinética de oxidación del Fe(II) en disoluciones de NaCl – NaHCO₃, en presencia de oxígeno, en función del pH viene descrita por la ley de velocidad que considera los diferentes complejos de Fe(II) y ya mencionada en la Introducción (ecuación 7)

$$-\frac{d\{\text{Fe(II)}\}}{dt} = 4k[\text{O}_2]\{\text{Fe(II)}\}$$

donde k en nuestro trabajo, para disoluciones acuosas de NaCl y NaHCO₃, en ausencia de un compuesto orgánico, viene definida por:

$$k = 4(k_1\alpha_{\text{Fe}^{2+}} + k_2\alpha_{\text{FeOH}^+} + k_3\alpha_{\text{Fe(OH)}_2} + k_4\alpha_{\text{FeHCO}_3^+} + k_5\alpha_{\text{Fe(CO}_3)_+} + k_6\alpha_{\text{Fe(CO}_3)_2^-} + k_7\alpha_{\text{Fe(CO}_3)_\text{OH}^-} + k_8\alpha_{\text{FeCl}^+}) \quad (76)$$

α_i es la fracción de cada especie inorgánica de Fe(II) en la disolución. k_i es la constante de velocidad de segundo orden para la oxidación de cada especie i y $\{\text{Fe(II)}\}$ es la concentración total de Fe(II) en disolución. Para verificar esta ley de velocidad y determinar las correspondientes constantes de velocidad para cada una de las especies de hierro en disolución, hemos definido un modelo cinético que considera las distintas reacciones de disociación y de formación de complejos para las diferentes especies, que aparecen recogidas en la Tabla 29, y de oxidación en la Tabla 30. Dada la importancia de las reacciones de complejación y formación de pares iónicos entre las especies de carbonatos y los iones sodio, hemos incluido (Tabla 29) sus constantes. Los equilibrios químicos son tratados en el modelo como reacciones bimoleculares de avance y retroceso en las que la constante de velocidad para la reacción de retroceso tanto en la reacción ácido-base como en la formación del complejo es de $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buerge y Hug, 1998).

Tabla 29.- Constantes de estabilidad para la formación de complejos de Fe(II) y Fe(III) consideradas en el desarrollo del modelo cinético, en disolución de NaCl, 0.7 m, NaHCO₃ 0.009 m y 25°C.

	Especies	K	Log K (0.7m, 25°C)	Ref
1	$\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.905 \cdot 10^{-14}$	-13.72	Millero, 1995
2	$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$9.886 \cdot 10^{-7}$	-6.005	Millero, 1995
3	$\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.512 \cdot 10^{-10}$	-9.6	Millero, 1995
4	$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{NaHCO}_3$	0.2951	-0.53	Millero y Schreiber, 1982
5	$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{NaCO}_3^-$	2.630	0.42	Millero y Schreiber, 1982
6	$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{FeHCO}_3^+$	9.333	0.97	Millero y Hawke, 1992
7	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{FeCO}_3$	$2.138 \cdot 10^4$	4.33	King, 1998
8	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$1.230 \cdot 10^6$	6.09	King, 1998
9	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$	$7.943 \cdot 10^8$	8.90	King, 1998
10	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	$2.188 \cdot 10^{-10}$	-9.66	Millero y col., 1995
11	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	$1.349 \cdot 10^{-21}$	-20.87	Millero y col., 1995
12	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{FeCl}^+$	0.7586	-0.12	King, 1998
13	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{FeCl}^{2+}$	3.715	0.57	Millero y col., 1995
14	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	1.349	0.13	Millero y col., 1995
15	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$2.399 \cdot 10^{-3}$	-2.62	Millero y col., 1995
16	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-6}$	-6.0	Millero y col., 1995
17	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$	$3.162 \cdot 10^{-13}$	-12.5	Millero y col., 1995
18	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	$1.585 \cdot 10^{-22}$	-21.8	Millero y col., 1995

Especies
Fe^{2+}
FeHCO_3^+
FeCO_3
$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
$\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$
$\text{Fe}(\text{OH})^+$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$
FeCl^+

Tabla 30.- Especies de Fe(II) consideradas en el modelo cinético de oxidación, en ausencia de compuesto orgánico, para las que se han calculado sus constantes de velocidad a 25°C, en el rango de pH de 6 a 8.5 y fuerza iónica entre 0 y 1 m.

Para corregir el efecto que la fuerza iónica del medio ejerce en las constantes de equilibrio de las reacciones presentadas en la Tabla 29, así como los valores de los equilibrios presentados en el resto de Tablas, se ha utilizado la ecuación de Davies, que determina el coeficiente de actividad iónico medio por la ecuación :

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 Z_{+}|Z_{-}| [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.3I] \quad (77)$$

donde $Z_{+}|Z_{-}|$ son las cargas de los iones e I la fuerza iónica.

5.1 EL HIERRO.

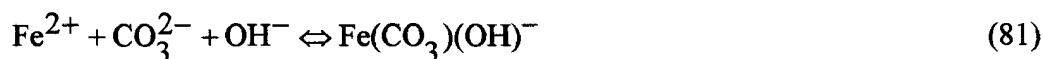
5.1.1. Especiación del Fe(II) en ausencia de compuesto orgánico.

La especiación del Fe(II) en disoluciones de NaCl y NaClO₄ ha sido estudiada en estos últimos años por Millero y Hawke (1992), Millero y col. (1995, ver figura 5), King (1998), mostrando que los complejos carbonatados pueden dominar la especiación inorgánica del Fe(II) en estas disoluciones, y por lo tanto en disoluciones de agua de mar y en aguas de lagos alcalinos (introducción sección 1.1.5). Este control por parte de las especies carbonatadas, puede explicar ahora la incapacidad de los modelos desarrollados para describir la oxidación del Fe(II) previo a los años 90, que eran capaces de explicar la oxidación en estudios de laboratorios controlados, pero que no predecían la velocidad de oxidación del Fe(II) en agua de mar.

Al objeto de profundizar y suministrar un modelo consistente para la oxidación del Fe(II) en el rango de pH de 6 a 8.5, rango válido para la mayor parte de las aguas naturales, hemos desarrollado un modelo consistente que permita clarificar el papel jugado por los ligandos carbonatados en la oxidación del Fe(II). Los iones carbonatos se pueden considerar como los ligandos más importantes en todas las aguas naturales que pueden formar una gran variedad de complejos tanto con el Fe(II) como con el Fe(III).

Haciendo uso de los resultados obtenidos por Bruno y col (1992) y King (1998) para las constantes de asociación para las especies Fe(II)-carbonato basados en medidas de la solubilidad de la siderita, y considerando los coeficientes de actividad calculados con el modelo de Pitzer (Pitzer, 1991) en nuestro modelo de especiación hemos utilizado cuatro complejos de Fe(II) con carbonato: FeHCO₃⁺, FeCO₃, Fe(CO₃)₂²⁻ y Fe(CO₃)(OH)⁻.





los valores del log K para estos equilibrios aparecen recogidos en la Tabla 29.

La especiación del Fe(II) se ha representado en las Figuras 60 y 61, para disoluciones 0.7m NaCl y 0.009m y 0.002 m de NaHCO₃, respectivamente. El hecho más destacable de los estudios de la especiación inorgánica del Fe(II) en las disoluciones de 0.7m NaCl y 9·10⁻³ m NaHCO₃ es el predominio de los complejos de Fe(II)-carbonato a valores de pH superiores a 7 (Tabla 31 y Figura 60). A pH inferior a 7, la especiación del Fe(II) viene controlada principalmente por la especie libre del hierro, Fe²⁺, y FeCl⁺, con más del 75 % del total.

Especie	pH = 7	pH = 8
Fe ²⁺	48.8	14.95
FeHCO ₃ ⁺	3.7	1.2
Fe(CO ₃)	21.3	69.5
Fe(CO ₃) ₂ ²⁻	0.025	0.9
Fe(CO ₃)(OH) ⁻	0.16	5.2
Fe(OH) ⁺	0.11	0.3
Fe(OH) ₂	6.6·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁴
FeCl ⁺	25.9	7.9

Tabla 31.- Contribución expresada en porcentaje de la especiación del Fe(II) en NaCl 0.7m, NaHCO₃ 9·10⁻³ m, a pH =7 y pH= 8.

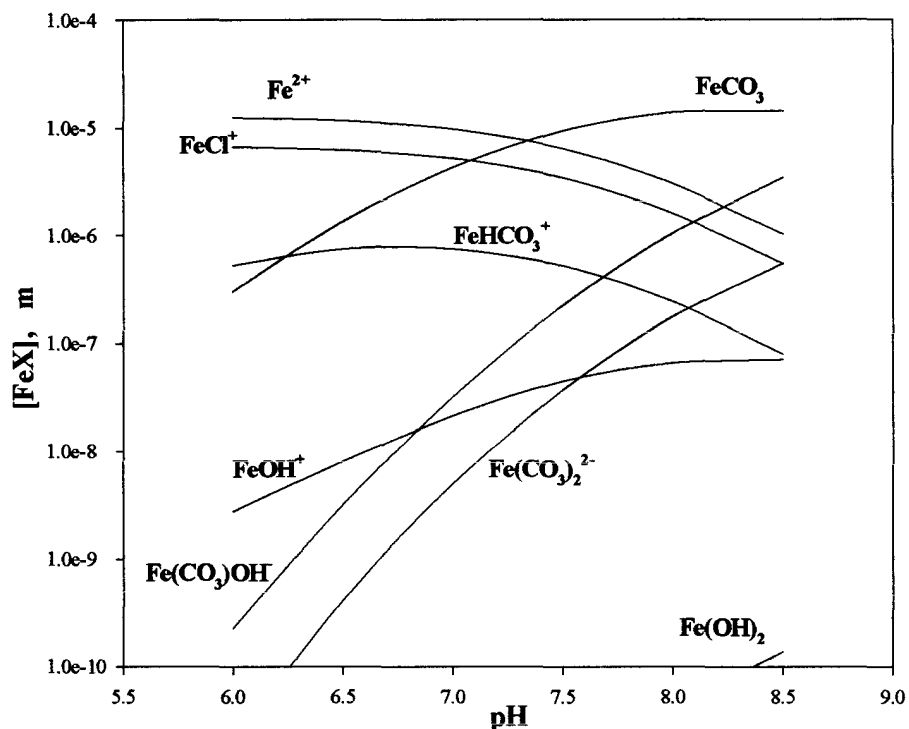


Figura 60.- Especiación del Fe(II) en disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃.

En la Figura 61 se pone de manifiesto que en disoluciones que contienen $2.1 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ (un valor similar al contenido en carbonatos del agua de mar) a un pH de 8, las especies FeCO₃ y Fe⁺² tienen igual valor de concentración, esto difiere con respecto a la Figura 60 en que para ese mismo valor de pH, la especie principal es el FeCO₃. La especiación del Fe(II) en estas condiciones es similar a la calculada por King (1998, ver Figura 6), aunque por nuestras condiciones de trabajo la especie FeSO₄, no está presente en la especiación. Como en el trabajo de King, las especies más abundantes además del FeCO₃ y Fe⁺², a pH 8, son el FeCl⁺, Fe(CO₃)OH, FeOH⁺ y Fe(CO₃)₂²⁻ para las condiciones indicadas.

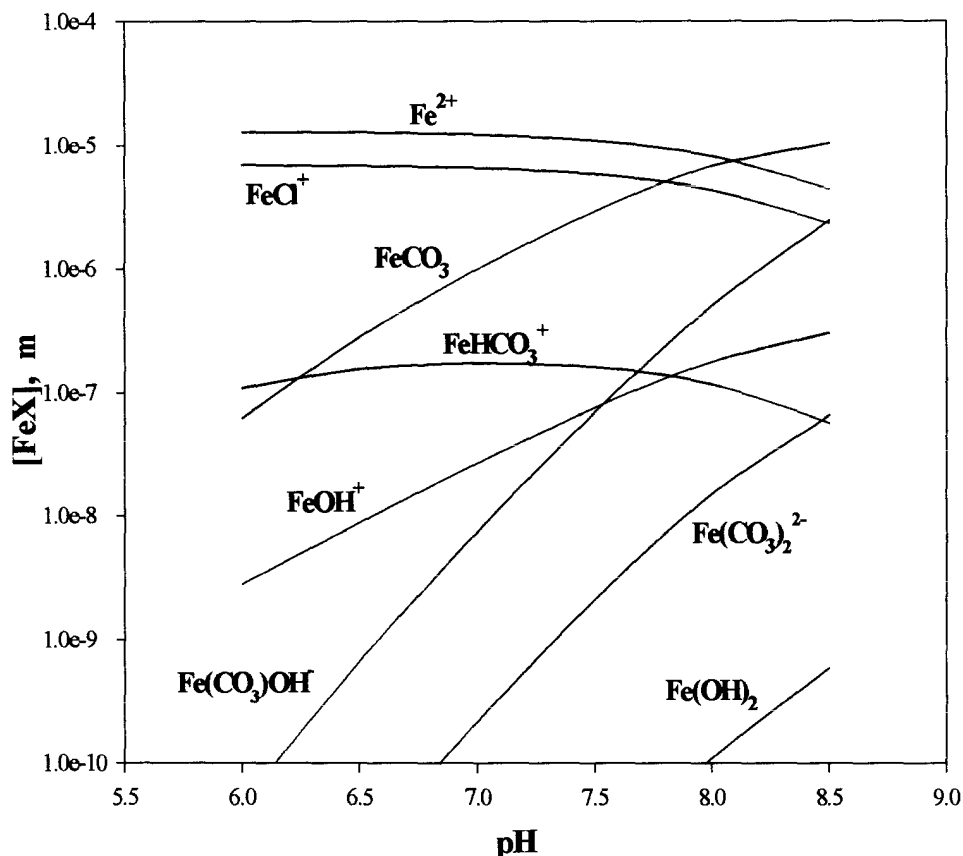


Figura 61. - Especiación del Fe(II) en disoluciones 0.7m NaCl, $2.1 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 .

Indicar además, que nuestro modelo de especiación incluye la formación de los pares iónicos entre los iones Na^+ y las especies de CO_3^{2-} y HCO_3^- (reacciones 4 y 5, Tabla 29), aspecto que no ha sido considerado en otros modelos previos como es el caso del modelo propuesto por King, lo que reduce la concentración de carbonato y bicarbonato libre en disolución, alcanzándose valores a $\text{pH} = 8$ de $1.44 \cdot 10^{-3}$ m y $3.07 \cdot 10^{-4}$ m para los complejos NaHCO_3 y NaCO_3^- , respectivamente.

5.1.2 Efecto del pH.

La oxidación del Fe(II) se ha estudiado a diferentes pH para disoluciones 0.7 m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 , haciendo uso de los resultados experimentales (sección IV de este trabajo) y de acuerdo con las indicaciones realizadas en la aplicación del modelo GEPASI y el programa Statistica, hemos calculado las

constantes de velocidad de segundo orden para la oxidación de las 8 especies indicadas en la Tabla 30 que mejor describen el comportamiento observado, y cuyos resultados aparecen recogidas en la Tabla 32. Estos valores para las constantes de velocidad describen, dentro del error experimental, los datos obtenidos, según se observa en la figura 62.

Especie	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)
Fe^{2+}	6 ± 10
FeHCO_3^+	6 ± 10
$\text{Fe}(\text{CO}_3)$	6 ± 10
$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$6 \pm 0.03 \cdot 10^5$
$\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}$	$9.03 \pm 0.2 \cdot 10^3$
$\text{Fe}(\text{OH})^+$	300 ± 25
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4.6 \pm 0.05 \cdot 10^8$
FeCl^+	30 ± 20

Tabla 32. - Valores de las constantes de velocidad de oxidación obtenidas por el modelo para las especies descritas a $I = 0.7 \text{ m NaCl}$, $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$.

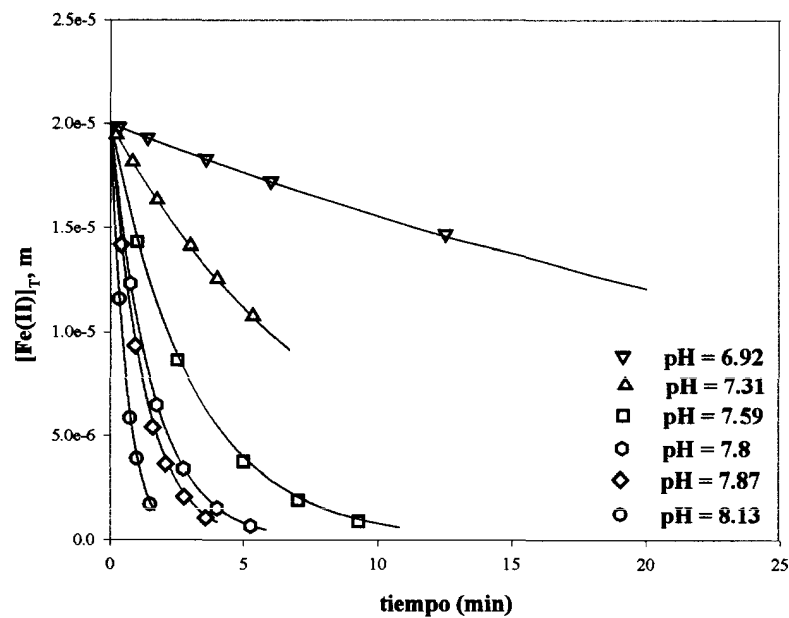


Figura 62. - Cinética de oxidación del Fe(II) a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7 m NaCl , $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ y 25°C . $[\text{Fe}(\text{II})]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.1.3. Importancia en la cinética de oxidación.

De acuerdo con la ecuación (76), la Figura 63 y la Figura 64 representan los resultados de nuestro modelo cinético en función de las especies del Fe(II) responsables de la oxidación en el rango de valores de pH de 6 a 8.5, para disoluciones en las que la concentración de NaHCO_3 es $9 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ m, respectivamente. En estas gráficas, se calcula la contribución de cada especie ($k_i \cdot \alpha_i$) a la constante de velocidad total observada (k) y se determina su aportación al valor total ($k_i \cdot \alpha_i / \sum k_i \cdot \alpha_i$). La Figura 63, a $9 \cdot 10^{-3}$ m muestra claramente la importancia de la especie de $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ en la velocidad de oxidación del Fe(II) bajo las condiciones de pH de la mayor parte de las aguas naturales. Esta especie es siempre un componente traza en disoluciones con pH inferiores a 8.5 (Figura 60). Sin embargo, debido al importante valor de su constante de velocidad individual (Tabla 32), el producto de $k_i \cdot \alpha_i$ domina la suma ponderada de todas las especies de Fe(II), (70% del total). Esta especie es también consistente con la dependencia de segundo orden respecto al pOH, como se indicó anteriormente (sección 1.1.6). De igual manera, la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se presenta en disoluciones de pH inferiores a 8 a concentraciones menores a 10^{-10} , dada su alta constante de velocidad del orden de 10^8 es la segunda especie en la contribución según los valores observados, con un valor del 15 % a pH superiores a 7. A pH = 6 son las especies Fe^{2+} (32 %) y FeCl^+ (56 %) las que controlan la velocidad de oxidación observada.

En disoluciones 0.7 m NaCl, $2 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y a pH 8.0 (Figura 64), el valor observado experimentalmente de $k_1 = 0.647 \text{ min}^{-1}$, que es un 57% del observado a este mismo pH pero a concentración $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 , viene descrito satisfactoriamente por el modelo cinético, que predice para esta concentración de NaHCO_3 un valor de 0.652 min^{-1} . Bajo estas condiciones, la especie de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es la que contribuye en mayor proporción a la velocidad de oxidación, con un valor del 78%, viéndose reducida la contribución de la especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ hasta un valor del 14%.

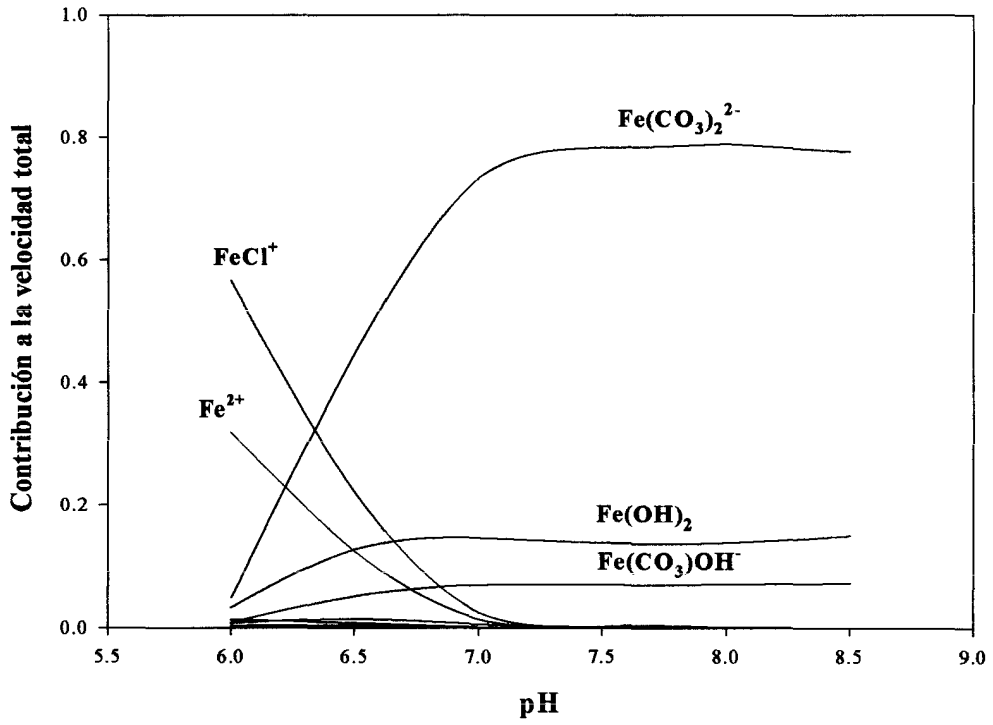


Figura 63. - Contribución relativa de la especiación del Fe(II) a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno, en disoluciones 0.7m NaCl, 9·10⁻³ m NaHCO₃.

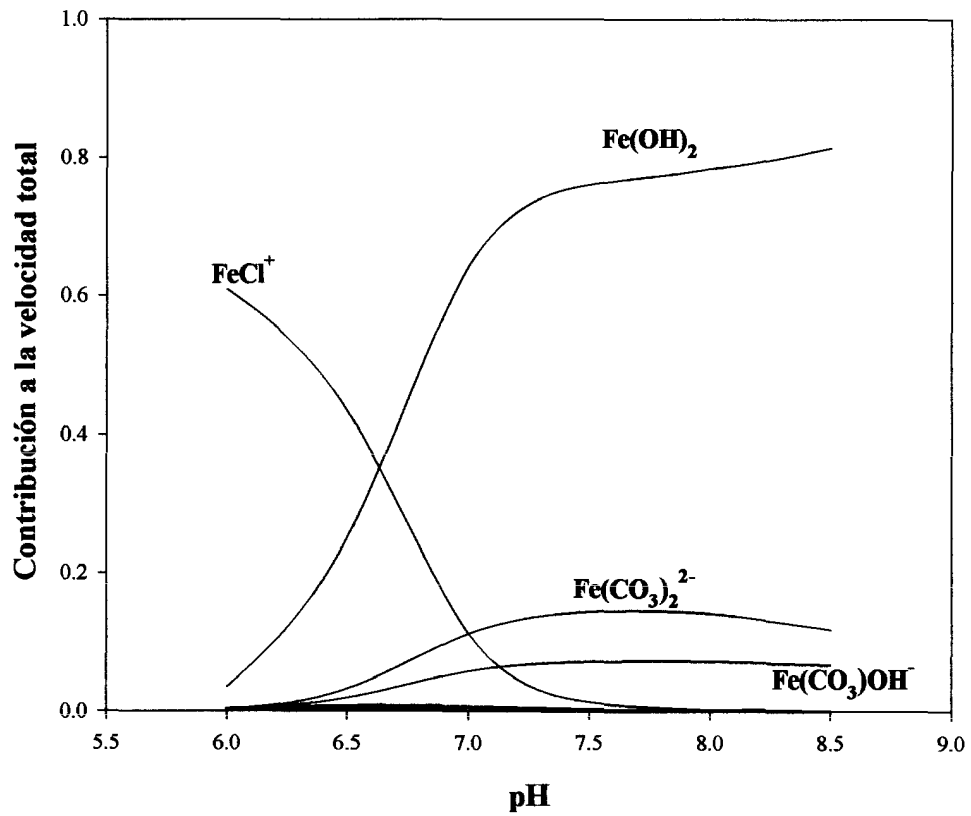


Figura 64. - Contribución relativa de la especiación del Fe(II) a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno, en disoluciones 0.7m NaCl, 2·10⁻³ m NaHCO₃.

5.1.4 Efecto de la Fuerza Iónica.

Los valores de las constantes de velocidad individuales también se verán afectados por la variación de la fuerza iónica. Como se indicó en la presentación de los resultados, los efectos de la fuerza iónica afectan ligeramente a las constantes, ya que el rango estudiado es a valores relativamente bajos entre 0.1 y 1 m. Sin embargo, la estimación de la dependencia con la fuerza iónica es necesaria para poder extender el modelo cinético a las condiciones del agua de mar y salmueras. Haciendo uso de la dependencia de la constante de velocidad observada, k , con la fuerza iónica, de acuerdo con la ecuación 72 de la sección 4.1.4, y las constantes de velocidad determinadas a la fuerza iónica $I = 0.7$ m, hemos asumido que la dependencia de las constantes de velocidad individuales con la fuerza iónica se pueden describir por una ecuación de la misma forma

$$\log k_i^{I'} = \log k_i^I + 3.229 \cdot (I^{1/2} - I'^{1/2}) + 2.164 \cdot (I' - I) \quad (82)$$

donde $k_i^{I'}$ es el valor de la constante de velocidad a la fuerza iónica deseada (I') y

k_i^I es la constante de velocidad a fuerza iónica 0.7 m (I).

Con lo que las constantes de oxidación k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$), para el modelo cinético de las 8 especies inorgánicas a las fuerzas iónicas de trabajo, adquieren los valores indicados en la Tabla 33.

Fe⁺² + O₂ → Productos		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.1	9 ± 10	Este trabajo
0.2	7 ± 10	Este trabajo
0.4	6 ± 10	Este trabajo
0.5	6 ± 10	Este trabajo
1	8 ± 10	Este trabajo
FeHCO₃⁺ + O₂ → Productos		
0.1	9 ± 10	Este trabajo
0.2	7 ± 10	Este trabajo
0.4	6 ± 10	Este trabajo
0.5	6 ± 10	Este trabajo
1	8 ± 10	Este trabajo

Fe(CO₃) + O₂ → Productos		
0.1	9 ± 10	Este trabajo
0.2	7 ± 10	Este trabajo
0.4	6 ± 10	Este trabajo
0.5	6 ± 10	Este trabajo
1	8 ± 10	Este trabajo
Fe(CO₃)₂²⁻ + O₂ → Productos		
0.1	9.44 ± 0.03·10 ⁵	Este trabajo
0.2	7.10 ± 0.03·10 ⁵	Este trabajo
0.4	5.78 ± 0.03·10 ⁵	Este trabajo
0.5	5.67 ± 0.03·10 ⁵	Este trabajo
1	7.54 ± 0.03·10 ⁵	Este trabajo
Fe(CO₃)OH⁻ + O₂ → Productos		
0.1	1.42 ± 0.02·10 ⁴	Este trabajo
0.2	1.07 ± 0.02·10 ⁴	Este trabajo
0.4	8.71 ± 0.02·10 ³	Este trabajo
0.5	8.54 ± 0.02·10 ³	Este trabajo
1	1.14 ± 0.02·10 ⁴	Este trabajo
Fe(OH)⁺ + O₂ → Productos		
0.1	470 ± 25	Este trabajo
0.2	355 ± 25	Este trabajo
0.4	290 ± 25	Este trabajo
0.5	280 ± 25	Este trabajo
1	380 ± 25	Este trabajo
Fe(OH)₂ + O₂ → Productos		
0.1	7.18 ± 0.05·10 ⁸	Este trabajo
0.2	5.40 ± 0.05·10 ⁸	Este trabajo
0.4	4.40 ± 0.05·10 ⁸	Este trabajo
0.5	4.30 ± 0.05·10 ⁸	Este trabajo
1	5.73 ± 0.05·10 ⁸	Este trabajo
FeCl⁺ + O₂ → Productos		
0.1	47 ± 20	Este trabajo
0.2	35 ± 20	Este trabajo
0.4	29 ± 20	Este trabajo
0.5	28 ± 20	Este trabajo
1	38 ± 20	Este trabajo

Tabla 33.- Constantes de velocidad determinadas con el modelo cinético propuesto a diferentes fuerzas iónicas y en disoluciones 0.009 m de bicarbonato expresadas en m⁻¹ min⁻¹.

Haciendo uso de estas constantes, el modelo propuesto describe el comportamiento observado a pH = 8.13 en el rango de fuerzas iónicas de 0 a 1 m según se observa en la Figura 64. Los efectos de la fuerza iónica disminuyen estas

velocidades en un factor de 2.0 para los valores entre 0 y 0.7 m incrementándose ligeramente a fuerzas iónicas comprendidas entre 0.7 y 1 m.

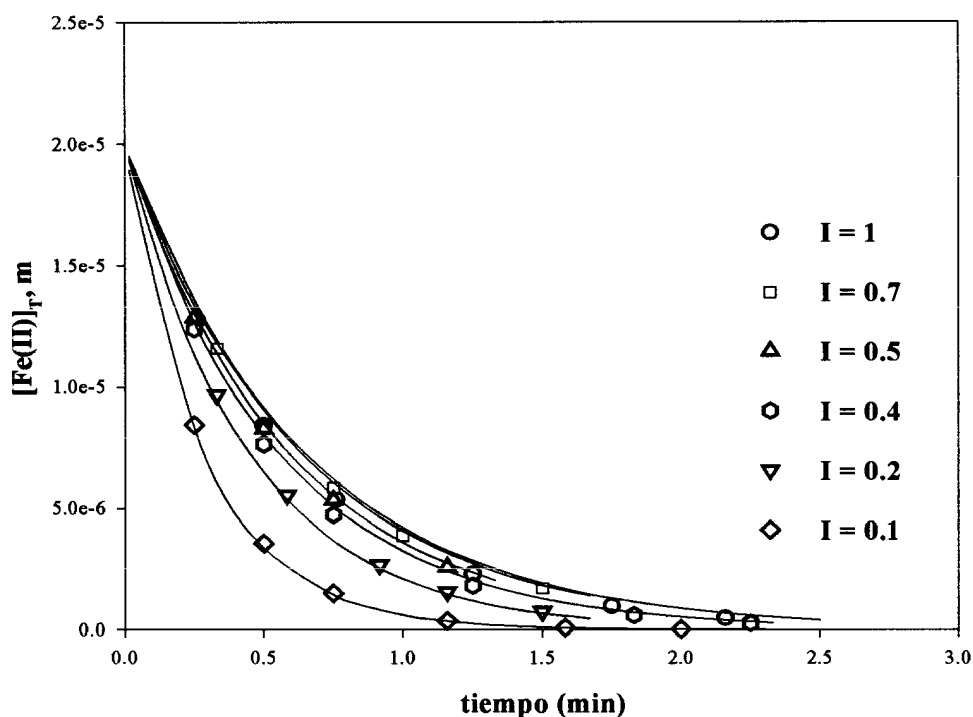


Figura 64.- Cinética de oxidación del Fe(II) a distintos valores de Fuerza Iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH = 8.13 y 25 ° C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.2 ALANINA.

