



OXIDACIÓN DE Cu(I) EN AGUA DE MAR

SEPTIEMBRE (2006)

AUTOR: ARIDANE GONZÁLEZ GONZÁLEZ

TUTORA: J. MAGDALENA SANTANA CASIANO

INDICE

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. El Cobre	13
1.2. Papel del Cobre en agua de mar	13
1.3. Especiación del Cobre en agua de mar	14
1.4. Cinética de oxidación del Cu(I) en agua de mar, en presencia de Oxígeno	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 Reactivos	25
2.1.1 El Cobre	25
2.1.2 Bazocupreina	25
2.1.3 Etilendiamina	26
2.1.4 Disolución de NaCl y Agua de mar	26
2.2 Métodos Experimentales	27
2.2.1 Determinación de la cinética de oxidación	27
2.2.2 Control de la Temperatura	28
2.2.3 Determinación de la Concentración de Oxígeno	28
2.2.4 Medidas del pH	29
2.2.5 Disolución de NaCl y Bicarbonato	34
2.2.6 Análisis del Cobre	35

3. RESULTADOS	39
3.1. Efecto de la concentración de Cu(I)	42
3.2. Efecto del pH	43
3.2.1. Efecto pH en cloruro de sodio (0.7 M) y bicarbonato (2mM)	44
3.2.2. Efecto pH en agua de mar	44
3.3. Efecto del bicarbonato	45
3.4. Efecto de la temperatura	47
4. DISCUSIÓN	53
4.1. Efecto de la concentración de Cu(I)	55
4.2. Efecto del pH	55
4.3. Efecto del bicarbonato	56
4.4. Efecto de la temperatura	56
4.5. Comparación con los estudios a nivel micromolar	57
4.5.1. Comparación de los tiempos de vida media ($t_{1/2}$)	58
4.5.2. Comparación de los estudios de pH	59
4.5.3. Comparación de los estudios a distintas temperaturas	61
4.6. Perspectivas de futuro	62
5. CONCLUSIÓN	65
AGRADECIMIENTOS Y BIBLIOGRAFÍA	71

RESUMEN

La cinética de oxidación de Cu(I) con oxígeno, a concentración nanomolar, se ha estudiado en función de la concentración de cobre (I), pH, concentración de bicarbonato y de la temperatura, al objeto de obtener las ecuaciones de dependencia de la constante de velocidad con cada variable, en NaCl (0.7M) con bicarbonato (2mM) y en agua de mar.

Los estudios a escala nanomolar se han comparado con los estudios realizados por otros autores a escala micromolar. El tiempo de vida medio a nivel nanomolar es superior en ambos medios, lo que justifica la presencia de concentraciones medibles de Cu(I) en aguas superficiales.

La constante de velocidad de segundo orden (k) es independiente de la concentración de Cu(I), en el rango de 20 a 200 nM, con lo que los resultados permiten una visión más realista de lo que ocurre en el océano.

En los estudios del efecto del pH en la cinética de oxidación se obtienen rectas próximas para disolución de NaCl (0.7M) con bicarbonato (2mM) y en agua de mar, por lo que las interacciones específicas pueden despreciarse o quedar compensadas entre sí. La ecuación obtenida para cada caso es:

$$\text{Log}k_{(NaCl)} = -2.453(\pm 0.341) + 0.611(\pm 0.044)pH \quad (\text{para NaCl})$$

$$\text{Log}k_{(sw)} = -1.484(\pm 0.266) + 0.489(\pm 0.034)pH \quad (\text{para agua de mar})$$

La concentración de bicarbonato produce un aumento en la constante de segundo orden (k) hasta 5mM, comportándose de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\text{Log}k_{(NaHCO_3)} = -3.963(\pm 58.17 \cdot 10^{-2}) + 0.212(\pm 3.242 \cdot 10^{-2})[NaHCO_3] - 1.54 \cdot 10^{-2}(\pm 3.518 \cdot 10^{-3})[NaHCO_3]^2$$

El aumento de la temperatura produce un aumento en la constante de velocidad relacionándose este efecto con la entalpía y entropía de activación del proceso.

El trabajo realizado supone un mejor conocimiento de los procesos que controlan la cinética de oxidación del Cu(I) en medios naturales y servirán de base para futuros experimentos.

ABSTRACT

The kinetics of oxidation for Cu(I) with oxygen, at the nanomolar concentration, has been studied as function of copper (I) concentration, pH, bicarbonate concentration and temperature. The goal is to obtain the equation that describes the dependency of the rate constant (k) for each factor in NaCl (0.7M) with bicarbonate (2mM) and seawater ($S=36.691$).

The studies at nanomolar level have been compared with other studies, but at micromolar concentration. The average half-life time ($t_{1/2}$) for the two media is higher in nanomolar level solutions, which confirms that measurable copper (I) concentrations can be observed in surface waters.

The second order rate constant (k) is not affected by copper (I) concentrations between 20 and 200 nM. Therefore, the results provide a more realistic view of what happens in the ocean.

For the pH effect in the kinetics of oxidation, we obtain very similar lines for both solutions, NaCl (0.7M) with bicarbonate (2mM) and seawater, hence in this case, specific interactions are either negligible or they are balanced. The equation obtained is:

$$\text{Log}k_{(NaCl)} = -2.453(\pm 0.341) + 0.611(\pm 0.044)pH \text{ (NaCl)}$$

$$\text{Log}k_{(sw)} = -1.484(\pm 0.266) + 0.489(\pm 0.034)pH \text{ (Seawater)}$$

Bicarbonate concentrations induce an increase in the rate constant of second order (k) until 5mM. This is represented in the next equation:

$$\text{Log}k_{(\text{NaHCO}_3)} = -3.963(\pm 58.17 \cdot 10^{-2}) + 0.212(\pm 3.242 \cdot 10^{-2})[\text{NaHCO}_3] - 1.54 \cdot 10^{-2}(\pm 3.518 \cdot 10^{-3})[\text{NaHCO}_3]^2$$

An increase in temperature induces a likewise increase in the rate constant providing values for the enthalpy and entropy of activation for this process.

This work supply a better knowledge of the process that control the kinetic of oxidation for Cu(I) in natural waters and they will serve for future experiments.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El Cobre

El cobre es un metal de transición con número atómico 29, siendo uno de los metales más importantes dentro de los no ferrosos. Posee un peso atómico de 63.546 y tiene dos isótopos estables (^{63}Cu y ^{65}Cu), aunque se conocen, además, nueve isótopos radiactivos. Es el primer elemento del subgrupo Ib de la tabla periódica, encontrándolo como Cobre(I) ,o ión cuproso, y como Cu(II) , o ión cúprico. Su punto de fusión es de $1083.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y el punto de ebullición normal es de 2595°C .

Este metal lo podemos encontrar en el continente como depósito en los suelos, en los ríos, ya sea en el agua como en los sedimentos de sus orillas debido al vertido de aguas residuales contaminadas en cobre. Además lo podemos encontrar en el aire, liberado por procesos naturales (tormentas de polvo, incendios forestales y aerosoles marinos) o por procesos antropogénicos (actividad industrial, minería, etc.). En aguas superficiales puede ser transportado grandes distancias, ya sea como ión libre o adsorbido sobre partículas de lodos. En los océanos, lo podemos encontrar también en sedimentos, aguas intersticiales, nódulos de manganeso, e incluso, en sedimentos de origen hidrotermal. Por lo que es un metal con gran dispersión dentro del sistema terrestre.

1.2. Papel del Cobre en agua de mar

El Cu se caracteriza por ser un micronutriente esencial para los productores marinos, pero también puede convertirse tóxico cuando su concentración excede determinados niveles. De esta forma, resulta de interés conocer la concentración y la especie química que puede afectar a los organismos que se presentan en el medio marino.

Varios estudios en cultivos de algas han demostrado que la toxicidad del cobre esta relacionada con la concentración de iones cobre libre más que con la concentración total de Cu en el medio (Sunda y Guillard, 1976;

Anderson y Morel, 1978; Vermeij, 1991), de tal forma que, la concentración de cobre iónico libre es quién determina la toxicidad del metal. Además, el Cu en presencia de diferentes exudados de algas, ya sean ligandos orgánicos (Van den Berg y col., 1979), citrato de Cu o complejos con etilendiamina (Guy y Kean, 1980), también puede resultar tóxicos, aunque en determinadas ocasiones, el cobre se une, en aguas superficiales, a ligandos orgánicos naturales, disminuyendo la concentración de cobre iónico hasta niveles muy bajos, que no resultan tóxicos para los organismos fitoplanctónicos o para las propias algas (Moffett y Zika, 1987 a; Coale y Bruland, 1990).

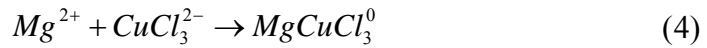
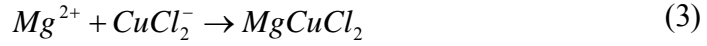
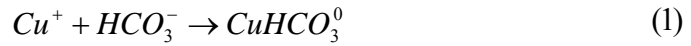
El Cu puede reaccionar con enzimas como catalizador en varios procesos de oxidación para diversos compuestos (Fox y col., 1985). En el instante en el cual el metal se compleja en sitios de coordinación no específicos de moléculas biológicas importantes, como pueden ser las enzimas del grupo –SH (Ej. Glutathione) (Stauber y Florence, 1985 b; Florence y Satuber, 1986) modifica la función metabólica normal de dicha molécula y desarrolla una competencia importante entre los nutrientes e inhibidores metálicos por la unión en dichos ligandos biológicos (Sunda, 1988).

1.3. Especiación del Cobre en agua de mar

En el caso de este metal, al igual que para otros elementos, el estudio de su especiación se complica debido a que se puede encontrar en dos estados de oxidación, Cu(I) y Cu(II). Además, se debe sumar la dificultad que conlleva el ser un metal que reacciona rápidamente con ligandos orgánicos o, incluso, que es fácilmente oxidable en presencia de oxígeno o peróxido de hidrógeno.

Las especies de Cu(I) presentes en agua de mar vendrán definidas por su afinidad por diferentes ligandos. Tiene una alta afinidad por los iones cloruro (Moffett y Zika, 1983), por lo que se puede encontrar como Cu^+ , $CuCl^0$, $CuCl_2^-$ y $CuCl_3^{2-}$, pero donde el efecto de los cloruros en la oxidación del Cobre (I) indica que solamente son reactivos el Cu^+ y el $CuCl^0$.

