



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA**

Desarrollo de una sonda selectiva a $p\text{CO}_2$ para determinaciones en medios marinos

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

Q. Julián Castañeda Corzo

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. José Gilberto Cardoso Mohedano
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. Martín Merino Ibarra
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. Jesús Gracia Mora
Facultad de Química, UNAM

ASESOR EXTERNO

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

CD. MX., JUNIO, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I. Agradecimientos

Se agradece la atención, ayuda, apoyo e interés de los Dres. Joan Albert Sánchez Cabeza y Arturo de Jesús García Mendoza para el desarrollo y seguimiento de este proyecto.

Se agradece al M. en C. Ricardo Adrián Martínez Galarza por su colaboración y significativa ayuda en el desarrollo de este proyecto.

Se agradece a los miembros del comité tutorial por su apoyo, ayuda y aportaciones para el mejor desarrollo de este proyecto.

Se agradece la distinción otorgada por el organismo federal CONACYT por su apoyo en el intervalo de tiempo de febrero 2018 a febrero 2021 al alumno Julián Castañeda Corzo (CVU: 966533).

Este trabajo fue financiado por los siguientes proyectos:

- Impactos del Cambio Climático y Global en zonas costeras de México, CONACYT PDCPN-2013-01-214349.
- Observatorios costeros y registros ambientales de la acidificación de los mares mexicanos, CONACYT SEMARNAT-2016-01-278634.
- Corales hermatípicos como archivos naturales de cambios climáticos en el Caribe Mexicano, CONACYT-CNR C0013-2016-05-277942.
- Hipoxia en los observatorios costeros del cambio global. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN110518).
- Acidificación en una laguna costera sin aporte fluvial. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN103721).
- Estudio del sistema de carbonatos en la laguna de Términos, Campeche (PAPIIT IA101821).

II. Índice

<i>III. Lista de figuras</i>	5
<i>IV. Lista de tablas</i>	7
<i>V. Lista de símbolos y acrónimos</i>	8
<i>VI. Resumen</i>	10
<i>VII. Abstract.</i>	12
<i>VIII. Introducción</i>	14
<i>IX. Justificación del proyecto</i>	17
1. Antecedentes	18
1.1 Electroquímica	18
1.1.1 Breve introducción a la electroquímica	18
1.1.2 Potenciometría	20
1.1.3 Electroodos selectivos a iones	20
1.1.4 Coeficientes de actividad: Modelo Debye – Hückel	24
1.1.5 Electrodo de referencia de $\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)} $	25
1.2.1 Sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$	27
1.2.1.1 Reactividad química en medio homogéneo	27
1.2.1.2 Estudio de la reactividad química en medio heterogéneo	31
2. Hipótesis	34
3. Objetivos	34
3.1 Objetivo general	34
3.2 Objetivos particulares	34
Los objetivos particulares de este trabajo son:	34
4. Método	35
4.1 Desarrollo de una sonda de pCO_2 tipo Severinghaus	35
4.2 Calibración de la sonda de pCO_2	38
4.3 Estimación de pH por medio de funciones apuntador	40
4.3.1 Función apuntador para la celda externa	40
4.3.2 Función apuntador para la celda interna	43
4.4 Estimación de K_D	45
5. Resultados y discusión	48

5.1 Calibración de E_I de $W^O/WO_{3(s)}$	48
5.2 Disolución interna de la sonda de pCO_2	50
5.2.1 Análisis de disolución de llenado	50
5.3 Corrección de constantes de formación del sistema de carbonatos.....	55
5.3.1 Formación de HCO_3^-	55
5.3.2 Formación de H_2CO_3	58
5.3.3 Formación de $CO_3^{2-} + 2H^+$ a partir de $CO_2 + H_2O$	60
5.3.4 Formación de $CaCO_3$ (calcita)	62
5.4 Estimación de la constante de distribución K_D	64
5.4.1 Calculo de K_D por medio de función apuntador	64
5.4.2 Análisis por regresión múltiple no lineal de K_D en función de T y S	71
5.5 Comparación con muestras reales	73
5.5.1 Área de estudio.....	73
5.5.2 Determinación de pCO_2 a partir de A_T y pH en muestras reales	74
6. Discusión general	81
7. Conclusiones	83
8. Limitaciones y perspectivas	84
9. Referencias	86
10. Información Suplementaria	95
10.1 Script R	95
10.2. Procedimiento para preparación de disoluciones amortiguadoras	102

III. Lista de figuras

Figura 1. Esquema de una celda galvánica.	19
Figura 2. Diagrama de equilibrios de especiación de carbonatos en disolución acuosa.	28
Figura 3. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas en disolución para el sistema de carbonatos en medio homogéneo.	30
Figura 4. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas en disolución para el sistema de carbonatos en medio heterogéneo.	33
Figura 5. Diagrama de la sonda tipo Severinghaus desarrollada.	38
Figura 6. Esquema de calibración para sonda de pCO_2 desarrollada.	40
Figura 7. Función apuntador obtenida para la celda externa.	42
Figura 8. Función apuntador para la celda interna.	44
Figura 9. Curva de calibración de EI de $W^0 WO_{3(s)} $ junto con un ER de $Ag^0 AgCl_{(s)} $ y curvas de adquisición de datos.	49
Figura 10. Registro temporal del potencial presentado por el EI vs. ER de las distintas adiciones de patrón de $NaHCO_3$	51
Figura 11. Curva de calibración para la disolución interna B a tiempo de muestreo $t = 300$ s.	52
Figura 12. Curva de calibración $pCO_2 = f(\Delta E \text{ vs. ER})$ [mV] para $n = 9$	53
Figura 13. Curva de calibración interna $\log [CO_2] = f(pH)$, $n = 11$	54
Figura 14. Curva de van't Hoff para la formación de HCO_3^- en el sistema $CO_3^{2-} - H^+$	56
Figura 15. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para HCO_3^- en el sistema de $CO_3^{2-} - H^+$	57
Figura 16. Curva de van't Hoff para la formación de la especie H_2CO_3 en el sistema $CO_3^{2-} - H^+$	59
Figura 17. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de H_2CO_3 en el sistema de $CO_3^{2-} - H^+$	60
Figura 18. Regresión múltiple no lineal para las constantes de formación aparentes para la formación de $CO_3^{2-} + 2H^+$ en función del inverso de la temperatura para $n = 5$	61
Figura 19. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de $CO_3^{2-} + 2H^+$ en el sistema de $CO_3^{2-} - H^+$	62
Figura 20. Regresión lineal de las constantes de formación aparentes para la formación de $CaCO_{3(s)}$ en función del inverso de la temperatura.	63
Figura 21. Superficie del logaritmo de la constante de solubilidad aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de $CaCO_{3(s)}$ en el sistema de $CO_3^{2-} - H^+$	64
Figura 22. Superficie para CO_2 en la celda interna en función del CO_2 producido en la celda externa.	65
Figura 23. Superficie de CO_2 presente en la celda interna en función del CO_2 producido en la celda externa a temperatura $T = 25^\circ C$	66
Figura 24. Superficie de K_D en función del $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa a salinidad $S = 35$ PSU.	67
Figura 25. Superficie de K_D en función del $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa a una temperatura $T = 25^\circ C$	68
Figura 26. Superficie modelada de K_D para $4.0 \leq T^\circ C \leq 40.0$ y $0 \leq SPSU \leq 70.0$	69
Figura 27: Curva de regresión múltiple no lineal de K_D en función de CO_2 en la celda externa a salinidad $S = 35$ PSU.	70
Figura 28. Ajuste de regresión múltiple no lineal de K_D a salinidad $S = 35$ ups.	70
Figura 29. Ajuste de regresión múltiple no lineal de K_D a temperatura $T = 25^\circ C$	71
Figura 30. Mapa del Observatorio costero de cambio global, Mazatlán, Sinaloa, México.	74
Figura 31. Valores de pCO_2 estimados para las 10 estaciones a lo largo del transecto de estudio.	76
Figura 32. Desviación relativa de los valores de pCO_2 estimados para las diez estaciones.	77
Figura 33. Valores pCO_2 estimados para las 10 estaciones comparados con los valores de laboratorio.	78
Figura 34. Desviación relativa de los valores de pCO_2 tras aplicar el modelo de K_D en función de T y S	78
Figura 35. Valores pCO_2 estimados para las 10 estaciones comparados con los valores de laboratorio.	79

Figura 36. Desviación relativa de los valores de pCO_2 estimados con el modelo de KD mixto en función de T y S para las diez estaciones..... 80

Figura 37. Curva de comparación entre valores de pCO_2 estimados en función de los valores de laboratorio.80

IV. Lista de tablas

Tabla 1. Composición promedio de una muestra de agua de mar	27
Tabla 2. Características de las cuatro disoluciones internas ensayadas.	39
Tabla 3. Cantidades máximas producidas de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en celda externa.....	43
Tabla 4. pH y concentración analítica de las disoluciones amortiguadoras a fuerza iónica $I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$	48
Tabla 5. Características de las cuatro disoluciones internas ensayadas	50
Tabla 6. Regresiones lineales del potencial registrado en función de la cantidad de CO_2 producida en la celda externa.....	47
Tabla 7 Sensibilidad y resolución para cada disolución interna ensayada	51
Tabla 8. Valores de constantes de formación aparentes a 6 temperaturas para la formación de HCO_3^- en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$	55
Tabla 9. Valores de constantes aparentes para la formación de H_2CO_3 en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$	58
Tabla 10. Valores de las constantes aparentes para la formación de $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$	61
Tabla 11. Valores de constantes aparentes para la formación de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$	63
Tabla 12. Coeficientes de regresión múltiple no lineal para K_D	72
Tabla 13. Coeficientes de regresión múltiple no lineal para K_D	72
Tabla 14. Información de las muestras recolectadas para el transecto de estudio en Mazatlán, Sinaloa, México	75
Tabla 15. Resultado de pCO_2 estimados a partir de pH y DIC empleando modelo de K_D y constante de solubilidad K_0	75
Tabla 16. Resultado de pCO_2 estimados a partir de pH y DIC empleando modelo de K_D y constante de solubilidad K_0	77
Tabla 17. Resultado de pCO_2 estimados a partir de pH y DIC empleando modelo mixto de K_D y la constante de solubilidad K_0	79
Tabla 18. Composición de las disoluciones amortiguadoras a fuerza iónica $I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$	102