A la hora de modelizar los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia del aminoácido alanina en disoluciones de NaCl- NaHCO_3 , hemos incluido en el modelo además de las reacciones de la Tabla 29, los equilibrios de ionización de la alanina y los de formación de los complejos de la alanina con los iones Na^+ y Fe^{+2} (Tabla 34). La formación de un complejo Fe(II)-alanina, FeL^+ , nos obliga a introducir en la ecuación 76 un nuevo sumando $k_{\text{FeL}^+} \cdot \alpha_{\text{FeL}^+}$ que afectará a la velocidad de oxidación total del Fe(II). El valor obtenido por el

modelo para la constante de velocidad de oxidación individual de la especie FeL^+ aparece también recogido en la Tabla 34.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$4.897 \cdot 10^{-3}$	2.31	Martell y Smith, 1989
$\text{HL} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$	$2.137 \cdot 10^{-10}$	9.67	Martell y Smith, 1989
$\text{Na}^+ + \text{L}^- \leftrightarrow \text{NaL}$	$7.079 \cdot 10^{-1}$	-0.15	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}^+$	$5.248 \cdot 10^3$	3.72	Martell y Smith, 1989
$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$			
$\text{FeL}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$1.62 \pm 0.03 \cdot 10^4$		Este trabajo

Tabla 34.- Valores de las constantes de acidez, de complejación y de velocidad del aminoácido alanina. L=alanina

5.2.1 Especiación del Fe(II) en presencia de alanina.

La alanina, con valores de $\text{pK}_1 = 2.31$ y $\text{pK}_2 = 9.67$ se encuentra, en el rango de pH estudiado, principalmente en la forma HL (más del 90 %) como se puede observar en la Figura 65 y Figura 66, para relaciones Fe(II)-alanina 1:100 y 1:1000. La especie L^- , que también forma pares iónicos con el ión sodio, aumenta su concentración en un factor de 300 al pasar de un pH = 6 a un pH 8.5, incrementándose la concentración del complejo FeL^+ en un factor de 30 al variar el pH entre 6 y 8.5. A pH = 8 las especies FeCO_3 , Fe^{2+} y FeCl^+ son al igual que para el caso del Fe(II) sólo, las especies predominantes, si bien su concentración se ve ligeramente reducida con respecto a los valores observados en ausencia de alanina como consecuencia de la formación de $7.4 \cdot 10^{-7}$ m de FeL^+ , cuando la concentración de alanina total es de $2 \cdot 10^{-3}$ m y de $5.54 \cdot 10^{-6}$ m a una concentración total de alanina de $2 \cdot 10^{-2}$ m.

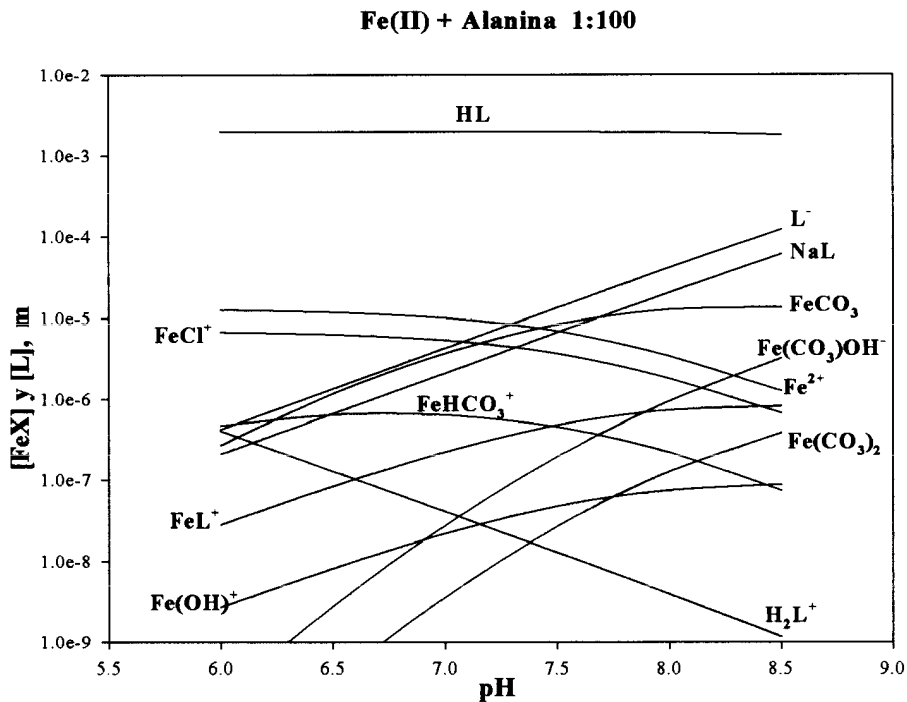


Figura 65.- Especiación del Fe(II) en presencia de alanina a las condiciones de este trabajo. 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. $[alanina]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

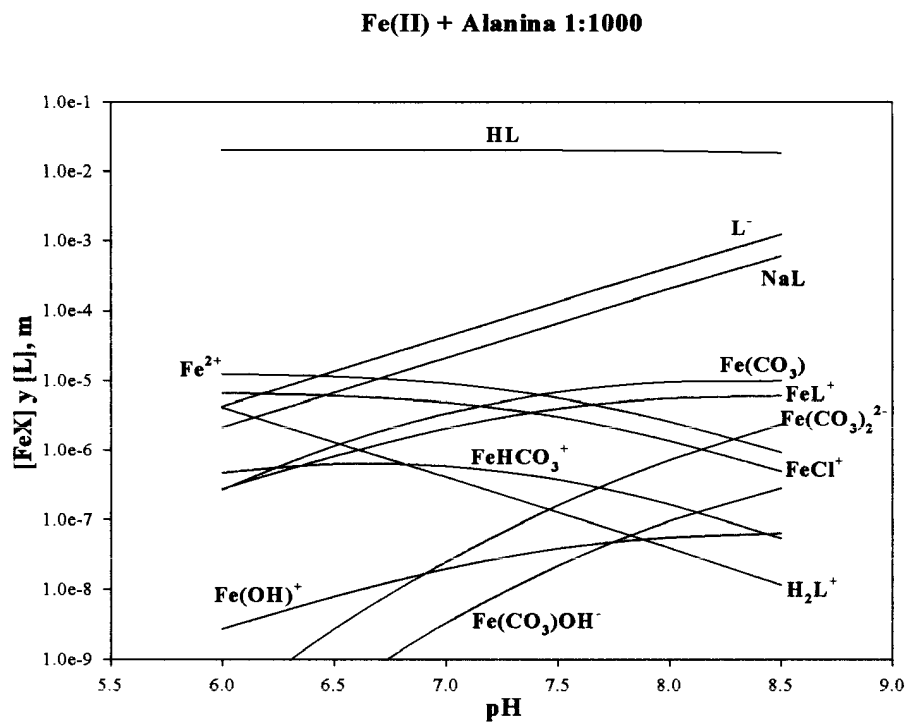


Figura 66.- Especiación de la alanina y del Fe(II) en presencia de alanina a las condiciones de este trabajo. 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. $[alanina]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

5.2.2. Efecto de la concentración y del pH.

El modelo cinético ha sido utilizado para explicar el aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) en presencia de distintas relaciones de alanina. Teniendo en cuenta las constantes de equilibrio ácido-base, la constante de complejación Fe(II)-alanina, así como la constante de complejación entre la alanina con el ión Na^+ (Tabla 34), el modelo predice para los datos experimentales a diferentes concentraciones de alanina (Figura 67) y para el rango de pH estudiado entre 6 y 8 (Figura 68), una constante de velocidad para la oxidación del complejo Fe(II)-alanina de $1.62 \pm 0.03 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$. El modelo describe satisfactoriamente el efecto de la concentración del ligando orgánico a un pH fijo (Figura 67) y el efecto del pH a las dos relaciones Fe(II)-alanina estudiadas, mostrando claramente una cinética de primer orden con respecto a la concentración de alanina, siendo los efectos que ejerce el pH en la especiación de las especies inorgánicas y orgánicas del Fe(II), de la alanina y del complejo formado, los que explican las concentraciones observadas de Fe(II) en la disolución de NaCl.

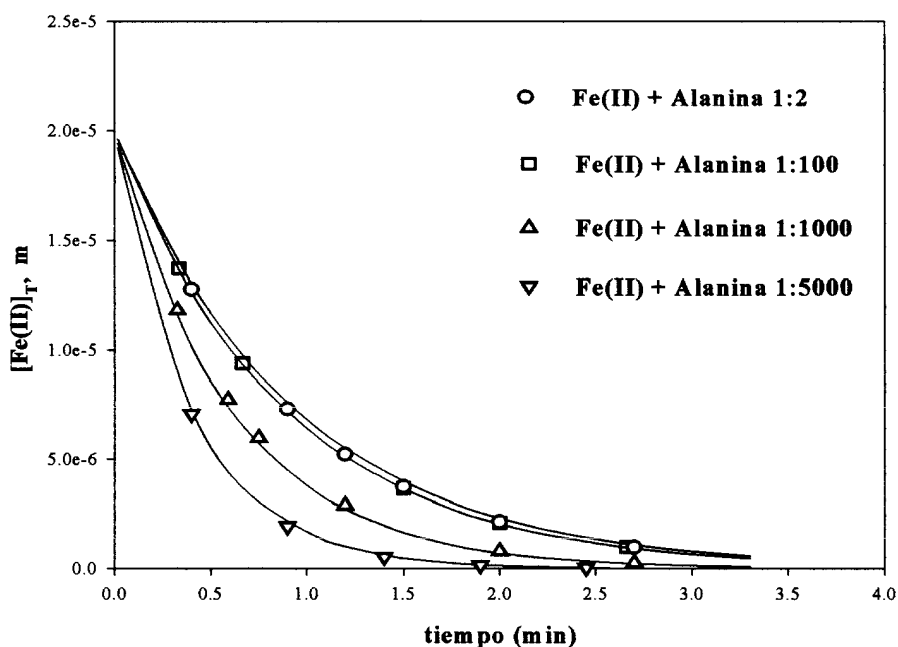


Figura 67.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH= 7.98 y 25°C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

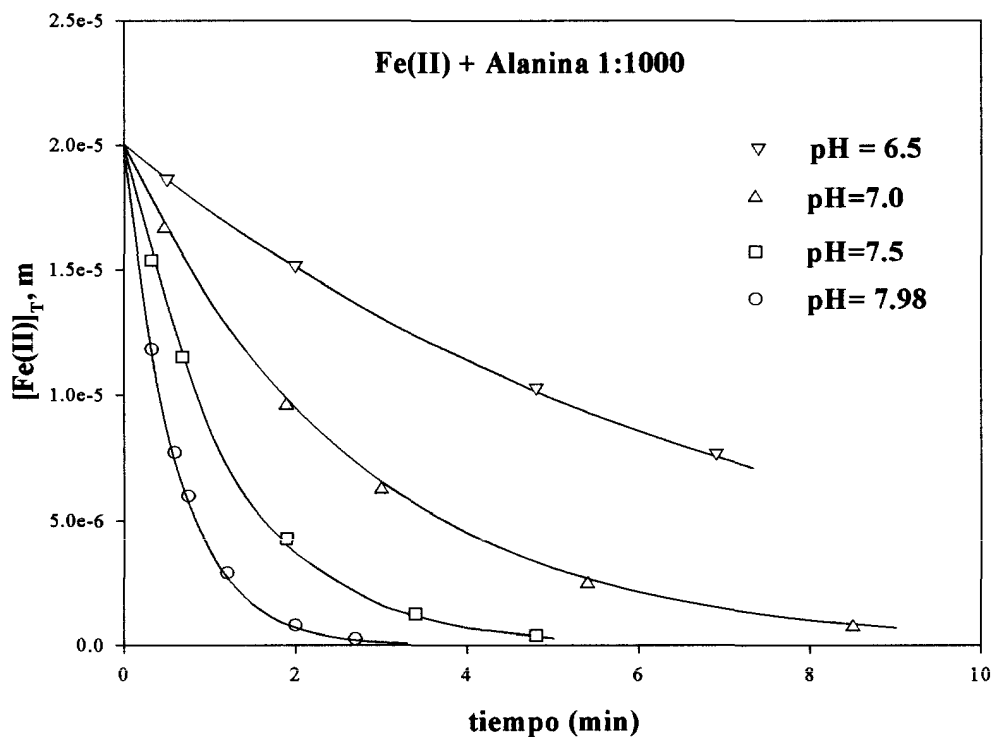
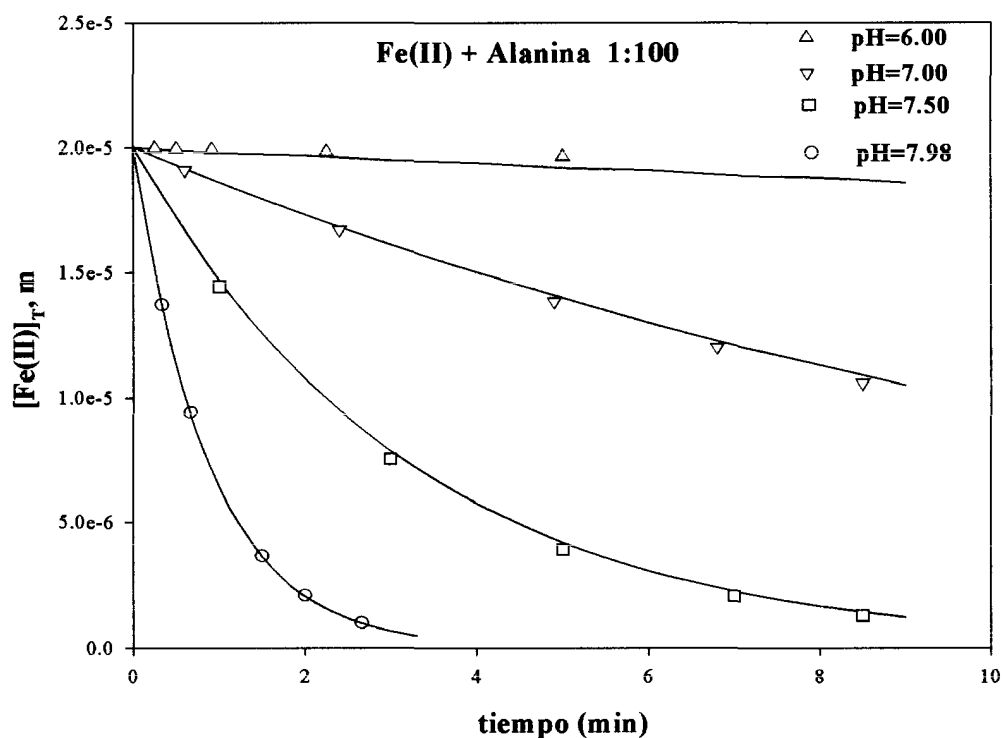


Figura 68.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y 25°C . $\text{Fe(II)}_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.2.3. Importancia en la cinética de oxidación.

La Figura 69 muestra la contribución de las diferentes especies en la velocidad de oxidación total del Fe(II) en función del pH. A un pH superior a 8.2, las especies $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}^-$, que controlaban el proceso de oxidación de Fe(II) en ausencia del compuesto orgánico, siguen siendo responsables del comportamiento observado. Sin embargo, a valores de pH comprendidos entre 7.2 y 7.7 la especie Fe(II)-alanina contribuye de manera más importante a la cinética de oxidación que las especies $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}^-$. Aun pH inferior a 7.2 el complejo FeL^+ contribuye como especie predominante a la velocidad observada con un valor próximo al 75 % a pH 6.5.

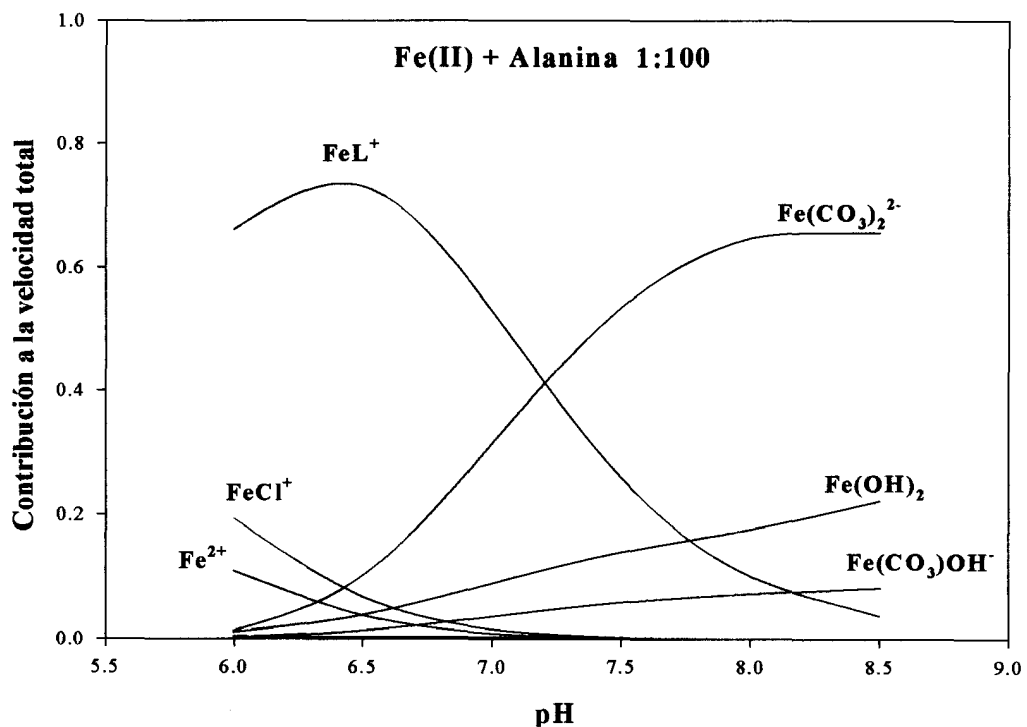


Figura 69.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de alanina a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

5.2.4. Efecto de la Fuerza Iónica.

La fuerza iónica afecta ligeramente a la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina, pudiéndose explicar la variabilidad observada (Figura 70) considerando los efectos salinos tanto en las constantes de equilibrio (corregidos por la ecuación 77) como en las constantes cinéticas de velocidad de las especies inorgánicas del Fe y de la especie de Fe(II)alanina, calculadas por la aplicación de la ecuación 82 al valor de de fuerza iónica determinado, para un valor de la concentración de alanina y pH. Los valores de estas constantes corregidas para los valores de fuerza iónica estudiados en este trabajo se resumen en la Tabla 35.

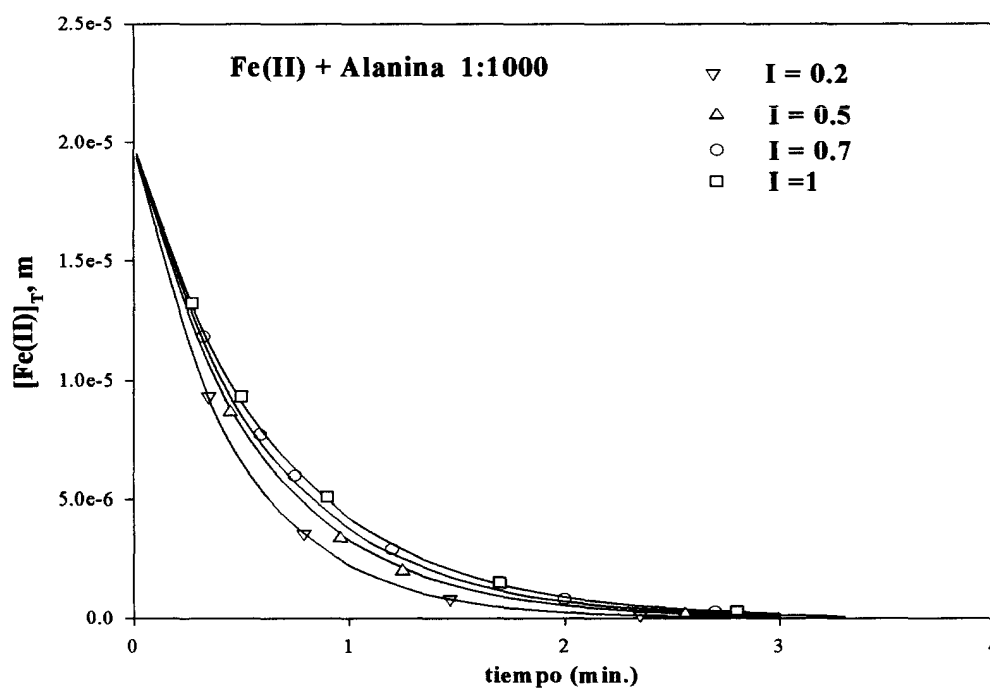


Figura 70.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de alanina a distintos valores de fuerza iónica. $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 7.98$ y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $[\text{alanina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones

ALANINA			
$H_2L^+ \leftrightarrow HL + H^+$			
Fuerza iónica	K	-Log K	Ref
0.1	$4.897 \cdot 10^{-3}$	2.31	Martell y Smith, 1989
0.2	$4.897 \cdot 10^{-3}$	2.31	Este trabajo
0.5	$4.897 \cdot 10^{-3}$	2.31	Martell y Smith, 1989
1	$5.011 \cdot 10^{-3}$	2.3	Martell y Smith, 1989

$HL \leftrightarrow L^- + H^+$			
Fuerza iónica	K	-Log K	Ref
0.1	$1.945 \cdot 10^{-10}$	9.71	Martell y Smith, 1989
0.2	$2.187 \cdot 10^{-10}$	9.66	Este trabajo
0.5	$2.238 \cdot 10^{-10}$	9.65	Martell y Smith, 1989
1	$1.905 \cdot 10^{-10}$	9.72	Martell y Smith, 1989

$Na^+ + L^- \leftrightarrow NaL$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0	1.259	0.1	De Stefano y col, 2000
0.2	$7.079 \cdot 10^{-1}$	-0.15	Este trabajo
0.5	$6.761 \cdot 10^{-1}$	-0.17	Este trabajo
1	$7.943 \cdot 10^{-1}$	-0.1	Este trabajo

$Fe^{2+} + L^- \leftrightarrow FeL^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$5.495 \cdot 10^3$	3.74	Este trabajo
0.5	$6.310 \cdot 10^3$	3.8	Este trabajo
1	$3.467 \cdot 10^3$	3.54	Martell y Smith, 1989

$FeL^+ + O_2 \rightarrow$ Productos		
Fuerza iónica	k ($min^{-1}m^{-1}$)	Ref
0.2	$1.92 \pm 0.03 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.5	$153 \pm 0.03 \cdot 10^4$	Este trabajo
1	$2.04 \pm 0.03 \cdot 10^4$	Este trabajo

Tabla 35.- En todas las tablas L = Alanina. Constantes medidas a 25° C.

5.3 METIONINA.

La presencia de la metionina en los estudios de la cinética de oxidación del Fe(II) en las disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃, da lugar a la formación de un complejo Fe(II)-metionina, que al igual que ocurre para la alanina, obliga a añadir un nuevo sumando ($k_{\text{FeL}^+} \cdot \alpha_{\text{FeL}^+}$) a la ecuación 76, lo que condicionará la velocidad de oxidación total del Fe(II) y al mismo tiempo obliga a incluir en el modelo los equilibrios presentados en la Tabla 36 para el aminoácido metionina. La constante de velocidad de oxidación individual de la especie FeL⁺ obtenida por el modelo aparece también recogida en la Tabla 36.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$6.31 \cdot 10^{-3}$	2.2	Martell y Smith, 1989
$\text{HL} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$	$8.709 \cdot 10^{-10}$	9.06	Martell y Smith, 1989
$\text{Na}^+ + \text{L}^- \leftrightarrow \text{NaL}$	$2.512 \cdot 10^{-1}$	-0.6*	De Stefano y col., 2000
$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}^+$	$1.738 \cdot 10^{-3}$	3.24	Martell y Smith, 1989
k (m ⁻¹ min ⁻¹)			
$\text{FeL}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$3 \pm 0.02 \cdot 10^4$		Este trabajo

* Se asume el mismo valor que para la glicina.

Tabla 36.- Valores de las constantes de acidez, de complejación y de velocidad del aminoácido metionina. L= metionina

5.3.1 Especiación del Fe(II) en presencia de metionina.

La metionina forma con el Fe(II) un complejo FeL^+ que acelera el proceso de oxidación del Fe(II) alcanzándose valores de $t_{1/2}$ de 9 segundos cuando la relación Fe(II)-metionina es de 1:5000. La especiación del complejo Fe(II)-metionina (Figura 71) a una fuerza iónica 0.7 m, presenta un comportamiento similar al observado para el complejo Fe(II)-alanina. La concentración de L^- incrementa en un factor de 240 al pasar de un pH = 6 a un pH = 8.5 y por su parte, la concentración del complejo FeL^+ aumenta en un factor de 17. El 32 % del Fe(II) inicialmente presente en la disolución ($2 \cdot 10^{-5}$ m) se encuentra complejoado cuando la relación Fe(II)-metionina es igual a 1:1000, siendo sólo superada por la especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ que alcanza un 48 % a pH = 8.

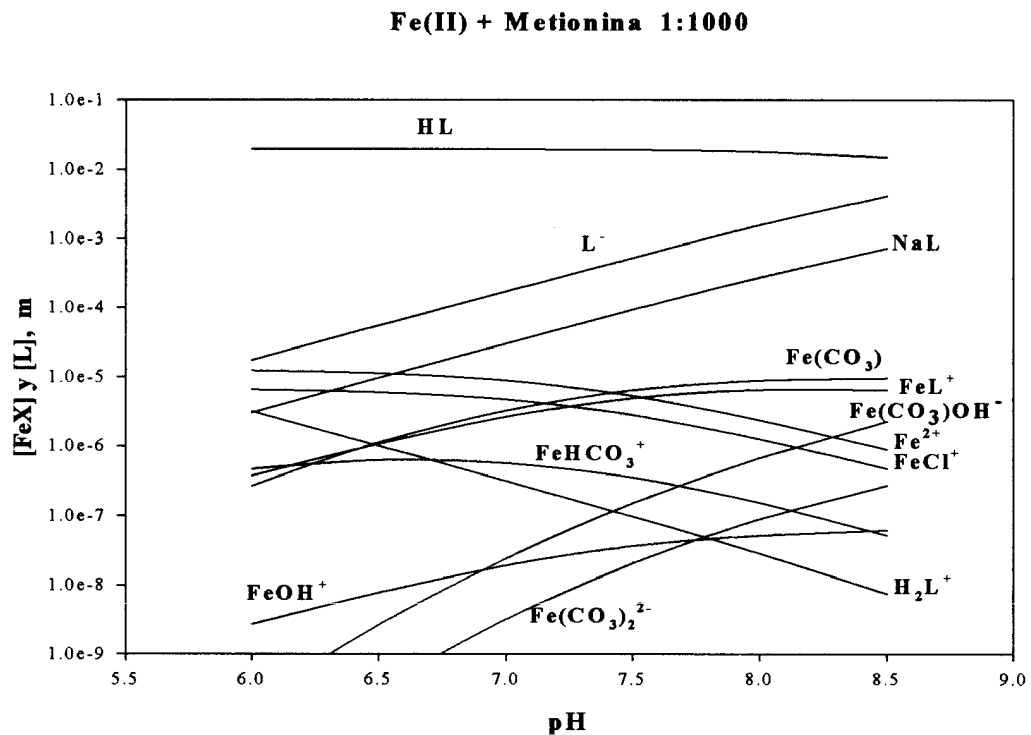


Figura 71.- Especiación del Fe(II) en presencia de metionina a las condiciones de este trabajo.

0.7m NaCl , $9 \cdot 10^{-3}\text{ m NaHCO}_3$. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}\text{ m}$. $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$.

5.3.2 Efecto de la concentración y del pH.

El importante aumento en la constante de velocidad en la oxidación del Fe(II) en presencia de metionina en el rango del pH estudiado, entre 6 y 8.5, debe implicar una importante contribución del complejo formado en la cinética de oxidación. Considerando la especiación del Fe(II) en presencia de diferentes relaciones de metionina y el efecto que ejerce en la misma el pH, las Figuras 72 y 73 muestran que la oxidación del Fe(II) en presencia de metionina se explica satisfactoriamente haciendo uso del modelo cinético que tiene en cuenta, tanto la especiación de las especies presentes, como la oxidación de las especies inorgánicas de Fe(II) y del complejo Fe(II)-metionina, resultando una constante de velocidad para dicho complejo de $3 \pm 0.02 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para una disolución de fuerza iónica 0.7 m.