Esto fue comprobado por Sharma y Millero (1988 a), observando además que el cobre es capaz de formar otros complejos con Mg^{2+} , Ca^{2+} , y HCO_3^- :



Puede verse afectado por reacciones de oxidación o reducción, de tal forma que se modifica la presencia de cobre (I) o cobre (II), debido a los productos resultantes de la fotooxidación de la MOD (materia orgánica disuelta), O_2^- y H_2O_2 . El peróxido de hidrógeno puede actuar como oxidante o reductor en las reacciones de Cu. Diversos autores (Haber y Weiss, 1934; Barb y col., 1951) han propuesto un mecanismo general para la oxidación de Cu(I):

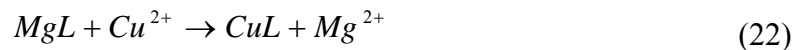
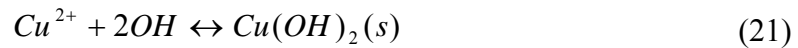
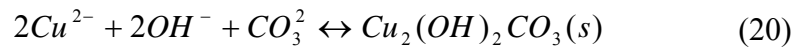
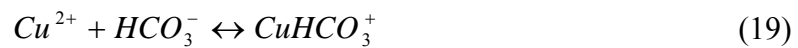
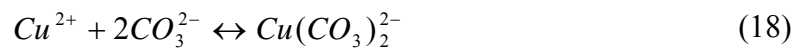
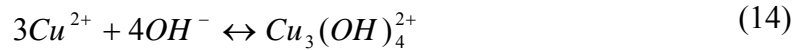
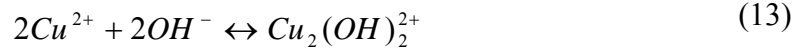


Se ha descrito también un mecanismo para la reducción de Cu(II) (Barb y col., 1951; Gray, 1969):



Además, y como se indicó anteriormente, en el medio existen diversas formas de cobre (I) que pueden ser de interés a la hora de realizar este estudio, a las cuales se deben añadir todas la formas de Cu(II) existentes en el mismo medio, que se pueden reducir a cobre (I) y formar especies químicas similares.

Este cobre (II) puede reaccionar con magnesio, calcio u otros elementos como vemos a continuación:



La especiación del cobre (II) en disoluciones de carbonatos es la que vemos en la siguiente figura (Fig.1):

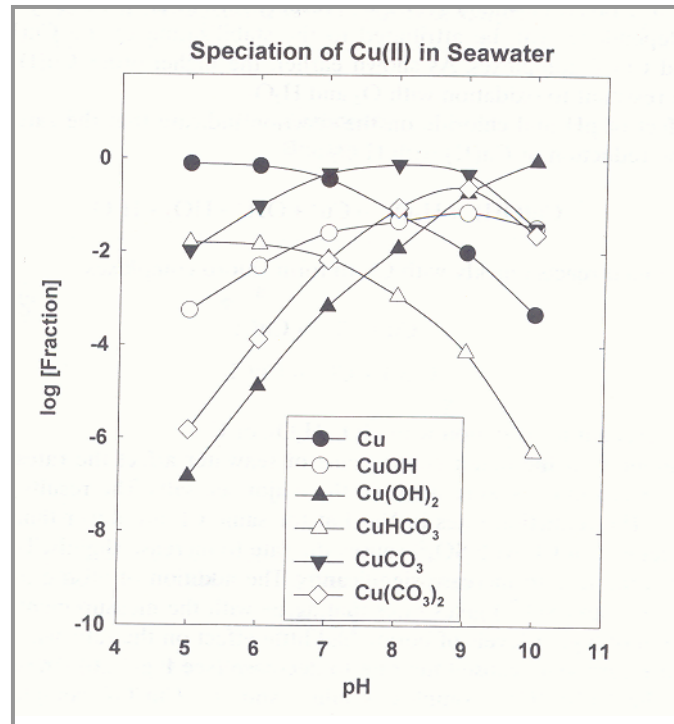
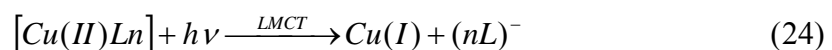


Figura 1. Diagrama de especiación del Cu(II) en una función del pH a 25°C. (Millero, 2001).

El Cobre puede reaccionar, también, con iones metálicos libres en el medio marino, como pueden ser el cadmio o el Cr(VI), siendo el responsable de la fotoreducción de este cromo. Abu-Saba y col., (2000) indican que tanto el cobre como el radical superóxido son necesarios para la reducción del Cr(VI).

Es importante destacar la enorme importancia que tiene el cobre a la hora de formar complejos orgánicos con exudados de algas, proporcionando una gran variedad de compuestos organometálicos que van a retirar o disminuir la concentración de cobre iónico libre del medio. Las reacciones de transferencia de carga entre metal y ligando (LMCT) y los complejos con Cu(II) dan lugar a la formación de Cu(I) (Zika, 1981):



donde este proceso fotoquímico que produce la formación de Cu(I), tiene implícita la oxidación del Cobre en agua de mar.

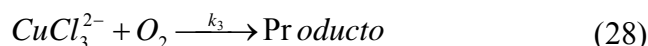
1.4. Cinética de oxidación del Cu(I) en agua de mar, en presencia de Oxígeno

La cinética de oxidación de Cu(I), a nivel micromolar, en aguas naturales ha sido estudiada por varios autores (Moffett y Zika, 1987; Sharma y Millero, 1988).

Una vez se ha formado el Cu(I), el tiempo de vida medio está relacionado con la velocidad de oxidación del mismo Cu(I) para dar Cu(II), en presencia de oxígeno.



Las medidas de la velocidad de oxidación (Moffett y Zika, 1983) demuestran una alta dependencia con los iones Cl⁻ (Millero, 1985).



La constante de velocidad, k (kg mol⁻¹ min⁻¹), para la oxidación del Cu (I), a nivel micromolar, con O₂ ha sido calculada por Sharma y Millero (1988 a) en agua de mar, en función del pH, temperatura (T) y salinidad (S):

$$d[Cu(I)]/dt = -k[Cu(I)][O_2] \quad (29)$$

En condiciones de exceso de oxígeno, se define la constante de pseudo-primer orden (k'). A partir de ésta, se calcula la constante de segundo orden (k), usando la siguiente ecuación: $k = k' / [O_2]$, donde los valores de la concentración de oxígeno se calculan mediante la solubilidad obtenida por la ecuación de Benson y Krause (1984).

Los estudios de la cinética de oxidación de Cu(I) a nivel micromolar mostraron que la oxidación de Cu(I) con oxígeno es independiente del pH. Esto indica que la formación de especies ácidas o básicas no afecta de forma apreciable a dicha oxidación. La influencia más importante es la ejercida por la fuerza iónica (I) (Millero, 2001). Estos resultados fueron fijados mediante la ecuación:

$$\log k = A + BpH + c/T + DI^{0.5}/T + EI \quad (30)$$

Donde la temperatura esta medida en grados Kelvin (K), la fuerza iónica (I) en la escala de molalidades viene dada por $I = 19.92 \cdot S / (1000 - 1.005 \cdot S)$ y los coeficientes vienen expresados en la siguiente tabla (Tabla 2), para distintos medios y diferentes reacciones.

Medio	Reacción	A	B	C	D	E	F	s	ΔE kJmol ⁻¹
Agua de mar	Cu(I)+O ₂	10.73	0.23	-2373	-3.3	1.45	--	0.08	45.6
NaCl		12.32	0.12	-2064	-3.69	0.73	--	0.09	39
Agua de mar	Cu(I)+H ₂ O ₂	11.55	--	-2250	-3.71	2.06	--	0.04	43.1
NaCl		13.69	--	-2089	-4.62	1.17	--	0.30	40.1
Agua de mar	Cu(II)+H ₂ O ₂	-2.6	1.2	-1967	18.8	-4979	--	0.3	

Tabla 1. Coeficientes para las ecuaciones de velocidad de oxidación y reducción de metales en aguas naturales (Millero, 2001).

La constante de velocidad de oxidación total (k) del Cu(I), se considera como el resultado de las constantes de velocidad de cada una de las especies formadas (Millero, 1985).

$$k = k_0 \alpha_{Cu} + k_1 \alpha_{CuCl} + k_2 \alpha_{CuCl_2} + k_3 \alpha_{CuCl_3} \quad (31)$$

donde α_i es la fracción molar de cada especie i:

$$\alpha_{Cu} = 1 / \{ 1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 \} \quad (32)$$

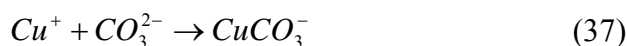
$$\alpha_{CuCl} = \alpha_{Cu} + \beta_1 [Cl^-] \quad (33)$$

$$\alpha_{CuCl_2} = \alpha_{Cu} + \beta_2 [Cl^-]^2 \quad (34)$$

$$\alpha_{CuCl_3} = \alpha_{Cu} + \beta_3 [Cl^-]^3 \quad (35)$$

Donde β_i son las distintas constantes de asociación a la fuerza iónica de la disolución (Millero, 1985).

La adición de Mg^{2+} y Ca^{2+} a disoluciones de NaCl provoca una disminución en su velocidad de oxidación (Sharma y Millero, 1988a), mientras que la adición de SO_4^{2-} no afecta a dicha velocidad, Por el contrario, la presencia de $NaHCO_3$ provoca un aumento en su velocidad de oxidación, que se explica por la formación de complejos entre el carbonato y el cobre (I):



Otra explicación posible a estos cambios en la constante de velocidad es que pueden estar asociados a la formación de complejos con Cu(II), impidiendo la reducción a Cu(I) en presencia de agentes reductores, como pueden ser el O_2^-/H_2O_2 (Sharma y Millero, 1988 b).

Este O_2^- (radical superóxido) y sus reacciones con iones metálicos disueltos han sido identificados como una fuente de elevadas concentraciones de cobre (I) en aguas superficiales (Voelker y Sedlak, 1995; Miller y col., 1995).

La cinética de oxidación de Cu(I), en este trabajo, se estudia a niveles de concentración nanomolar, con el objetivo de establecer las diferencias con otros trabajos existentes a nivel de concentración micromolar, lo cual permitirá tener una visión más realista de lo que realmente ocurre en el medio marino, ya que las concentraciones de cobre (I) están en niveles subnanomolares. En este

caso, se estudia la dependencia de la constante de velocidad (k) en función del pH, con lo que se puede observar si los compuestos hidrolizados son importantes en la cinética de oxidación del cobre (I), y la temperatura, la cual permite calcular las propiedades termodinámicas del proceso de oxidación, o sea, la entalpía de activación, entropía de activación y la energía de activación. Además, se estudia el papel que juega la concentración de Cu(I) y de bicarbonato en la cinética de oxidación de cobre (I). Estudiamos la cinética de oxidación de Cu(I) tanto en disolución de NaCl (0.7 M) con bicarbonato (2mM, valor medio de las aguas oceánicas) como en agua de mar ($S = 36.691$), con lo que se podrá determinar el posible efecto de las interacciones iónicas específicas en la cinética de oxidación del cobre.

2. DESARROLLO **EXPERIMENTAL**

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

2.1.1 El Cobre

Las disoluciones stock de Cu(I) ($2.02 \cdot 10^{-5} \text{M}$) se preparan disolviendo cloruro de Cu(I) (CuCl, Aldrich, 99.995%) en una disolución de cloruro sódico (0.7 M de NaCl) acidificada con ácido clorhídrico (0.1 M) y enrasando con agua Milli-Q (Millipore, 18 M Ω) en matraces de 100 ml.

Estas disoluciones se purgan con nitrógeno de alta pureza para eliminar la presencia de oxígeno y evitar la oxidación de Cu(I).

Las disoluciones stock de Cu(I) se preparan todos los días de estudio.

2.1.2 Bazocupreina

Las disoluciones stock de Bazocupreina (disulfonic acid, disodium salt hydrate) se preparan a 0.04 M (Aldrich). Se deben tomar 50 μl de esta disolución para tener una concentración de bazocupreina igual a $2 \cdot 10^{-4}$ M en 10ml de muestra.