V. Lista de símbolos y acrónimos

Acrónimo en español	Significado	Valor (si aplica)	Unidades (si aplica)
a_i	Actividad de la especie "i"	-	-
AT	Alcalinidad total		
c.b.p.	Cantidad bastante para		
E	Potencial de celda		Volts [V]
E^0	Potencial estándar de celda medido respecto a una referencia.		V
EI	Electrodo indicador		
E_M	Potencial de membrana		V
ER	Electrodo de referencia		
F	Constante de Faraday	96458	C mol ⁻¹
F.E.M	Fuerza electromotriz		V
i	i-esima especie química		
$k_{i,j}^{pot}$	Coeficiente de interferencia potenciométrica de la especie j sobre la especie i		
$\log \beta_i^{M/L}$	Logaritmo de la constante de formación de la i-esima especie del equilibrio del sistema L y el intercambio de partícula M		
R	Constante universal de los gases	0.08205	atm L mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatura		°C
T	Temperatura absoluta		K

Acrónimo en español	Significado	Valor (si aplica)	Unidades (si aplica)
K _D	Contante de distribución		
pCO ₂	Presión parcial de CO ₂		µatm
PTFE	Politetrafluoroetileno		
-log [CO ₂]	Cologaritmo de la concentración molar efectiva de CO ₂		mol L ⁻¹
DIC	Dissolved inorganic carbon	Carbón inorgánico disuelto	µmol kg ⁻¹
ISE	Ion selective electrode	Electrodo selectivo a iones	
TA	Total alkalinity	Alcalinidad total	µmol kg ⁻¹
OA	Ocean acidification	Acidificación oceánica	
PSU	Practical salinity units	Unidades prácticas de salinidad	

VI. Resumen

Se diseñó un método experimental para el montaje de un prototipo de sonda de pCO₂ tipo Severinghaus con una celda de calibración. El prototipo de sonda consistió en un sensor selectivo a pH y una disolución interna de NaHCO₃ aislados de la muestra por medio de una membrana permeable a CO₂ de teflón PTFE (Southland ES65001HD). El sistema potenciométrico se construyó a partir de un electrodo indicador (EI) a base de la interfase W⁰|WO_{3(s)} y un electrodo de referencia (ER) de Ag⁰|AgCl_(s)||.

De cuatro disoluciones internas, se seleccionó una disolución de NaHCO₃ C₀ = 1.26 10⁻³ mol L⁻¹ + NaCl c.b.p I = 0.7 mol L⁻¹ (Disolución B) porque presentó la mayor sensibilidad con un valor de (61.2 ± 1.5) mV / log [CO₂] y la menor resolución con un valor de 15.1 ± 0.6 μatm mV⁻¹. Por razones prácticas, se tomó 300 s como el tiempo de medida adecuado para el registro del potencial de la sonda.

Se estimó de forma teórica el pH en la disolución interna de la sonda de pCO₂ y en la celda de calibración gracias a la resolución gráfica de un polinomio multigrado resultante de un balance de materia para el sistema amortiguador conformado por H₃PO₄ / NaH₂PO₄ en la celda de calibración y para el sistema de carbonatos en la celda interna (función apuntador). De esta forma se calculó la concentración de CO₂ al interior y exterior de la sonda para cada punto de la calibración. Se propuso una constante de distribución K_D igual al cociente entre la concentración de CO₂ difundida al interior de la celda sobre aquella restante en la celda de calibración. La constante describe la difusión del CO_{2(ac)} a través de la membrana de teflón PTFE.

Se evaluó el comportamiento de K_D para los intervalos de temperatura, salinidad y [CO₂] 5.0 ≤ T [°C] ≤ 40.0, 0.0 ≤ S [PSU] ≤ 40.0 y 135 ≤ CO_{2(ac)} [ppm] ≤ 1109 y se observó que el valor de K_D es dependiente de las variables de trabajo. Se emplearon modelos termodinámicos para estimar los coeficientes de actividad de los iones correspondientes al sistema de carbonatos y con el valor de las constantes de formación aparentes publicados a distintas temperaturas, se calculó la constante de formación aparente de todas las especies del sistema de carbonatos. Por medio de este análisis fue

posible proponer un modelo en función de las variables operativas con el que se estimó el valor de K_D .

Debido a la contingencia sanitaria causada por el SARS-CoV2 y su enfermedad COVID 19, se tuvieron que emplear datos experimentales previos para verificar la posible aplicación de la sonda en condiciones de campo. A partir de valores de pH y DIC medidos en muestras reales del Estero de Urías, Mazatlán, se propuso un modelo para determinar pCO_2 a partir de dichas variables y el K_D calculado. Se propusieron tres modelos de K_D que difieren entre ellos por el intervalo de $[CO_2]$ que contempla cada uno.

El primer modelo, dependiente de T, S y $[CO_2]$, bajo el intervalo completo de concentración, permitió reproducir los valores en la zona media del estero, pero no para las condiciones de laboratorio, presentando una desviación cuadrática media igual a 26.9 %. Con el segundo modelo, dependiente de T, S y contemplando el intervalo completo de $[CO_2]$, fue posible reproducir las condiciones en la zona media del estero, pero no en la zona alta ni bajo condiciones de laboratorio, presentando una desviación cuadrática media igual a 25.7 %. Con el tercer modelo, dependiente de T y S, bajo distintos intervalos de $[CO_2]$ específicos para cada estación del transecto, fue posible reproducir los valores de pCO_2 en la zona baja, media y alta del estero presentando una desviación cuadrática media igual a 3.3 %.

La regresión entre los valores de laboratorio y los estimados con el tercer modelo de K_D presentó una pendiente indistinguible de 1 (1.01 ± 0.06) y un coeficiente de determinación lineal $r^2 = 0.999$, lo que representa una verificación preliminar de la sonda de pCO_2 . La resolución de $(15.1 \pm 0.6) \mu atm mV^{-1}$, presentada por la sonda es adecuada para su uso en zonas costeras, donde las variaciones observadas son dos órdenes de magnitud superiores.

VII. Abstract.

An experimental Severinghaus type pCO₂ probe with a calibration cell were designed and a methodology was proposed. The prototype consisted of a pH selective probe and a NaHCO₃ inner solution isolated from the sample by a CO₂ permeable membrane of PTFE Teflon (Southland ES65001HD). The potentiometric system was a working electrode based on a W⁰ | WO_{3(s)} interface and a Ag⁰ | AgCl_(s) || reference electrode.

Of the four inner solutions tested, the NaHCO₃ C₀ = 1.26 10⁻³ mol L⁻¹ + NaCl, I = 0.7 mol L⁻¹ solution was selected because of its greater sensibility (61.2 ± 1.5) mV / log [CO₂] and lower resolution (15.1 ± 0.6) µatm / mV. For practical reasons, 300 s was chosen as an adequate measurement time to register the electric potential registered by the probe.

From a theoretical point of view, the pH in the inner solution and the calibration cell was estimated using the graphical solution of a multiorder polynomial equation based on the matter balances for the H₃PO₄ / NaH₂PO₄ buffer system in the calibration cell and for the carbonate system in the inner cell. With this, CO₂ concentrations in and out of the probe were calculated for each calibration point. To quantify the CO₂ diffusion through the PTFE Teflon membrane a distribution constant K_D was proposed as the ratio between de CO₂ diffused into the inner cell over the remaining in the calibration cell.

The K_D behavior was evaluated for temperature, salinity, and [CO₂] within 5.0 ≤ T [°C] ≤ 40.0, 0.0 ≤ S [PSU] ≤ 40.0 y 135 ≤ CO_{2(ac)} [ppm] ≤ 1109. Thermodynamical models were used to estimate the activity coefficients of the carbonate system ions. With reported values of the apparent formation constants at different temperatures, the apparent formation constants of all the species in the carbonate system were calculated. Using this analysis, K_D was estimated with a variable dependent model.

Due to the sanitary lockdown caused by SARS-CoV2 and the sickness caused to be COVID 19, previous experimental data were used to verify the probe's possible application under field conditions. Using pH and DIC measured from real samples taken from Estero de Urías, Mazatlan, a model was proposed to estimate pCO₂ from these two variables and the

calculated K_D . Three K_D models were proposed which differ between on the $[CO_2]$ range considered.

With the first model, as a function of T, S, and $[CO_2]$ under the full $[CO_2]$ concentration range, it was possible to reproduce only the pCO_2 values in the mid-coastal lagoon, with a mean square deviation of 26.9 %. With the second model function of T and S under the full $[CO_2]$ concentration range, it was also possible to reproduce the conditions at the low and mid-coastal lagoon with a mean square deviation of 25.7 %. With the third model, function of T and S and under specific levels of $[CO_2]$ for groups of sampling stations, it was possible to reproduce the pCO_2 values in open waters and the coastal lagoon, with a mean square deviation of 3.3 %.

The linear regression between the laboratory values and those estimated with the third K_D model, showed a slope indistinguishable from 1 (1.01 ± 0.06) and a high linear determination coefficient $r^2 = 0.999$, which is a preliminary verification of the pCO_2 probe. The (15.1 ± 0.6) $\mu\text{atm/mV}$ resolution of the probe is adequate for its use in coastal zones, where the observed variability is two orders of magnitude larger.

VIII. Introducción

La explotación de los recursos naturales provoca impactos al medio ambiente. La creciente preocupación por los daños causados llevó a desarrollar nuevas tecnologías para el monitoreo de eventos físicos, biológicos y químicos causados por las actividades antropogénicas. Además, el aumento poblacional requiere crecientes fuentes de energía. Desgraciadamente, la quema de combustibles fósiles, así como los cambios de uso suelo, han causado el incremento del CO₂ atmosférico, de 280 a > 400 ppm en la actualidad (NOAA, 2020). El incremento desmedido de estos gases atmosféricos es la principal causa del cambio climático reciente.