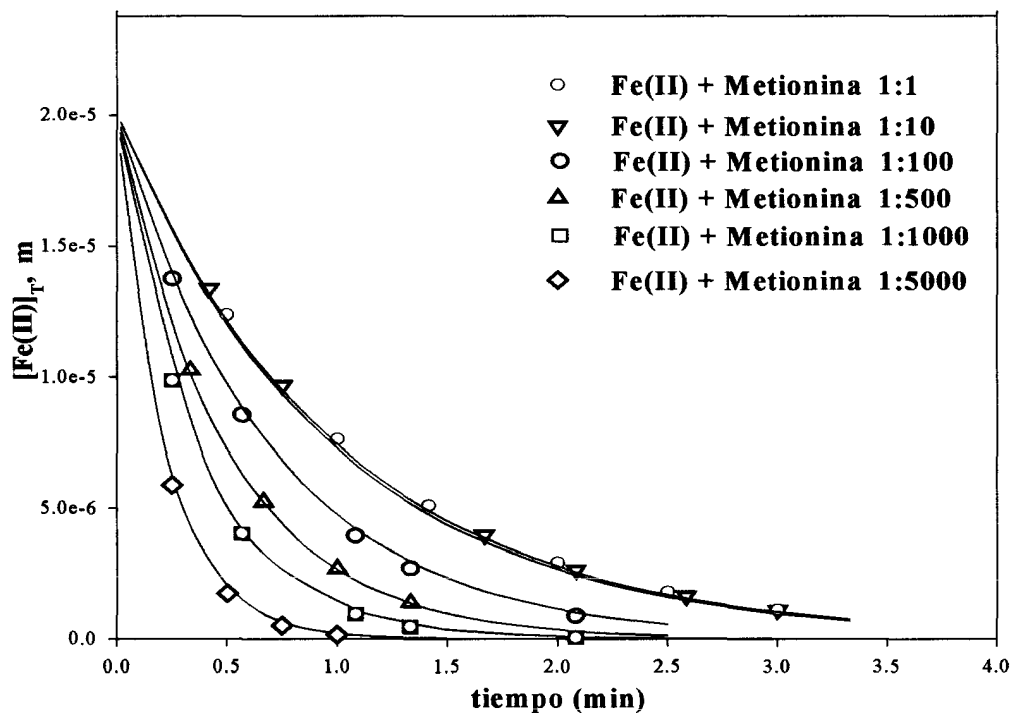


Figura 72.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH= 7.98 y 25°C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

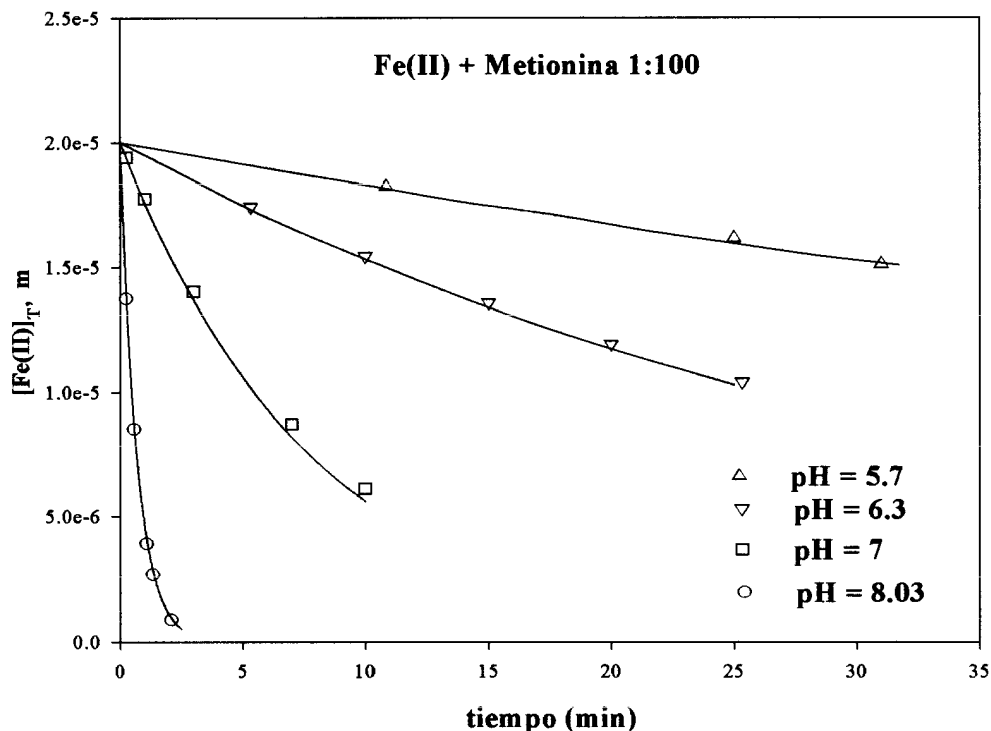


Figura 73.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.3.3. Importancia en la cinética de oxidación.

Para una relación Fe(II)-metionina 1:1000, la contribución del complejo orgánico FeL^+ a la cinética de oxidación del Fe(II) supera la contribución de las tres especies inorgánicas de Fe(II) que describen la oxidación del Fe(II) en ausencia del compuesto orgánico. A pH = 8 y a la relación Fe(II)-metionina 1:1000, la contribución del complejo es del 72 % sobre la velocidad final observada, siendo controlada en más del 98 % cuando el pH se reduce a valores por debajo de pH = 7. En estas condiciones, y para pH = 8, la especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ contribuye en un 20 % a la velocidad total de oxidación del Fe(II). La dependencia de la constante de velocidad total con el pH que muestra una pendiente de 0.64 según se describe en la sección 4.3.3 puede entonces ser explicada como consecuencia de la menor contribución de las especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$

y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a la velocidad total para altas concentraciones de metionina (Figura 74).

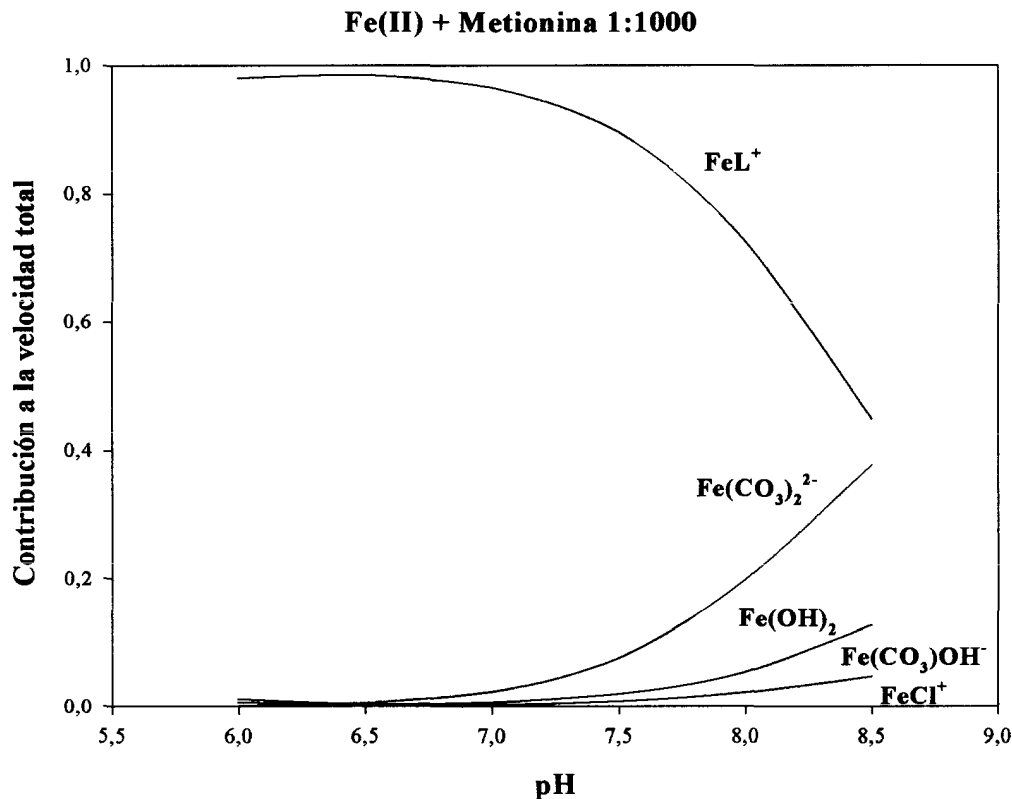


Figura 74.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de metionina a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

5.3.4. Efecto de la Fuerza Iónica.

La fuerza iónica afecta ligeramente a la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina en una relación 1:1000 (Figura 75), con valores más altos de velocidad a fuerzas iónicas de 0.2 y 1 m en las que la constante de velocidad para la oxidación del complejo Fe(II)-metionina alcanza un valor de $3.5 \pm 0.02 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $3.8 \pm 0.02 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Estos valores que surgen de la aplicación de la ecuación 82 a las constantes cinéticas de las 8 especies inorgánicas de Fe(II) y la del complejo Fe(II)-metionina, así como la corrección de las constantes de equilibrio a las fuerzas iónicas estudiadas (Tabla 37) muestran que el modelo desarrollado explica el comportamiento observado en las condiciones experimentales estudiadas.

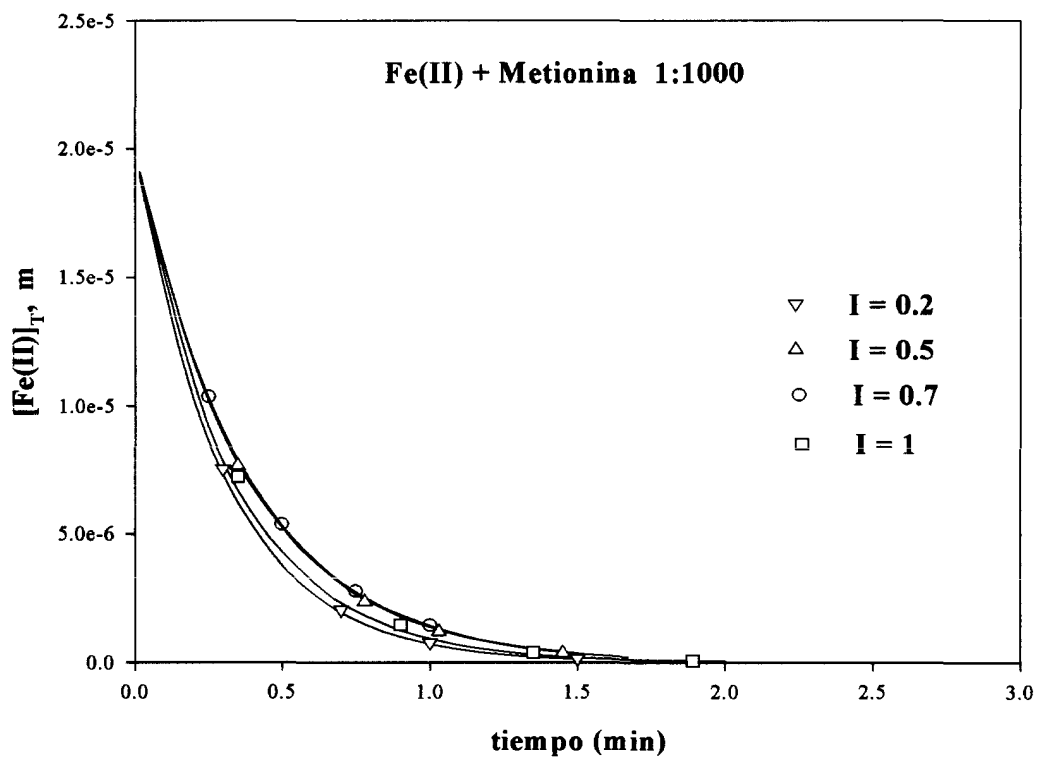


Figura 75.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de metionina a distintos valores de Fuerza Iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a $\text{pH} = 7.98$ y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{metionina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

METIONINA			
$H_2L^+ \leftrightarrow HL + H^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$7.586 \cdot 10^{-3}$	2.12	Este trabajo
0.5	$7.079 \cdot 10^{-3}$	2.15	Martell y Smith, 1989
1	$6.025 \cdot 10^{-3}$	2.22	Martell y Smith, 1989

$HL \leftrightarrow L^- + H^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$8.912 \cdot 10^{-10}$	9.05	Martell y Smith, 1989
0.2	$8.511 \cdot 10^{-10}$	9.07	Este trabajo
0.5	$8.31 \cdot 10^{-10}$	9.08	Este trabajo
1	$9.549 \cdot 10^{-10}$	9.02	Este trabajo

$Na^+ + L^- \leftrightarrow NaL$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0		-0.35*	De Stefano y col, 2000
0.2	$2.512 \cdot 10^{-1}$	-0.60	Este trabajo
0.5	$2.399 \cdot 10^{-1}$	-0.62	Este trabajo
1	$2.818 \cdot 10^{-1}$	-0.55	Este trabajo

* Se asume el mismo valor que para la glicina.

$Fe^{2+} + L^- \leftrightarrow FeL^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$1.738 \cdot 10^{-3}$	3.24	Este trabajo
0.5	$1.738 \cdot 10^{-3}$	3.24	Este trabajo
1	$1.738 \cdot 10^{-3}$	3.24	Martell y Smith, 1989

$FeL^+ + O_2 \rightarrow$ Productos		
Fuerza iónica	k ($min^{-1}m^{-1}$)	Ref
0.2	$3.55 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.5	$2.84 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
1	$3.77 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo

Tabla 37.- En todas las tablas L = Metionina. Constantes de acidez, complejación y velocidad de la metionina medidas a 25 ° C y corregidas para los distintos valores de la fuerza iónica.

5.4. GLICINA.

La glicina forma con el Fe(II) dos complejos, FeL^+ y FeL_2 , su presencia en las disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ hace necesario a la hora de aplicar el modelo a estas condiciones, añadir las reacciones de

la Tabla 38 para la glicina. Cada uno de estos dos complejos orgánicos se oxidará a una determinada velocidad, representados en la ecuación 76 como $k_{\text{FeL}^+} \cdot \alpha_{\text{FeL}^+}$ y $k_{\text{FeL}_2} \cdot \alpha_{\text{FeL}_2}$. Los valores de las constantes de oxidación de estos dos complejos calculados por el modelo aparecen recogidos en la Tabla 38.

Especies	K	Log K	Ref
	(0.7m, 25°C)		
$\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$4.169 \cdot 10^{-3}$	2.38	Martell y Smith, 1989
$\text{HL} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$	$2.754 \cdot 10^{-10}$	9.56	Martell y Smith, 1989
$\text{Na}^+ + \text{L}^- \leftrightarrow \text{NaL}$	$2.512 \cdot 10^{-1}$	-0.6	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}^+$	$9.683 \cdot 10^3$	3.986	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}_2$	$3.206 \cdot 10^7$	7.506	Martell y Smith, 1989
	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)		
$\text{FeL}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$2.7 \pm 0.03 \cdot 10^3$		Este trabajo
$\text{FeL}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$2.1 \pm 0.05 \cdot 10^4$		Este trabajo

Tabla 38.- Valores de las constantes de acidez, de complejación y de velocidad del aminoácido glicina. L = glicina

5.4.1. Especiación del Fe(II) en presencia de Glicina.

La glicina se encuentra bajo las condiciones de pH estudiada, para una relación 1:1000, con más del 92 % en la forma HL, estando presente la forma L⁻ a pH = 8 a una concentración de $5.3 \cdot 10^{-4}$ m, superior a la concentración de $2 \cdot 10^{-5}$ m de Fe(II) utilizado en nuestros estudios. Los dos complejos Fe(II)-glicina, al pH del agua de mar alcanzarían una concentración complejada de $1.4 \cdot 10^{-5}$ m, es decir, un 70 % de la concentración total del Fe(II) en disolución. Estas especies complejadas reducen los porcentajes de especies carbonatadas de Fe(II) presentes en la disolución afectando a la cinética de oxidación del Fe(II). La especie FeL⁺ a un pH inferior a 7.7 es la especie predominante de Fe(II) en disolución, por encima de la especie Fe(CO₃) (Figura 76).

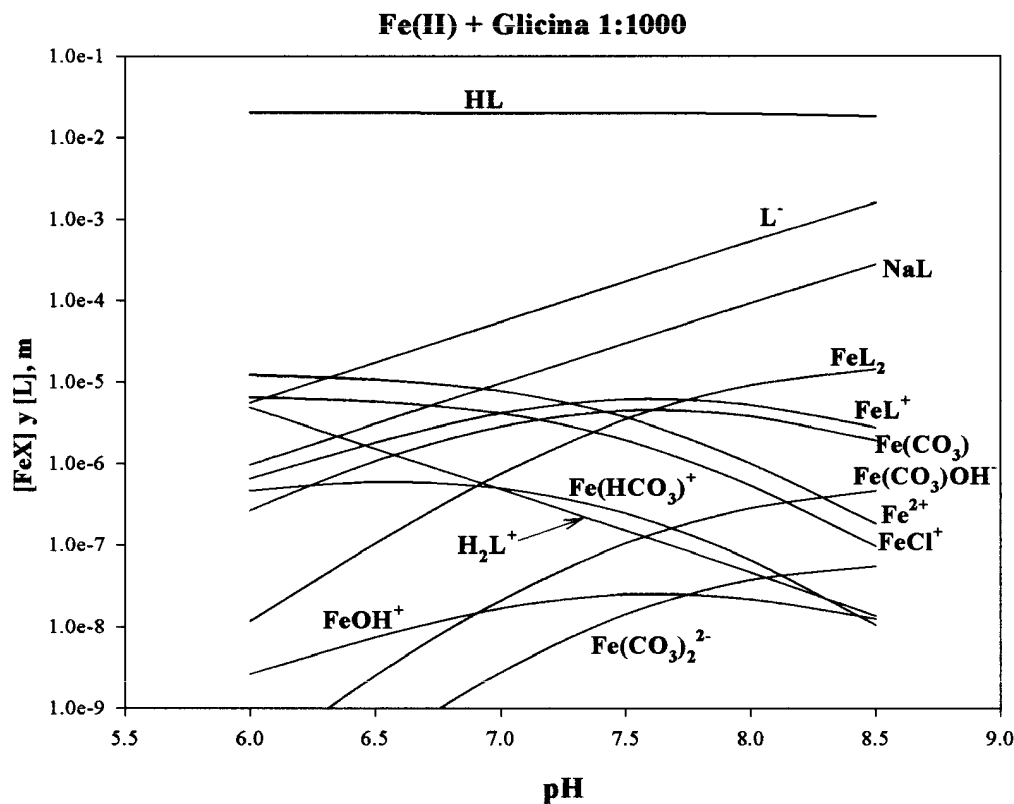


Figura 76.- Especiación del Fe(II) en presencia de glicina a las condiciones de este trabajo. 0.7m

NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃. [Fe(II)]₀ = $2 \cdot 10^{-5}$ m. [glicina]₀ = $2 \cdot 10^{-2}$ m.

5.4.2. Efecto de la concentración y del pH.

La presencia de la glicina en disolución aumenta la velocidad de oxidación del Fe(II) alcanzándose valores de la velocidad observada de 2.8 min^{-1} a relaciones de 1:1000 y $\text{pH} = 8.13$. El efecto en la cinética de oxidación no es apreciable dentro del error experimental hasta que la concentración de glicina supera una relación 1:100 (Figura 77), indicando que la contribución de las especies de Fe(II) complejoado orgánicamente no ejercen un papel importante en la misma, a menos que su concentración supere la contribución ejercida por las especies carbonatadas de Fe(II). Haciendo uso de los estudios realizados a las diferentes relaciones Fe(II)-glicina y a distintos pH (Figuras 78 y 79), el comportamiento observado en la cinética de oxidación del Fe(II) en el rango de pH de 6 a 8.13, es descrito a través del modelo propuesto, indicando que la velocidad de oxidación del complejo FeL^+ es de $2.7 \pm 0.03 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$, mientras que la velocidad de oxidación del complejo FeL_2 es de $2.1 \pm 0.05 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Tabla 38). Se puede decir que los resultados experimentales están de acuerdo con el modelo cinético que predice el comportamiento observado para la presencia de glicina en disoluciones NaCl-NaHCO₃ a las distintas relaciones de concentración Fe(II)-glicina y los distintos valores de pH.

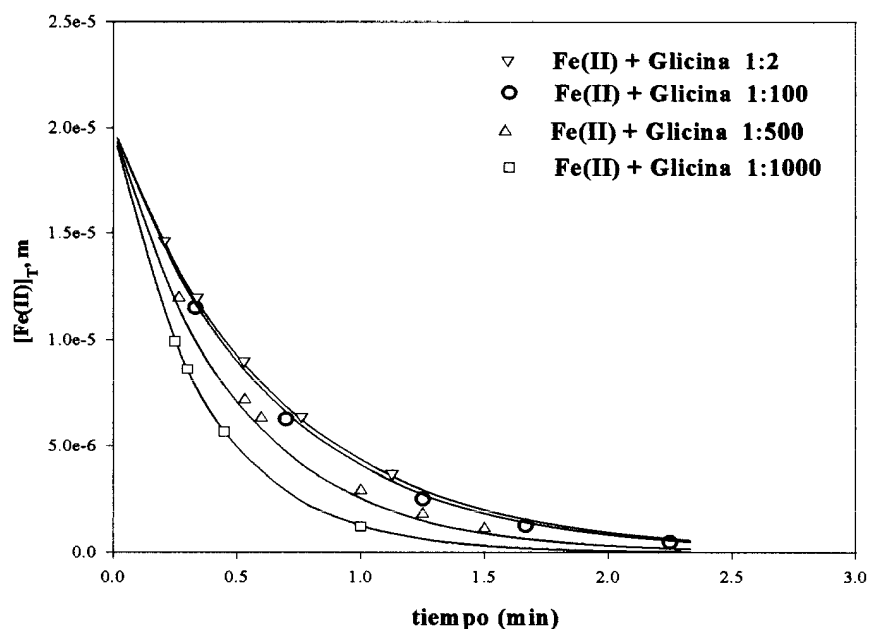


Figura 77.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7 m NaCl , $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ a $\text{pH} = 8.13$ y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

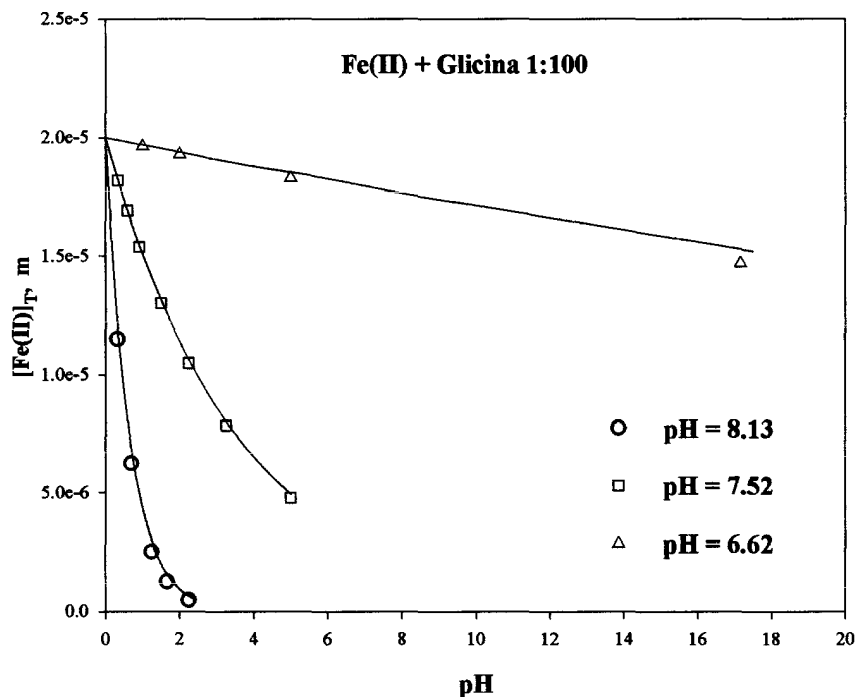


Figura 78.-Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

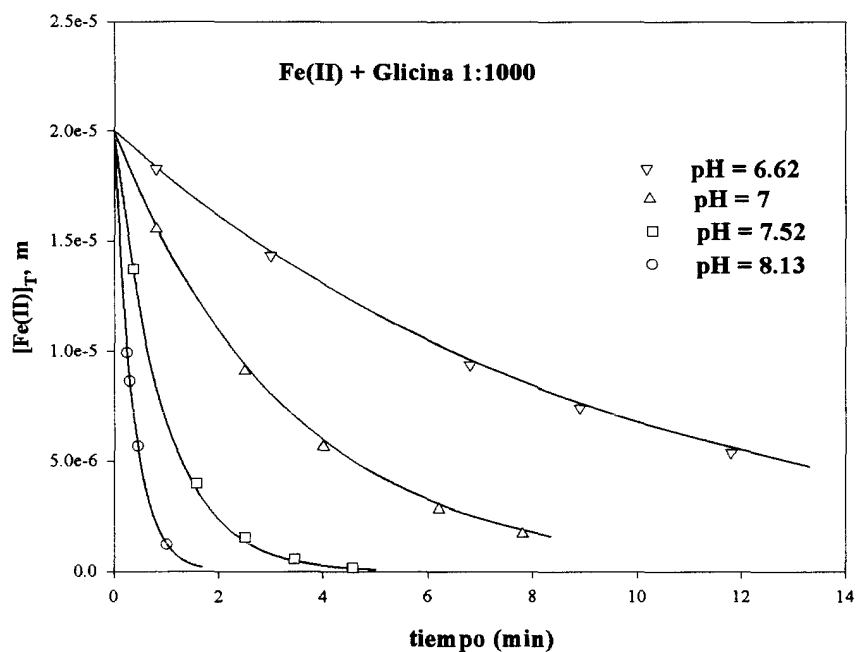


Figura 79.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.4.3. Importancia en la cinética de oxidación.

Al objeto de explicar el efecto que ejercen las distintas especies en la cinética de oxidación del Fe(II) en el rango de pH estudiado, la Figura 80 muestra la contribución de las distintas especies a la velocidad total observada para una concentración inicial de glicina de $2 \cdot 10^{-2}$ m. A pH 8, la especie FeL_2 contribuye en un 80 % al valor de la velocidad observada dado que su concentración alcanza un valor de $9.1 \cdot 10^{-6}$ m que junto a la velocidad de $2.1 \pm 0.05 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}\text{min}^{-1}$ justifican esa importante contribución. En esas condiciones la especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ contribuye con un 10 % a la velocidad total observada. A un pH inferior a 6.8 el producto de la constante de velocidad de oxidación de la especie FeL^+ por su fracción iónica, α_{FeL^+} , determina que sea esta especie la que contribuya de forma apreciable a la velocidad observada con un valor del 65 % a un pH de 6.5.

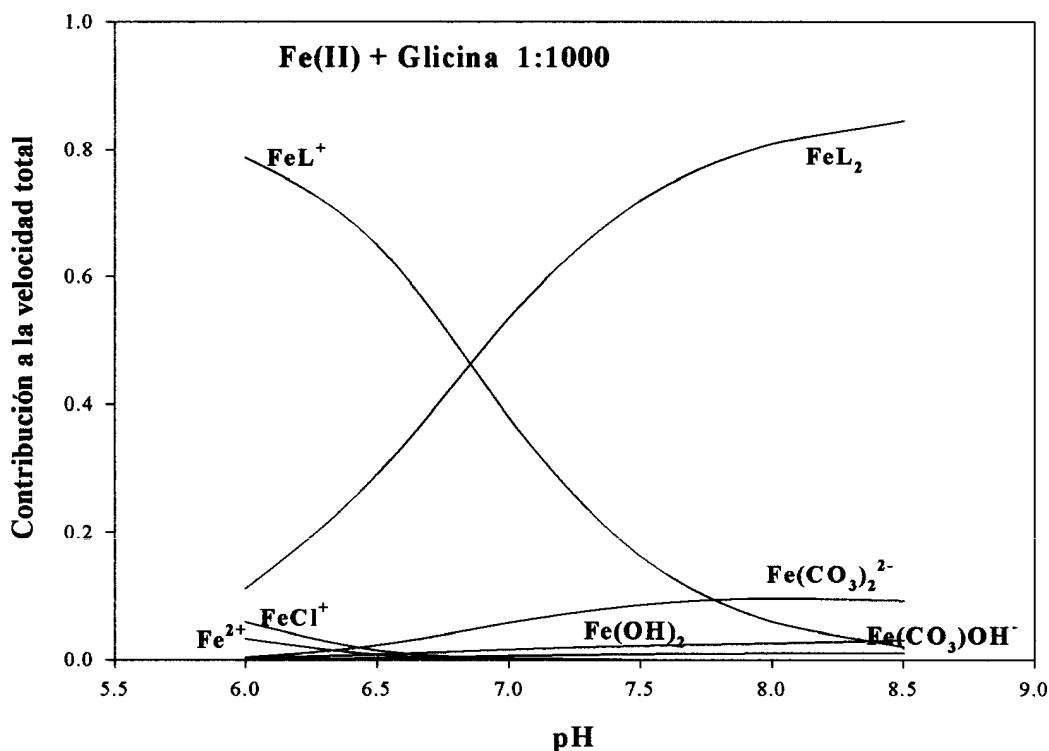


Figura 80.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de glicina a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

5.4.4. Efecto de la Fuerza Iónica.

El efecto de la fuerza iónica en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina ha sido estudiado a relaciones 1:100 y 1:1000 (Figuras 81 y 82), mostrando un aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) a fuerza iónica 0.2 m (Fe(II)-glicina, 1:100) y a fuerzas iónicas 0.2 y 1 m (Fe(II)-Glicina 1:1000). El modelo, que incluye el efecto de la fuerza iónica en las constantes de ácida, de complejación y de velocidad por aplicación de las ecuaciones 77 y 82 (Tabla 39), describe el comportamiento observado a las 4 fuerzas iónicas estudiadas para las dos relaciones Fe(II)-glicina consideradas, mostrando que son los efectos de las interacciones iónicas que se establecen a las distintas fuerzas iónicas y que afectan a las constantes de estabilidad y a las constantes cinéticas las que alteran la especiación y por lo tanto la velocidad total del proceso.