Esta bazocupreina permitirá detectar el Cu(I) mediante espectroscopía uv-visible, ya que forma un complejo de Cu-bazocupreina que tiene el máximo de absorbancia a una longitud de onda de 484 nm.

La bazocupreina se prepara todos los días y se mantiene en la oscuridad.

2.1.3 Etilendiamina

La etilendiamina forma complejos fuertes con el Cu(II) permitiendo la eliminación de interferencias en la determinación de Cu(I).

Los resultados de Moffett y col. (1985) han mostrado que la concentración de etilendiamina debe ser cinco veces superior a la concentración de bazocupreina, para un pH=8 y un rango de concentración de Cu(I) entre 10^{-8} y 10^{-6} M, debido a que a este pH sólo el 1% de la etilendiamina ($pK_a=10$) se encuentra en la forma neutra que es la que compleja al Cu (II).

En este estudio hay que preparar una disolución de etilendiamina 10^{-3} M, la cual se obtiene a partir de etilendiamina (Sigma) 14.925 M.

La etilendiamina se prepara todos los días y se guarda en la oscuridad.

2.1.4 Disolución de NaCl y Agua de mar

Se preparan disoluciones acuosas de NaCl (0.7 M) tamponadas con NaHCO_3 (2 mM).

Los estudios se realizaron, también, en agua de mar, con el objetivo de poder observar la existencia de interacciones iónicas específicas. En los casos donde se emplean muestras de agua de mar, éstas se recogen en la estación ESTOC, siendo muestras superficiales. Sus características vienen definidas por: $C_T= 2216.56 \mu\text{mol/kg}_{\text{sw}}$, $A_T= 2371.5 \mu\text{mol/kg}_{\text{sw}}$. La salinidad de estas muestras de agua de mar se miden con un salinómetro (Portasal, 8410 A) obteniendo una salinidad de 36.691. Antes de realizar los estudios, todas las muestras se filtran a $0.1 \mu\text{m}$.

Para determinar la fuerza iónica de las disoluciones de agua de mar (expresadas por kg de agua de mar) hay que tener en cuenta la relación entre la salinidad y la fuerza iónica (Millero, 2001).

$$I_T = 0.0199201S \quad (38)$$

2.2 Métodos Experimentales

2.2.1 Determinación de la cinética de oxidación

Los estudios de oxidación de cobre (I) se desarrollan en un matraz de reacción de 250 ml, de vidrio y con doble pared, para poder controlar la temperatura mediante un baño termostático, de tal forma que, el control de la temperatura esté aproximadamente en $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

El matraz dispone de una tapa de metacrilato, la cual posee cuatro agujeros o aberturas por las que se introducen un burbujeador de aire, un electrodo de vidrio y otro de referencia (Ag/AgCl), además de una pipeta automática calibrada de 10 ml, con la que se toman las muestras.

Una vez añadidas las disoluciones, tanto de NaCl como de agua de mar, se mantienen bajo agitación durante el desarrollo experimental con un agitador magnético de teflón. Las muestras se burbujean, aproximadamente 30 minutos, con aire sintético (Carbueros Metálicos de Canarias), de tal forma que nuestra disolución estará saturada en oxígeno, manteniendo constante los valores de temperatura y pH.

Transcurrido este tiempo, se introduce la concentración requerida de la disolución stock de Cu(I), siendo este momento el instante cero para las medidas de la cinética de oxidación. A periodos de tiempo establecidos se extraen alícuotas de la disolución y se introducen en un matraz aforado, donde previamente se ha añadido la cantidad necesaria de bazocupreína y etilendiamina. Obteniendo, por tanto, una secuencia de tiempos que permitirá observar los resultados en función del tiempo.

Al finalizar la secuencia, se precede a la medida de la absorbancia, con métodos espectroscópicos. Al trabajar en una disolución saturada con oxígeno, la representación del logaritmo neperiano de la absorbancia frente al tiempo da una línea recta cuya pendiente proporcionará la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k'), la cual se puede convertir en la constante de velocidad de segundo orden (k), asumiendo que $k'=k[\text{O}_2]$, ya que la disolución se encuentra saturada en oxígeno. De la misma forma podemos desarrollar experimentos donde varíen los factores a estudiar (pH, temperatura y

concentración de Cu(I) o de bicarbonato) con lo que se puede estudiar su influencia sobre la velocidad de oxidación.

2.2.2 Control de la Temperatura

La temperatura a la que se van a desarrollar los experimentos, y por tanto, a la que debe estar el matraz de reacción es de 25 ± 0.1 °C, excepto en aquellos estudios en los que se debe modificar esta temperatura para ver su efecto en la velocidad de oxidación. Para controlar dicha temperatura se hará uso de un baño de circulación termostático (Selecta).

Los estudios a diferentes temperaturas se realizaron a 5, 10, 20, 25 y 35°C.

2.2.3 Determinación de la Concentración de Oxígeno

Los estudios se desarrollan en disoluciones sobresaturadas en aire, de tal forma que es posible estudiar la cinética de oxidación en presencia de oxígeno. Para ello se burbujan las disoluciones, con aire de alta calidad, durante el proceso experimental, procedente de una botella a presión suministrada por Carburos Metálicos de Canarias.

Las concentraciones molares de oxígeno en las disoluciones, a una temperatura y salinidad determinadas, se calculan aplicando la ecuación de Benson y Krause (1984).

$$\ln[O_2] = -135.29996 + 1.572288 \cdot 10^5 / T - 6.637146 \cdot 10^7 / T^2 + 1.243678 \cdot 10^{10} / T^3 - 8.62106 \cdot 10^{11} / T^4 - S(0.020573 - 12.142 / T + 2363.1 / T^2) + \ln(1 + 10^{-3} S) \quad (39)$$

donde $T = 273 + ^\circ\text{C}$ y S es la Salinidad.

2.2.4 Medidas del pH

La definición operacional del pH se basa en la calibración directa del sistema de electrodos con disoluciones tampón (buffer) de pH, cuidadosamente establecido, seguida de la determinación potenciométrica del pH de las disoluciones desconocidas. Por lo tanto, el pH se puede determinar a partir de la expresión:

$$pH = pH_{(s)} - \frac{(Es - Ex)F}{2.303RT} = pH_{(s)} - \frac{(Es - Ex)}{1.984 \cdot 10^{-4} T} \quad (40)$$

Donde s corresponde al TRIS y x es la disolución de pH desconocido. Además, Es y Ex, son los valores de potencial para disolución TRIS y la disolución de pH desconocido, respectivamente. F, R y T son el valor de la constante de Faraday (6485.3 Cmol^{-1}), de la constante de los gases ($8.314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y la temperatura (K), respectivamente.

Para una temperatura de 25°C , que es a la cual nosotros desarrollamos la mayor parte de los experimentos, la ecuación se puede expresar como:

$$pH = pH_{(s)} - \frac{(Es - Ex)}{59.16} \quad (41)$$

En el caso donde trabajamos con agua de mar, cuya salinidad es próxima a 36, la fuerza iónica será igual a 0.7 m, las interacciones iónicas específicas pueden ser muy importantes y parte de los protones estarán asociados a los iones sulfato (SO_4^{2-}) y fluoruro (F^-).

Por este motivo, se han utilizado diferentes escalas para el cálculo del pH. Aunque en el caso de medidas oceanográficas es más importante usar una escala de pH basada en la concentración del ión hidrógeno o protón (Millero y col., 1986).

Utilizando la concentración del protón se pueden tener tres escalas de pH (Millero y col, 1993):

- **pH libre:** Se define por la expresión:

$$pH_F = -\log[H^+]_F \quad (42)$$

donde $[H^+]_F$ es la concentración del protón libre.

- **pH total:** se define mediante la siguiente expresión:

$$pH_T = -\log[H^+]_T \quad (43)$$

donde $[H^+]_T = [H^+]_F + [HSO_4^-]$. O sea, es la suma entre los protones libres y los protones asociados a sulfatos.

Ambas escalas de pH se pueden relacionar entre sí, de tal forma que:

$$pH_T = pH_F - \log(1 + [SO_4^{2-}] / K_{HSO_4}) \quad (44)$$

- **pH agua de mar:** Esta definición de pH se expresa de la siguiente forma:

$$pH_{sws} = -\log[H^+]_{sws} \quad (45)$$

donde $[H^+]_{sws} = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]$, o sea, la relación de protones libres, asociados a sulfatos y a fluoruros.

El pH se puede medir en molalidad ($\text{mol kg H}_2\text{O}^{-1}$) y en mol kgsw^{-1} . Ambas unidades pueden relacionarse también:

$$pH(\text{molKgs}w^{-1}) = pH(\text{molKgH}_2\text{O}^{-1}) - \log(1 - 0.00106 \cdot S) \quad (46)$$

donde S= Salinidad.

Para el desarrollo de los estudios se emplea la escala libre y se expresan los resultados en unidades de molalidad, para el NaCl y en $molKgs_w^{-1}$, para las muestras de agua de mar.

Durante los experimentos, el pH de las muestras se ajustó a 8, excepto aquellos donde se varia el pH para ver su influencia en la cinéticas de oxidación de Cu(I).

Las escalas prácticas de pH, para muestras de agua de mar, se basan en la concentración del protón total y libre, las cuales han sido desarrolladas utilizando disoluciones patrón TRIS, tris-(hydroximetil) aminometano.

Millero (1986) demostró que se pueden usar disoluciones diluidas de TRIS y $TRISH^+$ para medir el pH de forma correcta en muestras estuarinas y agua de mar. Para ello, es importante saber que los sistemas patrones TRIS se basan en la disociación:



Por lo que la constante de disociación estequiométrica para el $TRISH^+$ (K^*) se representa como:

$$K^* = \frac{[TRIS][H^+]}{[TRISH^+]} \quad (48)$$

Los términos en corchetes son concentraciones molales totales de cada componente.

Para la determinación del pH y la calibración de los electrodos se han empleado TRIS-agua de mar y TRIS-NaCl. Los patrones TRIS-NaCl se prepararon añadiendo $5 \cdot 10^3$ m TRIS y $5 \cdot 10^3$ m TRIS-HCl a 0.7 m de NaCl. Para el caso del agua de mar, la elaboración del TRIS-agua de mar, se utiliza la composición representada en la Tabla 3 (Millero, 1986), donde se muestra la cantidad que se emplea de cada sal para una muestra de agua de mar (S=35), en

un kilogramo de patrón de referencia TRIS, con una composición 0.06 m de TRIS.

Soluto	m	mol kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g dm ⁻³ (25°C)*
Agua de mar artificial				
NaCl	0.42664	0.41168	24.061	24.625
Na ₂ SO ₄	0.02926	0.02823	4.011	4.105
KCl	0.01058	0.01021	0.761	0.779
CaCl ₂	0.01077	0.01039	1.153	1.180
MgCl ₂	0.05518	0.05325	5.069	5.188
g salt			35.055	
g H ₂ O			964.945	
<i>m</i> = 0.06 TRIS buffer				
NaCl	0.36664	0.34933	20.416	20.946
Na ₂ SO ₄	0.02926	0.02788	3.960	4.063
KCl	0.01058	0.01008	0.752	0.772
CaCl ₂	0.01077	0.01026	1.139	1.169
MgCl ₂	0.05518	0.05258	5.006	5.136
TRIS	0.06	0.05717	6.926	7.106
TRISHCl	0.06	0.05717	9.010	9.244
g salt			47.209	
g H ₂ O			952.791	

Tabla 2. Composición del TRIS buffer para S=35 del agua de mar.