Los océanos han absorbido aproximadamente el 30% de las emisiones de CO₂ antropogénico (Gruber et al., 2019). Si bien la reducción de gases de efecto invernadero en la atmósfera modera el calentamiento global (Hernández Ayón et al., 2017), su absorción en los océanos altera la química del sistema de los carbonatos en disolución y causa un incremento en la concentración de iones H⁺, proceso denominado acidificación de los océanos (Gonski et al., 2018). La acidificación oceánica (OA por sus siglas en inglés, ocean acidification) es la reducción del valor de pH en agua de mar a lo largo de un periodo extendido de tiempo (Gattuso et al., 2011) y es una de las consecuencias del aumento atmosférico de CO₂ (Doney et al., 2009).

La presión parcial de CO₂ (pCO₂) es la fracción gaseosa del CO₂ disuelta en el medio. Esta variable se encuentra relacionada con la concentración de CO₂ por medio de la constante de solubilidad K₀ (Dickson, 2010.). Elevados valores pCO₂ reflejan condiciones de alta acidez y por lo tanto bajos valores de pH. Esta condición puede tener impactos sobre los organismos marinos. Especialmente, los organismos calcificadores construyen estructuras a partir de CaCO_{3(s)} y son dependientes de la presencia carbonatos en forma de carbono inorgánico disuelto (DIC por sus siglas en inglés, dissolved inorganic carbon). Al verse afectada la química del medio marino por la OA es posible encontrar condiciones donde algunas especies minerales comiencen a disolverse o los organismos tengan dificultades para calcificar (Eyre et al., 2014).

El estado de saturación de un mineral de $\text{CaCO}_{3(s)}$ es el cociente del producto de las concentraciones al equilibrio de Ca^{2+} y CO_3^{2-} sobre la constante de solubilidad en las condiciones del medio. Debido al incremento en las concentraciones de H^+ y la química del sistema de carbonatos, la presencia del anión CO_3^{2-} libre que puede coordinarse con Ca^{2+} disminuye considerablemente para dar lugar a la formación de ácido carbónico y la disolución del $\text{CaCO}_{3(s)}$ mineral (Raven et al., 2005). Esto puede provocar cambios en la biodiversidad y en el funcionamiento de los ecosistemas (Fabry et al., 2008).

De todos los ecosistemas con organismos calcificadores, los arrecifes de coral, presentes en ecosistemas a bajas y altas latitudes, así como en aguas someras y profundas, son los más vulnerables (Sánchez-Noguera et al., 2018). Para la formación de estructuras basadas en carbonato de calcio, es necesario tener concentraciones ampliamente saturadas de estas especies (Gattuso et al., 1998). Los cocolitoforidos, especies calcificadoras, presentan una tasa de crecimiento de estructuras de $\text{CaCO}_{3(s)}$, dependiente de la temperatura, óptima para un intervalo de pCO_2 entre 300 – 400 μatm (Sett et al., 2014). Fuera de este intervalo, las estructuras pueden solubilizarse (Orr et al., 2005). Condiciones de alta temperatura y acidificación provocan un descenso de la tasa de calcificación del coral y de crecimiento del arrecife (Xue L. et al., 2017).

Debido a la entrada de nutrientes las zonas costeras son altamente productivas. A pesar de que constituyen una pequeña fracción de la superficie del océano, las zonas costeras juegan un papel muy importante en el ciclo de global de carbono. Las aguas costeras pueden actuar tanto como fuente o como sumidero de CO_2 atmosférico, variando de forma espacial y temporal (Li et., al 2018). Asimismo, la zona costera juega un papel fundamental en los ciclos de carbono, nitrógeno, fósforo y otros elementos (Mariano-Matías et al., 2016) toda vez que los flujos de estos elementos son mayores que los observados en zonas oceánicas. Las zonas costeras con vegetación son sumideros importantes de carbono orgánico al secuestrar importantes cantidades de CO_2 atmosférico y almacenarlo en los sedimentos por largos periodos de tiempo (Ruíz-Fernández et al., 2018).

Existe una estrecha relación entre las concentraciones de CO₂ en agua de mar con los procesos de fotosíntesis y respiración, la cual incluye la respiración aeróbica de los organismos marinos y la degradación de la materia orgánica (Sett et al., 2014). Además, las surgencias aportan aguas profundas ricas en CO₂ y nutrientes, los que a su vez favorecen la productividad primaria y la posterior respiración de la materia orgánica producida (Capone & Hutchins, 2013) . Con el fin de conocer mejor el ciclo de carbono es necesario contar con instrumentos capaces de monitorear la cantidad de CO₂ en estos medios.

Una de las estrategias utilizadas para estudiar los procesos de acidificación de la zona costera es la creación de sistemas de monitoreo a largo plazo, que permiten identificar los posibles impactos e implementar estrategias de alerta (Sanchez-Cabeza et al., 2017). Mediciones de alta frecuencia temporal permiten establecer patrones y tendencias que el análisis de muestras discretas no logra conseguir, especialmente en zonas costeras, donde se observan grandes y rápidos cambios de las características de las masas de agua como su temperatura, salinidad y otras variables biogeoquímicas (Gonski et al., 2018). En el caso del CO₂, los métodos actuales emplean detectores de infrarrojo, que son caros y poco robustos, pero el monitoreo potenciométrico ofrece una prometedora alternativa para medir CO₂ disuelto

En 1958 se publicó el desarrollo de una sonda robusta y selectiva a pCO₂ para determinaciones en sangre (Severinghaus et al., 1958). El sistema electroquímico se conforma por un electrodo combinado de vidrio para pH y una disolución interna compuesta por un amortiguador de carbonato ácido de sodio (NaHCO₃), separada por una membrana permeable al CO₂. El electrodo combinado de vidrio ha sido ampliamente utilizado para determinaciones de pH debido a su elevada estabilidad, comportamiento nernstiano ideal, corto tiempo para alcanzar el equilibrio, alta reproducibilidad y un largo tiempo de vida bajo condiciones normales de uso. Sin embargo, debido a que presenta errores para altos niveles de acidez y alcalinidad, una alta impedancia y fragilidad mecánica, sus aplicaciones son limitadas (Zhao et al., 2010). Debido a estas limitaciones, algunos

trabajos proponen el desarrollo de una sonda tipo Severinghaus con el uso de sensores de pH basados en óxidos de iridio (Suzuki et al., 1999).

Hoy en día, se ha convertido una práctica común construir electrodos metálicos recubiertos por óxidos obtenidos de forma selectiva por medio de técnicas electroquímicas. Este tipo de sensores suelen cumplir las funciones requeridas para realizar tareas en donde el electrodo de vidrio puede fallar (Glanc et al., 2013). Existe una diversidad de metales que pueden ser sujetos a tratamientos electroquímicos y eventualmente cumplir funciones como electrodos selectivos a iones.

La cuantificación del CO₂ en el medio marino es esencial para la investigación de la acidificación oceánica; sin embargo, la instrumentación para el monitoreo de dicha especie de forma directa suele ser costosa, compleja y generalmente con equipos de gran tamaño (Watson S.A. et al., 2017). Es esencial desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener series temporales de alta resolución temporal con bajo costo y permitan acceder a lugares difíciles de monitorear. De esta forma se podrá tener una mejor comprensión del ciclo de carbono, que influye de manera significativa al medio ambiente, incluyendo las especies marinas y terrestres, incluidos los seres humanos.

IX. Justificación del proyecto

La cuantificación del sistema de carbonatos requiere de la determinación de, al menos, dos variables del sistema. Si bien existen sensores comerciales capaces de monitorear pH y pCO₂, estos últimos suelen involucrar tecnología de alto costo y suelen presentar baja confiabilidad en la determinación del pCO₂ a largo plazo en condiciones de campo. Existe un interés especial en el desarrollo de una sonda que entregue resultados confiables y que sea de bajo costo para la obtención de series de tiempo largas y su uso como sonda complementaria en medidas puntuales de campo.

1. Antecedentes

1.1 Electroquímica

1.1.1 Breve introducción a la electroquímica

La electroquímica es la rama de la química cuyo objetivo es el estudio de sistemas en los cuales puede existir un cambio químico debido a un flujo de corriente a través de este (Bard et al., 2001). Puede ser definida como el estudio de estructuras y procesos en la interfase entre el electrodo y el electrolito o entre dos electrolitos (Schmickler et al., 2010). La principal motivación de estudio en un sistema electroquímico puede reducirse a comprender los procesos y factores que definen el transporte de carga entre dos fases químicas diferentes.

Es posible estudiar el comportamiento electroquímico de materiales obtenidos a partir de electrosíntesis, las propiedades termodinámicas que caracterizan al sistema (Bach et al., 1992) y el uso de sensores potenciométricos para diagnósticos clínicos, procesos de control industrial, así como el monitoreo ambiental y fisiológico (Wang., 2006). Sin duda, la aplicación de técnicas electroquímicas demanda el conocimiento de los procesos fundamentales de las reacciones sobre el electrodo y las propiedades eléctricas que ocurren en la interfase concomitante entre el metal y la disolución (Bard et al., 2001).

La corriente en electrolitos líquidos es producida por el transporte de iones. Estos iones se forman por la disociación de sales en un disolvente de carácter polar (disociación electrolítica) que forma iones cargados positiva y negativamente (Koryta et al., 1993). Una celda electroquímica (Figura 1) es considerada como un dispositivo capaz de generar energía eléctrica a partir de dos semirreacciones químicas. A este tipo de conformaciones se les conoce como celdas galvánicas. Las dos semirreacciones describen el cambio químico real producido entre ambos electrodos y constituyen la reacción química completa. Así, cada semirreacción responde a un potencial de interfase sobre el electrodo correspondiente (Bard et al., 2001). El interés radica usualmente en conocer el proceso que se lleva a cabo en una de las reacciones y en el electrodo sobre el cual ocurre. A este

electrodo se le conoce como electrodo de trabajo o electrodo indicador (EI). Para lograr mantener el enfoque sobre la superficie de interés y los procesos que se llevan a cabo en ella, se estandariza la otra semicelda al utilizar un electrodo cuyas fases se encuentran en un estado de composición constante y conocido. A este último se le conoce como electrodo de referencia (ER).