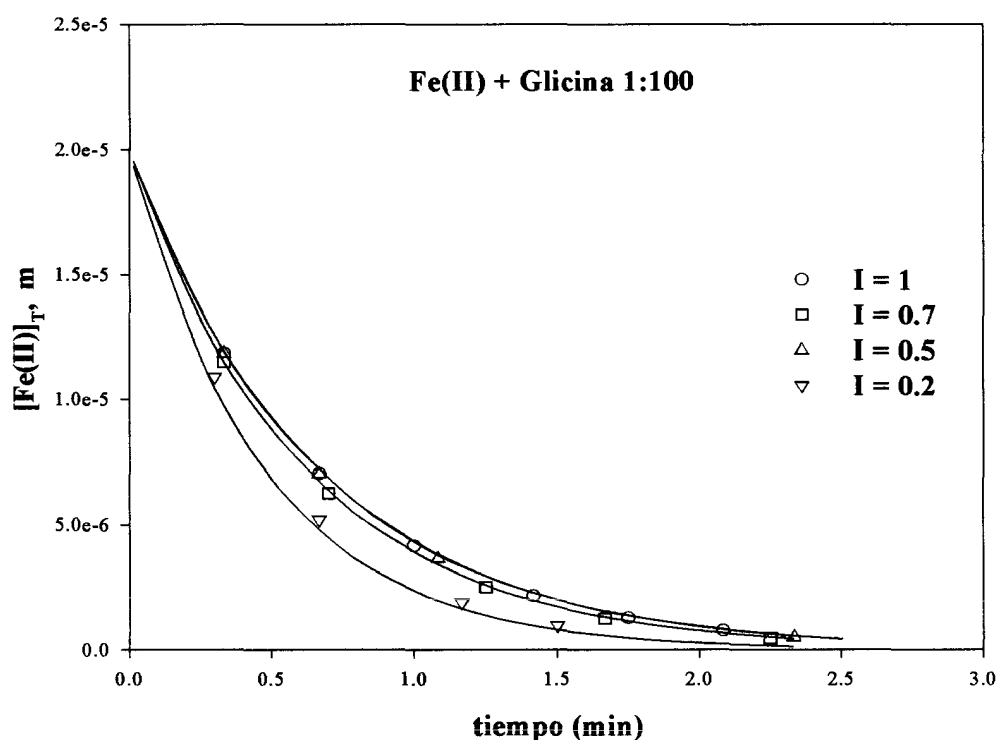


Figura 81.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintos valores de fuerza iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a $\text{pH} = 8.13$ y 25°C . $[[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

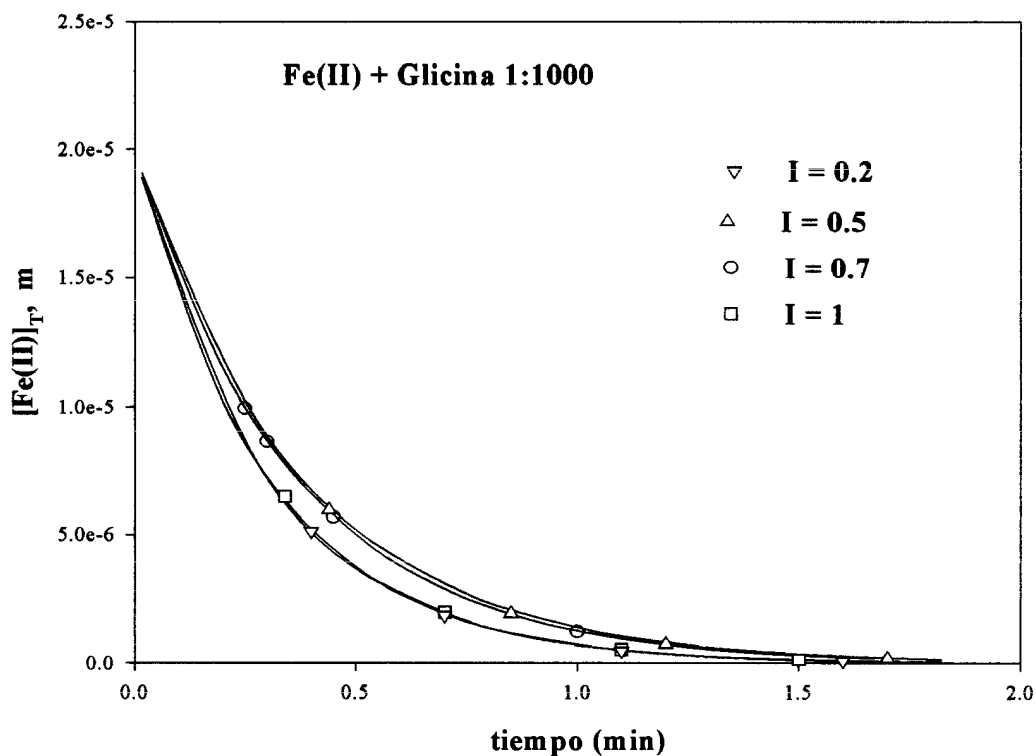


Figura 82.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de glicina a distintos valores de Fuerza Iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH= 8.13 y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

GLICINA			
$\text{H}_2\text{L}^+ \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$4.217 \cdot 10^{-3}$	2.375	Este trabajo
0.5	$5.012 \cdot 10^{-3}$	2.36	Martell y Smith, 1989
1	$3.758 \cdot 10^{-3}$	2.425	Este trabajo

$\text{HL} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$2.786 \cdot 10^{-10}$	9.555	Este trabajo
0.5	$2.884 \cdot 10^{-10}$	9.54	Martell y Smith, 1989
1	$2.483 \cdot 10^{-10}$	9.605	Este trabajo

$\text{Na}^+ + \text{L}^- \leftrightarrow \text{NaL}$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0		-0.35	De Stefano y col.(2000)
0.2	$2.512 \cdot 10^{-1}$	-0.60	Este trabajo
0.5	$2.399 \cdot 10^{-1}$	-0.62	Este trabajo
1	$2.818 \cdot 10^{-1}$	-0.55	Este trabajo

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}_2$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$4.467 \cdot 10^7$	7.65	Martell y Smith, 1989
0.2	$3.090 \cdot 10^7$	7.49	Este trabajo
0.5	$2.692 \cdot 10^7$	7.43	Este trabajo
1	$4.898 \cdot 10^7$	7.69	Este trabajo

$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{FeL}^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$1.3489 \cdot 10^4$	4.13	Martell y Smith, 1989
0.2	$9.332 \cdot 10^3$	3.97	Este trabajo
0.5	$8.128 \cdot 10^3$	3.91	Este trabajo
1	$1.479 \cdot 10^4$	4.17	Este trabajo

$\text{FeL}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.2	$2.49 \pm 0.05 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.5	$1.99 \pm 0.05 \cdot 10^4$	Este trabajo
1	$2.64 \pm 0.05 \cdot 10^4$	Este trabajo

$\text{FeL}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.2	$3.20 \pm 0.03 \cdot 10^3$	Este trabajo
0.5	$2.55 \pm 0.03 \cdot 10^3$	Este trabajo
1	$3.40 \pm 0.03 \cdot 10^3$	Este trabajo

Tabla 39.- En todas las tablas L = glicina. Constantes de acidez, complejación y velocidad de la glicina medidas a 25 ° C y corregidas para los distintos valores de la fuerza iónica.

5.5. LISINA.

Para modelizar la cinética de oxidación del Fe(II) en disoluciones NaCl-NaHCO₃ en presencia de lisina es necesario, al igual que para la glicina, incorporar las reacciones de equilibrio que aparecen en la Tabla 40. Como se aprecia en esta tabla la lisina también forma con el Fe(II) dos complejos, FeL⁺ y FeL₂. Incorporando la presencia de estas dos especies a la ecuación 76, como lo hicimos con la glicina, obtenemos los valores de las constantes de oxidación individuales para los dos complejos Fe(II)-lisina representados en la Tabla 40.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$H_2L \leftrightarrow HL + H^+$	$7.244 \cdot 10^{-10}$	9.14	Yamauchi y Odani, 1996
$HL \leftrightarrow L^- + H^+$	$1.698 \cdot 10^{-11}$	10.77	Yamauchi y Odani, 1996
$Na^+ + L^- \leftrightarrow NaL$	$2.818 \cdot 10^{-1}$	-0.55	De Stefano y col., 2000
$Fe^{2+} + L^- \leftrightarrow FeL^+$	$6.998 \cdot 10^{-1}$	5.01	Yamauchi y Odani, 1996
$Fe^{2+} + 2L^- \leftrightarrow FeL_2$	$5.129 \cdot 10^{-7}$	7.71	Yamauchi y Odani, 1996
k ($min^{-1}m^{-1}$)			
$FeL^+ + O_2 \rightarrow$ Productos	$2.58 \pm 0.03 \cdot 10^5$		Este trabajo
$FeL_2 + O_2 \rightarrow$ Productos	$4.2 \pm 0.05 \cdot 10^7$		Este trabajo

Tabla 40.- Valores de las constantes de acidez, de complejación y de velocidad del aminoácido lisina. L = lisina

5.5.1 Especiación del Fe(II) en presencia de lisina.

La lisina, con constantes de ionización de $pK_1 = 9.14$ y $pK_2 = 10.77$, a una fuerza iónica de 0.7 m, se encuentra presente en una disolución que contiene una concentración de Fe(II) $2 \cdot 10^{-5}$ m, $9 \cdot 10^{-3}$ m de $NaHCO_3$, y con una concentración de lisina de $2 \cdot 10^{-2}$ m, en la forma H_2L^+ en un 93 % a un pH de 8. Por su parte la especie desprotonada L^- , considerando la no oxidación del Fe(II) presente en las condiciones de trabajo alcanza un valor de $2 \cdot 10^{-5}$ a $pH = 8.5$, encontrándose a niveles inferiores a 10^{-9} a valores de pH inferiores a 6.5. Bajo estas condiciones experimentales el complejo FeL^+ alcanza una concentración de $8 \cdot 10^{-7}$ m a $pH = 8$, mientras que la especie FeL_2 se encontraría a una concentración de $1 \cdot 10^{-9}$ m, alcanzando la concentración de $2.4 \cdot 10^{-8}$ m a $pH = 8.5$.

La especiación del Fe(II) en estas condiciones experimentales viene controlada por la especie $FeCO_3$ con una concentración $2.2 \cdot 10^{-7}$ m a $pH = 8$, próxima a su concentración en ausencia de lisina a ese mismo pH de $2.42 \cdot 10^{-7}$ m.

La concentración del complejo FeL^+ , es similar a la concentración de la especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}$ en todo el rango de pH, de 6 a 8.5 (Figura 83).

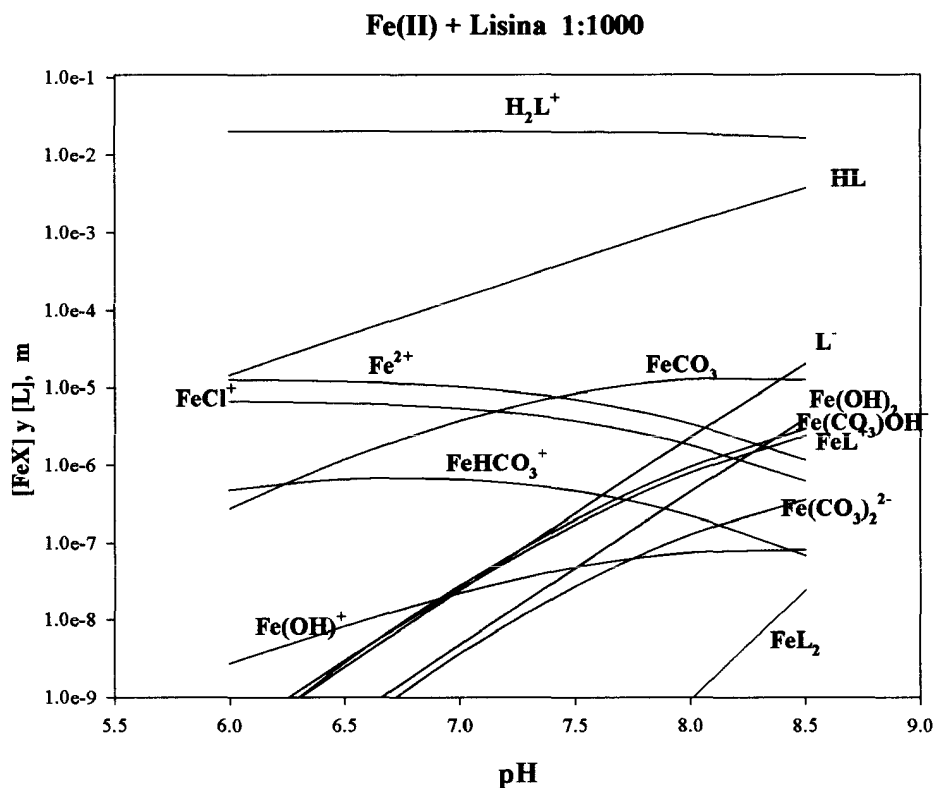


Figura 83. - Especiación del Fe(II) en presencia de lisina a las condiciones de este trabajo. 0.7m NaCl , $9 \cdot 10^{-3}\text{ m NaHCO}_3$. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}\text{ m}$. $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$.

5.5.2. Efecto de la Concentración y del pH.

La formación de los complejos FeL^+ y FeL_2 acelera la cinética de oxidación del Fe(II), siendo sólo observable un ligero incremento cuando la concentración de lisina en disolución supera una relación 1:100. Haciendo uso del modelo desarrollado, de los estudios a las diferentes concentraciones (Figura 84) y valores de pH a las relaciones 1:100 y 1:1000 (Figura 85) las velocidades de oxidación individuales de las especies FeL^+ y FeL_2 dan lugar a un valor de $2.58 \pm 0.03 \cdot 10^5\text{ m}^{-1}\text{ min}^{-1}$ y $4.2 \pm 0.05 \cdot 10^7\text{ m}^{-1}\text{ min}^{-1}$. Estas constantes se corresponden con los valores más altos de los obtenidos para los diferentes compuestos orgánicos seleccionados en este estudio y que, como se indicará a continuación,

son responsables de la importante contribución de los mismos a la velocidad observada.

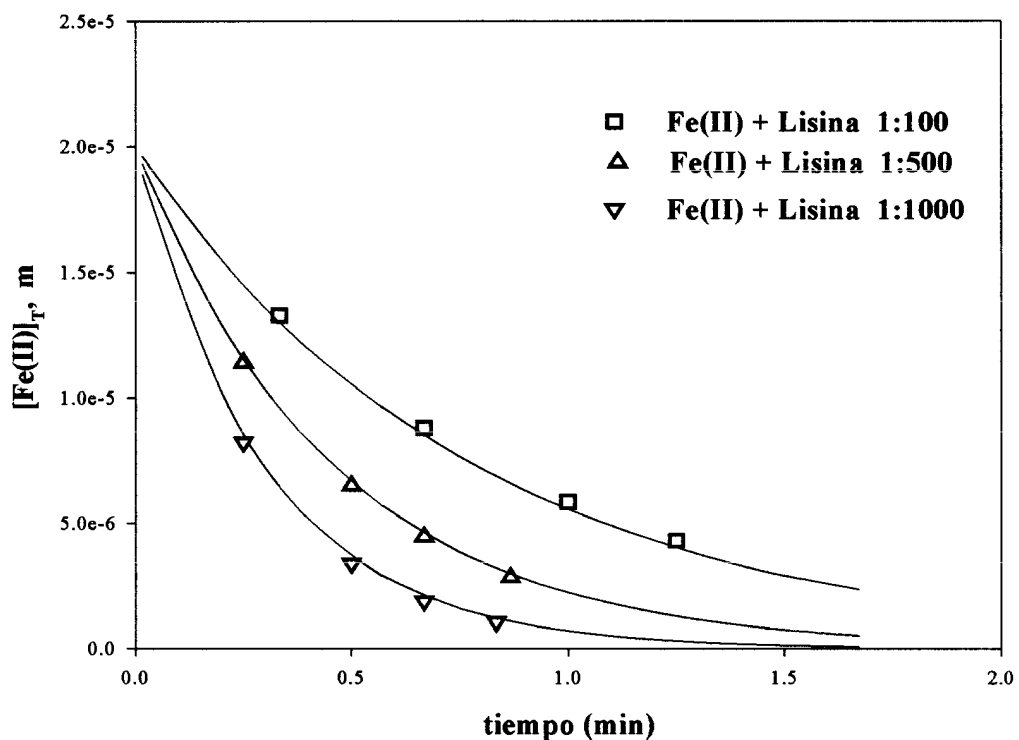


Figura 84.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina a distintas relaciones de concentración. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ a pH= 7.98 y 25°C. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

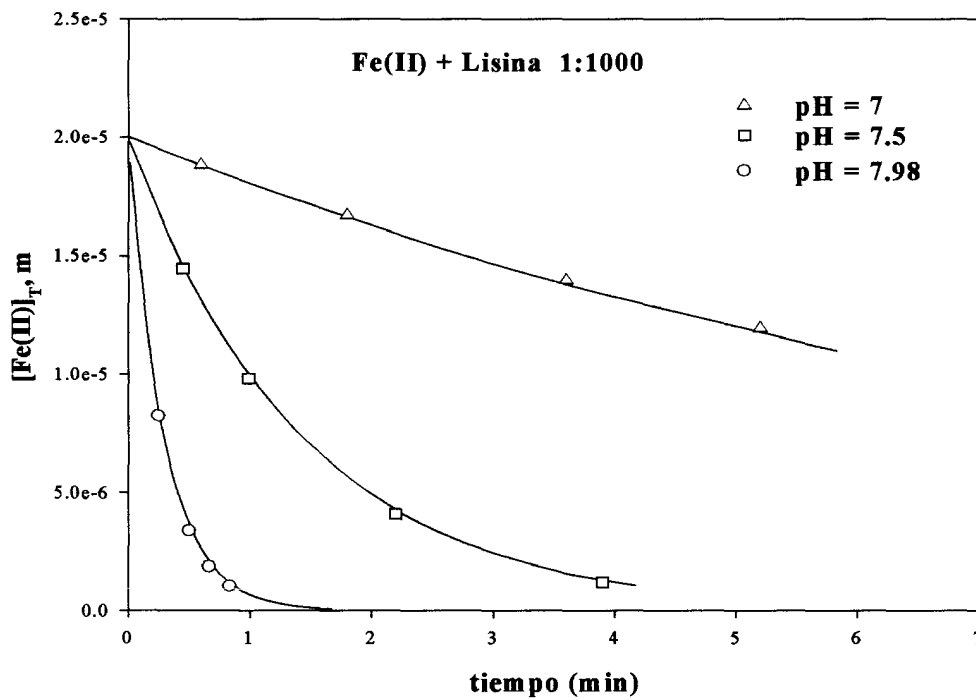
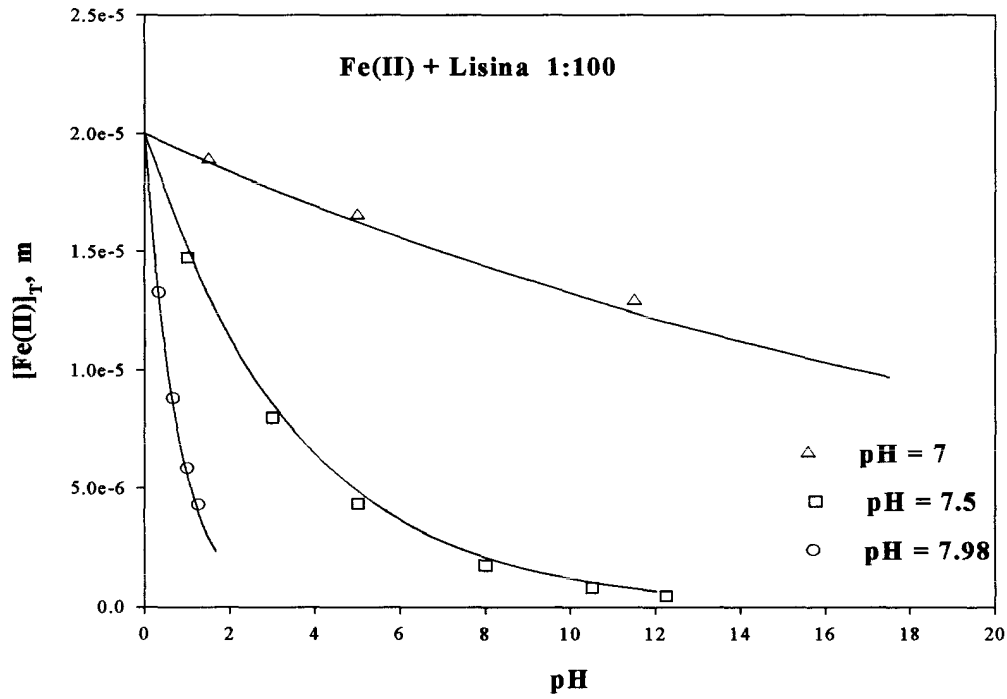


Figura 85.-Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ y 25 ° C. $Fe(II)_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[lisina]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[lisina]_0 = 2 \cdot 10$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

5.5.3. Importancia en la cinética de oxidación.

La formación de los complejos FeL^+ y FeL_2 altera de forma significativa la contribución de las diferentes especies a la velocidad global del proceso (Figura 86). Debido al relativamente importante valor de la constante de velocidad k_{FeL^+} , el producto $k_{\text{FeL}^+} \cdot \alpha_{\text{FeL}^+}$ domina la suma ponderada de las diferentes especies de Fe(II) a valores de pH comprendidos entre 6.2 y 8.3, alcanzando un valor superior al 60% de contribución en el rango de pH 6.5 a 8. A un pH superior a 8, cuando la concentración de FeL_2 supera el valor de $1 \cdot 10^{-9}$ y dada la constante de velocidad de oxidación de la misma de $4.2 \pm 0.05 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$, la especie FeL_2 predomina sobre las otras especies de Fe(II) contribuyendo con un valor del 50% a un pH próximo a 8.5. La especie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ contribuye con más de un 20% a pH entre 7 y 8, mientras que en ausencia del compuesto orgánico, su contribución era del 80% a ese mismo rango de pH.

La presencia de estos complejos de lisina en la disolución son responsables de la reducción de la pendiente observada entre el $\log k_{\text{co}}$ frente al pH (sección 4.5.3) desde 2 a 1.5. Al pH de estudio la especie L^- es de primer orden respecto a la concentración de protones y consecuentemente el complejo FeL_2 será de segundo orden respecto a la concentración de protones.

Fe(II) + Lisina 1:1000

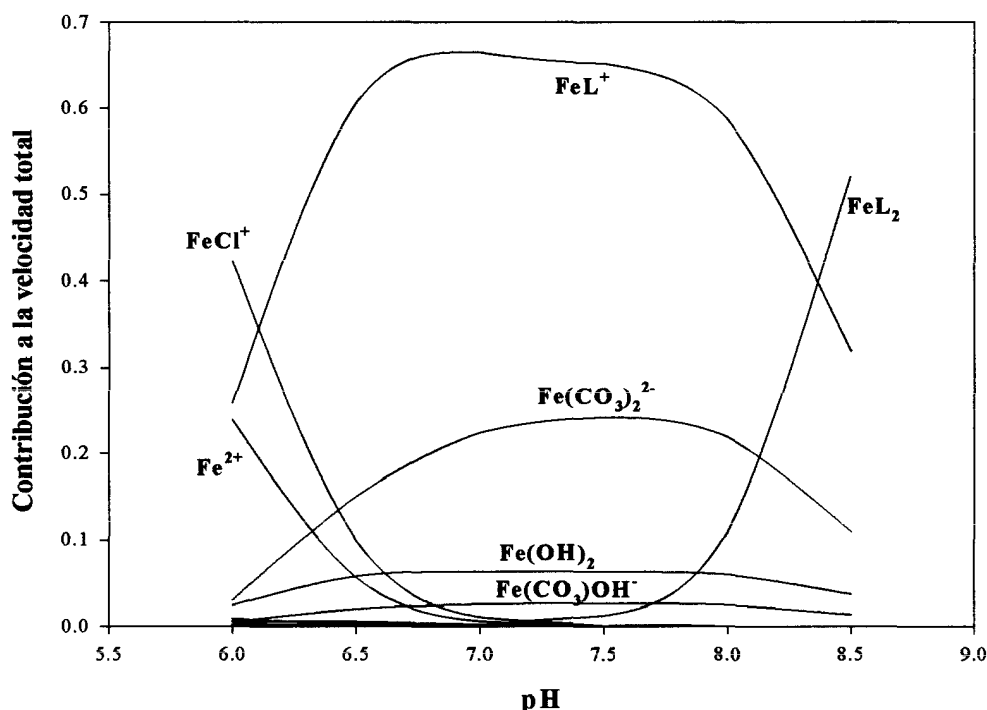


Figura 86.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de lisina a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

5.5.4. Efecto de la Fuerza Iónica.

Al objeto de describir la variabilidad que ejerce la fuerza iónica en la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina, los resultados experimentales a diferentes fuerzas iónicas para estudios con relaciones Fe(II):Lisina 1:100 y 1:1000 (Figura 87), hemos aplicado el modelo teniendo en cuenta el efecto de la fuerza iónica sobre las constantes de velocidad observadas corregidas por la ecuación 82 (Tabla 41) que explica la tendencia observada en ambas condiciones experimentales. La bondad del modelo, que también tiene en cuenta los efectos de fuerza iónica en las constantes de equilibrio de las especies inorgánicas y orgánicas corregidas por la ecuación 77 (Tabla 41), muestra que dicho modelo es aplicable a las condiciones experimentales observadas en la mayor parte de las aguas naturales.

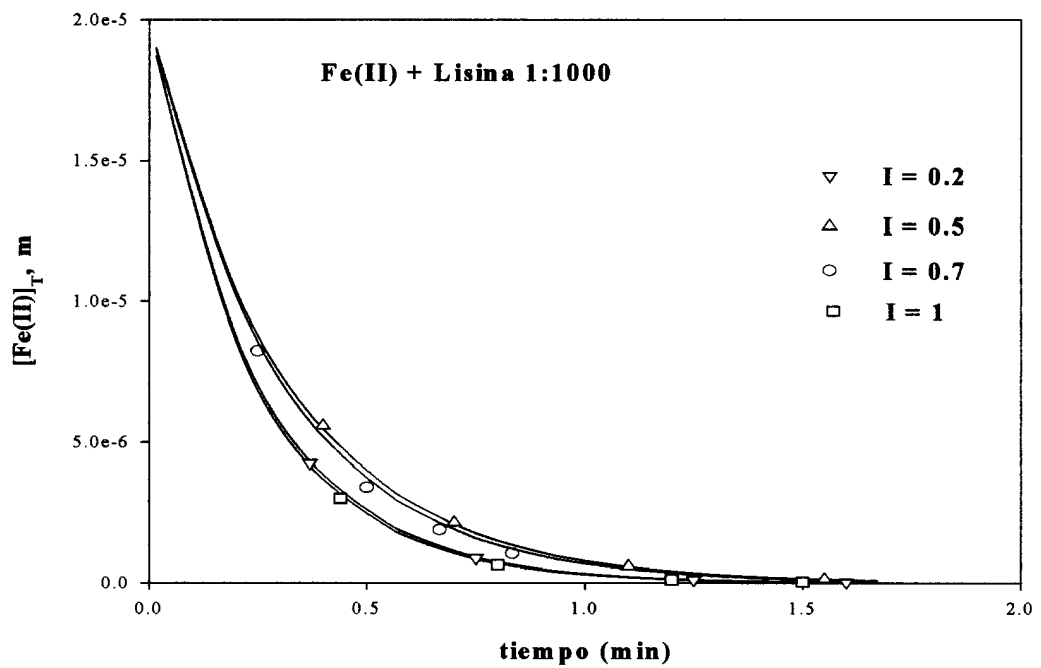
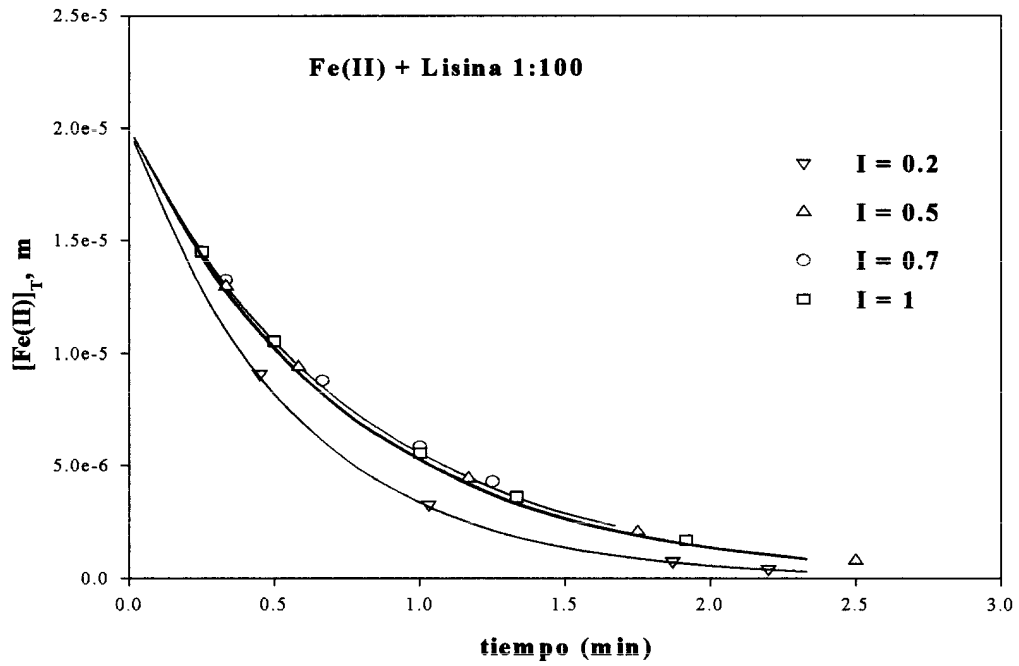


Figura 87.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina a distintos valores de fuerza iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a pH= 7.98 y 25°C. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m y $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

LISINA $H_2L^+ \leftrightarrow HL + H^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$6.607 \cdot 10^{-10}$	9.18	Yamauchi y Odani, 1996
0.2	$7.244 \cdot 10^{-10}$	9.14	Este trabajo
0.5	$7.499 \cdot 10^{-10}$	9.125	Este trabajo
1	$6.456 \cdot 10^{-10}$	9.19	Este trabajo

HL $\leftrightarrow L^- + H^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$1.622 \cdot 10^{-11}$	10.79	Yamauchi y Odani, 1996
0.2	$1.697 \cdot 10^{-11}$	10.77	Este trabajo
0.5	$1.738 \cdot 10^{-11}$	10.76	Este trabajo
1	$1.585 \cdot 10^{-11}$	10.8	Este trabajo

Na⁺ + L⁻ \leftrightarrow NaL			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1		-0.3	De Stefano y col.2000
0.2	$2.818 \cdot 10^{-1}$	-0.55	Este trabajo
0.5	$2.691 \cdot 10^{-1}$	-0.57	Este trabajo
1	$3.162 \cdot 10^{-1}$	-0.5	Este trabajo

Fe²⁺ + L⁻ \leftrightarrow FeL⁺			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$6.990 \cdot 10^{-1}$	5	Este trabajo
0.5	$6.937 \cdot 10^{-1}$	4.94	Este trabajo
1	$7.160 \cdot 10^{-1}$	5.2	Yamauchi y Odani, 1996

Fe²⁺ + 2L⁻ \leftrightarrow FeL₂			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.2	$5.012 \cdot 10^{-7}$	7.7	Este trabajo
0.5	$4.365 \cdot 10^{-7}$	7.64	Este trabajo
1	$7.943 \cdot 10^{-7}$	7.9	Yamauchi y Odani, 1996

FeL₂ + O₂ \rightarrow Productos		
Fuerza iónica	k (min⁻¹M⁻¹)	Ref
0.2	$4.98 \pm 0.05 \cdot 10^7$	Este trabajo
0.5	$3.97 \pm 0.05 \cdot 10^7$	Este trabajo
1	$5.28 \pm 0.05 \cdot 10^7$	Este trabajo

FeL⁺ + O₂ \rightarrow Productos		
Fuerza iónica	k (min⁻¹M⁻¹)	Ref
0.2	$3.06 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
0.5	$2.44 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
1	$3.25 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo

Tabla 41.- En todas las tablas L = Lisina. Constantes de acidez, complejación y velocidad de la lisina medidas a 25 °C y corregidas para distintos valores de la fuerza iónica.