Los valores de pK^* del $TRISH^+$ a cada una de las fuerzas iónicas (0.1-1m NaCl), están tabulados en la siguiente tabla (Tabla 4) (Millero y col., 1987):

Temperatura	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 3. Valores del pK_F para el TRISH⁺ en disoluciones de NaCl a 25 °C.

Además, Millero (1986) fija los valores de pK_F^{*} y de pK_T^{*} (escala libre y escala total respectivamente):

$$pK_i^* - pK = A_i + B_i / T \quad (49)$$

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

$$pK = -22.5575 + 3477.5496/T + 3.32867 \ln T \quad (50)$$

Los términos A_i y B_i se determinaron por el método de mínimos cuadrados vienen dados por:

$$A_F = 2.065 \cdot 10^{-3} S - 1.770 \cdot 10^{-5} S^2$$

$$B_F = 0.64 S$$

$$A_T = -2.3755 \cdot 10^{-2} S + 6.165 \cdot 10^{-5} S^2$$

$$B_T = 6.313 S$$

Los cuales corresponden a escala libre y escala total, respectivamente.

Los valores obtenidos en el rango de temperaturas, en el cual se desarrollan los estudios, vienen representados en la siguiente tabla (Tabla 4):

TEMPERATURA	SALINIDAD	pK_F^* (molal)
5	35	8.810
15	35	8.491
25	35	8.206
35	35	7.926

Tabla 4. Valores de pK_F^* para $TRISH^+$ en aguas estuarinas (Millero, 1986).

Los valores del potencial para estas disoluciones tampón y los potenciales de las disoluciones empleadas, fueron medidos con un pH-metro Orion modelo 720 A, con un electrodo de membrana de vidrio (Ross) y con un electrodo de referencia de doble unión AgCl, donde se usa como disolución externa 0.7 M NaCl de fuerza iónica similar a la de la disolución a medir. De esta forma disminuye el potencial de unión entre los líquidos de ambas disoluciones y se puede despreciar.

Para controlar el pH de las muestras se utilizará un sistema de medida potenciométrico y además la ecuación (40) que ha sido descrita con anterioridad.

Las disoluciones de NaCl fueron tamponadas con $NaHCO_3$ (2 mM), excepto en aquellos casos donde haya que observar la variación de la cinética de oxidación de Cu(I) en función de la concentración de $NaHCO_3$.

El pH de las muestras se ajusta al pH establecido para cada estudio, añadiendo pequeñas cantidades de disoluciones de HCl (1M) y NaOH (1M).

2.2.5 Disolución de NaCl y Bicarbonato

En el desarrollo del trabajo se ha estudiado la influencia del bicarbonato en la cinética de oxidación de Cu(I). Para ello, se han preparado disoluciones de NaCl (0.7 M) con bicarbonato, modificando la concentración de este ($NaHCO_3$) desde 0 mM hasta 9 mM. Las disoluciones se preparan en matraces

de 1 litro, añadiendo NaCl y bicarbonato, usando agua Milli-Q hasta enrasar al volumen de dicho matraz.

2.2.6 Análisis del Cobre

Para el desarrollo experimental se pipetearán muestras de 10 ml del matraz de reacción que se introducen en un matraz aforado de 25 ml, en el cual se añaden previamente 100 μ l de bazocupreina y 100 μ l de etilendiamina, ambas preparadas y guardadas anteriormente, agitando tras la introducción de la muestra. Luego se mide la absorbancia a 484 nm, en un espectrofotómetro Ocean Optics de flujo trabajando a longitud de onda fija. El paso de luz será de 5m, ya que se utiliza una columna capilar de largo paso de luz (LWCC). El blanco se realiza tomando 10 ml de disolución sin cobre añadido y siguiendo los mismos pasos que para las otras muestras. Para comprobar la longitud de máxima absorbancia, según el método de la bazocupreina, se ha realizado un espectro completo de Cu(I) en NaCl 0.7 M (Figura 2).

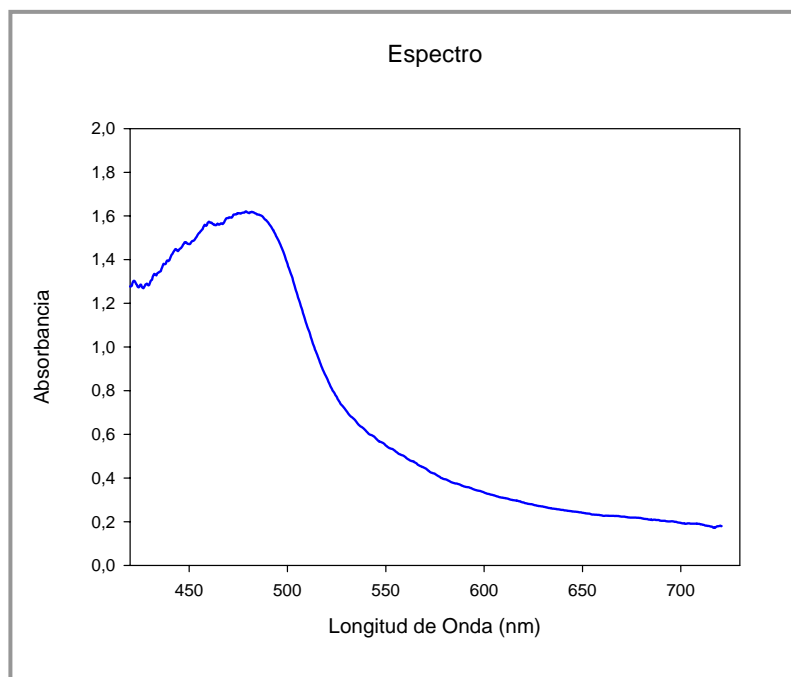


Figura 2. Espectro del Cu (I) por el método de la bazocupreina.

Utilizaremos como agente complejante la Etilendiamina, ya que es capaz de formar fuertes complejos con Cu (II) y de la misma forma nos permite determinar solo oxidación de Cu (I). También utilizamos bazocupreina porque formará complejos fuertes con Cu(I), de tal forma que hace posible su medida por espectroscopía uv-visible, según el método que desarrollaron Moffett y col. (1985), el cual se ha empleado para varios estudios de cinética y que se ha adaptado para medir a concentraciones nanomolares.

Preparamos diferentes estándares de Cu (I) y se llevan a cabo varias curvas de calibrado, de tal forma que se demuestra que hay una relación lineal entre la concentración y la absorbancia observada para el rango de concentraciones entre 0 y 256 nm (Figura 3), cumpliendo la ecuación (51) la cual se muestra a continuación:

$$\text{Absorbancia} = 0.030 + 2.863 \cdot 10^{-3} [\text{Cu(I)}] \quad (51)$$

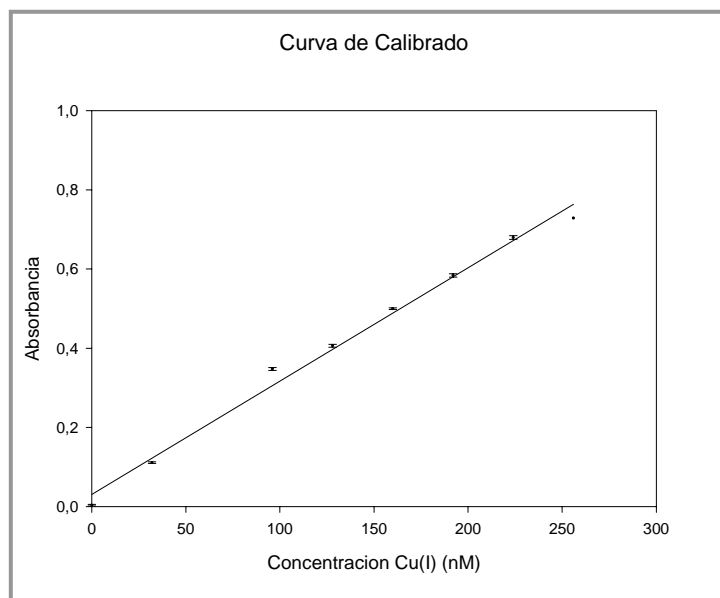


Figura 3. Curva de Calibrado

Según la Ley de Beer, $A = \varepsilon \cdot b \cdot c$, donde A es la absorbancia medida a la longitud de onda de máxima absorción (484 nm), ε es la absorptividad molar, b es la longitud de la columna empleada (paso de luz), que en nuestro caso es de 5 metros, y c es la concentración molar de la especie.

3. RESULTADOS

3. RESULTADOS

En los estudios de cinética de oxidación de Cu(I), a concentración nanomolar, se ha representado el logaritmo neperiano de la Absorbancia ($\ln A$) frente al tiempo (Figura 4), con el fin de obtener la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k'), que es la pendiente de la recta obtenida, ya que se trabaja en condiciones de saturación de oxígeno. Esta constante se utiliza para calcular la constante de segundo orden (k), que es la que representamos en función de los distintos parámetros a analizar.

El tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) se define como tiempo requerido para que la concentración de reactivo se reduzca a la mitad del valor inicial. Este tiempo de vida medio para una reacción de primer orden se define como:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad (52)$$

Por lo que se deduce que, $t_{1/2}$ es independiente de la concentración, para una reacción de pseudo-primer orden.

En este trabajo, el tiempo de vida media calculado para la oxidación de Cu(I) en NaCl con bicarbonato y para agua de mar, se muestra en la Tabla 5.

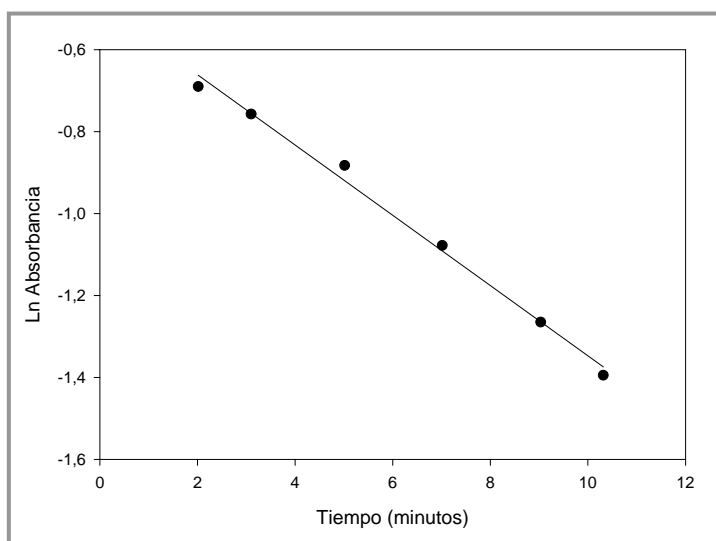


Figura 4. Representación de Ln Absorbancia frente al tiempo (minutos) mediante la cual se calcula la constante de pseudo-primer orden (k').

MEDIO	pH	TEMPERATURA (°C)	t _{1/2} (minutos)
NaCl (0.7 M) y 2mM NaHCO ₃	7.79	25	19.09
	8.05	25	11.52
Agua de Mar (S=36.691)	8.01	25	8.08
	7.97	5	20.09

Tabla 5. Tiempos de vida media para muestras en agua de mar y NaCl (0.7 M) con bicarbonato (2 mM), en función del pH y la temperatura (°C), con concentración de Cu(I) igual a 200 nM.