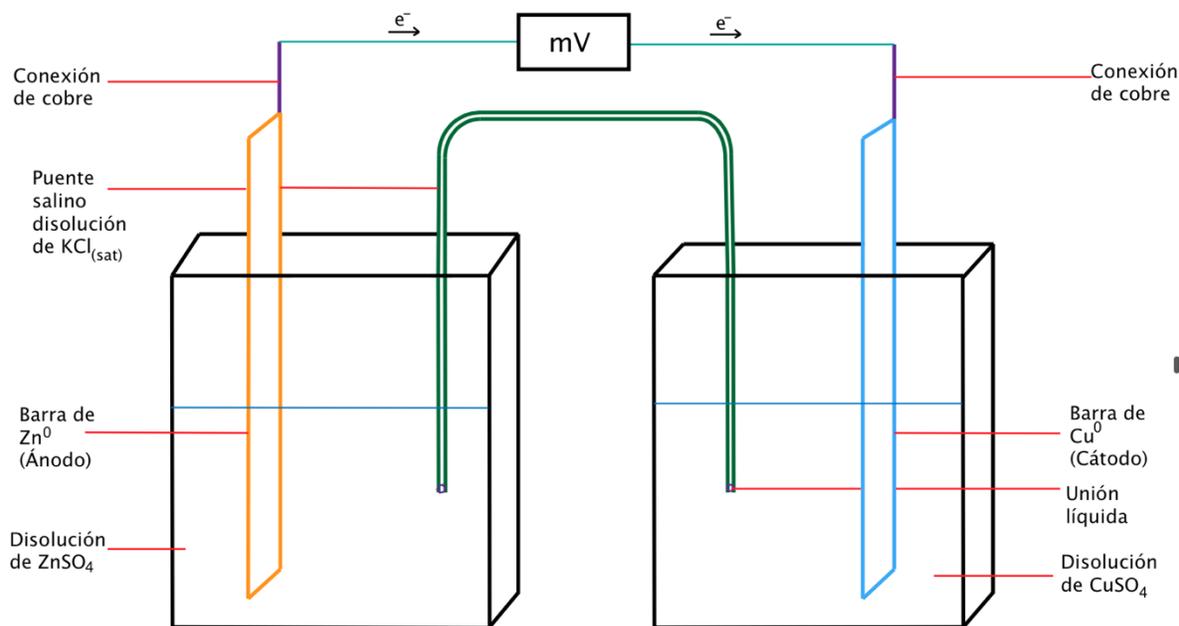


Figura 1. Esquema de una celda galvánica en donde se produce energía eléctrica a partir de la oxidación de la barra de Zn⁰ y la reducción de Cu²⁺ presente en la disolución correspondiente al cátodo. Ambos electrodos se conectan en serie mediante un alambre de cobre que terminan en un medidor de potencial. Se introduce un puente salino para permitir el transporte de especies con carga al evitar la mezcla de las dos disoluciones.

En el seno de la disolución el potencial se genera por el movimiento de cargas que, debido a las diferentes movilidades iónicas de los iones, crean campos locales y diferencias de potencial que satisfacen una condición de equilibrio químico heterogéneo donde la suma de la energía libre de Gibbs, para todos los procesos de reacción en el sistema, es cero, $\Delta G = 0$. Todos estos efectos pueden ser interpretados como el potencial electroquímico de especies cargadas y el procedimiento puede ser aplicado a todo tipo de electrodos (Freiser et al., 2012).

1.1.2 Potenciometría

La potenciometría es empleada para determinar parámetros fisicoquímicos y para el análisis cuantitativo basado en la medida de energía electromotriz en una celda galvánica o electroquímica. Por medio de una medición potenciométrica es posible determinar coeficientes de actividad, estimar los valores de los parámetros $-\log X$ (cologaritmo de la concentración molar efectiva de una especie química en disolución), constantes de disociación, así como valores de constantes de productos de solubilidad (Koryta et al., 1993).

De forma general, la potenciometría proporciona información sobre la composición de la muestra a través del potencial presente entre dos electrodos (Wang., 2006). Por ejemplo, los sensores potenciométricos basados en materiales fabricados a partir de una membrana de vidrio de composición definida, ya sea en estado líquido o bajo un arreglo polimérico, son una tecnología que encabeza la integración de dispositivos sensibles dentro del laboratorio de análisis clínico para el monitoreo automatizado de iones fundamentales como Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , así como la determinación del pH (Bakker et al., 2007).

1.1.3 Electroodos selectivos a iones

Los electrodos selectivos a iones (ISE por sus siglas en inglés: ion selective electrodes) son sensores iónicos electroquímicos con la capacidad de convertir la actividad del ion objetivo específico a una señal medida de potencial eléctrico (Hu et al., 2016). La medida de la capacidad de una membrana para discriminar entre aniones y cationes se conoce como permoselectividad (Fluorinated Ionomers, 2011). En general se trata de dispositivos basados en el uso de membranas conductoras de iones permoselectivas que separan a la muestra del interior del electrodo (Wang., 2006). Se sabe que la presencia de aditivos solubles, incluso a nivel de traza, dentro de la fase de la membrana polimérica puede tener efectos significativos sobre la respuesta y selectividad de los ISE (Ma et al., 1988). La composición de la membrana se diseña acorde a las necesidades para la determinación del ion primario.

El coeficiente de actividad de un ion de carga $\pm z$ describe cómo las interacciones entre el soluto y la disolución pueden contribuir a un comportamiento no ideal de una especie química. Describe las interacciones intermoleculares que se pueden presentar entre las especies químicas y el medio en el que se encuentran; así, al cambiar de medio, el coeficiente de actividad se verá afectado. La actividad de un ion se encuentra relacionada con este coeficiente y la concentración formal de la especie química. Los coeficientes de actividad se estiman por medio del modelo de Debye – Hückel (Partanen et al. 2007). Los ISE detectan la actividad del ion y no la concentración; sin embargo, pueden ser calibrados con respecto a la concentración de una especie en calidad de estándar en una celda potenciométrica.

El potencial de membrana (E_M) describe el comportamiento completo del electrodo de membrana selectiva a iones. Para una membrana que se considera ideal y exclusivamente selectiva para iones denominados $[i]$, el potencial de membrana a corriente nula es una medida directa y específica de la actividad respectiva en la disolución que está en contacto con el exterior de la membrana y se encuentra en función de las características de la disolución en el interior de esta (Morf et al., 1981). La desviación del comportamiento ideal de un ISE es descrita por los coeficientes de selectividad ($k_{i,j}^{pot}$) definidos por la ecuación semi-empírica Nikolsky – Eisenman (Deyhimi, 1999):

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_j k_{i,j}^{pot} (a_j)^{z_i/z_j} \right] \quad 1$$

donde R, T y F son la constante universal de los gases ideales, la temperatura absoluta y la constante de Faraday, respectivamente. Las variables a_i y a_j son la actividad del ion primario y del ion interferente respectivamente, así como z_i y z_j corresponden a la carga respectiva a cada especie. E_M es el potencial de membrana y E^0 es el potencial estándar medido con respecto a un electrodo de referencia.

La selectividad de los ISE se encuentra relacionada con el equilibrio presente en la interfase entre la muestra y la superficie del electrodo. Los coeficientes de selectividad de los ISE se emplean comúnmente como una expresión cuantitativa sobre la habilidad de los electrodos para responder exclusivamente al ion analito en la presencia de iones interferentes de misma carga (TOHDA et al., 2011). De forma potenciométrica, es posible la determinación de los coeficientes de selectividad respectivos a un ISE a partir de distintos métodos.

La determinación los coeficientes de selectividad se lleva a cabo comúnmente de forma potenciométrica en una disolución mixta que contiene a ambas especies, el ion primario y el interferente. Para esto, es posible realizar la determinación de la FEM de la celda, en donde la actividad del ion primario se mantiene constante y se monitorea la respuesta del sensor en función del aumento en actividad del ion interferente. Es posible realizar el experimento contrario y mantener fija la actividad el ion interferente al monitorear la respuesta en función de la variación del ion primario (Umezawa et al., 2000).

En resumen, es posible relacionar la FEM registrada en función de la actividad del ion primario (a_i) que se desea determinar. En la zona en donde existe un reconocimiento del ion de interés por parte de una membrana, se genera durante este evento un E_M sobre la interfase entre la muestra y la membrana que conforma al electrodo. El potencial de membrana describe la interacción entre agua y un disolvente orgánico. El comportamiento de la membrana se asemeja a la condición presente en la zona externa e hidratada de un electrodo de vidrio (Bard et al., 2011). A pesar de que en este trabajo la interacción no es entre agua y un disolvente orgánico, el potencial de membrana puede ser descrito como:

$$E_M = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i + \frac{RT}{z_i F} \log \frac{a_{i(ac)}}{a_{i(org)}} \quad 2$$

Los métodos asociados a los ISE pueden ser clasificados como directos e indirectos. Los métodos indirectos utilizan muestras diluidas en general de 1:20, dependiendo del sistema analítico, es posible realizar el análisis a distintos niveles de dilución. Por otro lado,

en un método directo, los ISE son expuestos directamente a una muestra sin dilución, y se determina la actividad del ion de interés (Dimeski et al., 2010).

El tungsteno es un metal con propiedades semiconductoras que, bajo un correcto tratamiento, puede presentar selectividad a protones solvatados en un medio acuoso. Se puede predecir el comportamiento de un electrodo de óxido de tungsteno(VI), particularmente para la especie $WO_{3(s)}$, en un medio con protones solvatados en disolución acuosa como (Drenslar et al., 2014):



en la que x representa el número de átomos de oxígeno coordinados al centro metálico, dependiente del estado de oxidación, y δ representa el número de partículas intercambiadas en el equilibrio de óxido reducción. La interacción entre el tungsteno y un protón solvatado depende de la estructura cristalina formada por los óxidos y el metal sobre la superficie del metal.

La sensibilidad al pH de la estructura de $WO_{3(s)}$ se encuentra altamente relacionada con la estructura cristalina del óxido obtenido. De acuerdo con la ecuación 3, la dependencia del pH con respecto al potencial eléctrico en electrodos de $WO_{3(s)}$ está fuertemente ligada a la intercalación de los iones H^+ en la capa de óxido (Salazar et al., 2016). Para $x = 3$ en la ecuación 3, el potencial en el electrodo puede ser descrito por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(HWO_3)}{a(WO_3)a(H^+)} \quad 4$$

$$\Delta E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(HWO_3)}{a(WO_3)} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(H^+)} \quad 5$$

$$\Delta E = E^0 - \frac{2.303RT}{zF} pH \quad 6$$

La ecuación 6 muestra la relación entre el nivel de acidez y la respuesta del potencial eléctrico indicado por un electrodo de tungsteno modificado por una capa insoluble de óxidos, bajo la forma predominante $WO_{3(s)}$. Para un sensor en condiciones ideales, se espera que para una variación unitaria de pH se presente una variación de -59.1 mV a una temperatura de 25.0 °C (Harris, 2015), que se considera un comportamiento ideal de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad 7$$

donde $[Ox]$ representa la concentración molar de la especie oxidante y $[Red]$ la de la especie reductora.