5.6. EGTA.

5.6.1. Especiación del Fe(II) en presencia de EGTA.

El EGTA reacciona con el Fe(II) en el rango de pH estudiados inhibiendo completamente la oxidación del mismo, permitiendo mantener las concentraciones de Fe(II) en disolución en valores próximos a las iniciales en periodos de tiempo superiores a varias horas. Este comportamiento puede ser explicado si consideramos la formación de un complejo inerte de Fe(II)-EGTA que no se ve afectado por el medio altamente oxidante. También es posible, que parte del Fe(II) libre que se oxida a Fe(III) en este medio sea complejado por el EGTA y que posteriormente pueda ser reducido nuevamente a Fe(II) a través de un proceso de transferencia electrónica que conlleve la oxidación del EGTA. El aumento en la concentración de Fe(II) complejado con el EGTA que se produciría podría ser el responsable del ligero incremento observado en los primeros minutos, tanto a pH = 7.5 como a pH = 7.98 (Figura 48 , sección 4.6.3).

La formación del radical OH[•] en la oxidación del Fe(II) (ecuación 4) procedente de la oxidación del Fe(II) en el medio óxico (reacción Fenton), no sólo favorece la oxidación del Fe(II) sino que además puede oxidar al ligando orgánico reduciendo el Fe(III) a Fe(II) que se incorpora nuevamente al ciclo (Voelker y Sulzberger, 1996).

La Figura 88 presenta el diagrama de la especiación del EGTA ($2 \cdot 10^{-3}$ m) en el rango de pH de 6 a 8.5. Hasta un pH = 8.3 el EGTA se encuentra predominantemente en su forma H_2L^{2-} con una concentración de $1.3 \cdot 10^{-3}$, a pH = 8. A ese mismo pH la especie HL^{3-} alcanza un valor de $5.9 \cdot 10^{-4}$. A estas concentraciones utilizadas de EGTA el 100% del Fe(II) está complejado con el ligando orgánico FeL^{2-} siendo la concentración de Fe^{2+} inferior a $1 \cdot 10^{-10}$ a un pH superior a 6.5 y con un valor de $3.1 \cdot 10^{-9}$ a pH 6. Se ha descrito en la bibliografía (Martell y Smith, 1989, Tabla 42) la formación del complejo $FeHL^-$ con un log K = 4.16 a 0.7 m que sólo existe en disolución a concentraciones inferiores a $4 \cdot 10^{-10}$ (valor obtenido a pH = 6).

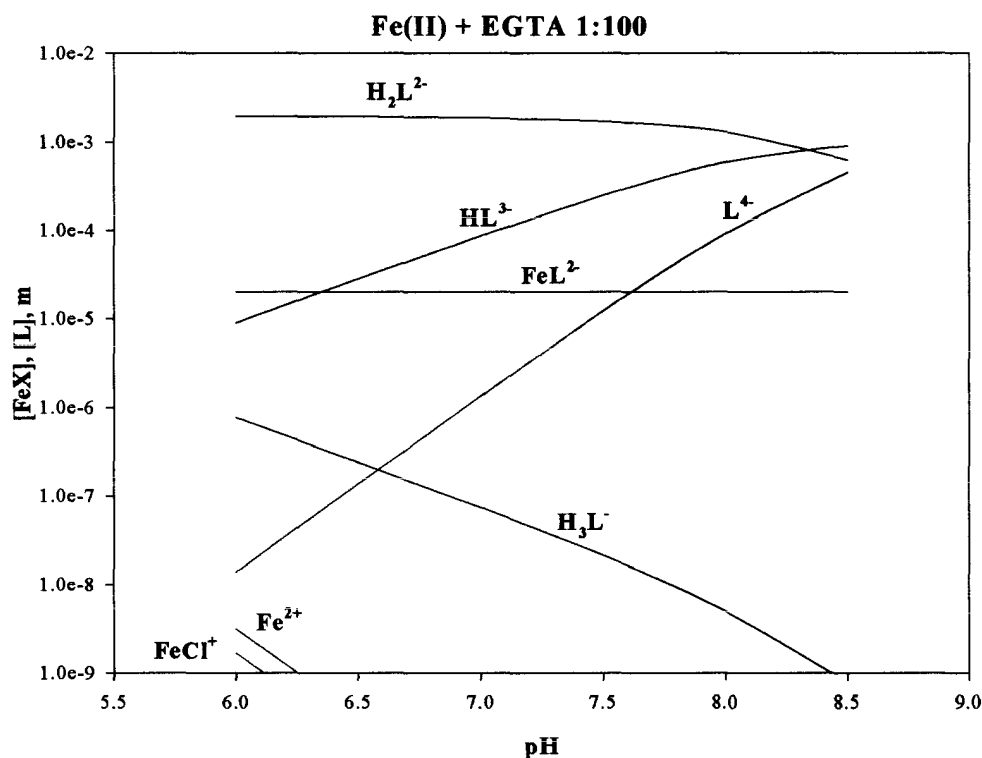


Figura 88.- Especiación del Fe(II) en presencia de EGTA a las condiciones de este trabajo. 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. $[\text{EGTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

Especies	K	Log K	Ref.
	(0.7m, 25°C)		
$\text{H}_3\text{L}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	$2.57 \cdot 10^{-3}$	2.59	Martell y Smith, 1989
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	$4.57 \cdot 10^{-9}$	8.34	Martell y Smith, 1989
$\text{HL}^{3-} \leftrightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	$1.549 \cdot 10^{-9}$	8.81	Martell y Smith, 1989
$\text{Na}^+ + \text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{NaL}^{2-}$	-	-	-
$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{FeL}^{2-}$	$4.571 \cdot 10^{11}$	11.66	Martell y Smith, 1989
$\text{FeL}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeHL}^-$	$1.445 \cdot 10^4$	4.16	Martell y Smith, 1989

Tabla 42.- Valores de las constantes de acidez y de complejación del EGTA. L = EGTA

5.7. EDTA.

El EDTA forma con el Fe(II) hasta cuatro complejos diferentes (Martell y Smith, 1989) , FeL^{2-} , FeHL^- , FeOHL^{3-} y $\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-}$, su presencia en las disoluciones 0.7m NaCl , $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ hace necesario a la hora de aplicar el modelo, añadir las reacciones de la Tabla 43 para la glicina además de las resumidas en la Tabla 29. Cada uno de estos complejos orgánicos se oxidará a una determinada velocidad, representados en la ecuación 76 como un término $k_{\text{FeLi}} \cdot \alpha_{\text{FeLi}}$. Los valores de las constantes de oxidación de estos cuatro complejos calculados por el modelo aparecen recogidos en la Tabla 43.

Especies	K (0.7m,25°C)	Log K	Ref
$\text{H}_3\text{L}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	$2.818 \cdot 10^{-3}$	2.55	Martell y Smith,1989
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	$9.55 \cdot 10^{-7}$	6.02	Martell y Smith,1989
$\text{HL}^{3-} \leftrightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	$2.103 \cdot 10^{-9}$	8.677	Martell y Smith,1989
$\text{Na}^+ + \text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{NaL}^{2-}$	53.703	1.73	Martell y Smith,1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{FeL}^{2-}$	$1.023 \cdot 10^{14}$	14.01	Martell y Smith,1989
$\text{FeL}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeHL}^-$	$5.370 \cdot 10^2$	2.73	Martell y Smith,1989
$\text{FeOHL}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeL}^{2-}$	$9.120 \cdot 10^8$	8.96	Martell y Smith,1989
$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeOHL}^{3-}$	$8.128 \cdot 10^9$	9.91	Martell y Smith,1989
$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$			
$\text{FeL}^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$1.11 \pm 0.02 \cdot 10^4$		Este trabajo
$\text{FeHL}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$9.30 \pm 0.04 \cdot 10^7$		Este trabajo
$\text{FeOHL}^{3-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$1.14 \pm 0.03 \cdot 10^5$		Este trabajo
$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	$3.90 \pm 0.03 \cdot 10^6$		Este trabajo

Tabla 43.- Valores de las constantes de acidez, de complejación y de velocidad del EDTA. L = EDTA.

5.7.1. Especiación del Fe(II) en presencia del EDTA.

El comportamiento del EDTA en presencia de Fe(II) ($2 \cdot 10^{-5}$ m) en una disolución 0.7 m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m de NaHCO_3 indica una aceleración en la velocidad del proceso de oxidación del Fe(II) que debe ser consecuencia de los efectos complejantes del EDTA con el Fe(II). Haciendo uso de las constantes de ionización y de formación del ligando tetradentado EDTA (Tabla 43), la especiación del Fe(II) viene controlada por la formación del complejo FeL^{2-} (Figura 89). Hasta un pH = 7, su concentración es superior a $1.98 \cdot 10^{-5}$ m y a pH = 8 el valor se reduce hasta $1.8 \cdot 10^{-5}$ m. A este pH la especie Fe(OH)L^{3-} alcanza una concentración de $1.97 \cdot 10^{-6}$ m. La otra especie complejada de Fe(II) que contribuye a este pH con valores superiores a $1 \cdot 10^{-8}$ m es la especie $\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{4-}$. Una cuarta especie FeHL^- también descrita para este complejante con el Fe(II) sólo presenta valores comprendidos entre $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ m a pH inferiores a 7. Es importante observar que en presencia del EDTA todas las especies inorgánicas de Fe(II) se encuentran a concentraciones inferiores a 10^{-14} m, siendo la concentración de la especie inorgánica más importante FeCO_3 de sólo $1.8 \cdot 10^{-14}$ m a pH = 8.

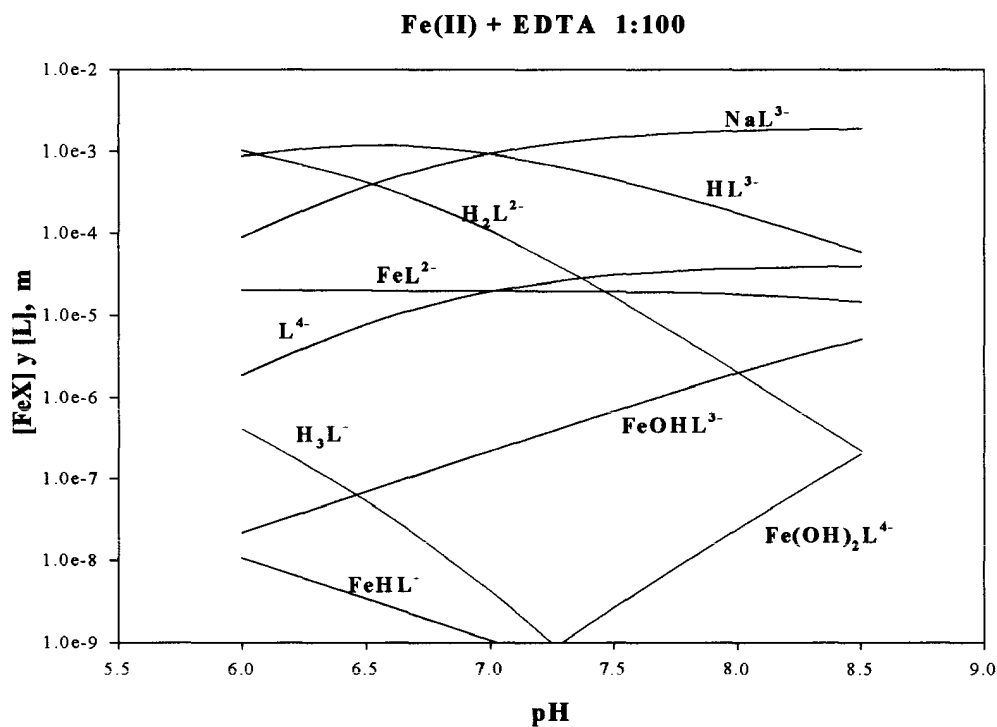


Figura 89.- Especiación del Fe(II) en presencia de EDTA a las condiciones de este trabajo. 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m. $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m.

5.7.2. Efecto del pH.

Los estudios realizados a $\text{pH} = 7.98$ y a una relación Fe-EDTA 1:100 muestran un importante aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) con un valor de k_{co} de 4.99 min^{-1} respecto a un valor a ese mismo pH y en ausencia de EDTA de 1.08 min^{-1} . Cuando los estudios se realizaron a un pH de 7, la velocidad del proceso seguía siendo importante con un valor de k_{co} de 2.67 min^{-1} , cuando en ausencia de EDTA su valor es próximo a 0.025 min^{-1} . De acuerdo con la especiación del EDTA mostrada en la Figura 89 la concentración de FeL^{2-} , entre pH 8 y 7, se incrementa ligeramente pasando de $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ a $1.98 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, indicando por lo tanto, que los otros complejos de Fe(II)-EDTA contribuyen a la velocidad global del proceso, en particular, la especie FeHL^- , cuya concentración se incrementa al pasar de $\text{pH} = 8$ a $\text{pH} = 7$, entre $9.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ y $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

Haciendo uso de los estudios realizados a cuatro pH diferentes en el rango de 6 a 8 (Figura 90) y a estudios a distintas relaciones Fe(II):EDTA (1:10, 1:50) hemos podido obtener las velocidades de oxidación de las especies individuales FeL^{2-} , FeHL^- , Fe(OH)L^{3-} y $\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{4-}$ mostradas en la Tabla 43 que describen satisfactoriamente el comportamiento observado para la oxidación de Fe(II) en presencia de EDTA en estudios llevados a cabo en medio óxico y en ausencia de luz.

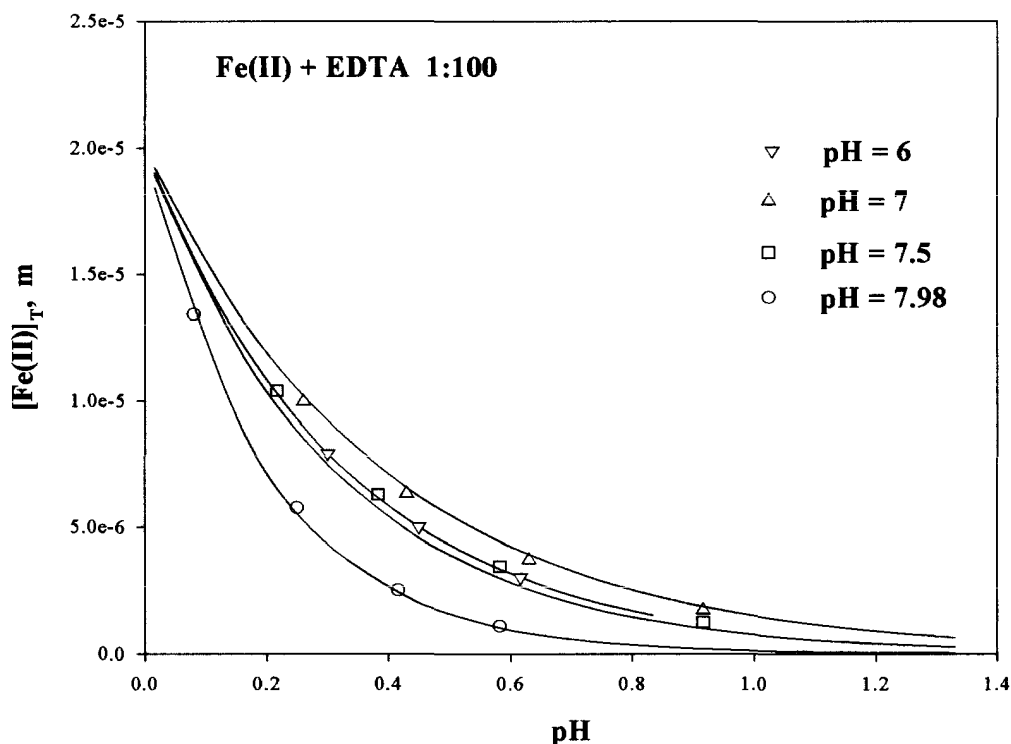


Figura 90.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA a distintos valores de pH. Disoluciones 0.7m NaCl, $9 \cdot 10^{-3}$ m $NaHCO_3$ y $25^\circ C$. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[EDTA]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones

5.7.3. Importancia en la cinética de oxidación.

Como hemos indicado anteriormente, las diferentes especies de Fe(II)-EDTA contribuyen a la velocidad global observada en función del pH de distinta manera como consecuencia tanto de la variación en su especiación química como de sus constantes de velocidad mostradas en la Tabla 43. El cálculo de los productos $k_{FeLi} \cdot \alpha_{FeLi}$ muestra que en el rango de pH comprendido entre 6 y 7.8 es la especie FeL^{2-} la que contribuye en mayor proporción alcanzando un 86% del valor global a $pH = 7$ (Figura 91). A pH inferiores a 7 la especie $FeHL^-$ incrementa su contribución alcanzando un valor del 30% a $pH = 6$. Por su parte, a valores de pH superiores a 7, la disminución en la contribución de la especie FeL^{2-} a la constante de velocidad total es compensada por la contribución de la especie $Fe(OH)L^{3-}$ y posteriormente, a valores de pH superiores a 8, por la especie

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}^{4-}$. A pH = 8 las especies FeL^{2-} y $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{3-}$ contribuyen en un 40% cada una de ellas y sólo un 20% la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}^{4-}$.

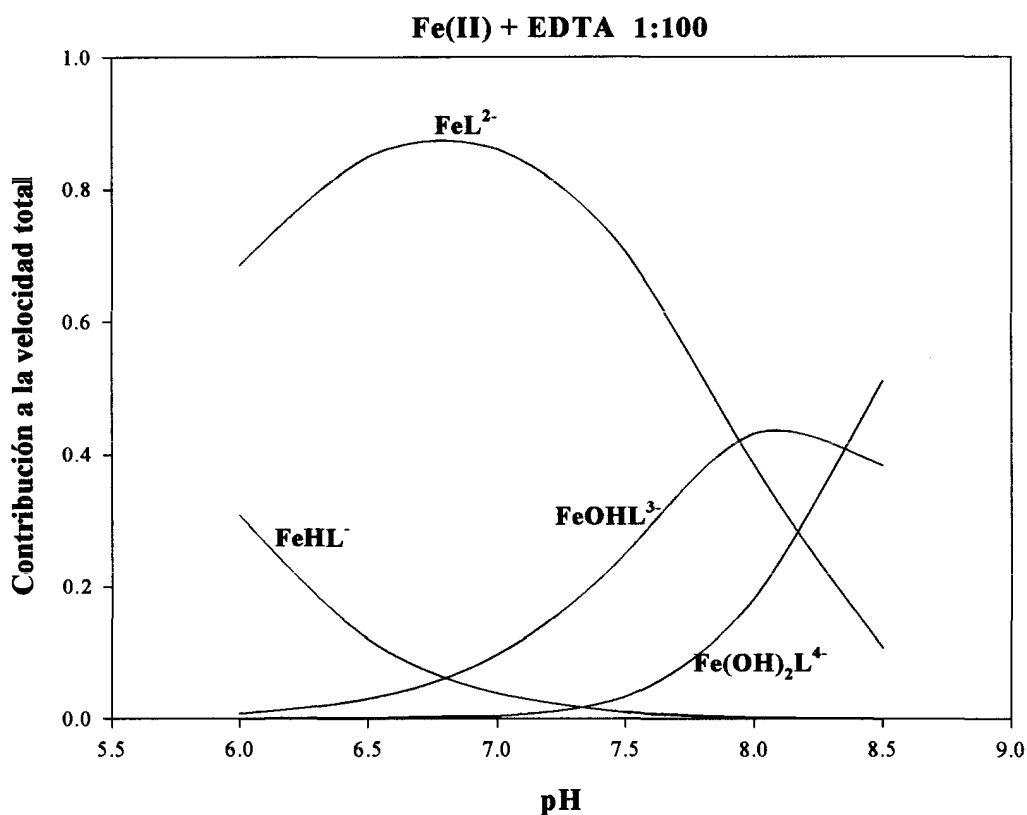


Figura 91.- Contribución relativa de las especiación del Fe(II) en presencia de EDTA a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

5.7.4. Efecto de la fuerza iónica.

La fuerza iónica sólo modifica la velocidad de la reacción de oxidación de Fe(II) en presencia de EDTA en valores próximos al error experimental (Figura 92). No obstante, considerando el efecto de la fuerza iónica en las constantes de ionización y de complejación (ecuación 77, Tabla 44) y la aplicación de la ecuación 82 a las constante de velocidad individuales de las especies Fe(II)-EDTA (Tabla 44) observamos nuevamente la bondad del modelo propuesto, mostrando que son los efectos iónicos los responsables de la variación observada manteniendo constante el pH de la disolución.

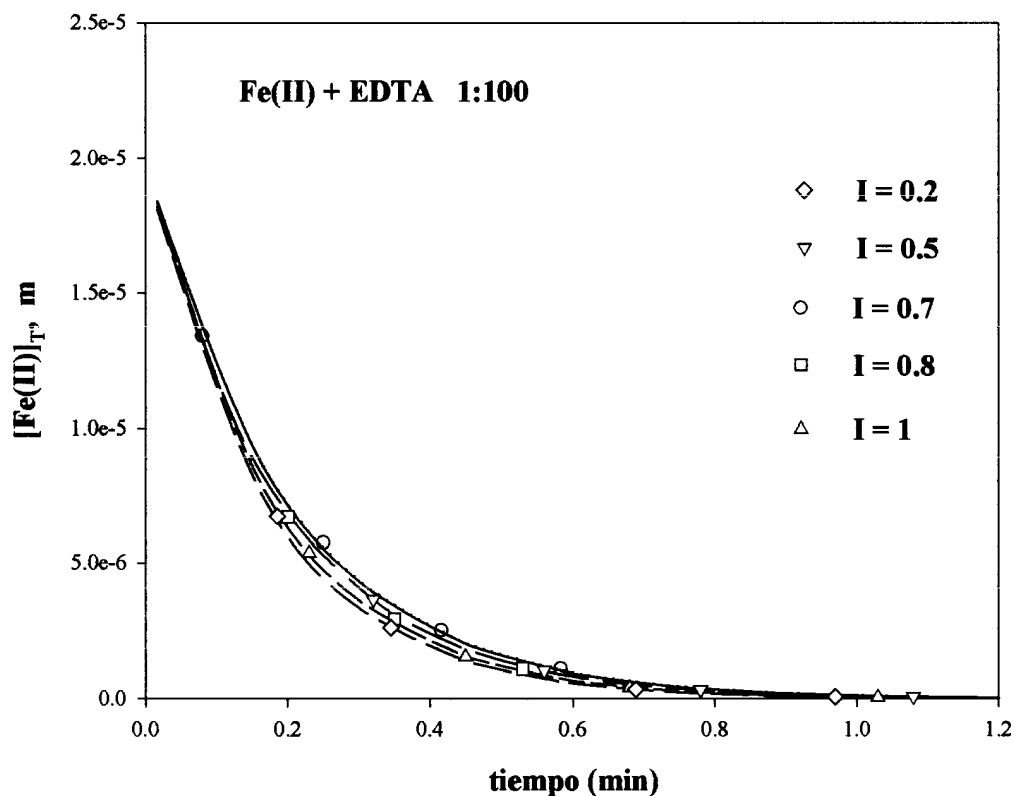


Figura 92.- Cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA a distintos valores de fuerza iónica. $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO_3 a $\text{pH} = 7.98$ y 25°C . $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas representan los valores predichos por el modelo en las mismas condiciones.

EDTA $\text{H}_3\text{L}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$2.042 \cdot 10^{-3}$	2.69	Martell y Smith, 1989
0.2	$2.951 \cdot 10^{-3}$	2.53	Este trabajo
0.4	$3.467 \cdot 10^{-3}$	2.46	Este trabajo
0.5	$3.388 \cdot 10^{-3}$	2.47	Este trabajo
0.8	$2.511 \cdot 10^{-3}$	2.60	Este trabajo
1	$3.019 \cdot 10^{-3}$	2.52	Martell y Smith, 1989

$\text{H}_2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$7.413 \cdot 10^{-7}$	6.13	Martell y Smith, 1989
0.2	$9.772 \cdot 10^{-7}$	6.01	Este trabajo
0.4	$1.096 \cdot 10^{-7}$	5.96	Este trabajo
0.5	$7.244 \cdot 10^{-7}$	6.14	Martell y Smith, 1989
0.8	$8.71 \cdot 10^{-7}$	6.06	Este trabajo
1	$6.166 \cdot 10^{-7}$	6.21	Martell y Smith, 1989

$HL^{3-} \Leftrightarrow L^{4-} + H^+$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$1.66 \cdot 10^{-9}$	8.78	Este trabajo
0.2	$2.138 \cdot 10^{-9}$	8.67	Este trabajo
0.4	$2.399 \cdot 10^{-9}$	8.62	Este trabajo
0.5	$2.29 \cdot 10^{-9}$	8.64	Este trabajo
0.8	$1.995 \cdot 10^{-9}$	8.70	Este trabajo
1	$1.698 \cdot 10^{-9}$	8.77	Martell y Smith, 1989

$Na^+ + L^{4-} \Leftrightarrow NaL^{2-}$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	69.183	1.84	Martell y Smith, 1989
0.2	52.48	1.72	Este trabajo
0.4	45.709	1.66	Este trabajo
0.5	47.863	1.68	Este trabajo
0.8	-	-	Este trabajo
1	74.131	1.87	Este trabajo

$Fe^{2+} + L^{4-} \Leftrightarrow FeL^{2-}$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$1.995 \cdot 10^{14}$	14.30	Martell y Smith, 1989
0.2	$9.550 \cdot 10^{13}$	13.98	Este trabajo
0.4	$6.761 \cdot 10^{13}$	13.83	Este trabajo
0.5	$7.244 \cdot 10^{13}$	13.86	Este trabajo
0.8	$1.318 \cdot 10^{14}$	14.12	Este trabajo
1	$2.399 \cdot 10^{14}$	14.38	Este trabajo

$FeL^{2-} + H^+ \Leftrightarrow FeHL^-$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$6.310 \cdot 10^{-2}$	2.8	Martell y Smith, 1989
0.2	$5.248 \cdot 10^{-2}$	2.72	Este trabajo
0.4	$4.786 \cdot 10^{-2}$	2.68	Este trabajo
0.5	$4.898 \cdot 10^{-2}$	2.69	Este trabajo
0.8	$5.754 \cdot 10^{-2}$	2.76	Este trabajo
1	$6.607 \cdot 10^{-2}$	2.82	Este trabajo

$FeOHL^{3-} + H^+ \Leftrightarrow FeL^{2-}$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$1.175 \cdot 10^9$	9.07	Martell y Smith, 1989
0.2	$8.913 \cdot 10^8$	8.95	Este trabajo
0.4	$7.943 \cdot 10^8$	8.90	Este trabajo
0.5	$8.035 \cdot 10^8$	8.905	Este trabajo
0.8	$1 \cdot 10^9$	9.0	Este trabajo
1	$1.259 \cdot 10^9$	9.10	Este trabajo

$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeOHL}^{3-}$			
Fuerza iónica	K	Log K	Ref
0.1	$6.918 \cdot 10^9$	9.84	Martell y Smith, 1989
0.2	$8.318 \cdot 10^9$	9.92	Este trabajo
0.4	$9.120 \cdot 10^9$	9.96	Este trabajo
0.5	$8.913 \cdot 10^9$	9.95	Este trabajo
0.8	$7.586 \cdot 10^9$	9.88	Este trabajo
1	$6.607 \cdot 10^9$	9.82	Este trabajo

$\text{FeL}^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.1		Este trabajo
0.2	$1.31 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.4	$1.07 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.5	$1.05 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
0.8	$1.18 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo
1	$1.39 \pm 0.02 \cdot 10^4$	Este trabajo

$\text{FeHL}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.2	$1.10 \pm 0.04 \cdot 10^7$	Este trabajo
0.4	$8.96 \pm 0.04 \cdot 10^6$	Este trabajo
0.5	$8.82 \pm 0.04 \cdot 10^6$	Este trabajo
0.8	$9.88 \pm 0.04 \cdot 10^6$	Este trabajo
1	$1.17 \pm 0.04 \cdot 10^7$	Este trabajo

$\text{FeOHL}^{3-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.1		Este trabajo
0.2	$1.35 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
0.4	$1.10 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
0.5	$1.08 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
0.8	$1.21 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo
1	$1.43 \pm 0.03 \cdot 10^5$	Este trabajo

$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$		
Fuerza iónica	k ($\text{min}^{-1}\text{m}^{-1}$)	Ref
0.2	$4.62 \pm 0.03 \cdot 10^6$	Este trabajo
0.4	$3.76 \pm 0.03 \cdot 10^6$	Este trabajo
0.5	$3.69 \pm 0.03 \cdot 10^6$	Este trabajo
0.8	$4.14 \pm 0.03 \cdot 10^6$	Este trabajo
1	$4.91 \pm 0.03 \cdot 10^6$	Este trabajo

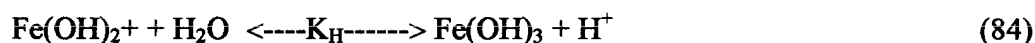
Tabla 44.- En todas las tablas L = EDTA. Constantes de acidez, complejación y velocidad del EDTA medidas a 25 ° C, corregidas para distintos valores de la fuerza iónica.