3.1. Efecto de la concentración de Cu(I)

Las concentraciones de Cu(I) en NaCl 0.7 M, 2mM de bicarbonato, se variaron desde 50 nM hasta 383 nM, para comprobar la dependencia de la cinética de oxidación con la concentración de cobre (I). En este caso, se representa Log k frente a la concentración de Cu(I) (Figura 5), con el fin de observar la relación existente entre ambas.

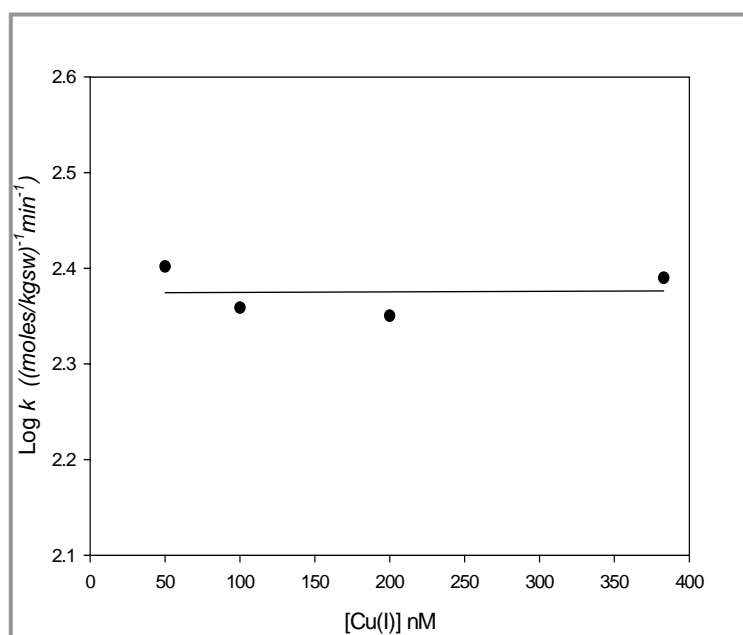


Figura 5. Log k en función de la concentración de Cu(I), a pH 8.1 y T=25°C

Los datos obtenidos en la serie de experimentos realizados para estudiar el efecto de la concentración de Cu(I) se muestran en la siguiente tabla (Tabla 6):

Medio	[Cu(I)]_o (nM)	Log <i>k</i> ((moles/kgsw)⁻¹min⁻¹)
0.7 M NaCl	50	2.3899
y	100	2.3502
2mM NaHCO ₃	200	2.3587
	383	2.4018

Tabla 6. Valores de Log *k* en función de la concentración de Cu(I) para una temperatura de 25°C y un pH de 8.1.

3.2. Efecto del pH

Los estudios de pH se realizaron a una concentración de Cu(I) igual a 200nM. Para ello, se mantuvo constante la temperatura a 25°C y se varió el pH desde 7.17 hasta 8.49. Esta serie de estudios se realizaron tanto en NaCl (0.7 M) con 2 mM de bicarbonato, como en agua de mar (S=36.691). Los resultados y las condiciones de estos estudios se representan en la siguiente tabla (Tabla 7):

Medio	pH	Log <i>k</i> ((moles/kg_{sw})⁻¹ min⁻¹)
0.7 M NaCl y 2mM NaHCO ₃	7,17	1,899
	7,25	2,012
	7,497	2,178
	7,798	2,244
	8,05	2,464
	8,46	2,741
Agua de Mar (S=36.691)	7,578	2,226
	8,11	2,449
	7,916	2,423
	8,298	2,594
	7,203	2,042

Tabla 7. Valores de Log *k* en función de pH para una concentración de Cu(I) de 200 nM y una temperatura de 25°C, en distintos medios.

3.2.1. Efecto pH en cloruro de sodio (0.7 M) y bicarbonato (2mM)

Los estudios del efecto del pH en cloruro de sodio (0.7 M) añadiendo bicarbonato (2 mM), muestran una pendiente de 0.611 ± 0.044 , con una regresión lineal igual a $R^2 = 0.979$ (Figura 6) y con un error estándar de determinación de $\log k=0.049$. Por lo que la ecuación quedará como:

$$\text{Log}k_{(NaCl)} = -2.453(\pm 0.341) + 0.611(\pm 0.044)pH \quad (53)$$

3.2.2. Efecto pH en agua de mar

En los estudios de pH en agua de mar (S=36.691) se ha obtenido una pendiente de 0.489 ± 0.034 , con R^2 de 0.985 (Figura 6). Para este caso, la ecuación de dependencia entre Log *k* y el pH con un error estándar de determinación de 0.030 quedaría como:

$$\text{Log}k_{(sw)} = -1.484(\pm 0.266) + 0.489(\pm 0.034)pH \quad (54)$$

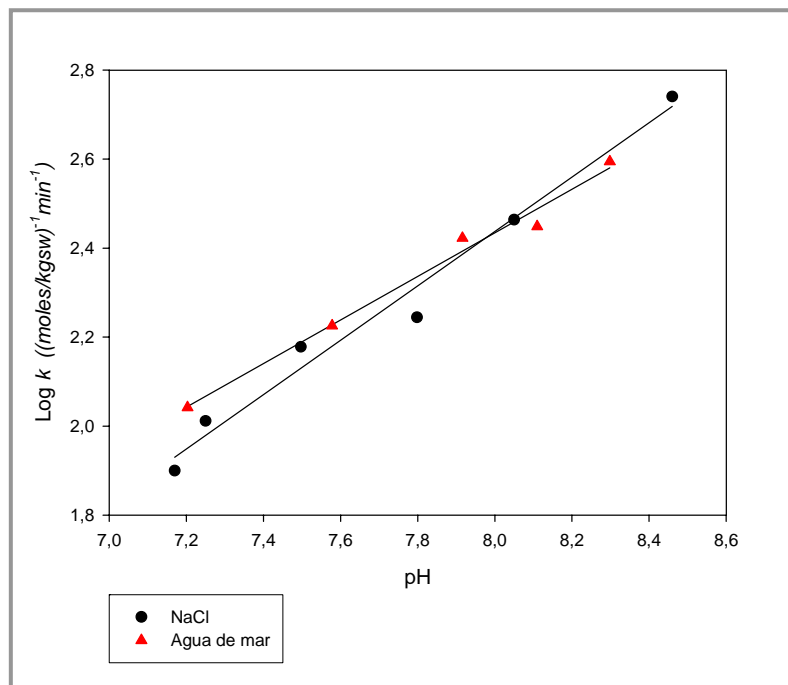


Figura 6. Log k en función del pH, para agua de mar y NaCl

3.3. Efecto del bicarbonato

El efecto del bicarbonato en la cinética de oxidación de Cu(I) se estudió en disoluciones de NaCl 0.7 M, donde se varió la concentración de bicarbonato desde 0 mM hasta 9 mM. Los resultados obtenidos se representan en la Tabla 8. A su vez, se representan estos resultados para comprobar la dependencia de Log k frente a la concentración de bicarbonato (Figura 7).

Medio	NaHCO ₃ (mM)	Log k ((moles/kgsw)-1min-1)	Desviación Estándar
0.7 M NaCl	0	1.9549	0,161
	1	2.3009	0,145
	2	2.4758	0,093
	4	2.5970	0,048
	5	2.6980	0,215
	7	2.7291	0,041
	9	2.7266	0,176

Tabla 8. Valores de Log *k* en función de la concentración de NaHCO₃ para una temperatura de 25°C y un pH de 8, en disolución de NaCl (0.7 M).

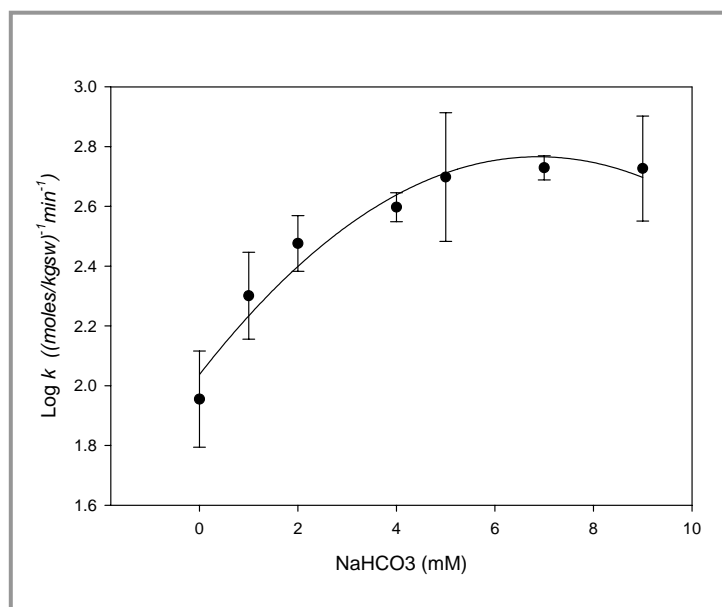


Figura 7. Log *k* en función de la concentración de bicarbonato, a pH 8 y T=25°C, en NaCl (0.7M).

En esta serie de estudios, la ecuación obtenida para la dependencia de Log *k* frente a la concentración de bicarbonato viene dada por la ecuación (55), con un R² de 0.956 y un error estándar de determinación de 0.073.

$$\text{Log}k_{(\text{NaHCO}_3)} = 2.037(\pm 0.058) + 0.212(\pm 0.032)[\text{NaHCO}_3] - 1.54 \cdot 10^{-2} (\pm 3.518 \cdot 10^{-3}) [\text{NaHCO}_3]^2 \quad (55)$$

3.4. Efecto de la temperatura

La velocidad de las reacciones aumenta con el incremento de temperatura, ya que con el ascenso de la temperatura una fracción mayor de moléculas posee la energía suficiente para atravesar la barrera energética de la reacción.