1.1.4 Coeficientes de actividad: Modelo Debye – Hückel

Es posible estimar la contribución de la actividad de cada ion presente en la disolución mediante el modelo Debye – Hückel, realizando un cálculo aproximado del coeficiente de actividad de cada especie involucrada en el equilibrio químico. El modelo Debye – Hückel extendido (ecuación 8) tiene en cuenta la contribución de la temperatura, la fuerza iónica y el radio iónico para cada especie (Stumm et al., 1996):

$$\log \gamma_{\pm} = \left(\frac{A \rho^{\frac{1}{2}} (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}} (z_i)^2 \sqrt{i}}{1 + \frac{B \rho^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\epsilon T}} (A_i \sqrt{i})} \right) \quad 8$$

donde: $A = -1.82455 \times 10^6 [L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}]$, ρ = densidad del agua de mar $[g \text{ mL}^{-1}]$, T = temperatura absoluta $[K]$, i = fuerza iónica del medio $[mol \text{ L}^{-1}]$, $B = 50.29$, ϵ = permitividad relativa del medio, A_i = radio iónico de la especie "i" $[\text{Å}]$ y z_i = carga del ion "i". Además, la permitividad relativa del medio, que depende de la temperatura absoluta $T [K]$, puede ser estimada mediante la ecuación 9 en el intervalo $273.15 \leq T [K] \leq 323.15$:

$$\varepsilon = 5321 T^{-1} + 233.76 - 0.9297 T + 0.1417 \times 10^{-2} T^2 - 0.8292 \times 10^{-6} T^3 \quad 9$$

La predicción de los equilibrios de fase en la presencia de electrolitos es de alta importancia en muchas áreas de aplicación, como por ejemplo en las exploraciones acuáticas a altos niveles de profundidad para la extracción de metano a partir de sus respectivos hidratos (Khan et al., 2016).

1.1.5 Electrodo de referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$

El ER basado en la semicelda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$ es frecuentemente utilizado por la disponibilidad de los materiales que lo conforman. La construcción de un electrodo de este tipo requiere un alambre de plata con un recubrimiento de cloruro de plata electrocristalizado sobre la superficie de plata. El par es sumergido en una disolución en condiciones de saturación de cloruro de potasio. Para permitir mediciones eléctricas correctas, la referencia debe encontrarse en contacto con la disolución de la muestra al emplear una unión que aporte baja resistencia eléctrica. Sin embargo, se debe evitar la contaminación de ambas disoluciones minimizando el proceso de mezcla en la zona correspondiente a la unión líquida.

Una aproximación que satisface estas necesidades es la separación de la referencia y de la muestra con el uso de un material poroso repleto de un electrolito, usualmente el mismo utilizado para la referencia. Desde 1955 se recomienda el uso de piezas de vidrio especial con una alta densidad de nanoporos (Vycor®) (Mousavi et al., 2016). Típicamente el electrodo de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$ exhibe una resolución de $-59.16\text{mV}/-\log [\text{Cl}^-]$ a 25 °C. El electrolito que lo rodea tiene como función mantener la concentración de cloruro constante y, junto con los materiales que conforman la interfase concomitante, ofrece una caída de potencial conocida y sin variaciones.

En un ER se producen dos reacciones simultáneas y reversibles sobre la superficie del electrodo en contacto con la disolución (Sophocleous et al., 2017):



El potencial del electrodo está descrito por la ecuación de Nernst (ecuación 12), donde el potencial depende de la concentración de cloruro en su interior:

$$E = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log([Cl^-]) \quad 12$$

1.2 Sistema de carbonatos

En el medio marino se encuentra una alta variedad de especies químicas, incluyendo especies en estado gaseoso como O₂, N₂ y CO₂. La composición promedio del agua de mar se presenta en la Tabla 1 (Millero, 2013). La salinidad está definida en base a la conductividad eléctrica de una muestra de agua de mar y se expresa con la unidad práctica de salinidad (PSU por sus siglas en inglés: practical salinity units) (UNESCO, 1981). El análisis de los componentes del agua de mar y su contribución al total de la fuerza iónica del medio permite relacionar la salinidad del medio con la fuerza iónica. La fuerza iónica permite conocer el coeficiente de actividad de cada especie y calcular las constantes de formación o disociación de las especies químicas involucradas en los equilibrios químicos concurrentes. Así, la ecuación 13 presenta un cálculo simple de la fuerza iónica a partir de la salinidad, s_p [PSU], un parámetro comúnmente reportado en la literatura:

$$I = m_i \frac{s_p}{35} \quad 13$$

Tabla 1. Composición promedio de una muestra de agua de mar con condiciones tales que $S = 35$ PSU, $p\text{CO}_2 = 337 \mu\text{atm}$ y $T = 25^\circ\text{C}$. M_i representa la cantidad de sustancia presente para cada especie química para 1 kg de agua de mar. E_i es el total de equivalentes de cada especie en función de la carga de cada ión. I_i se refiere a la aportación a la fuerza iónica de cada especie por cada kg de agua de mar.

Ion	m [g kg ⁻¹]	PM [g mol ⁻¹]	M_i [mol kg _{H2O} ⁻¹]	E_i [mol kg _{H2O} ⁻¹]	I_i [mol kg _{H2O} ⁻¹]
Na ⁺	10.78145	22.9898	0.4860573	0.4860573	0.4860573
Mg ²⁺	1.28327	24.3050	0.0547419	0.1094838	0.2189674
Ca ²⁺	0.41208	40.0780	0.0106566	0.0213132	0.0426266
K ⁺	0.39910	39.0983	0.0105796	0.0105796	0.0105796
Sr ²⁺	0.00795	87.6200	0.0000940	0.0001880	0.0003762
Cl ⁻	19.35271	35.4530	0.5657619	0.5657619	0.5657619
SO ₄ ²⁻	2.71235	96.0626	0.0292642	0.0585284	0.1170567
HCO ₃ ⁻	0.10481	61.0168	0.0017803	0.0017803	0.0017803
Br ⁻	0.06728	79.9040	0.0008727	0.0008727	0.0008727
CO ₃ ²⁻	0.01434	60.0089	0.0004953	0.0009906	0.0009907
B(OH) ₄ ⁻	0.00795	78.8404	0.0001045	0.0001045	0.0001045
F ⁻	0.00130	18.9984	0.0000709	0.0000709	0.0000709
OH ⁻	0.00014	17.0073	0.0000085	0.0000085	0.0000085
B(OH) ₃	0.01944	61.8330	0.0003259	-	-
CO ₂	0.00042	44.0095	-	-	-

1.2.1 Sistema CO₃²⁻ - H⁺

1.2.1.1 Reactividad química en medio homogéneo

Cuando el dióxido de carbono (CO₂) entra en contacto con una disolución acuosa, esta especie química puede formar una serie de productos que se encuentran sujetos a equilibrios colaterales cuyo comportamiento puede ser descrito en función del nivel de acidez del medio. El sistema de CO₃²⁻ - H⁺ considera en todo momento a las especies solvatadas que se encuentran vinculadas en términos de constantes de equilibrio. Las reacciones entre las especies de carbonatos y los protones solvatados por el medio acuoso se presentan en la Figura 2. Las reacciones principales que definen esta serie de equilibrios a fuerza iónica $I = 0 \text{ mol L}^{-1}$ se presentan en las ecuaciones 14, 15 y 16 y para los cuales $\log \beta_1^{\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+} = 10.33$; $\log \beta_2^{\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+} = 14.08$ y $\log \beta_1^{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}} = 16.68$ (Stumm et al., 1996):

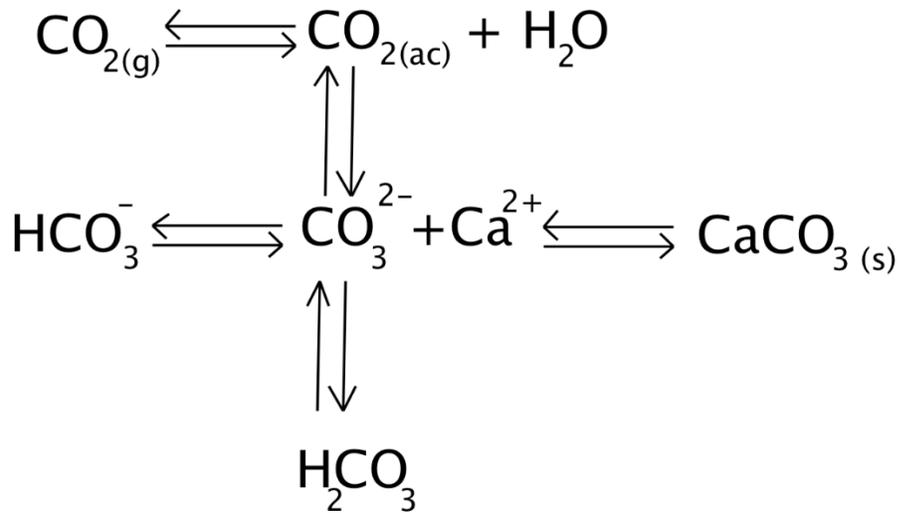
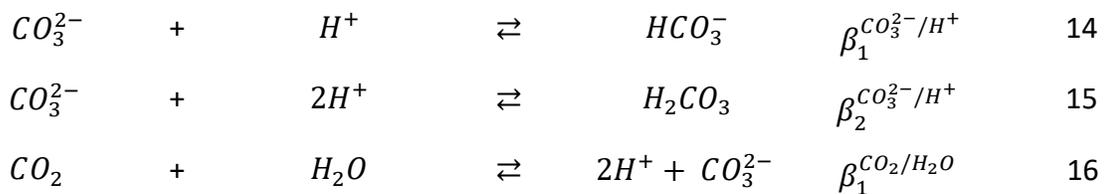


Figura 2. Diagrama de equilibrios de especiación de carbonatos en disolución acuosa.