5.8. CISTEINA.

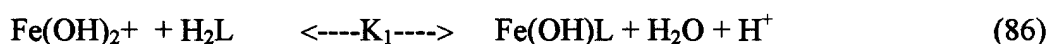
Como se ha indicado previamente y se ha visto en la sección 4.8, la cisteína presenta un comportamiento diferente al mostrado por los otros aminoácidos y agentes quelantes sintéticos estudiados en este trabajo. La cisteína es un aminoácido sulfhidrílico (-SH) que puede ser la causa del distinto comportamiento observado. Al objeto de describir la formación del intermedio coloreado Fe(III)-cisteína (representado por las Figuras 58 y 59) y poder explicar su comportamiento, hemos desarrollado un modelo cinético aplicable al rango de pH entre 6 y 8. Jamenson y col. (1988 a, b), Sisley y Jordan (1995) y Amirbahman y col. (1997) desarrollaron un modelo cinético para describir la reducción de complejos de Fe(III)-Cisteína a pH inferior a 4 y, para el caso del trabajo de Jamenson y col. (1988 a, b) en condiciones anaeróbicas en disoluciones ácidas y básicas. Ningún estudio hasta el momento actual se ha realizado en las condiciones experimentales de pH básico en condiciones óxicas de saturación como es el presentado en este estudio.

En el rango de pH de 5 a 8 y para relaciones Fe(II)-cisteína superiores a 1:10, la formación de un complejo de color rosado inestable se ha asignado a la formación del complejo Fe(III)-cisteína, Fe(OH)L, de acuerdo con los estudios realizados por Jamenson y col. (1988 a, b).

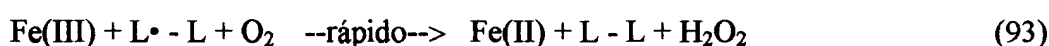
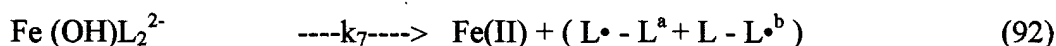
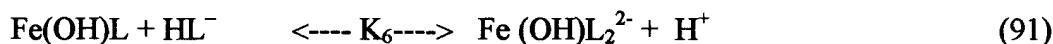
El siguiente modelo se ha desarrollado para explicar los resultados experimentales observados en la formación y desaparición de dicho intermedio, después de la oxidación del Fe(II) con el oxígeno, que regenera el Fe(II) en el medio permitiendo mantener concentraciones medibles del Fe(II) a periodos superiores a 5 minutos.



Las dos especies de Fe(III) y cisteína que predominan en el rango de pH entre 6 y 8.5, reaccionarán para formar el intermedio, Fe(OH)L:



Las reacciones de oxido-reducción de este complejo vendrán descritas por las ecuaciones (90) a (93), donde la reacción procede vía la formación de un radical intermedio resonante entre las formas a y b (ecuación 88), que seguidamente reacciona rápidamente con otro centro de Fe(III) para dar lugar a la formación del dímero cistina y la reducción del Fe(III) a Fe(II), que se incorpora a la reacción de oxidación (79).



La ley cinética, con la consideración de la aproximación de estado estacionario para la especie Fe(OH)L_2^{2-} vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{d[\text{Fe(OH)L}_2^{2-}]}{dt} = 0 = (k_5 + k_6 K_1 a [\text{H}^+]^{-1}) \times [\text{Fe(OH)L}][\text{H}_2\text{L}] - (k_7 + k_{-6} [\text{H}^+] + k_{-5} [\text{H}^+]^2) \times [\text{Fe(OH)L}_2^{2-}] \quad (94)$$

donde la constante de velocidad de pseudo-primer orden observada vendrá definida por la ecuación 95:

$$\begin{aligned}
 \text{velocidad} &= \frac{d[L-L]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[Fe(OH)L]}{dt} = \frac{1}{2} k_{co} [Fe(OH)L] = \\
 &k_7 [Fe(OH)L_2^-] = \\
 &k_7 \frac{k_5 + k_6 K_{1a} [H^+]^{-1}}{k_{-5} [H^+]^2 + k_{-6} [H^+] + k_7} \times [Fe(OH)L][H_2L]
 \end{aligned} \tag{95}$$

La representación lineal de la constante de velocidad observada, k_{co} frente a la concentración de cisteína, donde la concentración de H_2L en la ecuación 95 es la concentración de cisteína presente en la disolución $[H_2L] = [H_2L]_0 / (1 + K_{1,a} [H^+]^{-1})$ se muestra en la Figura 93 para los distintos pH estudiados. Como se pone de manifiesto en la misma, la pendiente de dicha representación varía con el pH de la disolución y el efecto de la continua oxidación del Fe(II) que se regenera durante el proceso, da cuenta del aumento observado en la ordenada en el origen de la representación al variar el pH de la disolución.

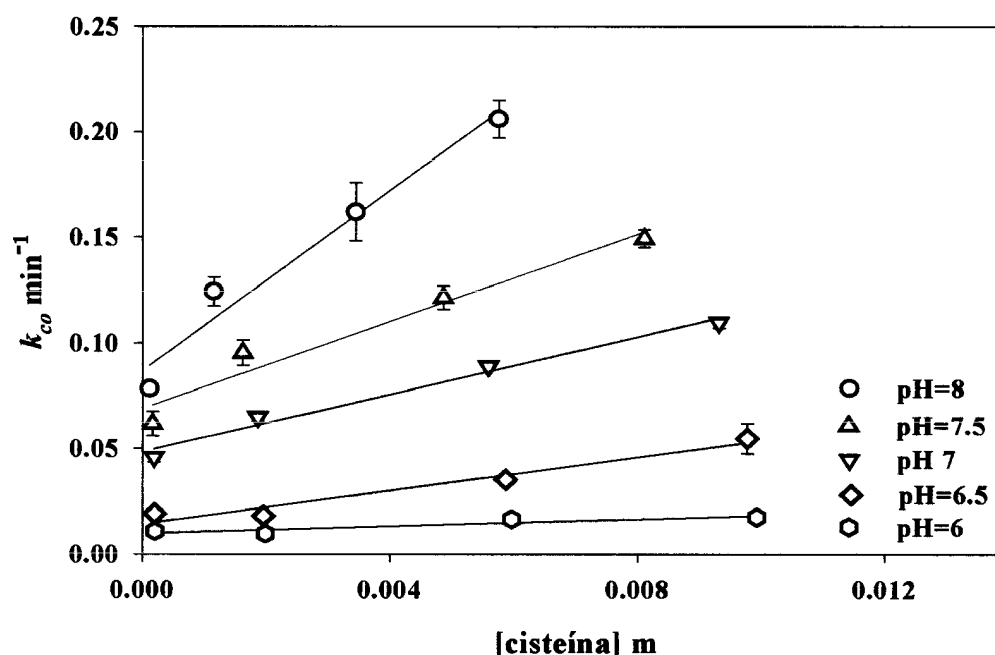


Figura 93.- Constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_{co} , para la reducción rápida del complejo Fe(III)-cisteína a diferentes valores de pH en función de la cisteína, $[H_2L] = [H_2L]_0 / (1 + K_{1,a} [H^+]^{-1})$, donde $[H_2L]_0$ es la concentración inicial de cisteína. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m a $25^\circ C$.

La ecuación 95 puede expresarse también como:

$$\frac{1}{2} k_{co} = k_7 \frac{k_5 + k_6 K_{2A} [H^+]^{-1}}{K_{-5} [H^+]^2 + k_{-6} [H^+] + k_7} [H_2L] \quad (96)$$

donde k_{co} es una función lineal de la concentración de H_2L , pero cuya pendiente (la constante de velocidad de segundo orden específica k^{II}) es una función compleja del pH.

Al poner:

$$\frac{2}{k^{II}} = \frac{[H^+] (k_{-5} [H^+]^2 + k_{-6} [H^+])}{k_7 (k_5 [H^+] + k_6 K)} + \frac{[H^+]}{k_5 [H^+] + k_6 K_{1a}} \quad (97)$$

y si asumimos que $k_6 K_{1,a} \ll k_5 [H^+]$ se obtiene que:

$$\frac{2}{k^{II}} = \frac{1}{k_5} + \frac{k_{-6}}{k_7 k_5} [H^+] + \frac{k_{-5}}{k_7 k_5} [H^+]^2 \quad (98)$$

De acuerdo con esta ecuación, la representación de la inversa de k^{II} en función de $[H^+]$ (Figura 94) da una dependencia de segundo orden, que nos permite determinar los valores de las constantes de velocidad k_5 y las relaciones de k_{-6}/k_7 y k_{-5}/k_7 , donde:

$$\frac{1}{k^{II}} = 3,1 \cdot 10^{-2} (\pm 0.004) + 125 (\pm 6) [H^+] + 1.98 \cdot 10^{12} (\pm 6.4 \cdot 10^5) [H^+]^2 \quad (99)$$

y:

$$k_5 = 32 \pm 3.4 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-6} / k_7 = 4 \pm 0.6 \cdot 10^3$$

$$k_{-5} / k_7 = 6.34 \pm 0.7 \cdot 10^{13}$$

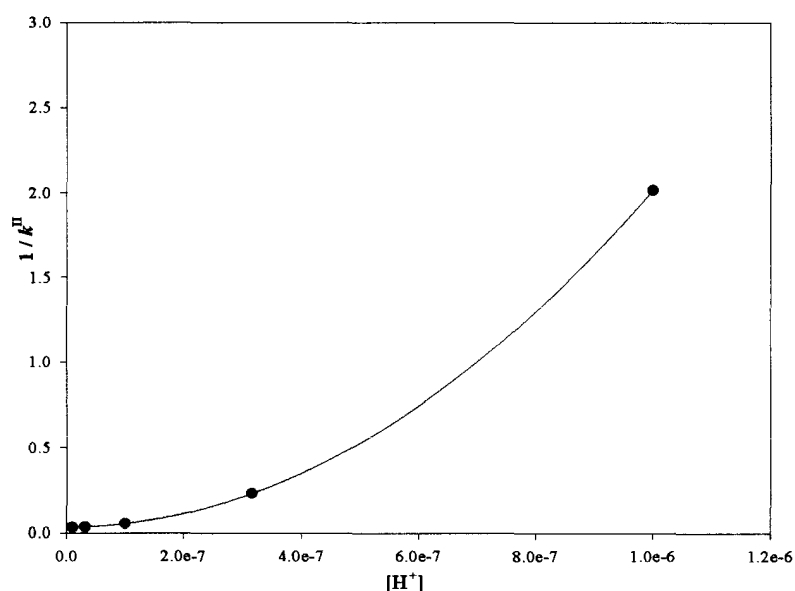
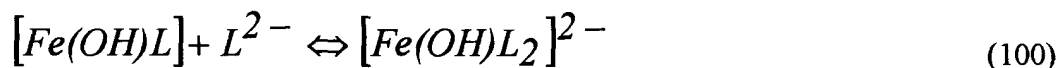


Figura 94. - Representación de la inversa de la constante de velocidad de segundo orden específica k^{II} frente a la concentración de protones.

La ecuación (93) es la reacción entre el oxígeno molecular y el radical cistina. En este caso, la oxidación implica la transferencia de dos electrones desde la cistina a través del oxígeno molecular produciendo peróxido. La última suposición al derivar la ecuación (98) es bastante razonable, ya que la especie protonada del ligando sin carga tiene mayor posibilidad de aproximarse al complejo $Fe(OH)L$. El valor de la constante de velocidad k_5 afecta a la constante de formación del complejo, y por lo tanto controla la concentración disponible para el posterior paso de la reacción, que es a su vez la especie activa en el paso de oxido-reducción. El gran valor de la relación k_5/k_7 confirma la descomposición lenta del complejo que se observa en la Figura 58. Nuestro valor para la constante de velocidad k_5 de $32 \text{ m}^{-1}\text{min}^{-1}$ no sólo es el resultado del efecto del pH en la velocidad de reducción sino también de la oxidación del Fe(III) catalizada por la cisteína en presencia de oxígeno molecular. En este sentido, indicar que de acuerdo con Jamenson y col (1988), considerando el valor de la constante de formación del complejo:



de $\log K = 4.76$ y utilizando los valores de las constantes de ionización de la cisteína válidas para la fuerza iónica de 0.7 m de $pK_{1,a} = 8.12$ y $pK_{2,a} = 10.18$, las constantes de formación K_5 y K_6 (reacciones 90 y 91), resultan ser de (-13.54) y (-5.42), respectivamente. De estos valores se deducen los siguientes resultados para el resto de constantes de velocidad de las reacciones propuestas:

$$k_{.5} = 1.11 \pm 0.5 \cdot 10^{15}$$

$$k_7 = 17.5 \pm 1.5$$

$$k_{.6} = 7 \pm 0.3 \cdot 10^4$$

$$k_6 = 0.266 \pm 0.01$$

de estos resultados se puede considerar que asumir que $k_6 K_{1,a} \ll k_5 [H^+]$ para determinar la ecuación (98) es una aproximación válida y mejor a medida que disminuya el valor de pH.

VI.- AGUA DE MAR

6. AGUA DE MAR.

En las disoluciones de agua de mar con una concentración para los iones mayoritarios descrita en la Tabla 45 (Dickson y Goyet, 1994) y teniendo en cuenta que las especies de Fe(II) y carbonatos, en presencia de estos iones mayoritarios, modifican su especiación, hemos incluido en el modelo cinético, además de los equilibrios de la Tabla 29, los equilibrios de formación de pares iónicos y complejos mostrados en la Tabla 46.

Componente	mol·kg·soln ⁻¹
Cl ⁻	0.54586
SO ₄ ²⁻	0.02824
Br ⁻	0.00084
F ⁻	0.00007
Na ⁺	0.46906
Mg ²⁺	0.05282
Ca ²⁺	0.01028
K ⁺	0.01021
Sr ⁺²	0.00009
B(OH) ₃ y B(OH) ₄ ⁻	0.000416
Alcalinidad total	0.0024

Tabla 45. - Composición media estándar de un agua de mar de S = 35 a pH=8.1. Dickson y Goyet, 1994.

Especies	K	Log K (0.7m, 25°C)	Ref
$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+$	2.138	0.33	Millero y Schreiber, 1982
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	$1.259 \cdot 10^2$	2.1	Millero y Schreiber, 1982
$\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{MgHCO}_3^+$	1.905	0.28	Millero y Schreiber, 1982
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MgCO}_3$	$8.710 \cdot 10^1$	1.94	Millero y Schreiber, 1982
$2 \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Mg}_2(\text{CO}_3)^{2+}$	3.890e+02	2.59	Millero y Schreiber, 1982
$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{MgOH}^+$	$1.585 \cdot 10^2$	2.2	Millero y Schreiber, 1982
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4$	9.120	0.96	King, 1998.

Tabla 46.- Constantes de estabilidad para la formación de complejos de Fe(II) consideradas en el desarrollo del modelo cinético en agua de mar, a una fuerza iónica 0.7 m y T = 25°C, además de las indicadas en la Tabla 29.

La oxidación del Fe(II) en el agua de mar es uno de los procesos que ha despertado el interés de numerosos científicos en las últimas décadas. Los modelos que tratan de explicar su comportamiento en este medio de fuerza iónica 0.7m (S=35), en el que existe gran cantidad de especies inorgánicas y orgánicas que interaccionan con el hierro presente, han mostrado, que tanto la especiación inorgánica como orgánica afecta a su cinética, tal y como se indicó en la sección 1.1.6. En nuestro estudio, una vez caracterizada la cinética de oxidación del Fe(II) en disoluciones de NaCl con diferentes concentraciones de NaHCO₃, como medio de fuerza iónica similar a la del agua de mar, tanto en ausencia de compuestos orgánicos como en su presencia, hemos aplicado el modelo cinético al estudio de la oxidación del Fe(II) en agua de mar natural. En este medio, además de las interacciones consideradas en las disoluciones de NaCl-NaHCO₃ (Sección 5),

hemos tenido en cuenta las interacciones que se establecen entre las especies mayoritarias presentes en el agua de mar (Tabla 46) y entre ellas y el Fe(II) y los compuestos orgánicos seleccionados en cada estudio. Como escala para la definición de los correspondientes coeficientes de actividad a aplicar hemos utilizado la escala de medio iónico (Stumm y Morgan, 1996), en el que el estado de referencia es el medio de fuerza iónica 0.7 m, permitiéndonos mantener las constantes de equilibrio de ionización y de complejación y las constantes cinéticas de velocidad en los valores utilizados y determinados en los estudios en 0.7 m NaCl y que aparecen recogidos en las diferentes tablas presentadas en los distintos puntos de la sección 5 (Modelo).

El agua de mar presenta de forma natural materia orgánica en los niveles referidos en la Introducción y en el caso de nuestras muestras en las cantidades mencionadas en la parte Experimental. Su presencia ha sido considerada como responsable de la variabilidad en las velocidades de oxidación del Fe(II) en el agua de mar respecto a un medio de fuerza iónica similar. Al objeto de diferenciar las respuestas de este medio de agua de mar en ausencia y en presencia de materia orgánica natural, los estudios se han realizado en agua de mar previamente irradiada para eliminar ese contenido de carbono orgánico y en agua de mar sin irradiar.

6.1. Agua de mar irradiada.

La Figura 95 muestra el efecto de la composición de los medios estudiados en la desaparición de Fe(II). Se observa que la muestra de agua de mar (pH 7.98, S = 36.7, T = 25°C) a la que se le ha eliminado la materia orgánica total, presenta un comportamiento similar al mostrado por una disolución de NaCl-NaHCO₃ 2·10⁻³ m, con una constante de pseudo-primer orden de 0.55 min⁻¹, confirmando el papel predominante que ejerce las especies de bicarbonato en la cinética de oxidación del Fe(II). En esta misma Figura se representa el comportamiento observado por esta misma agua de mar natural con un contenido de carbono orgánico total disuelto de 40 μmol kg sw⁻¹. Su presencia produce un retardo en la velocidad de oxidación, que se corresponde con una cinética de pseudo-primer orden con una constante de velocidad de $k_1 = 0.221 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 3.23 \text{ min}$, que es

comparable con la determinada por otros autores (Tabla 47) para agua de mar natural oceánica.

pH	t _{1/2} (min)	T ° C	S	Medio	Autor
7.98	3.23	25	36.7	ESTOC	Este trabajo
8	1.2	25	35	Corriente del Golfo	Millero y Sotolongo, 1987
8	3.3	?	36	Mar de los Sargazos	Kester y col., 1975
8	3.9	?	30	Puget Sound	Murray y Gill, 1978
7.72	3	25	32	Mar del Norte	Roekens y Grieten, 1983
8.2	3.7	?	35	Agua de mar artificial	Waite y Morel, 1984

Tabla 47.- Comparación de los valores de los tiempos de vida media para la oxidación del Fe(II) en agua de mar por varios autores.

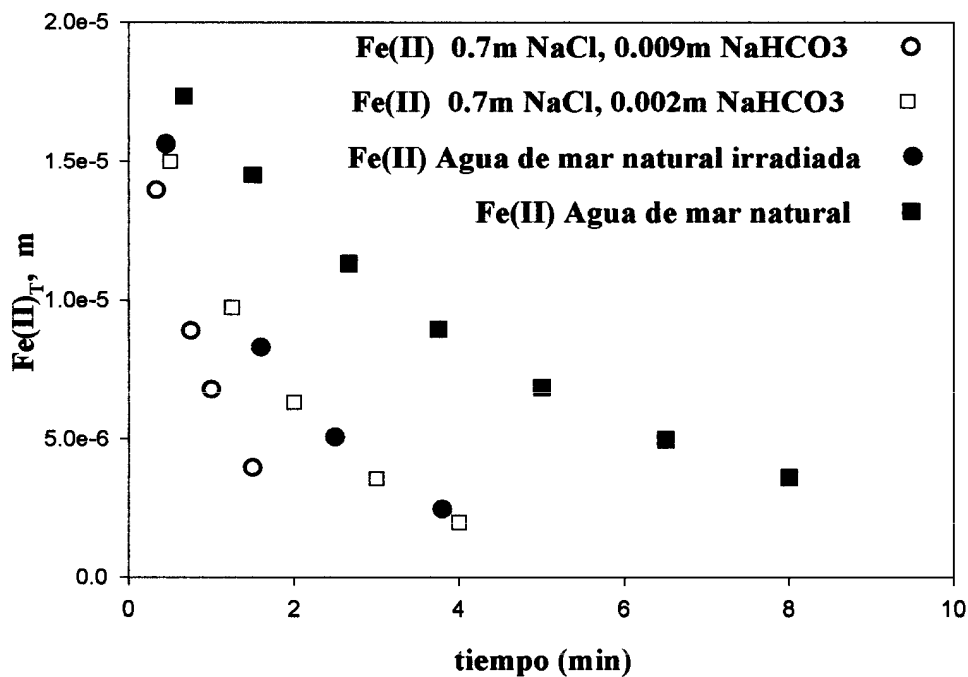


Figura 95.- Efecto de la composición del medio en la cinética de oxidación del Fe(II).

6.2.1. Efecto del pH.

La Figura 96 presenta la cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar irradiada a diferentes valores de pH en escala libre, medidos haciendo uso de reguladores Tris-agua de mar sintética. Partiendo de una agua de mar de pH 8.09, se observa como la disminución del pH entre 8.09 y 7.18 reduce la constante de velocidad de oxidación, k_1 , desde 0.885 min^{-1} hasta 0.021 min^{-1} , al igual que lo que se observaba en el efecto del pH para disoluciones de NaCl.

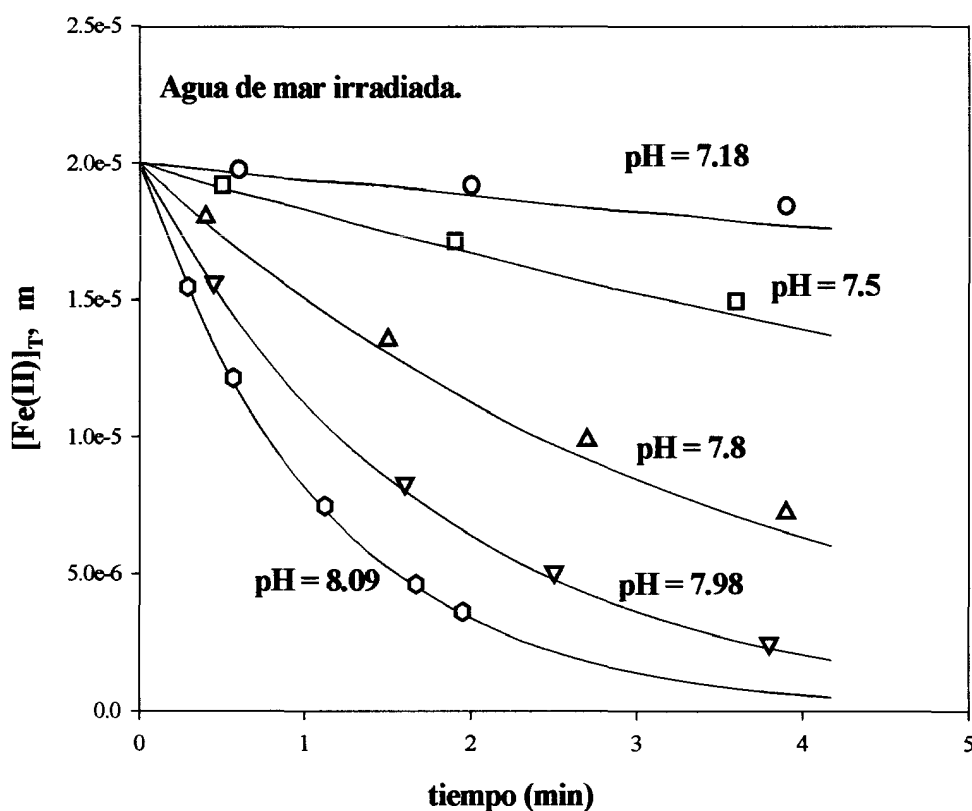


Figura 96.- Efecto del pH para una muestra de agua de mar irradiada.

Al objeto de modelizar el comportamiento observado en la oxidación del Fe(II) en un medio de agua de mar, hemos aplicado el mismo modelo cinético desarrollado para disoluciones de NaCl-NaHCO₃ mostrado en la sección anterior, pero considerando la presencia de las especies indicadas en la Tabla 46 y las interacciones que estas especies originan tanto con el hierro, como con los otros iones presentes y con el compuesto orgánico presente en cada caso. La Tabla 46 presenta los valores de las constantes utilizadas determinadas a una fuerza iónica

0.7 m y 25° C. La reducción de la concentración de NaHCO_3 en disolución de $9 \cdot 10^{-3}$ m a $2 \cdot 10^{-3}$ m, como se observa en la Figura 95 disminuye la constante de velocidad, viniendo descrito de forma adecuada por el modelo cinético, tal y como aparece reflejado en la Figura 64 (sección 5.1.3.). Para el caso de agua de mar irradiada, la contribución de las diferentes especies en la constante de velocidad total observada no se ve alterada de manera apreciable, con respecto a la disolución de NaCl-NaHCO_3 $2 \cdot 10^{-3}$ m, con lo que sus valores son similares. La disminución del pH desde 8.09 a 7.18 disminuye la concentración relativa de la especie cinéticamente más activa Fe(OH)_2 , lo que produce una disminución en la velocidad total, permaneciendo una dependencia de orden dos respecto a la concentración de OH^- en la constante de velocidad.

6.2.2. Agua de mar natural irradiada en presencia de Lisina.

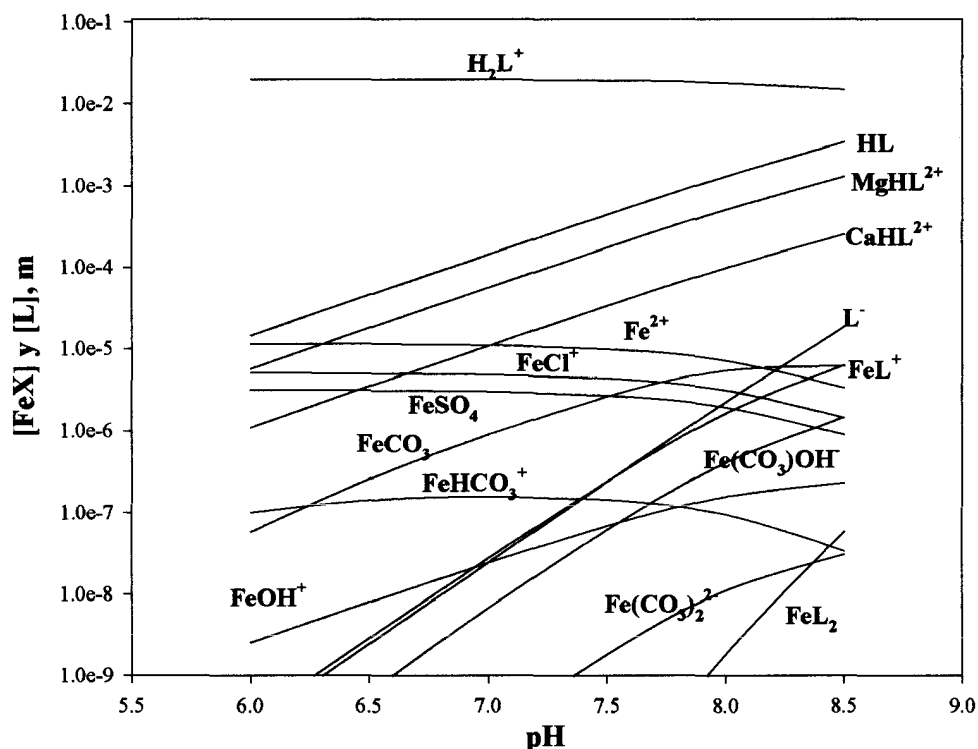


Figura 97.- Especiación del Fe(II) en presencia de lisina en agua de mar. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m.

En agua de mar, las especies mayoritarias de Fe(II) a pH 8 son el Fe^{2+} y el FeCO_3 , seguidas por el FeCl^+ , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}$, FeOH^+ y FeHCO_3^+ en el rango de $1 \cdot 10^{-7}$ m. En presencia de lisina a una relación 1:1000, que forma con el Fe(II) dos complejos, FeL^+ y FeL_2 , (Figura 97) produce una ligera disminución de las concentraciones de los complejos inorgánicos, presentando una concentración del complejo FeL^+ de $6.3 \cdot 10^{-6}$ m y de sólo $1 \cdot 10^{-9}$ m para el complejo FeL_2 , a pH = 8. Como consecuencia de la formación de estos complejos se produce un aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II), viéndose incrementada de forma apreciable si se compara con el valor de la constante para una relación Fe(II)-lisina 1:100 ($k_1 = 0.56 \text{ min}^{-1}$ a $k_{\text{co}} = 0.985$). Este aumento en la constante de velocidad es superior al observado en disoluciones de NaCl y NaHCO_3 $9 \cdot 10^{-3}$ m (Figura 40), en el que la mayor concentración de NaHCO_3 ejerce un papel predominante sobre la cinética de oxidación del Fe(II) respecto al que ejerce la lisina a la concentración $2 \cdot 10^{-3}$ m. La adición al modelo cinético de las constantes de ionización y de complejación de la lisina con los cationes mayoritarios del agua de mar (Tabla 53) y las constantes cinéticas de oxidación de la lisina determinadas en el medio de 0.7m NaCl permiten describir de manera satisfactoria la dependencia de la velocidad de oxidación del Fe(II) en este medio a diferentes concentraciones del aminoácido lisina, lo que valida los valores de las constantes de velocidad determinadas en ese medio de fuerza iónica 0.7 m.

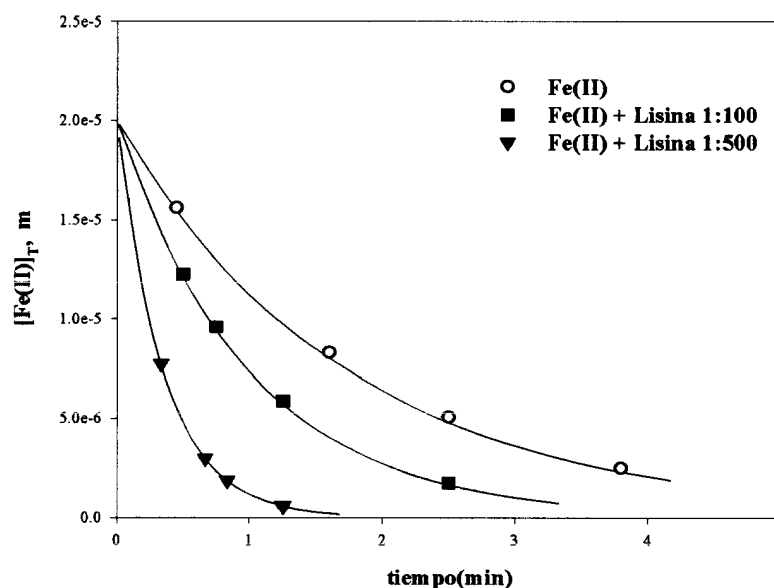


Figura 98.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar irradiada en presencia del aminoácido lisina. Efecto de la concentración. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{lisina}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ m.