Los estudios de cinética de oxidación de Cu(I) en función de la temperatura se realizaron en agua de mar ($S=36.691$). En este caso, la representación de $\text{Log } k$ frente a $1/T$ (K) (Figura 8), muestra una pendiente igual -2235 , para una regresión lineal de 0.989 . Por lo que se obtiene la ecuación (56) con un error estándar en la determinación de 0.011 :

$$\text{Log } k_{(T)} = 10.09(\pm 0.145) - 2235(\pm 42.12)/T \quad (56)$$

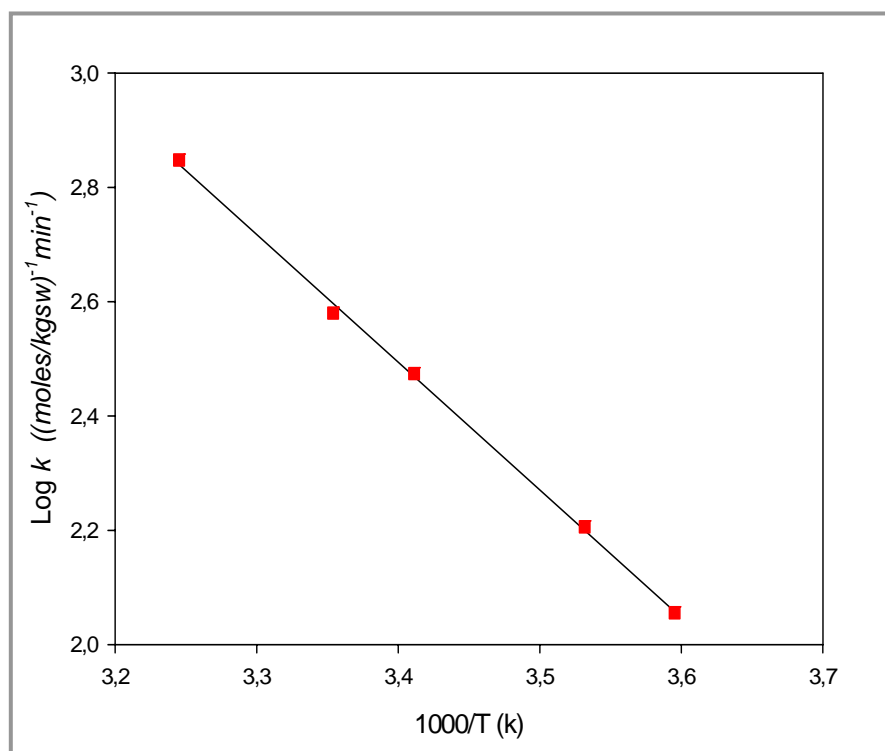


Figura 8. $\text{Log } k$ en función de la temperatura, para un pH próximo a 8, en agua de mar ($S=36.691$). Conocida como Representación de Arrhenius.

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

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (57)$$

Donde T es la temperatura absoluta, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), A es un factor exponencial de las mismas dimensiones que la constante de velocidad, y E_a es la energía de activación (energía por mol). La forma linealizada de esta ecuación es:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (58)$$

o

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (59)$$

De tal forma que al representar $\text{Log } k$ frente a $1/T$, es posible estimar A (mediante el corte con el eje) y E_a , mediante la pendiente de la recta. Esta descripción implica que A y E_a son independientes de la temperatura en el intervalo considerado (Connors, 1990).

Los valores de A y E_a provienen de una descripción completa de los datos cinéticos, pero es importante expresar los resultados en términos de parámetros de activación, ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger . Si partimos de que:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (60)$$

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

Del desarrollo de la teoría del complejo activado (Connors, 1990), se deduce la ecuación:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (61)$$

Siendo T la temperatura, k_B la constante de Boltzman ($k_B=1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹), h la constante de Planck ($h=6.626 \times 10^{-34}$ Js⁻¹) y K^\ddagger es la constante termodinámica del equilibrio de formación del complejo activado.

La constante de velocidad se relaciona con los parámetros termodinámicos del complejo activado a través de la ecuación (62).

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (62)$$

De forma logarítmica se puede plantear esta ecuación como:

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (63)$$

De la representación del $\ln(k/T)$ frente a $1/T$ se puede calcular el valor de ΔH^\ddagger , a partir de la pendiente de la recta, y ΔS^\ddagger , mediante el corte con el eje. Esta gráfica se conoce como la representación de Eyring (Connors, 1990). En este trabajo, el cumplimiento de la ecuación de Eyring se puede observar en la representación de la Figura (9).

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

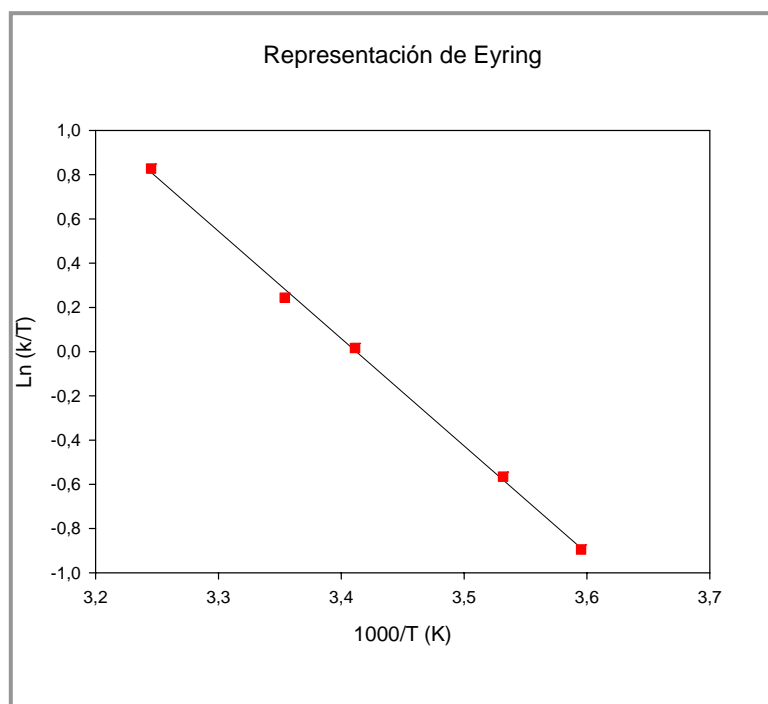


Figura 9. Representación de Eyring para los datos obtenidos en este trabajo.

El valor de la entalpía de activación proporciona una medida de la altura de la barrera energética y se relaciona con la energía de activación de Arrhenius, por la siguiente expresión:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (64)$$

La entropía, a su vez, se relaciona con el factor preexponencial:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln A - R \ln(kT/h) - R \quad (65)$$

Los resultados de energía de activación, entalpía de activación y entropía de activación, vienen dados en la siguiente tabla (Tabla 9):

PARÁMETROS DE ARRHENIUS		PARÁMETROS DE EYRING	
A	$1.23 \times 10^{+10} \pm 1.39 \text{ min}^{-1}$	ΔH^\ddagger	$40.36 \pm 0.8 \text{ kJmol}^{-1}$
Ea	$42.79 \pm 0.8 \text{ kJmol}^{-1}$	ΔS^\ddagger	$25.82 \pm 2.74 \text{ Jmol}^{-1}$

Tabla 9. Resultado de los parámetros calculados a partir de las representaciones de Arrhenius y Eyring.

4. DISCUSIÓN

4. DISCUSIÓN

En el medio marino, la MOD sufre fotooxidación, provocando la aparición de intermedios, como son el O_2^- y el H_2O_2 (Zafiriou, 1977; Zika, 1981). Estos van a provocar la oxidación o reducción del cobre en agua de mar, pudiendo generar Cu(I) a partir de Cu (II), o viceversa. Además, es importante el papel que juega la formación de complejos orgánicos con cobre, pudiendo retirar cobre iónico libre del medio (Zika, 1981).

En este trabajo, la constante de velocidad de segundo orden (k), se ha calculado a partir de $k = k_1' / [O_2]$, ya que el comportamiento de la cinética es de pseudo-primer orden (Figura 4) donde se asumen condiciones sobresaturadas de oxígeno.

4.1. Efecto de la concentración de Cu(I)

La constante de oxidación (k) es independiente de la concentración de Cu(I) en NaCl (0.7 M) (Tabla 6). Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo ($[Cu(I)]=200nM$) se pueden extrapolar a concentraciones de un orden de magnitud inferior, como 20 nM, siendo esta una visión más realista de lo que ocurre en el medio marino, donde el cobre(I) se encuentra en concentraciones subnanomolares.

4.2. Efecto del pH

El pH muestra una dependencia muy baja frente a la constante de velocidad (k), por lo que no hay gran influencia de compuestos hidrolizados. Estos estudios de dependencia del pH se realizaron en NaCl (0.7 M), más bicarbonato (2 mM), y en agua de mar ($S=36.691$), con lo cual se puede

observar la existencia de interacciones iónicas específicas. En este trabajo, las pendientes de ambos estudios son muy similares, en NaCl ($0.611 (\pm 0.044)$) y agua de mar ($0.489 (\pm 0.034)$), estando dentro del error metodológico, por lo que la existencia de estas interacciones iónicas específicas son despreciables o se compensan entre sí. Las ecuaciones de dependencia de la constante de velocidad (k) con el pH vienen definidas por las ecuaciones (53) y (54), para NaCl y agua de mar respectivamente.

4.3. Efecto del bicarbonato

Los estudios de efecto del bicarbonato sobre la cinética de oxidación de Cu (I), muestran una dependencia descrita por la ecuación (55). Que claramente indica que la presencia de bicarbonato en el medio incrementa la velocidad de oxidación del Cu(I) hasta una concentración de 5 mM. Para valores superiores de concentración de bicarbonato, no se observa una variación más allá del error experimental. Este efecto se puede deber principalmente a dos causas:

- El Cu(I) puede reaccionar con carbonatos y bicarbonatos, por lo que el par iónico se oxida a una velocidad mayor que los complejos cloro-cobre o cobre iónico libre.
- El cobre (II) puede reaccionar con el bicarbonato y carbonato, lo cual inhibe la formación de Cu(I), a partir del Cu(II) que se genera en el proceso de oxidación.

4.4. Efecto de la temperatura

La temperatura provoca en todas las reacciones químicas un aumento de la velocidad de las reacciones. En este trabajo, la ecuación de dependencia de la constante de velocidad (k) en función de la temperatura viene dada por la

ecuación (56). Después de realizar las representaciones de Arrhenius (Figura 8) y de Eyring (Figura 9), se han obtenido valores de energía de activación, entalpía de activación y entropía de activación, mostrados en la Tabla 9. Como se observa en la representación de Arrhenius (Figura 8), la velocidad de oxidación de Cu(I) aumenta cuando existe un incremento de la temperatura.

Se ha calculado, mediante la representación de Eyring, la entalpía y entropía de activación, obteniendo como resultado 40.36 kJmol^{-1} y -25.82 Jmol^{-1} respectivamente. Esto indica que estamos estudiando un proceso endotérmico (absorbe calor) y que en el proceso de oxidación el sistema evoluciona por un estado de transición con formación de enlaces implicando a especies de la disolución, dada la mayor interacción que se establece entre el Cu(II) con los iones del medio. Para profundizar en éste y previos resultados, es necesario la realización de más estudios que consideren el efecto de los componentes mayoritarios del agua de mar en la cinética de oxidación del Cu(I).

4.5. Comparación con los estudios a nivel micromolar

Los estudios que se han realizados hasta el momento actual (Sharma y Millero, 1988, 1988a, 1988b; Moffett y Zika, 1983), muestran resultados sobre la cinética de oxidación de Cu(I) a concentraciones micromolares. En este trabajo, se han realizado estudios de oxidación a diferentes pH y temperatura en cloruro de sodio (0.7 M) y agua de mar para comparar los resultados obtenidos con los existentes. La diferencia principal entre los estudios es que en este trabajo se ha usando por primera vez niveles de concentración nanomolar, mientras que en los anteriores (Sharma y Millero, 1988,1988a) se estudió a nivel de concentración micromolar.

4.5.1. Comparación de los tiempos de vida media ($t_{1/2}$)

Los valores de $t_{1/2}$ obtenidos en este trabajo, a nivel de concentración nanomolar, son mayores a los obtenidos en otros estudios con nivel de concentración micromolar (Sharma y Millero, 1988). La cinética de oxidación de Cu(I) a nivel nanomolar es más lenta, de forma que se necesita un tiempo mayor para que se reduzca a la mitad la concentración inicial del reactivo, o lo que es lo mismo, la concentración de Cu(I) que puede persistir en el medio es mayor que a nivel micromolar. Esto explica la presencia de concentraciones medibles en las aguas superficiales oceánicas de especies reducidas de Cu(I). La comparación de estos resultados se muestra en la siguiente tabla (Tabla 10).