Se puede expresar la concentración total de carbonato en función de todas las especies que conforman al sistema como el balance de masa que conforma la concentración de carbonato total:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] \quad 17$$

El término CO_3^{2-} es común en todas las reacciones (ecuaciones 14 a 16). De acuerdo con la ley de acción de masas para cada uno de estos equilibrios químicos es posible reescribir la ecuación 17 como:

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_3^{2-}]_T = & 10^{14.09}[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] + 10^{10.33}[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}] + \\
 & 10^{-16.68}[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]
 \end{aligned} \quad 18$$

Después, se factoriza el término $[CO_3^{2-}]$:

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \times (1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.39-2pH} + 10^{16.68-2pH}) \quad 19$$

El término en paréntesis que multiplica a la concentración molar efectiva de carbonato libre se le conoce como coeficiente de especiación de Ringbom (Baeza, 2010) y se expresa como:

$$\alpha_{(CO_3)_T} = (1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.39-2pH} + 10^{16.68-2pH}) \quad 20$$

Este coeficiente refleja el compromiso de cada entidad química en función de la partícula intercambiada, en este caso, el protón. De forma general, la fracción molar relativa de una especie química describe la contribución de cada especie a la concentración analítica del conjunto total de entidades químicas y su presencia se encuentra en función del nivel de acidez como:

$$\phi_i = \frac{[H_i A^{i-n}]}{C_0} \quad 21$$

Por medio de las fracciones molares relativas (ecuación 21) es posible modelar el comportamiento de las distintas especies de carbonato en función del pH (Figura 3). Un diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas es una representación gráfica de un sistema conformado por varias especies químicas, todas en función de una partícula o varias partículas intercambiadas. Partiendo de la concentración analítica de la disolución y las fracciones molares relativas de cada especie es posible calcular el logaritmo de la concentración de cada especie en función de la partícula intercambiada. En un medio acuoso la presencia de H^+ y OH^- predomina a altos valores de acidez y alcalinidad respectivamente y, de forma gráfica estas dos especies se asemejan a líneas rectas de $|\text{pendiente}| = 1$ (Figura 3). Las funciones que describen a cada especie correspondiente al sistema de carbonatos en función del nivel de acidez son:

$$\phi_{CO_3^{2-}} = \frac{1}{(1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.39-2pH} + 10^{16.68-2pH})} = \phi_o \quad 22$$

$$\phi_{HCO_3^-} = \phi_o \times 10^{10.33 - pH} \quad 23$$

$$\phi_{H_2CO_3} = \phi_o \times 10^{14.39 - 2pH} \quad 24$$

$$\phi_{CO_2} = \phi_o \times 10^{16.68 - 2pH} \quad 25$$

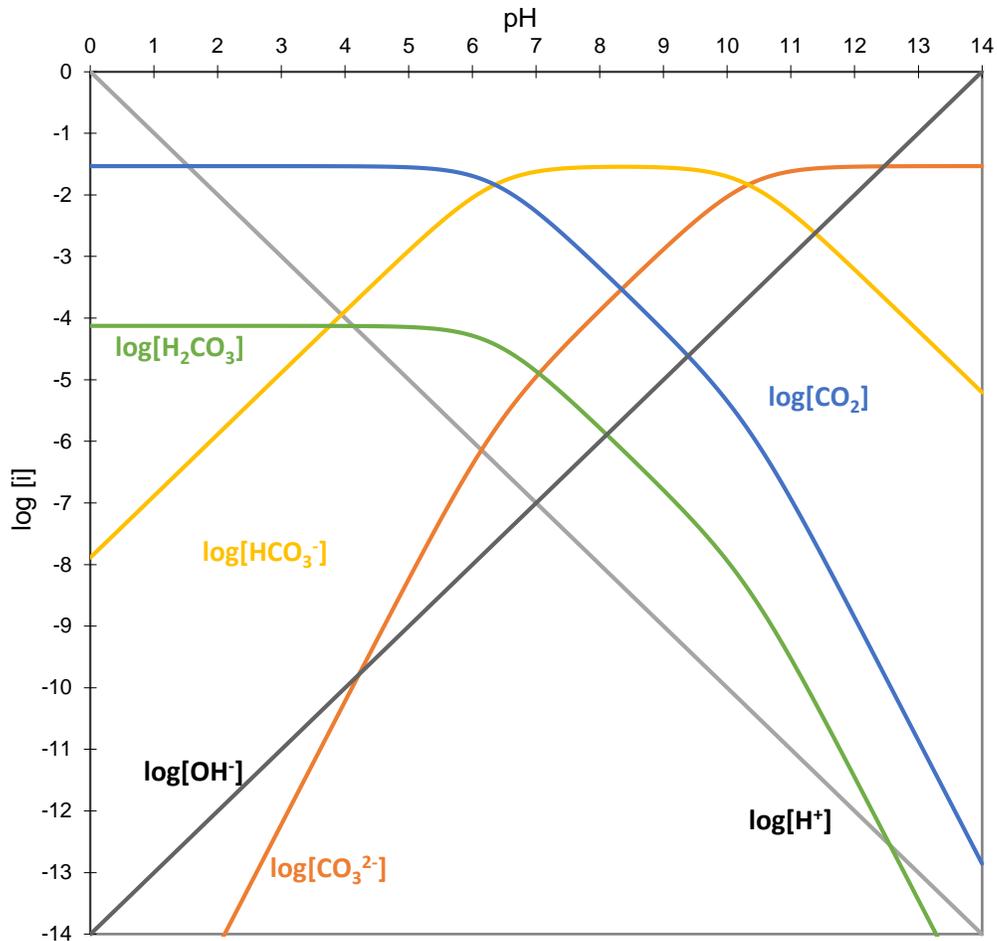


Figura 3. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas en disolución para el sistema de carbonatos en medio homogéneo para una concentración inicial $\log C_o = -1.5$.

Se observa la relación lineal entre el logaritmo de la concentración de $[CO_2]$ en función de pH para un intervalo de $7.0 \leq pH \leq 10.0$ en donde el cambio en la concentración de la especie varía con respecto al pH con pendiente = -1 (Figura 3). Es posible

entonces detectar cambios en concentraciones de $[CO_2]$ al monitorear cambios de pH dentro de un medio controlado y separado por una membrana permeable al gas. En condiciones de alta acidez ($pH < 5$) la reacción predominante corresponde a la producción de $CO_{2(ac)}$ (Hipólito-Nájera et al., 2017).

1.2.1.2 Estudio de la reactividad química en medio heterogéneo

En el medio marino existen especies metálicas catiónicas con un gran número de electrones disponibles en la última capa de valencia, que los iones carbonato pueden fácilmente aceptar en sus orbitales moleculares. Por lo tanto, es posible la presencia de precipitados sólidos provenientes de carbonato ligado a un metal alcalinotérreo como el calcio o el magnesio. Dado que la presencia de una especie heterogénea modificaría significativamente la especiación química dentro del sistema de carbonatos, se analizó el caso del sistema $CO_3^{2-} - H^+$ en condiciones heterogéneas. Para modelar el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, se incluye el carbonato de calcio en el balance de masa de los carbonatos totales en el sistema:

$$[CO_3]_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CO_2] + \{CaCO_{3(s)}\} \quad 26$$

El producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio para la reacción en donde una sal sólida se disuelve para producir sus iones constituyentes en la disolución (Harris., 2015). Para estimar el estado de saturación del $CaCO_{3(s)}$ (Ω) se emplea la concentración de calcio y carbonato en la disolución dividido por K_{ps} tal que (García-Mendoza et al., 2019):

$$\{CaCO_{3(s)}\} = \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{ps}} \quad 27$$

Así, es posible presentar el balance de masa total en función del pH y de las constantes de equilibrio vinculables. La ecuación 28 muestra la forma en donde se ha factorizado el término de $[CO_3^{2-}]$ y se ha incluido el nuevo término correspondiente a la especie sólida:

$$[CO_3]_T = [CO_3^{2-}](1 + 10^{\beta_1^{CO_3^{2-}/H^+}} + 10^{\beta_2^{CO_3^{2-}/H^+}} + 10^{\beta_1^{CO_2/H_2O}} + \frac{C_o [Ca^{2+}]}{K_{ps}}) \quad 28$$

Al conocer la condición de cada especie en función de pH es posible también conocer sus fracciones molares relativas. La Figura 4 muestra el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas de las especies al incluir el precipitado de calcio para una concentración molal de calcio igual a 0.01 mol kg^{-1} y una concentración total de carbonatos $\log C_0 = -3.4$ (García-Mendoza et al., 2019). Al igual que en el sistema bajo condiciones homogéneas, para niveles de pH ácidos ($\text{pH} \leq 5.0$) la especie que predomina sigue siendo el CO_2 . Si bien para $\text{pH} > 6$ en condiciones homogéneas la presencia del carbonato ácido de sodio es máxima, para condiciones heterogéneas predomina el $CaCO_{3(s)}$. La incorporación de calcio al medio modifica al sistema y favorece la formación del $CaCO_{3(s)}$ de forma inmediata.