Como se aprecia en la Figura 99, que muestra la contribución de las diferentes especies a la velocidad total del proceso de oxidación del Fe(II) en presencia de lisina, la especie FeL^+ , con una constante de velocidad de oxidación de $2.58 \pm 0.04 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1}$, contribuye en más de un 50% a la velocidad observada, alcanzando un 80% en el rango de pH de 7.2 a 7.8. La especie FeL^{2+} , aún con una concentración del orden de $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, dada su mayor velocidad de oxidación predicha por el modelo ($4.2 \pm 0.01 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1}$), contribuye con un 20% a la velocidad total a pH = 8. Sólo la especie inorgánica Fe(OH)_2 contribuye de manera apreciable (menos del 10%), mientras que dada la concentración total de carbono inorgánico de $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, las especies $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$ y $\text{Fe(CO}_3)_2\text{OH}^-$, las más importantes en los estudios a $9 \cdot 10^{-3} \text{ m NaHCO}_3$ en la velocidad total, muestran una contribución inferior al 1%.

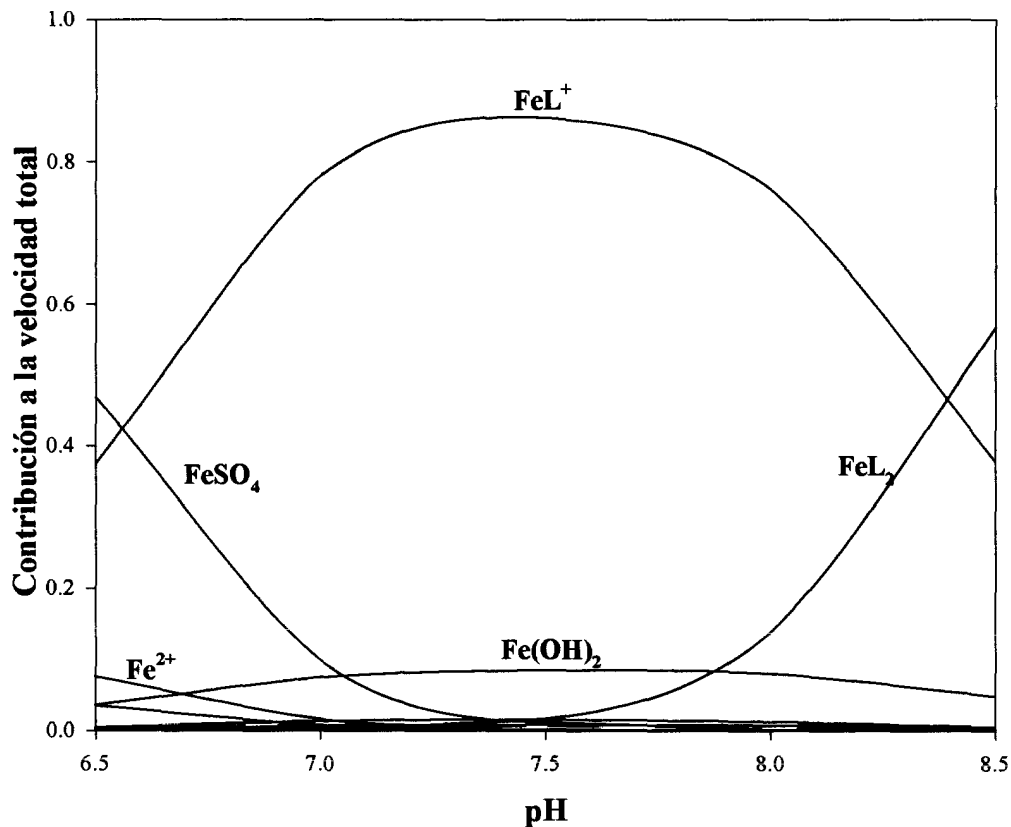


Figura 99.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de lisina en agua de mar a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

6.3. Agua de mar sin irradiar.

Las Figuras 95 y 100 muestran que la presencia de $40 \mu\text{moles kg}^{-1}$ de MOD en agua de mar reduce la velocidad de oxidación del Fe(II) hasta un valor de $k_1 = 0.214 \text{ min}^{-1}$. Nuestros estudios para definir el efecto de los compuestos orgánicos seleccionados en la cinética de oxidación del Fe(II) se han llevado a cabo también haciendo uso de un agua de mar natural. Para poder modelizar el comportamiento observado en el agua de mar natural hemos aplicado el modelo cinético considerando todas las ecuaciones descritas en las Tablas (ver sección siguiente) e introduciendo de partida una concentración de materia orgánica disuelta (MOD) igual a la concentración determinada experimentalmente, capaz de complejar al Fe(II) presente en la disolución. El modelo nos ha permitido ajustar el valor de la constante de formación del complejo Fe(II)-MOD a un valor de $1.0 \cdot 10^6$ y una constante de velocidad de oxidación del complejo de $k_{\text{FeMOD}} = 900 \pm 60 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1}$, que satisface no sólo la oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar sin compuesto orgánico añadido (Figura 100) sino además en presencia de cantidades de los compuestos orgánicos seleccionadas, como se mostrará posteriormente.

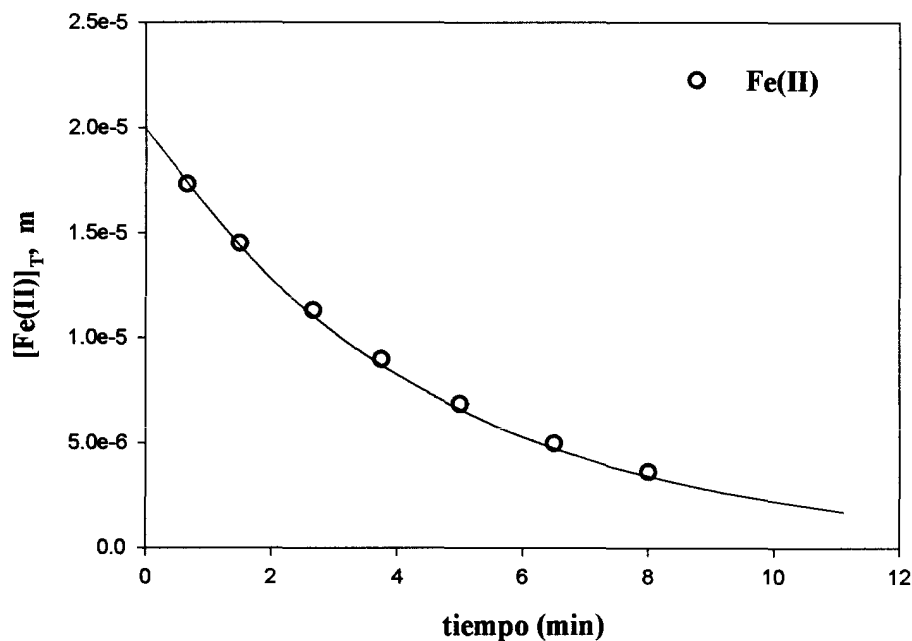


Figura 100.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar con una concentración de MOD de $40 \mu\text{moles kg}^{-1}$. La línea continua es el valor predicho por el modelo.

Describimos a continuación, el efecto observado en estas condiciones por la adición de los diferentes compuestos orgánicos estudiados a las muestras de agua de mar natural sin irradiar.

6.4. Alanina.

La adición de alanina hasta una relación de al menos 1:5000 no produce un efecto apreciable en la cinética de oxidación del Fe(II), manteniéndose un valor de k_1 de 0.22 ± 0.02 (Tabla 48) lo que indica que dicho compuesto, incluso a esta relación, no forma una cantidad de complejo apreciable que compita con la complejación de la materia orgánica natural presente. Cuando en el modelo cinético se consideran las constantes de la alanina utilizadas en el estudio en 0.7 m NaCl (Tabla 34) y las indicadas en la Tabla 49 con los iones mayoritarios del agua de mar, la especiación del Fe(II) viene determinada exclusivamente por la complejación con la MOD presente en el medio, incluso a una concentración de alanina de 0.1 m.

Compuesto	k_1 y k_{co} ($m^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min^{-1})
Fe(II)	0.221	3.13
Fe(II) + alanina 1: 100	0.221	3.13
Fe(II) + alanina 1: 1000	0.222	3.12
Fe(II) + alanina 1: 5000	0.226	3.07

Tabla 48.- Valores de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} y tiempos de vida media, $t_{1/2}$ para el Fe(II) y Fe(II)-alanina a distintas relaciones de concentración en agua de mar.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{Ca}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CaL}^+$	7.943	0.9	De Stefano y col.,2000
$\text{Ca}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{CaHL}^{+2}$	2.239	0.35	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MgL}^+$	17.783	1.25	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{MgHL}^{+2}$	3.981	0.6	De Stefano y col.,2000
$\text{Sr}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{SrL}^+$	5.495	0.74	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{MOD} \leftrightarrow \text{Fe-MOD}$	10^6	6	Este trabajo
	$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$		
$\text{Fe-MOD} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	900 ± 60		Este trabajo

Tabla 49.- Valores de las constantes de complejación de la alanina y cationes mayoritarios del agua de mar.

6.5. Metionina.

La metionina incrementa la velocidad de oxidación del Fe(II) pasando de un valor de k_1 de 0.22 min^{-1} hasta un valor de 0.52 a una relación 1:1000 (Tabla 50). La menor concentración de NaHCO_3 en la disolución de agua de mar, respecto a la disolución de $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3$ $9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, es responsable del aumento de la velocidad de oxidación, desde una relación 1:100, observada en disolución de NaCl , hecho que no se observaba en agua de mar (Figura 101), en la que el efecto de la presencia de la MOD controla la especiación del Fe(II). Sólo cuando la concentración de metionina alcanza un valor de $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ (relación 1:1000) la contribución a la velocidad total de oxidación comienza a ser importante al oxidarse el complejo a una velocidad de $3 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Compuesto	k_1 y k_{co} ($m^{-1} min^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min^{-1})
Fe(II)	0.221	3.13
Fe(II) + metionina 1:100	0.25	2.77
Fe(II) + metionina 1:1000	0.52	1.33

Tabla 50.- Valores de las constantes de velocidad, k_1 y k_{co} y tiempos de vida media, $t_{1/2}$ para el Fe(II) y Fe(II)-metionina a distintas relaciones de concentración en agua de mar.

La Tabla 51 resume los valores de las constantes de los equilibrios incorporados al modelo para el agua de mar sin irradiar en presencia de metionina.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$Ca^{+2} + L^- \leftrightarrow CaL^+$	7.943*	0.9	De Stefano y col.,2000
$Ca^{+2} + HL \leftrightarrow CaHL^{+2}$	2.239*	0.35	De Stefano y col.,2000
$Mg^{+2} + L^- \leftrightarrow MgL^+$	17.783*	1.25	De Stefano y col.,2000
$Mg^{+2} + HL \leftrightarrow MgHL^{+2}$	3.981*	0.6	De Stefano y col.,2000
$Sr^{+2} + L^- \leftrightarrow SrL^+$	5.495*	0.74	Martell y Smith,1989
$Fe^{2+} + MOD \leftrightarrow Fe-MOD$	10^6	6	Este trabajo
	k ($m^{-1} min^{-1}$)		
$Fe-MOD + O_2 \rightarrow$ Productos	900 ± 60		Este trabajo

* Se asumen los mismos valores que para la alanina.

Tabla 51.- Valores de las constantes de complejación de la metionina y cationes mayoritarios del agua de mar.

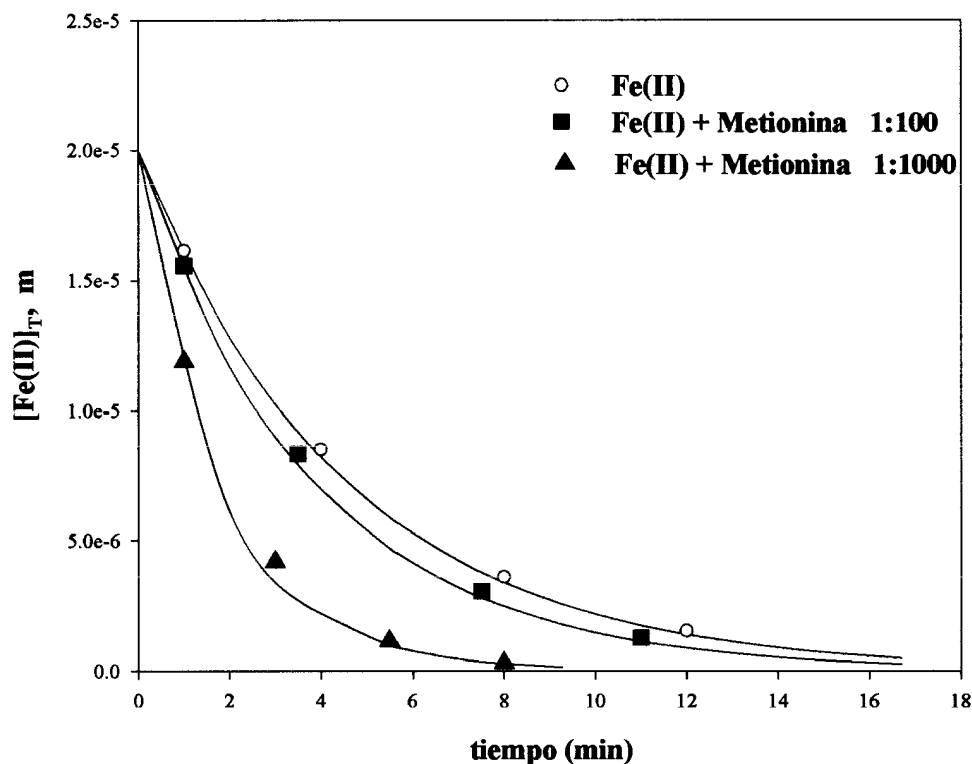


Figura 101.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar en presencia de metionina. [metionina]₀ = 2·10⁻² y 2·10⁻³ m. Las líneas continuas son los valores predichos por el modelo.

6.6. Glicina.

La glicina muestra un aumento en la velocidad de oxidación del Fe(II) cuando su concentración supera una relación 1:100. Para una relación 1:1000, la velocidad de oxidación de pseudo-primer orden es de 0.748 min⁻¹, que es 3.5 veces superior a la observada en ausencia de glicina. La glicina forma con el Fe(II) dos complejos con constantes de oxidación de 2.7·10³ y 2.1·10⁴ min⁻¹ m⁻¹ (Tabla 38 modelo), cuyo efecto se deja sentir cuando la concentración de glicina total añadida es superior a 1 10⁻³ m. La Tabla 52 muestra los valores de las constantes de complejación utilizadas para modelar el comportamiento cinético del Fe(II) en presencia de glicina en agua mar y la Figura 102 el ajuste de los datos experimentales a los valores predichos por el modelo.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{Ca}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CaL}^+$	7.943	0.9	De Stefano y col.,2000
$\text{Ca}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{CaHL}^{+2}$	2.511	0.4	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MgL}^+$	31.622	1.5	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{MgHL}^{+2}$	2.511	0.4	De Stefano y col.,2000
$\text{Sr}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{SrL}^+$	8.128	0.91	Martell y Smith,1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{MOD} \leftrightarrow \text{Fe-MOD}$	10^6	6	Este trabajo
	$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$		
$\text{Fe-MOD} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	900 ± 60		Este trabajo

Tabla 52.- Valores de las constantes de complejación de la glicina y cationes mayoritarios del agua de mar.

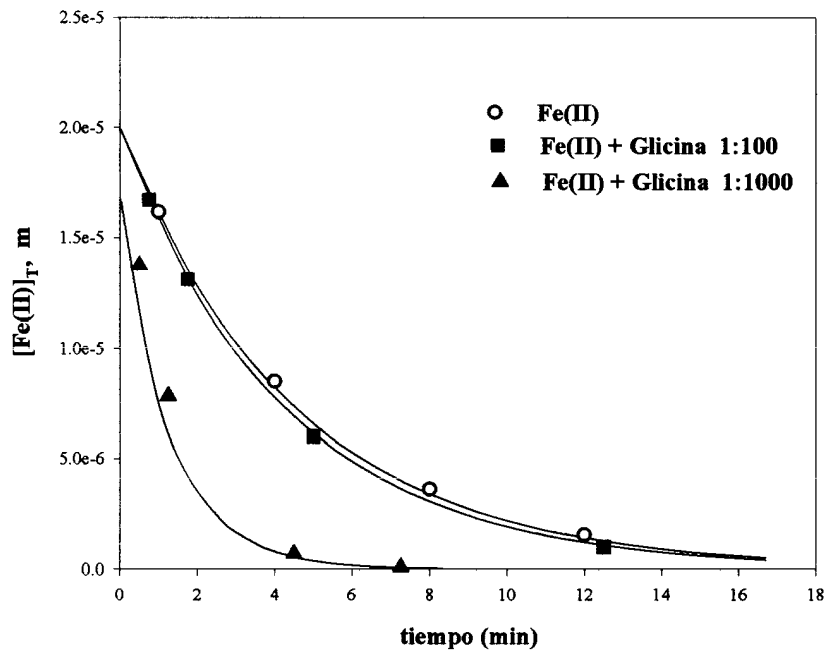


Figura 102.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar en presencia de glicina. $[\text{glicina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ m. Las líneas continuas son los valores predichos por el modelo.

6.7 Lisina.

La presencia de MOD 40 μm junto con la adición de lisina $2 \cdot 10^{-2}$ m (Figura 103) en la disolución de agua de mar modifica de manera apreciable la especiación del Fe(II) en presencia sólo de lisina (Figura 97). En todo el rango de pH estudiado, la especie mayoritaria de Fe(II) es el complejo Fe-MOD con una concentración superior a $1.6 \cdot 10^{-5}$ m ($1.78 \cdot 10^{-5}$ m a pH = 8), lo que supone que más del 80% del Fe(II) inicial estaría complejoado con la materia orgánica natural presente en el medio. A ese pH = 8, la concentración de FeL^+ sería de $1.82 \cdot 10^{-7}$ m, próximo al 1% de la especiación del Fe(II).

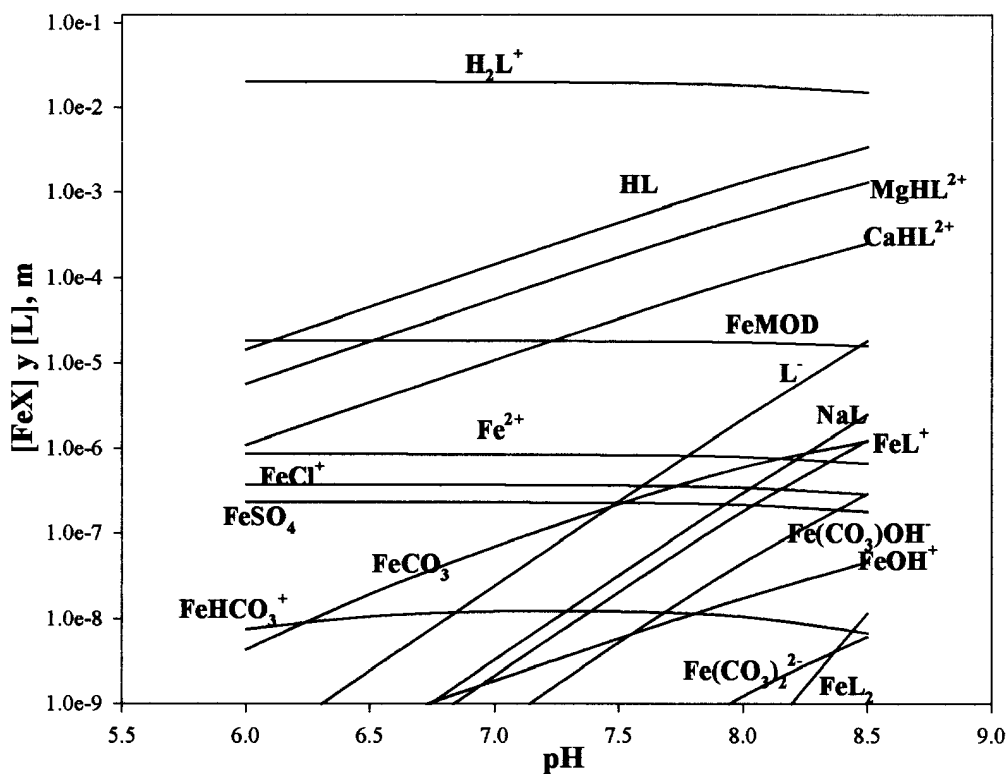


Figura 103.- Especiación del Fe(II) en presencia de lisina en agua de mar sin irradiar. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ m, $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ m, $[\text{MOD}] = 40 \mu\text{m}$.

En la Tabla 53 se dan los equilibrios de complejación de la lisina con los cationes mayoritarios presentes en agua de mar, datos que se han introducido al modelo para determinar el comportamiento de la cinética de oxidación del Fe(II) en este medio.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{Ca}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CaL}^+$	7.943	0.9	De Stefano y col.,2000
$\text{Ca}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{CaHL}^{+2}$	7.943	0.9	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MgL}^+$	28.184	1.45	De Stefano y col.,2000
$\text{Mg}^{+2} + \text{HL} \leftrightarrow \text{MgHL}^{+2}$	7.943	0.9	De Stefano y col.,2000
$\text{Sr}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{SrL}^+$	8.128	0.91	Martell y Smith,1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{MOD} \leftrightarrow \text{Fe-MOD}$	10^6	6	Este trabajo
	$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$		
$\text{Fe-MOD} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	900 ± 60		Este trabajo

Tabla 53.- Valores de las constantes de complejación de la lisina con los cationes mayoritarios del agua de mar.

La formación de los complejos FeL^+ y FeL_2 no afectan de manera apreciable a la velocidad de oxidación del Fe(II) a relaciones Fe(II):lisina 1:100 (Figura 104). Sólo cuando la concentración de lisina alcanza una concentración de 0.02 m (relación Fe(II):lisina, 1:1000) la constante de velocidad de pseudo-primer orden aumenta a un valor de 0.54 min^{-1} , lo que supone 2.5 veces el valor determinado en ausencia de lisina. La aplicación del modelo cinético considerando la especiación del Fe(II) bajo estas condiciones experimentales, describe el comportamiento observado. Como se observaba en el caso del agua de

mar irradiada, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es la única especie inorgánica que contribuye de manera apreciable a la velocidad total a pH del agua de mar.

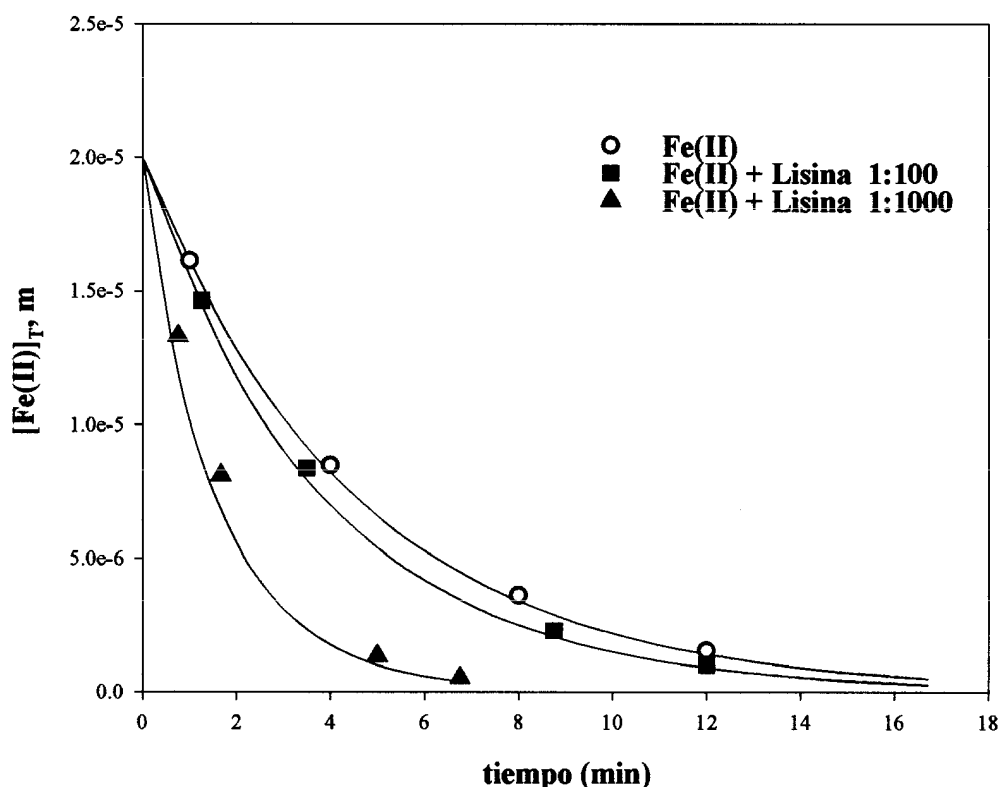


Figura 104.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar en presencia de lisina. $[\text{Fe}(\text{II})]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ $[\text{lisina}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ y $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Las líneas continuas son los valores predichos por el modelo.

A pesar de la menor predominancia de las especies complejadas por la lisina a la especiación del Fe(II) respecto a la concentración complejada con la MOD, las contribuciones relativas de los complejos FeL^+ y FeL_2 a pH del agua de mar a la velocidad de oxidación del Fe(II), es de un 60 y 10%, respectivamente, mientras que la contribución de la oxidación del Fe-MOD es del 20%. Sólo a valores de pH inferiores a 7.7, la oxidación del Fe-MOD es la predominante en la velocidad de oxidación observada.

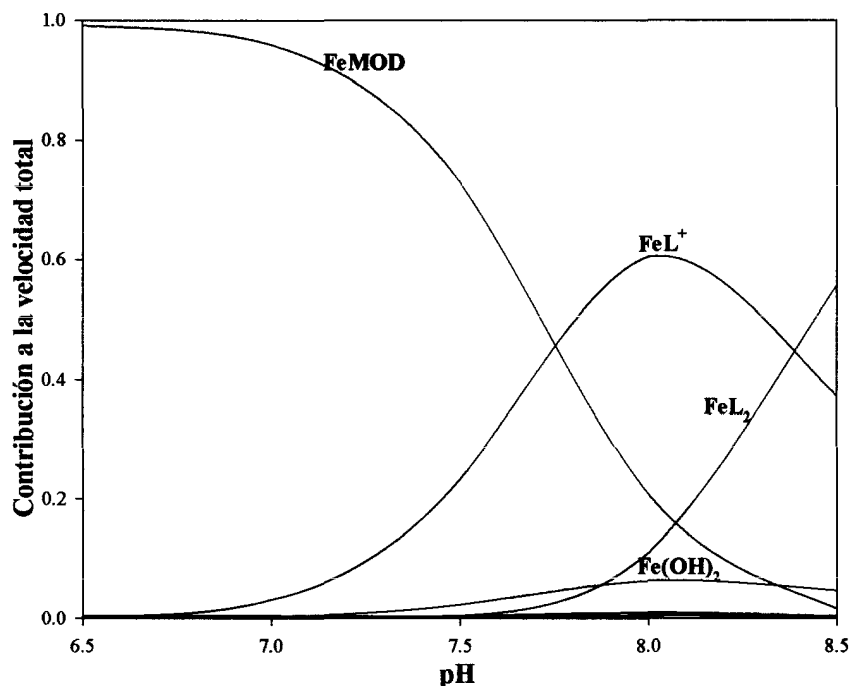


Figura 105.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de lisina en agua de mar sin irradiar a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

6.8 EGTA.

La adición de EGTA a una disolución de agua de mar disminuye la velocidad de oxidación del Fe(II). A diferencia de lo observado en disoluciones 0.7 m NaCl y $9 \cdot 10^{-3}$ m NaHCO₃ (Figura 47), en las que a una relación 1:100 Fe(II)-EGTA la oxidación del Fe(II) se ve inhibida, en agua de mar con un contenido de MOD de 40 μ m, dicho efecto no se observa a esa misma relación, si bien la velocidad se reduce hasta alcanzar un valor de 0.182 min⁻¹. La concentración de Fe-MOD a pH 8 tendría un valor de $1.6 \cdot 10^{-5}$ m mientras que la concentración de FeL⁺ es de $2 \cdot 10^{-6}$ m. Como resultado de estos niveles la contribución a la velocidad total viene marcada por la especie Fe-MOD con un 75% mientras que el resto esta controlado por la especie inorgánica Fe(OH)₂ con un 21%.

La estabilización del Fe(II) en la disolución de agua de mar se observa a una relación de 1:1000 (Figura 107), en las que la concentración de Fe(II) complejoado con el EGTA alcanza valores próximos al 100%. Con respecto a la velocidad de $2 \cdot 10^{-5}$ min⁻¹ encontrada para la oxidación del Fe(II) en estas condiciones, la alta concentración del Fe(II) complejoado con el EGTA hace que la

contribución de este complejo a la velocidad total observada sea del 50% a pH 8, como se observa en la Figura 106 que muestra la contribución a la velocidad total de la oxidación del Fe(II) de las diferentes especies.

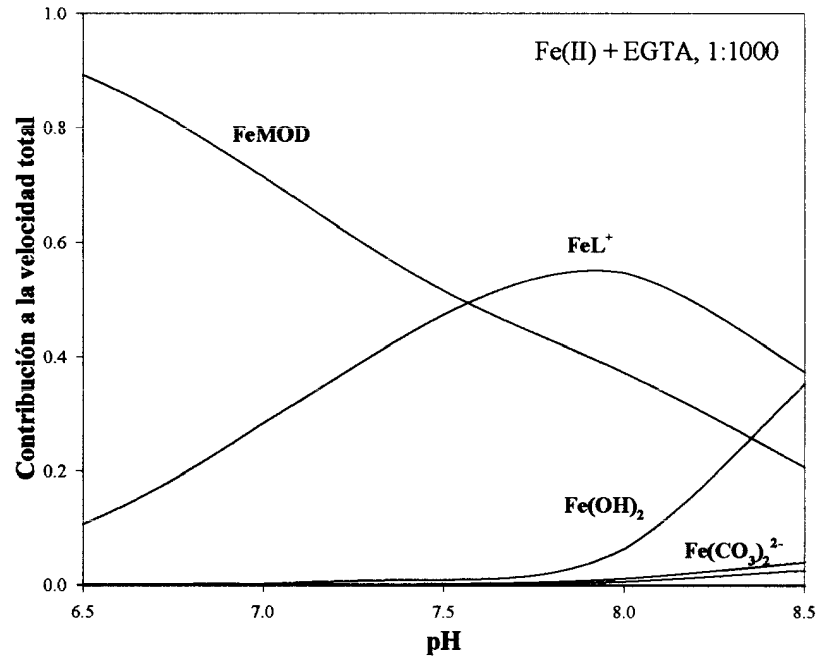


Figura 106.- Contribución relativa de la especiación del Fe(II) en presencia de EGTA en agua de mar sin irradiar a la oxidación del Fe(II) por el oxígeno.