MEDIO	pH	TEMPERATURA (°C)	$t_{1/2}$ (minutos)	
NaCl (0.7 M) y 2mM NaHCO ₃	7.79	25	19.09	Este estudio
	8.05	25	11.52	
Agua de Mar (S=36.691)	8.01	25	8.08	
	7.97	5	20.09	
NaCl (1M)	8	25	1.3	
Agua de mar (S=35)	8	25	4.0	
	8	5	15.7	

Tabla 10. Comparación de los tiempos de vida media en distintos medios, para varios pH y temperaturas.

Se comparan los resultados de este trabajo con los existentes hasta estos momentos (Sharma y Millero, 1988) ya que se usaba como referencia para la determinación de la oxidación de Cu(I) en agua de mar, donde las velocidades de oxidación eran superiores a las que realmente se producen, llegando a presentar un $t_{1/2}$ igual a 4.0 minutos, para un pH de 8 y temperatura

de 25°C (Sharma y Millero, 1988). En este caso, al disminuir los niveles del proceso, se obtiene que el cobre se oxida a una velocidad menor, con un $t_{1/2}$ igual a 8.08 minutos, para un pH de 8.01 y una temperatura de 25°C. De tal forma que en este caso se está presentando una visión más realista del proceso en el medio marino.

4.5.2. Comparación de los estudios de pH

En este trabajo se han desarrollado distintas series de experimentos para estudiar la influencia del pH sobre la constante de velocidad (k), ya sea en disolución de NaCl como en agua de mar, con concentración de cobre (I) a nivel nanomolar. Estos resultados se han comparado con los obtenidos por Sharma y Millero (1988), donde la concentración de Cu(I) se presentaba a nivel micromolar. En su trabajo (Sharma y Millero, 1988a,1988) obtienen como ecuación de cinética para NaCl, la ecuación (66), mientras que para estudios en agua de mar obtienen la ecuación (67).

$$\log k = 12.32 + 0.12(pH) - 2064/T - 3.69\sqrt{I} + 0.73I \quad (66)$$

$$\log k = 10.73 + 0.23(pH) - 2373/T - 3.33\sqrt{I} + 1.45I \quad (67)$$

Usando esta ecuación se puede establecer una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo, para los distintos parámetros, ya sea en disolución de NaCl como en agua de mar, expresados en las ecuaciones (53) y (54). Esta comparación, del efecto del pH, se puede observar en las Figuras 10 y 11, para NaCl y agua de mar respectivamente.

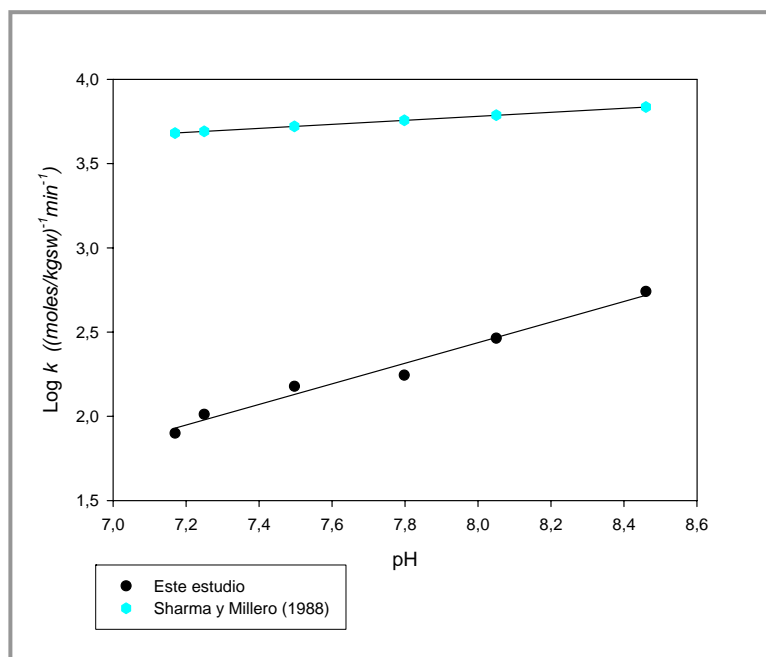


Figura 10. Comparación del efecto del pH sobre la constante de velocidad (k), en disolución de NaCl (0.7M) y bicarbonato (2 mM), para este trabajo, donde la concentración de Cu(I) está en niveles nanomolares, y en el trabajo de Sharma y Millero (1988), donde el cobre (I) se encuentra a concentraciones micromolares.

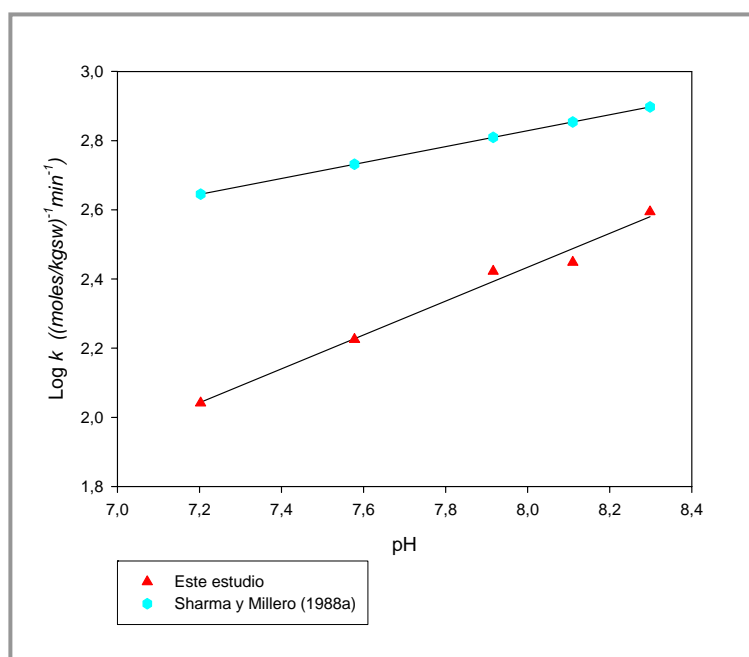
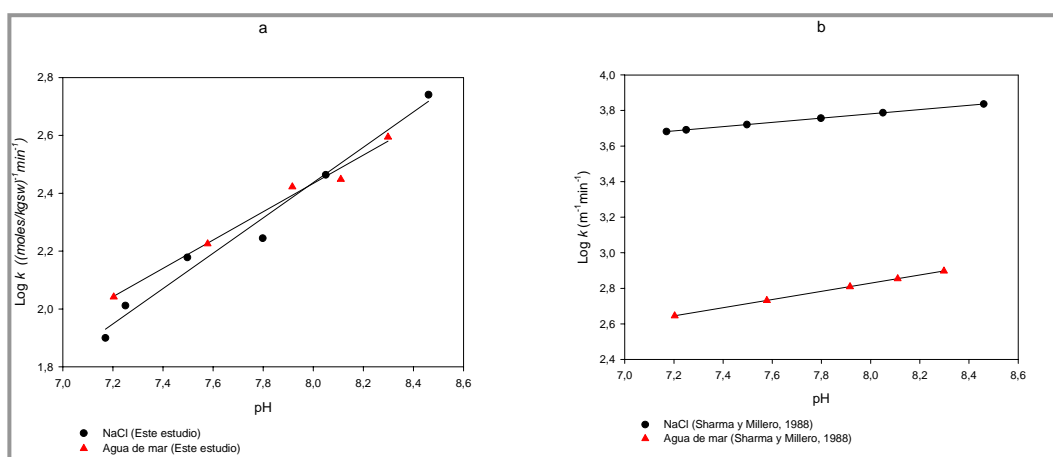


Figura 11. Comparación del efecto del pH sobre la constante de velocidad (k), en agua de mar, para este trabajo, donde la concentración de Cu(I) está en niveles nanomolares, y en el trabajo de Sharma y Millero (1988a), donde el cobre (I) se encuentra a concentraciones micromolares.

En ambos casos, se comprueba como la pendiente es menor. En los estudios realizado por Sharma y Millero (1988, 1988a) obtenían una pendiente muy distinta para ambos medios, 0.12 en NaCl y 0.23 en agua de mar, mientras

en este trabajo se ha obtenido una pendiente ligeramente diferente, lo cual está dentro del propio error de medida, 0.611 en NaCl y 0.489 en agua de mar. Aunque lo que más destaca es la enorme diferencia en los valores del corte con el eje mostrados en los estudios de Sharma y Millero (1988, 1988a), mientras que en nuestro estudio esta diferencia es bastante reducida (Figura 12) Por ello, las interacciones iónicas específicas, a concentraciones nanomolares, en estos medios quedan descartadas, y por lo tanto, el efecto de distintos elementos como son el Mg^{2+} o el Ca^{2+} quedan reducidos o compensados, si bien en este trabajo no se ha estudiado la interacción de cobre (I) con los componentes del agua de mar a distintas fuerzas iónicas.

Estos resultados indican la importancia que tienen los intermedios de oxidación a escala nanomolar, respecto a su papel a escala micromolar, provocando una desaceleración en la reacción.



4.5.3. Comparación de los estudios a distintas temperaturas

En este trabajo se ha estimado la variación de la constante de velocidad (k) en función de la temperatura, para muestras de agua de mar, donde la pendiente es igual a -2235 , con el objetivo de comparar con el trabajo de Sharma y Millero (1988a), el cual se desarrolló como ya se ha descrito

anteriormente a niveles de concentración micromolar, para el cual se obtuvo la ecuación (67). Esta comparación se hace evidente en la Figura 13, donde los resultados obtenidos en este trabajo son inferiores a los ofrecidos por Sharma y Millero (1988a). Nuestro resultado es prácticamente una recta paralela a la obtenida por estos autores (Sharma y Millero, 1988a), por lo que la energía de activación es muy parecida (42.79 kJmol^{-1} , en este estudio y 45.6 KJmol^{-1} a nivel micromolar), indicando que el proceso de oxidación implica a especies similares en ambas escalas.

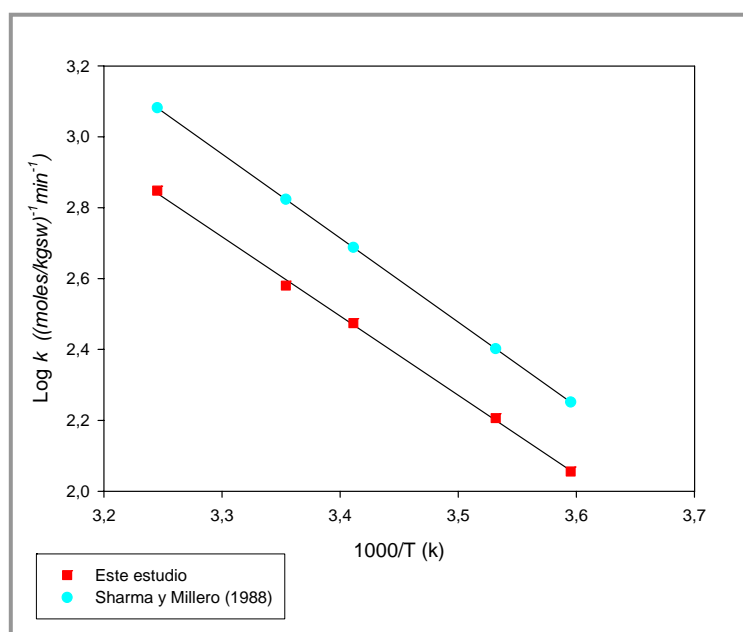


Figura 13. Comparación de los efectos de la temperatura sobre la constante de velocidad (k), en agua de mar, que se obtuvieron en este trabajo y en el trabajo de Sharma y Millero (1988a).