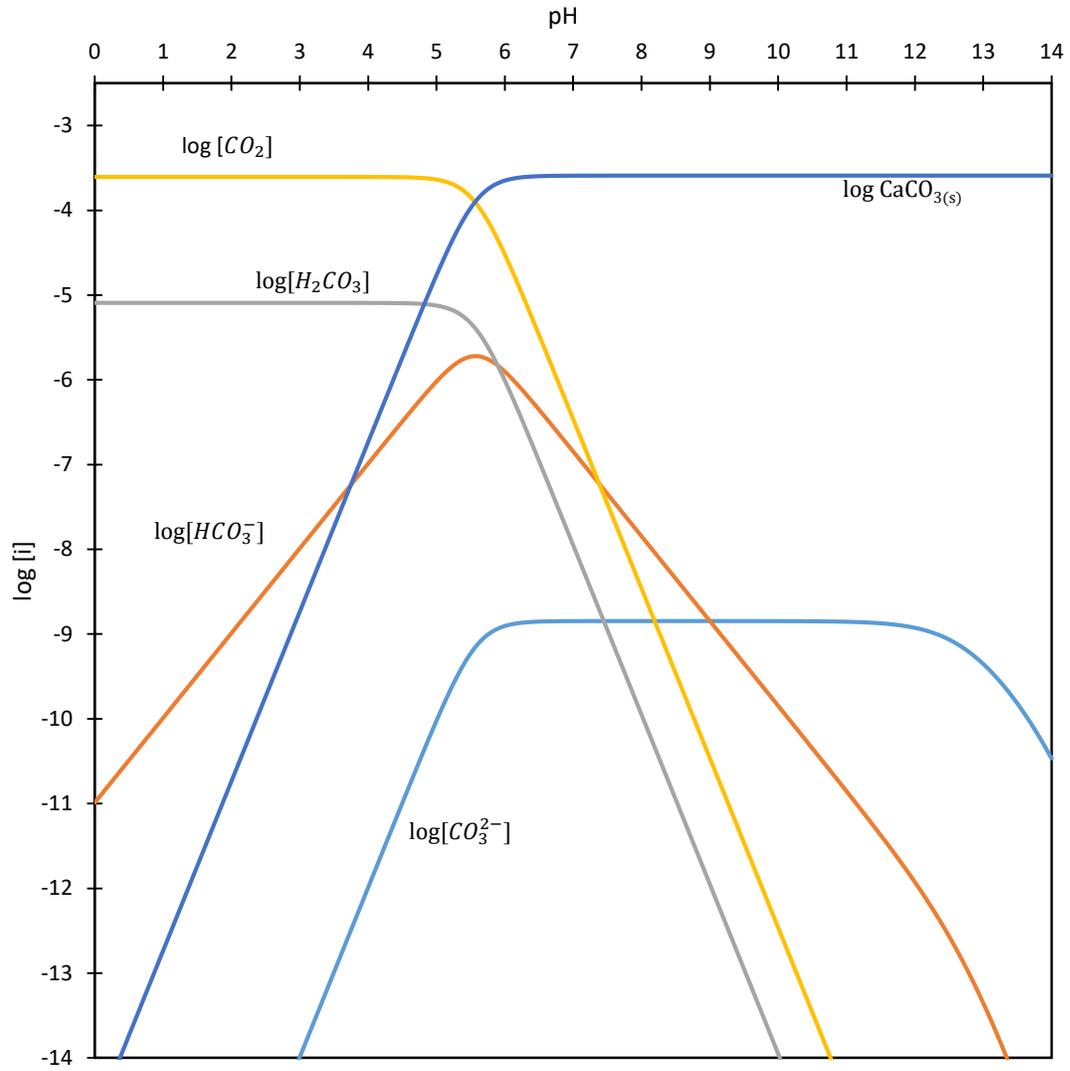


Figura 4. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas en disolución para el sistema de carbonatos en medio heterogéneo considerando un precipitado de $\text{CaCO}_{3(s)}$ y una concentración inicial $\log C_0 = -3.4$.

2. Hipótesis

Se ha demostrado la posibilidad de emplear membranas permeables a CO_2 para la modificación de sensores de pH basados en electrodos de vidrio y la cuantificación de pCO_2 en medios acuosos, por lo que será posible extender esta aplicación para construir una sonda conformada por un sensor de pH basado en óxidos de tungsteno(VI) ($\text{WO}_{3(s)}$) y una membrana selectiva a CO_2 para la cuantificación del pCO_2 en el medio marino.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es construir y caracterizar un prototipo de sonda potenciométrica para determinar pCO_2 a partir de elementos de bajo costo, usando un sistema potenciométrico de dos electrodos (electrodo indicador de $\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$ y electrodo de referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$).

3.2 Objetivos particulares

Los objetivos particulares de este trabajo son:

- Calibrar un electrodo indicador con la interfase $\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$ vs. un electrodo de referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$ usando disoluciones amortiguadoras de pH y fijando la fuerza iónica por medio de sales inertes como NaCl o Na_2WO_4 para conocer el intervalo de pH en donde el sistema potenciométrico opera de forma adecuada.
- Proponer un modelo de reactividad química en disolución para la estimación del pCO_2 a partir del potencial registrado por el prototipo de sonda.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos del modelo de reactividad química en disolución, incluyendo la constante de distribución (K_D) de CO_2 a través de una malla de teflón para caracterizar este material.
- Comparar los resultados de pCO_2 estimados a partir de ecuaciones termodinámicas con valores experimentales de muestras recolectadas en la

zona de estudio (observatorio costero del cambio global de Mazatlán, Sinaloa, México).

4. Método

4.1 Desarrollo de una sonda de pCO₂ tipo Severinghaus

El sistema potenciométrico para la medida de pCO₂ fue introducido por primera vez en 1958 (Clarke et al., 2017). Este sistema electroquímico consiste en un sensor selectivo al pH aislado de la muestra usando una membrana permeable a gases. Los electrodos que se encuentran aislados del medio están en contacto con una disolución amortiguadora preparada a partir de carbonato ácido de sodio y una sal inerte como cloruro de sodio. Al interior de la celda se encuentra el sistema de monitoreo potenciométrico: un sensor de pH junto con un ER que completa al sistema sumergido en la disolución amortiguadora. Se minimiza la distancia entre la membrana permeable a gases y la zona sensible del sensor selectivo a pH (es decir, el sensor de encuentra muy próximo a la membrana polimérica) para disminuir el tiempo de respuesta (Taillefert et al., 2000).

El CO₂ puede difundir a través de la membrana polimérica como el politetrafluoroetileno (teflón PTFE) marca Southland ES65001HD y afectar el nivel de acidez del sistema químico presente dentro de la celda de pCO₂. Este valor de pH es estrictamente dependiente de la cantidad de dióxido de carbono que permea de forma reversible a través de la membrana y se incorpora en el electrolito, pues un incremento en la concentración de CO₂ en la matriz modifica la distribución de concentraciones molares efectivas de las entidades químicas del sistema, acidifica el amortiguador de NaHCO₃ que se encuentra en estrecho contacto con el sistema de monitoreo de pH (Zosel et al., 2011) y provoca una diferencia de potencial asociable al sensor. Este fenómeno es utilizado para determinar la concentración de dióxido de carbono en la disolución. La ecuación 29 muestra el balance

de carga esperado para el sistema amortiguado presente en la celda interna de una sonda de pCO₂ tipo Severinghaus:

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad 29$$

La ecuación 30 muestra la dependencia de la concentración de CO₂ con respecto a las variables presentes en el balance de masa (ecuación 29):

$$[CO_2] = \frac{[H^+] + [Na^+][H^+] - K_W}{K_1 \left(1 + \frac{2K_2}{[H^+]}\right)} \quad 30$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación ácida del sistema de carbonatos (ecuaciones 15 y 16). Si la concentración de carbonato se encuentra en un intervalo de 0.01 a 0.001M, la ecuación 30 puede ser simplificada como (Cortón et al., 1999):

$$[CO_2] = \frac{[Na^+][H^+]}{K_1} \quad 31$$

Existe una concentración fija de carbonato ácido de sodio dentro de la celda interna, y por tanto de sodio, por lo que se puede escribir esta expresión con una constante condicional K' (Cortón et al., 1999):

$$\frac{[Na^+]}{K_1} = K' \quad 32$$

y al sustituir la ecuación 32 en la ecuación 31, se obtiene:

$$[CO_2] = K'[H^+] \quad 33$$

K' se determina como la pendiente en un proceso de calibración de la sonda y puede ser omitida en las siguientes expresiones. Por otro lado, la relación termodinámica del potencial asociado a la partícula H⁺ es:

$$E_H = -R'TpH \quad 34$$

donde $R' = (R \ln 10) / F$; R es la constante universal de los gases y F es la constante de Faraday. Finalmente, como se determina el potencial con respecto a dos interfases y se considera como una diferencia de potencial eléctrico, la ecuación 34 debe escribirse como:

$$\Delta E_H = -R'T\Delta(pH) \quad 35$$

Dado que los cambios en el nivel de acidez se deben exclusivamente a la adición de una nueva concentración de CO_2 en la disolución amortiguadora, entonces se debe sustituir en la ecuación 35, $\Delta(\log[\text{CO}_2])$ y puede escribirse como:

$$\Delta E = -R'T\Delta(\log[\text{CO}_2]) \quad 36$$

Esto indica que sensor debería presentar una respuesta lineal entre ΔE_H y $\log \text{CO}_2$ debido a la difusión de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ de la disolución, a través de la membrana, hacia la disolución interna correspondiente al electrolito soporte. Sin embargo, la detección de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ de forma potenciométrica es prácticamente imposible en ambientes de alta alcalinidad debido a que la presencia del $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ es mínima en condiciones de pH altamente alcalinos (Figura 3). La selección del sensor para el desarrollo de una sonda de este tipo es pues de vital importancia.

El empleo de un electrodo combinado de vidrio suele ser la opción más frecuente debido a su amplio intervalo de respuesta y su excelente selectividad. Sin embargo, la construcción de electrodos de vidrio requiere infraestructura especializada para el desarrollo de membranas de vidrio selectivas a pH y su posterior incorporación en un electrodo combinado de pH. Por lo tanto, existe una gran área de oportunidad para el desarrollo de sensores basados en óxidos metálicos que puedan cubrir las necesidades de análisis en situaciones en donde el electrodo combinado de vidrio deja de ser una buena opción. Sin embargo, los óxidos metálicos como sensores de pH presentan baja selectividad y tienen interferencias por la presencia de pares redox.

La sonda tipo Severinghaus desarrollada para presente trabajo (Figura 5) fue instalada sobre una sección de una jeringa cilíndrica cuyas dimensiones comprenden una altura de 2.14 cm y un diámetro interno de 15.9 mm. Uno de los extremos de la celda es cerrado con un tapón de hule que tiene dos orificios hechos a la medida de los electrodos. El otro extremo es cerrado por medio de una sección de teflón PTFE. Al introducir los electrodos al interior de la celda a través de los orificios del tapón de hule, la sonda presenta una altura promedio de 15.0 cm. Dentro de la celda se encuentran 2.0 mL de una disolución de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ con un $\text{pH} = 8.34$.