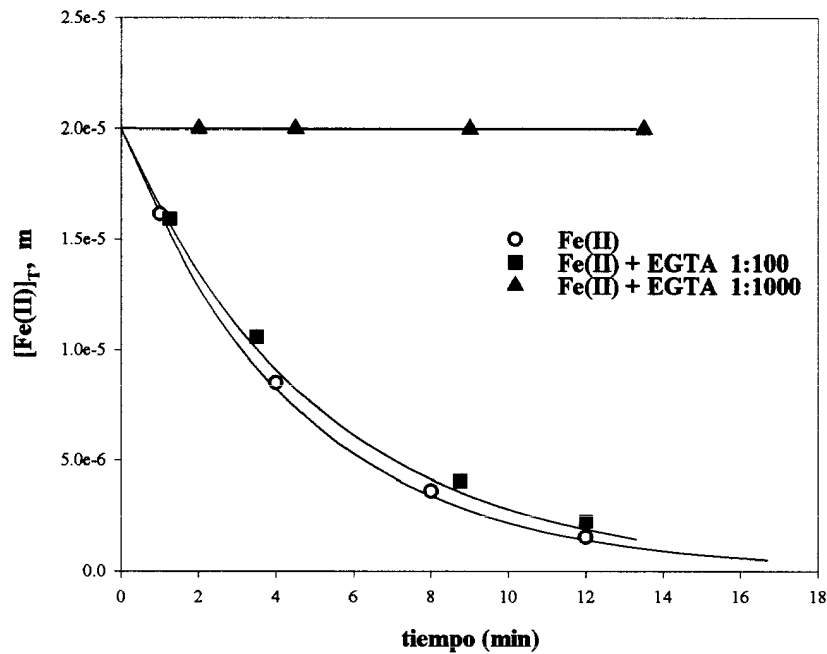


Figura 107.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar en presencia de EGTA. $[Fe(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ $[EGTA]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ y $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Las líneas continuas son los valores predichos por el modelo.

La Tabla 54 recoge los valores de las constantes para los equilibrios formados entre el EGTA y los cationes mayoritarios del agua de mar incorporados al modelo.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{Ca}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CaL}^+$	$3.71 \cdot 10^{10}$	10.57	Martell y Smith, 1989
$\text{CaL}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaHL}^{+2}$	$5.248 \cdot 10^3$	3.72	Martell y Smith, 1989
$\text{Mg}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MgL}^+$	$1 \cdot 10^5$	5	Martell y Smith, 1989
$\text{MgL}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHL}^{+2}$	$3.548 \cdot 10^7$	7.55	Martell y Smith, 1989
$\text{Sr}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{SrL}^+$	$1.38 \cdot 10^8$	8.14	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{MOD} \leftrightarrow \text{Fe-MOD}$	10^6	6	Este trabajo
	$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$		
$\text{Fe-MOD} + \text{O}_2 \rightarrow$ Productos	900 ± 60		Este trabajo

Tabla 54.- Valores de las constantes de complejación del EGTA con los cationes mayoritarios del agua de mar.

6.9 EDTA.

El EDTA incrementa la velocidad de oxidación del Fe(II) en agua de mar natural al igual que ocurre en una disolución de NaCl-NaHCO₃. Sin embargo, la velocidad a una relación 1:100 es de 0.273 min⁻¹, ligeramente superior al valor de 0.214 min⁻¹ en ausencia de EDTA, si bien en el medio de NaCl y NaHCO₃ 9·10⁻³ m (Figura 51 sección 4.7.1.) el valor de la constante de velocidad *k*₁ incrementaba en un factor de 5. A una relación 1:1000 Fe(II):EDTA, la formación de los diferentes complejos mostrados en la Tabla 43 contribuyen de forma apreciable a

la velocidad total del proceso, alcanzándose un valor de 5.11 min^{-1} , con un $t_{1/2}$ de 8 segundos frente a 194 segundos en ausencia de este ligando.

La Figura 108 muestra el comportamiento descrito por el modelo para la cinética de oxidación del Fe(II) en presencia de EDTA en un agua de mar natural sin irradiar con un contenido en MOD de $40 \mu\text{m}$. En la Tabla 55 se resumen los valores de los equilibrios de complejación del EDTA con los cationes mayoritarios incorporados al modelo.

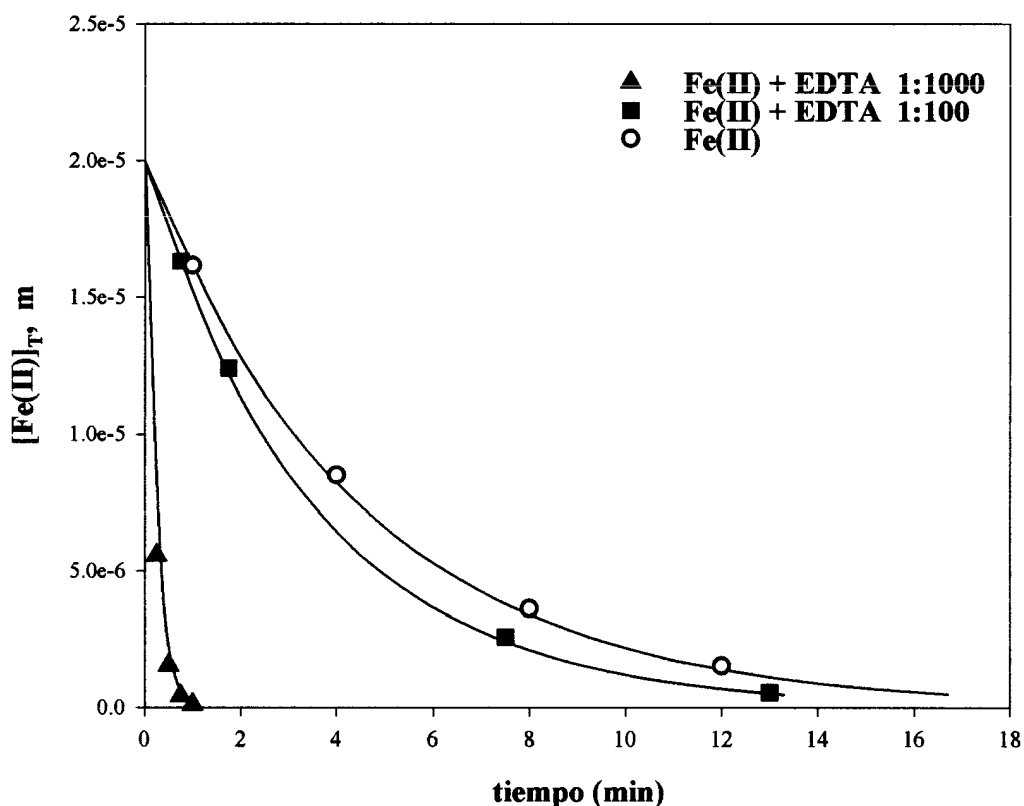


Figura 108.- Cinética de oxidación del Fe(II) en agua de mar sin irradiar en presencia de EDTA. $[\text{Fe(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ $[\text{EDTA}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ y $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Las líneas continuas son los valores predichos por el modelo.

Especies	K (0.7m, 25°C)	Log K	Ref
$\text{Ca}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CaL}^+$	$2.29 \cdot 10^{10}$	10.36	Martell y Smith, 1989
$\text{CaL}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaHL}^{+2}$	$1.288 \cdot 10^3$	3.11	Martell y Smith, 1989
$\text{Mg}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MgL}^+$	$3.631 \cdot 10^8$	8.56	Martell y Smith, 1989
$\text{MgL}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHL}^{+2}$	$6.025 \cdot 10^3$	3.78	Martell y Smith, 1989
$\text{Sr}^{+2} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{SrL}^+$	$2.884 \cdot 10^8$	8.46	Martell y Smith, 1989
$\text{Fe}^{2+} + \text{MOD} \leftrightarrow \text{Fe-MOD}$	10^6	6	Este trabajo
	$k \text{ (m}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$		
$\text{Fe-MOD} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Productos}$	900 ± 60		Este trabajo

Tabla 55.- Valores de las constantes de complejación del EDTA con los cationes mayoritarios del agua de mar.

VII.- CONCLUSIONES

VII. - CONCLUSIONES.

La realización de este trabajo de investigación ha conducido a un cierto número de resultados que pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1.- La oxidación del Fe(II) se ha caracterizado en un medio de NaCl de fuerza iónica variable en función del pH del medio mostrando una ecuación cinética de segundo orden respecto a la concentración de OH⁻ fuertemente afectada por la concentración de carbonato presente en la disolución.

2.- La especiación inorgánica del Fe(II) en las condiciones utilizadas en este trabajo viene caracterizada por la predominancia de los complejos de Fe(II)-carbonatos a valores de pH superiores a 7, mientras que a valores de pH inferiores a 7, la especiación del Fe(II) viene controlada principalmente por la especie libre de Fe(II), Fe²⁺, y por el par iónico FeCl⁺, con más de un 75% del total.

3.- Aunque se puedan distinguir hasta 8 especies de Fe(II) en disolución de NaCl tamponada con NaHCO₃, son las especies de Fe(CO₃)₂²⁻, Fe(OH)₂ y Fe(CO₃)(OH) las que controlan, desde el punto de vista cinético la velocidad global del proceso al presentar una mayor contribución en la suma ponderada de los productos $k_i\alpha_i$.

4.- De los aminoácidos estudiados la alanina, la metionina, la glicina y la lisina aceleran el proceso de oxidación del Fe(II) como consecuencia de alterar su contribución a la suma ponderada de la velocidad global. Si bien se observa aumento en la velocidad global cuando la relación Fe(II):aminoácido alcanza un valor 1:100, los efectos más importantes se describen a relaciones 1:1000, con lo que las velocidades del proceso se pueden triplicar (de 1.08 min⁻¹ a 2.83 min⁻¹) para el caso de la metionina, glicina y lisina (de 1.08 min⁻¹ a 3.55 min⁻¹). El proceso de aceleración se mantiene en el rango de pH de 6 a 8.5, estando afectado por la variación en la especiación de los correspondientes compuestos orgánicos formados.

5.- La adición de EGTA inhibe completamente la cinética de oxidación del Fe(II) bajo todas las condiciones experimentales de diferentes pH, fuerzas iónicas y relaciones Fe(II):EGTA 1:10 a 1:100, como consecuencia de la formación de un complejo altamente estable Fe(II)-EGTA. El ligero aumento en la concentración total de Fe(II) en los primeros minutos del proceso de oxidación ha sido explicado como consecuencia de la reducción del Fe(III) complejado con el EGTA procedente de la oxidación del Fe(II) por acción del radical OH^\bullet que oxida al ligando orgánico.

6.- El EDTA acelera la oxidación del Fe(II) debido a que en las condiciones experimentales, la especiación del Fe(II) viene determinada por la formación del complejo FeL^{2-} y en menor proporción por la especie Fe(OH)L^{3-} cuya oxidación, es más rápida que la oxidación de las distintas especies inorgánicas. El complejo de Fe(III)-EDTA formado es inestable bajo la acción de la luz como consecuencia de la oxidación fotocatalítica del complejo, regenerando el Fe(II) que se incorpora nuevamente al ciclo pero que en presencia de ligandos capaces de secuestrar al Fe(II) formado, como lo es la fenantrolina, pudiendo este ser uno de los mecanismos de incorporación de Fe hacia el interior de los organismos marinos.

7.- La cisteína, presente a relaciones Fe(II):L superiores a 1:10 retarda la cinética de oxidación ya que el complejo Fe(III)-cisteína formado en la oxidación del Fe(II) sufre un proceso de reducción por transferencia electrónica implicando al grupo tiol de la cisteína, generando el dímero cistina y produciendo Fe(II) que se incorpora nuevamente al ciclo. Este proceso se mantendrá siempre y cuando exista compuesto orgánico capaz de ser oxidado, lo que permite mantener concentraciones pseudoestacionarias de Fe(II) bajo las condiciones experimentales.

8.- Un aumento en la temperatura produce un incremento en la velocidad de oxidación del Fe(II) con un valor de energía de activación de Arrhenius de 106 kJ mol^{-1} y con un valor de entropía de activación de 73 J mol^{-1} , consecuencia de la formación de los distintos intermedios radicalarios y peróxido de hidrógeno que incrementan la entropía del sistema. El estudio del efecto de la temperatura ha

sido realizado en presencia de los distintos compuestos orgánicos seleccionados produciendo incrementos y disminuciones en la entropía de activación del estado de transición como consecuencia del efecto de la formación del complejo sobre la oxidación de las especies inorgánicas.

9.- Se ha desarrollado un modelo cinético que considera las contribuciones de las distintas especies inorgánicas y orgánicas al proceso global. Este modelo confirma que son las especies minoritarias $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ las que contribuyen en mayor proporción al proceso de oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$ y que son los complejos orgánicos los que alteran dichas proporciones permitiendo que:

- la alanina produce un aumento en la velocidad global más importante a pH inferiores a 7.5
- la oxidación en presencia de metionina esté controlada a pH inferiores a 8 por el complejo FeL^+
- La oxidación en presencia de glicina viene determinada por la contribución del complejo FeL^+ hasta un pH de 6.8 y por la especie FeL_2 a pH superiores
- La lisina produce un aumento en la cinética de oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$ debido a la formación del complejo FeL^+ , especialmente en el rango de pH de 6.5 a 8, ejerciendo influencia el complejo FeL_2 a pH superiores a 8.
- La oxidación en presencia de EDTA sólo está controlada por las especies de $\text{Fe}(\text{II})$ complejadas con EDTA ya que la concentración de especies inorgánicas de $\text{Fe}(\text{II})$ en el rango de pH de 6 a 8.5 están presentes a concentraciones inferiores a 10^{-14} .
- La fuerza iónica ejerce en todos los casos un efecto menor en la velocidad de oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$ habiéndose descrito una ecuación que permite calcular las constantes de velocidad individuales a fuerzas iónicas comprendidas en el rango de 0 a 1 m conocido su valor a una fuerza iónica.

BIBLIOGRAFÍA

- AMIRBAHMAN, A., SIGG, L. y VON GUNTEN, U., 1997. Reductive dissolution of Fe(III) (Hydr)oxides by cysteine: kinetics and mechanism. *J. Coll. Interface Sci.*, 194, 194-206.
- ANDERSON, M. y MOREL, F. 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnol. Oceanog.*, 27 (5), 789-813.
- BARBEAU K., RUE E.L., BRULAND K.W. y BUTLER A., 2001. Photochemical cycling in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands. *Nature*, 413, 409-413
- BOX, G.E.P. y DRAPER, N.R., 1987. Empirical model-building and response surfaces. John Wiley, New York
- BRUNO, J., WERSIN, P. y STUMM, W., 1992. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1149-1155.
- BUERGE, I.J. y HUG, S.J., 1998. Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2092-2099.
- CHESTER, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London, 698pp.
- CHISHOLM, S., 1992. Phytoplankton size. In *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea*, ed. Falkowski, P.G. y Woodhead, A.D., Plenum, New York, pp. 213-236.
- COALE, K.H. (Guest editor). 1998. Deep Sea Research Part II: Topical studies in oceanography, The galapagos iron experiments: A tribute to John Martin, Volume 45, Issue 6.

- CONNORS, K.A., 1990. Chemical kinetics: The study of reaction rates in solution. VCH publishers. New York.
- DAVISON, W. y SEED, G., 1983. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 67-79.
- DE BAAR, H.J.W. y DE JONG, J.T.M. In *The biogeochemistry of iron in seawater*, cap. 5. Turner, D.R. y Hunter, K.A. (eds.), 2001. John Wiley & Sons Ltd. London, U.K.
- EMMENEGGER, L., KING, W., SIGG, L. y SULZBERGER, B. 1998. Oxidation kinetics of Fe(II) in a eutrophic swiss lake. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2990-2996.
- FAUST, B.C. y ZEPP, R.G. 1993. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517-2522.
- FOX, L.E., 1988. The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 771-778.
- GLEDHILL, M. y VAN DER BERG, C.M.G., 1994. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, 47, 41-54.
- GORDON, R.M., COALE, K.H. y JOHNSON, K.S., 1997. Iron distributions in the equatorial Pacific: Implications for new production. *Limnol. Oceanogr.*, 42 (3), 419-431.
- HARNED, H.S. y OWEN, B.B., 1958. The physical chemistry of electrolyte solutions. Reinhold, New York. 803 pp.

- HUBBERTEN, U., LARA, R.J. y KATTNER, G., 1994. Aminoacid composition of seawater and dissolved humic substances in the Greenland Sea. *Mar. Chem.*, 45, 121-128.
- HUBBERTEN, U., LARA, R.J. y KATTNER, G., 1995. Refractory organic compounds in polar waters: Relationship between humic substances and amino acids in the Arctic and Antarctic. *J. Mar. Res.*, 53, 137-149.
- HUTCHINS, D.A., 1995. Iron and the marine phytoplankton community. In *Progress in Phycological Research*, vol. II, ed. Chapman, D. and Round, F., Biopress, Bristol, 1-49.
- HUTCHINS, D.A., DI TULLIO, G.R. y BRULAND, K. W. 1993. Iron y regenerated production : Evidence for biological iron recycling in two marine environments. *Limnol. Oceanogr.*, 38 (6), 1242-1255.
- HUTCHINS, D.A., DI TULLIO, G.R., ZHANG, Y. y BRULAND, K.W., 1998. An iron limitation mosaic in the California upwelling regime. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 1037-1054.
- HUTCHINS, D.A., WITTER, A.E., BUTLER, A. y LUTHER III, G.W., 1999. Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species. *Nature*. Vol.400, 858-861.
- IZAGUIRRE, M. y MILLERO, F.J., 1987. The pK^* for the dissociation of $TRISH^+$ in $NaClO_4$ media. *J. Sol. Chem.*, 16, 827-834.
- JAMESON, R.F., LINERT, W. y TSCHINKOVITZ, A., 1988. Anaerobic oxidation of cysteine to cystine by iron(III). Part 1. The reaction in acidic solution. *J.S.C. Dalton Trans.*, 943-946.

- JAMESON, R.F., LINERT, W. y TSCHINKOVITZ, A., 1988. Anaerobic oxidation of cysteine to cystine by iron(III). Part 2. The reaction in basic solution. *J.S.C. Dalton Trans.*, 2109-2112.
- JOHNSON, K., COALE, K. ELROD, V. y TINDALE, N., 1994. Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, 46, 319-334.
- JOHNSON, K., GORDON, R. y COALE, K., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.*, 57, 137-161.
- KESTER, D.R., BYRNE JR., R.H. y LIANG, Y-J., 1975. Redox reactions and solution complexes of iron in marine systems. *Marine Chemistry and the Coastal Environment*, Amer. Chem. Soc., 3, 56-79.
- KING, D.W. y FARLOW, R., 2000. Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(II) by H₂O₂. *Mar. Chem.*, 70, 201-209.
- KING, W. 1998. Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2997-3003.
- KING, D.W., ALDRICH, R. y CHARNECKI, S. 1993. Photochemical redox cycling of iron in NaCl solutions. *Mar. Chem.*, 43, 105-120.
- KING, W., LOUNSBURY, H. y MILLERO, F. 1995. Rates and mechanism of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 818-821.
- KUMA, K.S., KATSUMOTO, A., NISHIOKA, J. y MATSUNAGA, K. 1998. Size- fractionated iron concentrations and Fe(III) hydroxide solubilities in various coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 47, 275-283.

- KUMA, K.S., KATSUMOTO, A., NISHIOKA, J. y MATSUNAGA, K. 1996. Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.*, 41, (3), 396-407.
- KUMA, K.S., NISHIOKA, J. y MATSUNAGA, K., 1996. Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.*, 41, (3), 396-407.
- KUMA, K.S. y MATSUNAGA, K., 1995. Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 122, 1-11.
- LEHNINGER, A.L., 1972. *Bioquímica*. Ed. Omega.
- LIANG, L., McNABB, J.A., PAULK, J.M., GU, B. y McCARTHY, J.F., 1993. Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1864-1870.
- LUTHER, G.W. III y WU, J., 1997. What controls iron concentrations in the world ocean?- a comment. *Mar. Chem.*, 57, 173-179.
- MARTELL, A.E. y SMITH, R.M., 1982. *Critical stability constants, vol 5: First supplement*. Plenum Press, NY, U.S.A.
- MARTELL, A.E. y SMITH, R.M., 1989. *Critical stability constants, vol 1, segunda edición*. Plenum Press, NY, U.S.A.
- MARTIN, J.H., 1992. Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea. P.G. Falkowski and A. Woodhead, Eds. Plenum, New York, 123-137.
- MARTIN, J.H., COALE, K.H., JOHNSON, K.S., FITZWATER, S.E., GORDON, R.M. y OTHERS, 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371.
- MARTIN, J.H. y FITZWATER, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331, 341-343.

- MARTIN, J.H., FITZWATER, S.E., y GORDON, R.M., 1990. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 5-12.
- MARTIN, J.H., FITZWATER, S.E., GORDON, R.M., HUNTER, C.N. y TANNER, S.J., 1993. Iron, primary production and carbon-nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic bloom experiment. *Deep-Sea Res.*, 40, 115-134.
- MARTIN, J.H., y GORDON, R.M., 1988. Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res.*, 35, 177-196.
- MARTIN, J.H., GORDON, R.M., y FITZWATER, S.E., 1991. The case for iron. *Limnol. Oceanogr.*, 36 (8),1793-1802.
- MARTIN, J.H., GORDON, R.M., FITZWATER, S.E. y BROENKOW W.W., 1989. VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.*, 36, 649-680.
- MASON, R.P. (Guest editor). 2001. *Deep Sea Research Part II: Topical studies in oceanography. Trace chemical species in the water column and atmosphere of the Atlantic Ocean, Volume 48, Issue 13.*
- MATHEWS, C.K. y VAN HOLDE, H.E., 1999. *Bioquímica*. Ed. McGraw-Hill Iberoamericana.
- MENDES, P. 1993. GEPASI: a software package for modelling the dynamics, steady states and control of biogeochemical and other systems. *Comput. Appl. Biosci.*, 9, 563-571.
- MENDES, P., 1997. Biochemistry by numbers: simulation of biochemical pathways with Gepasi 3. *Trends Biochem. Sci.*, 22, 361-363.

- MENDES, P. y KELL, D.B., 1998. Non-linear optimization of biochemical pathways: applications to metabolic engineering and parameter estimation. *Bioinformatics*, 14, 869-883.
- MILLER, W. y KESTER, D., 1988. Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p- hydroxyphenyl)acetic acid dimerization. *Anal. Chem.*, 60, 2711-2715.
- MILLERO, F.J., 1985. The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 547-553.
- MILLERO, F.J., 1986. The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 839-847.
- MILLERO, F.J., 1989. Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) and Cu(II) in natural waters. *Mar. Chem.*, 28, 1-18.
- MILLERO, F.J., 1994. The kinetics of oxidation and reduction of metals in natural waters. *Current Topics in Sol. Chem.*, 1, 141-169.
- MILLERO, F.J., 1996. *Chemical oceanography*, Second Edition. CRC Press, eds. Kennish, M.J. and Lutz, P.L. Florida, U.S.A.
- MILLERO, F.J., 1998. Solubility of Fe(III) in seawater. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 154, 323-329.
- MILLERO, F.J., 2001. *Physical chemistry of natural waters*. Ed. Wiley Interscience, NY, U.S.A.
- MILLERO, F.J., GONZALEZ-DAVILA, M. y SANTANA-CASIANO, J.M., 1995. Reduction of Fe(III) with sulfite in natural waters. *J. Geophys. Res.*, 100, 7235-7244.
- MILLERO, F.J. y HAWKE, D.J., 1992. Ionic interactions of divalent metals in natural waters. *Mar. Chem.* 40 (1-2), 19-48.

- MILLERO, F.J., HERSHEY, J.H. y FERNANDEZ, M. 1987. The pK^* of $TRISH^+$ in Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄ brines-pH scales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 707-711.
- MILLERO, F.J., IZAGUIRRE, M. y SHARMA, V., 1987. The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters. *Mar. Chem.*, 22, 179-191.
- MILLERO, F.J., SOTOLONGO, S. e IZAGUIRRE, M., 1987. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 793-801.
- MILLERO, F.J. y SOTOLONGO, S., 1989. The oxidation of Fe(II) with H₂O₂ in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, (8), 1867-1873.
- MILLERO, F.J. e IZAGUIRRE, M., 1989. Effect of the ionic strength and ionic interactions on the oxidation of Fe(II). *J. Sol. Chem.*, 18(6) 585-599.
- MILLERO, F.J., YAO, W. y AICHER, J. 1995. The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. *Mar. Chem.*, 50, 21-39.
- MOFFET, J.W. y ZIKA, R.G., 1987. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 804-810.
- PITZER, K.S. In *Activity coefficients in electrolyte solutions*. 1991. Pitzer, K.S. Ed. CRC Press, Boca Raton, Fl., pp. 75-153.
- PULLIN y CABANISS, 2002. The effects of pH, ionic strength and iron-fulvic acid interactions on the kinetics of non-photochemical iron transformations. I. Iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation. Submitted to *Geochim. Cosmochim. Acta*. En prensa.
- ROEKENS, G.J. y VAN GRIEKEN, R.E., 1984. Kinetics of iron(II) oxidation in seawater of various pH. *Mar. Chem.*, 15, 281-284.

- ROSE A.L. y WAITE D.T., 2002. Kinetic model for Fe(II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 433-444.
- RUE, E.L. y BRULAND, K.W., 1995. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/absorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.*, 50, 117-138.
- RUE, E.L. y BRULAND, K.W., 1997. The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 901-910.
- RUE E.L. y BRULAND K., 2001. Domoic acid binds iron and copper: a possible role for the toxin produced by the marine diatom *Pseudo-nitzschia*. *Mar. Chem.*, 76, 127-134.
- SANTANA-CASIANO J. .M., GONZÁLEZ-DÁVILA M., RODRÍGUEZ M. J. y MILLERO F. J., 2000. The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Mar. Chem.*, 70, 211-222.
- SANZ PEDRERO, P. 1992. *Fisicoquímica para farmacia y biología*. Eds. Científicas y Técnicas, Salvat, España.
- SEDLAK, D. y HOIGNE, J., 1993. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ.*, 27A, (14), 2173-2185.
- SILLEN, L.G., y MARTEL, A.E., 1971. Stability constants. Supplement N°1. Special Publications N°25. Chem. Soc.

- SISLEY, M.J. y JORDAN, R.B., 1995. Kinetic and equilibrium studies of the reactions of cysteine and penicillanime with aqueous iron(III). *Inorg. Chem.*, 34, 6015-6023.
- SMITH, R.M. y MARTELL, A.E., 1989. Critical stability constants, vol 6: Second supplement. Plenum Press, NY, U.S.A.
- STUMM, W. y LEE, G.F., 1961. Oxygenation of ferrous iron. *Ind. Eng. Chem.* 53, 143-146.
- SUNG, W. y MORGAN, J., 1980. Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Amer. Chem. Soc.*, 14, (5), 561-568.
- TAMURA, H., GOTO, K., YOTSUYANAGI, T. y NAGAYAMA, M., 1974. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1.10-Phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). *Talanta*, 21, 314-318.
- THEIS, T.L. y SINGER, P.C., 1973. The stabilization of ferrous iron by organic compounds in natural waters. In *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*, ed. Singer, P.C., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 303-320.
- THEIS, T.L. y SINGER, P.C., 1974. Complexation of iron(II) by organic matter y its effect on iron(II) oxygenation. *Environ. Sci. Technol.*, 8, (6), 569-573.
- TURNER, D.R. y HUNTER, K.A., 2001. The biogeochemistry of iron in seawater. John Wiley & Sons Ltd. London, U.K.
- VAN DER BERG, C.M.G., 1995. Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Mar. Chem.*, 50, 139-157.

- VAN DEN BERG, C.M.G., NIMMO, M., ABOLLINO, O. y MENTASTI, E., 1991. The determination of trace levels of iron in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 3, 477-484.
- VOELKER, B.M., MOREL, F.M.M. y SULZBERGER, B., 1997. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1004-1011.
- VOELKER, B.M. y SEDLAK, D.L., 1995. Iron reduction by photoproduced superoxide in seawater. *Mar. Chem.*, 50, 93-102.
- VOELKER, B.M. y SULZBERGER, B., 1996. Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1106-1114.
- WAITE, T.D. y MOREL, F.M.M., 1984. Coulometric study of the redox dynamics of iron in seawater. *Anal. Chem.*, 56, 787-792.
- WAITE, T.D. y MOREL, F.M.M., 1984. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in natural waters. *Environ.Sci. Technol.*, 18, 860- 868.
- WAITE, T.D., y MOREL, F.M.M., 1984. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate. *J. Coll. Interface Sci.*, 102, (1), 121-137.
- WITTER, A.E. y LUTHER III, G.W., 1998. *Variation in Fe-organic complexation with depth in the Northwestern Atlantic Oceans as determined using a kinetic approach.* *Mar. Chem.*, 62, 241-258.
- WITTER, A.E., LEWIS, A.L. y LUTHER III, G.W., 2000. Iron speciation in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res. II*, 47, 1517-1539.
- WU, J. y LUTHER III, G.W., 1994. *Size-fractionated iron concentrations in the water column of the Northwest Atlantic Ocean.* *Limnol. Oceanogr.*, 39 (5), 1119-1129.

- WU, J. y LUTHER III, G.W., 1995. Complexation of Fe(III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Mar. Chem.*, 50, 159-177.
- WU, J. y LUTHER III, G.W., 1996. Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the northwestern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, (15), 2729-2741.
- ZUO, Y. y HOLGNE, 1992. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1014- 1022.

INTERNET

Aminoácidos: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/bio/aminoacid>

EDTA:

<http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distributed/HahtShop/HAHTpage/frmCatalogSearchPost?Brand=SIGMA&ProdNo=E9884>

EGTA: <http://www.sigmaaldrich.com/cgi->

[bin/hsrun/Distributed/HahtShop/HAHTpage/frmCatalogSearchPost?Brand=SIGMA&ProdNo=E4378](http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distributed/HahtShop/HAHTpage/frmCatalogSearchPost?Brand=SIGMA&ProdNo=E4378)