4.6. Perspectivas de futuro

Como se ha dejado claro a lo largo de algunos puntos de este trabajo, no se han realizado algunos estudios de estimación de los distintos componentes del agua de mar sobre la complejación con Cu(I). Por lo que en un futuro será muy interesante realizar estos estudios, con el fin de poder completar el desarrollo de la cinética de oxidación de cobre (I), con oxígeno, en agua de mar. Con esto se podrá conocer si el cobre(I) se esta complejando con carbonatos o bicarbonatos y a que velocidad, o si por el contrario, quién se está

complejando es el cobre (II) y no se reduce a cobre (I). Además, se debe estimar el efecto de la fuerza iónica y los diferentes componentes mayoritarios del agua de mar sobre la constante de velocidad (k), con lo cual se podrá conocer la importancia de los cloruros en dicha cinética de oxidación y comprobar los efectos contrapuestos entre las diferentes especies iónicas mayoritarias que explican la prácticamente nula variabilidad entre los estudios en disoluciones de NaCl y en agua de mar. Con todas estas variables estaremos entonces en disposición de poder desarrollar un modelo cinético que explique las observaciones experimentales e implique a todas y cada una de las especies que afectan al proceso global.

5. CONCLUSIÓN

4. CONCLUSIÓN

La cinética de oxidación de Cu(I) con oxígeno, a concentración nanomolar, se ha estudiado en este trabajo en función de la concentración de Cu(I), del pH, de la concentración de bicarbonato y de la temperatura. Estos estudios se han desarrollado en disoluciones de NaCl (0.7 M) con bicarbonato (2mM) y en agua de mar.

El tiempo de vida medio estimado en distintos estudios es superior a los anteriormente calculados a nivel micromolar por otros autores (Sharma y Millero, 1988), como se muestra en la Tabla 10, lo cual indica una oxidación más lenta a estos niveles de concentración.

En los estudios de influencia del pH se ha comprobado cómo las interacciones iónicas específicas son despreciables o quedan compensadas debido a la similitud entre las curvas descritas en ambos medios, cloruro de sodio y agua de mar (Figura 6). Estos resultados vienen fijados en las ecuaciones (53) y (54) para NaCl y agua de mar, respectivamente.

La cinética de oxidación del Cu(I) aumenta en función de la concentración de bicarbonato hasta 5 mM, de acuerdo con la ecuación (55), por lo que habrá que considerar que este efecto se puede deber a que el Cu(I) reacciona con el carbonato o bicarbonato y se oxida a una velocidad mayor, o que el que reacciona con el carbonato o bicarbonato es el Cu(II) impidiéndose su reducción a cobre (I).

El aumento de la temperatura en agua de mar conlleva un aumento de la velocidad de oxidación (k) de Cu(I) (Figura 8) que se ajusta a la ecuación (56). Los estudios existentes (Sharma y Millero, 1988a) y los obtenidos en este trabajo muestran rectas casi paralelas indicando que en ambos casos los procesos implicados se producen con una energía de activación similar. Además, con los resultados obtenidos a partir de la representación de Eyring (Figura 9) para la entalpía de activación y entropía de activación, se deduce que es un proceso endotérmico y que implica intermedios con mayor estructuración, por lo que el proceso tiene lugar con formación de enlaces con los ligandos inorgánicos del agua de mar.

Los resultados y conclusiones obtenidos en este trabajo con una concentración inicial de de Cu(I) de 200 nM pueden ser extrapolados un orden

de magnitud inferior (20 nM), ya que la constante de velocidad (k) no varía en función de la concentración de Cu(I), de tal forma que se obtiene una visión más real de lo que ocurre en el medio marino, confirmando que es posible encontrar al cobre en su forma reducida en las aguas superficiales oceánicas.

AGRADECIMIENTOS **Y BIBLIOGRAFÍA**

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de este trabajo tutelado he comprendido el sacrificio y la dedicación que un científico debe prestar durante su vida. Pero, tras tanto trabajo y dedicación, mi primer trabajo de investigación se ha desarrollado de forma satisfactoria, en cuanto a gratificación y aprendizaje personal se refiere. Para poder desarrollar y llevar a cabo dicho trabajo, he tenido que contar con muchas personas, que desinteresadamente, me han prestado su ayuda, tanto profesional como personal. Por ello, me gustaría agradecer a varias personas su constante apoyo.

Primero, porque sin ellos este trabajo no hubiese existido, Magdalena y Melchor, los cuales me han sabido transmitir el rigor y la capacidad crítica (o autocrítica) que se debe adquirir para el desarrollo de un trabajo, además de ese apoyo moral en los momentos delicados.

A mi familia, la cual va desde mis padres (Antonio y Joaquina) hasta mi hijo (Juan Antonio), pasando claro, por mi novia (Saray), mis hermanos (Badel y Nisamar) y mi abuelo (Antonio), porque son ellos los que al final han aguantado todos esos momentos en los que, en vez de compartir mi tiempo con ellos, decidí compartirlos con la ciencia.

A mis amigos, sin duda, han sido parte muy importante de este trabajo, ya que son ellos quienes mayor apoyo psicológico me han prestado, además de soportarme diariamente con mis historias científicas y mi delirio personal. Sin ellos, esto no sería lo mismo.

A los compañeros de laboratorio (Iván, Leticia y Norma), que siempre han tendido una mano para que todo salga bien, y con los que uno siempre comparte muchas horas de dudas y trabajo.

En fin, para todos los que me han ayudado a cumplir un sueño, desarrollar un trabajo de investigación, con el cual espero poder iniciar un largo camino en este mundo, tan apasionante, de la ciencia.

BIBLIOGRAFÍA

- Abu-Saba, K.E., D.L. Sedlak and A.R. Flegal, 2000. Indirect reduction of hexavalent chromium by copper in the presence of superoxide. *Marine Chemistry*, 69: 33-41.
- Anderson, D.M. and F.M.M. Morel, 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 283-295.
- Barb, W.G., J.H., Baxendale, P. George, and K.R. Hargrave, 1951. *Trans. Faraday. Soc.*, 47: 591-616.
- Benson, B.B. and D. Jr. Krause, 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in fresh water and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 620-632.
- Coale, K.H., and K.W. Bruland, 1990. Spacial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep-Sea Res.*, 34: 317-336.
- Connors, K.A., 1990. *Chemical Kinetics: the study of reaction rates in solution*. VCH publishers, Inc., New York. PP: 187-310.
- Florence, T.M. and J.L. Stauber., 1986. Toxicity of copper complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Aquat. Toxic.*, 8: 11-26.
- Florence, T.M., B.G., Lumsden and J.J. Fardy, 1983. Evaluation of some physico-chemical techniques for the determination of the fraction of dissolved copper toxic to the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Analyt. Chim. Acta.*, 151: 281-295.
- Fox, M.A., R., Cardona and A.C. Rande, 1985. Effect of Cu (I) on cyclic enone photocyclomerizations. *J. Org. Chem.*, 50: 5016-5018.
- Gray, R.D. 1969. *J. Am. Chem. Soc.*, 91: 56-62.
- Guy, R.D. and A.R. Kean, 1980. Algae as a chemical speciation monitor-1. A comparison of algal growth and computer calculated speciation. *Wat. Res.*, 14: 891-899.
- Haber, F. and J.J. Weiss, 1934 A. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. London*, 147: 332-351.
- Miller, W.L., D.W., King, Jie Lin and D.R. Kester, 1995. Photochemical redox cycling of iron in coastal seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4):63-77.
- Millero, F.J., J.P. Hershey and M. Fernandez, 1986. The pK^* of $TRISH^+$ in Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄ brines-pH scales. *Geochimica et Cosmochimica*. 51: 707-711.
- Millero, F.J., J.Z, Zhang, S. Fiol, S. Sotolongo, R.N. Roy, K. Lee and S. Mane, 1993. The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*. 44:143-152.
- Millero, F.J., 1985. The effect of ionic interaction 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., 2001. The physical chemistry of natural waters. New York : Wiley-Interscience. PP:515-523.
- Millero, F.J., M., Izaguirre and V.K. Sharma, 1987. The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters. *Marine Chemistry*, 22(2-4):179-191.
- Moffett, J.W. and R.G. Zika, 1983. Oxidation kinetics of Cu (I) in seawater: implications for its existence in the marine environment. *Mar. Chem.*, 13: 239-251.
- Moffett, J.W. and R.G. Zika, 1987. Reaction Kinetics of Hydrogen Peroxide with Copper and Iron in Seawater. *Enron. Sci. Technol.*, 21 (8): 804-810.
- Moffett, J.W. and R.G. Zika, 1987 a. Solvent extraction of copper acetylacetonate in studies of copper (II) speciation in seawater. *Mar. Chem.*, 21: 301-313.
- Moffett, J.W., R.G. Zika and R.G. Petasne, 1985. Evaluation of bathocuproine for the spectrophotometric determination of Copper (I) in Copper redox studies with applications in studies of natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 175: 171-179.
- Sharma, V.K. and F.J. Millero, 1988. Effect of ionic interactions on the rates of oxidation of Cu (I) with O₂ in natural waters. *Mar. Chem.*, 25: 141-161.
- Sharma, V.K. and F.J. Millero, 1988a. Oxidation of Cu (I) in seawater. *Envir. Sci. Technol.*, 22 (7):768-771.
- Sharma, V.K. and F.J. Millero, 1988b. The oxidation of Cu(I) in Electrolyte Solutions. *Journal of Solution Chemistry*. 17 (6): 581-599.
- Stauber, J.L. and T.M. Florence, 1985 b. Interactions of copper and manganese: a mechanism by which manganese alleviates copper toxicity to the marine diatom. *Nitzschia closterium* (Ehrenberg) W. Smith. *Aquat. Toxic.*, 7/4: 241-254.
- Sunda, W.G. and R.R.L. Guillard, 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.* 34:511-529.
- Sunda, W.G., 1988. Trace metals interactions with marine phytoplankton. *Biol. Oceanogr.*, 6: 411-441.
- Van den Berg, C.M.G., P.T.S. Wong and Y.K. Chau, 1979. Measurement of complexing materials excreted from algae and their ability to ameliorate copper toxicity. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 36: 901-905.
- Vermeij, W., 1991. Speciation and bioavailability of copper in Lake Tjeukermeer. Dissertation, Agricultural University of Wageningen, The Netherlands.
- Voelker, B.M. and D.L. Sedlak, 1995. Iron reduction by photoproduced superoxide in seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4): 93-102.
- Zafiriou, O.C., 1977. Marine organic photochemistry previewed. *Mar. Chem.*, 5:497-522.

- Zika, R.G., 1981. Marine Organic Photochemistry. In: E.K. Duursma and R. Dawson (Editors), Marine Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 299-325.