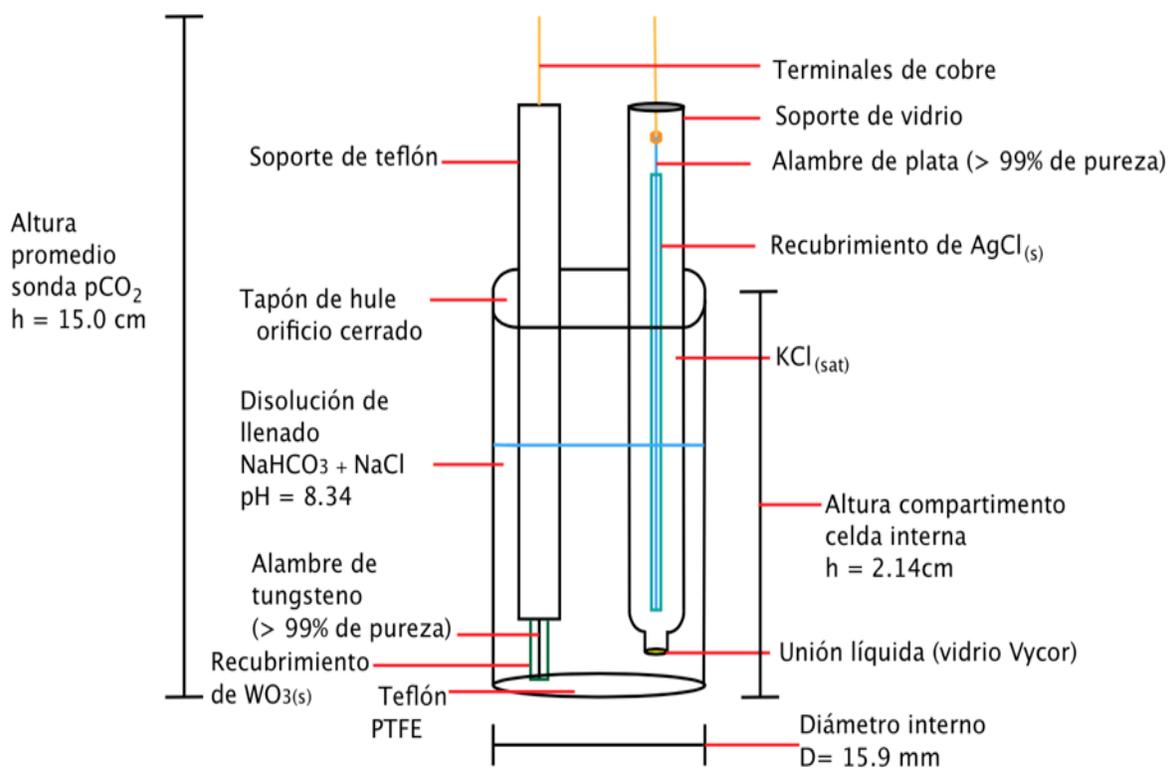


Figura 5. Diagrama de la sonda tipo Severinghaus desarrollada localmente empleando un sistema potenciométrico con dos electrodos, una membrana de teflón PTFE marca Southland ES65001HD y una disolución interna amortiguadora de pH preparada a partir de NaHCO_3 y una sal de sodio. (NaCl o Na_2WO_4).

4.2 Calibración de la sonda de pCO_2

Se diseñó un sistema de calibración (Figura 6) para verificar la respuesta de la sonda a distintos niveles de pCO_2 . Se ensambló a una llave de tres vías, una jeringa de 5.0 mL que

sirve de reservorio para la disolución patrón de NaHCO_3 $C_0 = 0.1261 \text{ mol L}^{-1}$. Al extremo contrario de la llave de tres vías se ensambló una manguera de plástico. La manguera se introdujo en una celda de capacidad máxima operable $V = 40 \text{ mL}$ (celda externa). De forma paralela, se colocó en la celda externa un tapón de hule a la medida de la celda externa y cuyo único orificio permite colocar la celda interna de la sonda de pCO_2 . La celda externa contiene 20.0 mL de una disolución amortiguadora de fosfatos $C_0 = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$ y un $\text{pH} = 2.08$. En este medio se llevó a cabo la reacción con la disolución patrón de NaHCO_3 proveniente de la jeringa de 5.0 mL .

Se realizó una adición de 0.5 mL y se registró la diferencia de potencial entre los dos electrodos con un tiempo adquisición total de 2000 s . Este procedimiento se repitió hasta completar 5.0 mL en un total de 10 adiciones. El objetivo de estas adiciones radica en propiciar la difusión del CO_2 generado *in situ* en la cámara exterior hacia la cámara interior por medio de su paso a través de la membrana de teflón PTFE marca Southland ES65001HD. La diferencia relativa de concentraciones de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ entre los lados de la membrana es función de una constante de distribución (K_D) para este material. La determinación de esta constante se llevó a cabo evaluando el comportamiento de cuatro disoluciones distintas de llenado de la cámara interna, marcadas como A, B, C y D (Tabla 2). La preparación de estas disoluciones se llevó a cabo con material volumétrico.

Tabla 2. Características de las cuatro disoluciones internas ensayadas para la sonda de pCO_2 .

Disolución interna	Concentración de NaHCO_3 [mol L^{-1}]	Sal de sodio empleada	I [mol L^{-1}]
A	1.261×10^{-2}	NaCl	0.7
B	1.261×10^{-3}	NaCl	0.7
C	1.261×10^{-3}	Na_2WO_4	0.7
D	1.261×10^{-4}	Na_2WO_4	0.7

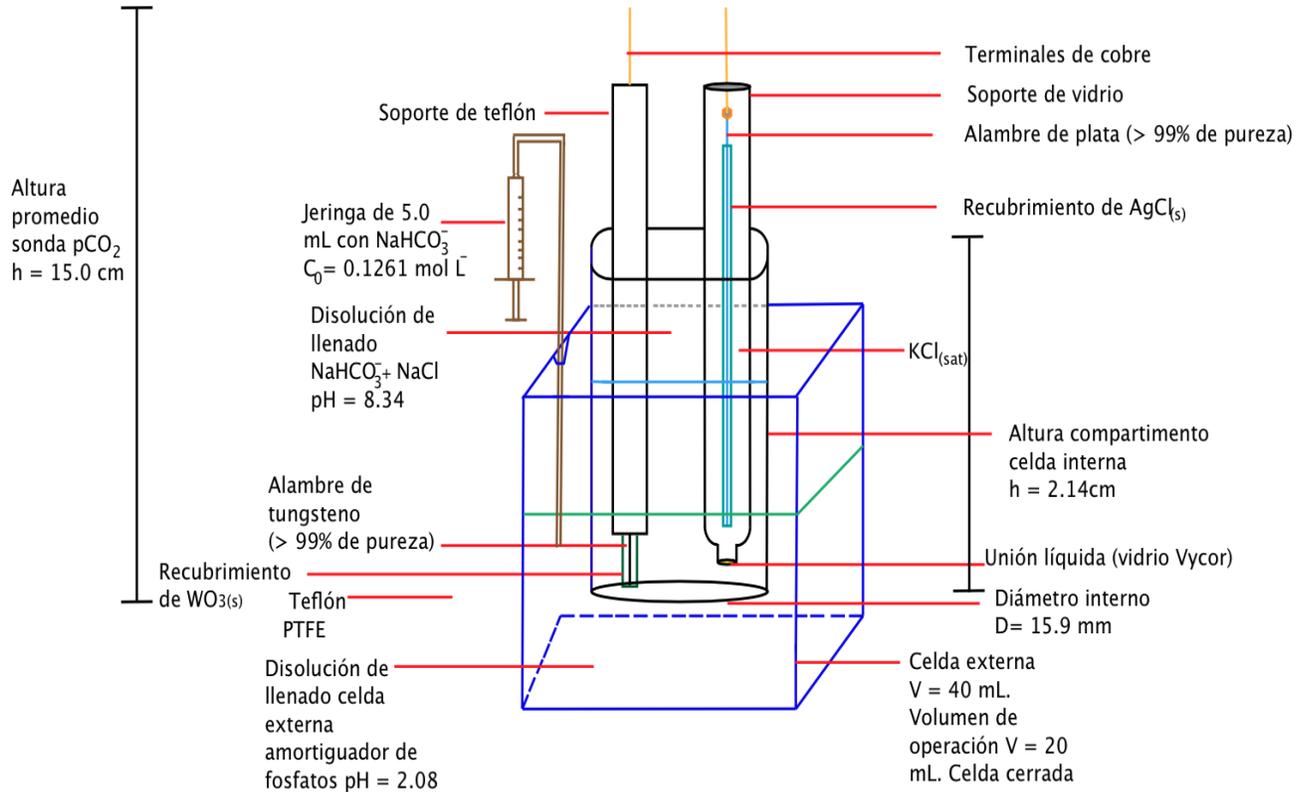


Figura 6. Esquema de calibración para la sonda de pCO_2 desarrollada localmente. Sistema potenciométrico conformado por EI: $W^0 | WO_3(s) | ER: Ag^0 | AgCl(s) |$. Se empleó un electrolito de $NaHCO_3$ disolución de llenado con capacidad de amortiguamiento del pH y de la fuerza iónica (usando $NaCl$ o Na_2WO_4 como electrolito verdadero). Este arreglo se conectó con la celda externa por medio de una malla de teflón PTFE con propiedades de permeabilidad a CO_2 . Celda externa: se empleó una celda de plástico con una capacidad máxima $V = 40 \text{ mL}$ y se aisló de la atmósfera por medio de un tapón de hule que sostenía la celda interna. La celda externa contenía el medio de reacción, una disolución amortiguadora de fosfatos $pH = 2.08$, $C_0 = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3 Estimación de pH por medio de funciones apuntador

4.3.1 Función apuntador para la celda externa

Las dimensiones de la celda externa no permitían introducir un electrodo combinado de vidrio para medir el pH, por lo que el proceso no fue monitoreado directamente. Para la resolución del polinomio (ecuación 37) se utilizó la función apuntador, un recurso matemático que permite conocer el valor del pH en equilibrio de un sistema multicomponente, independientemente del número de equilibrios concurrentes que

acontezcan. Con ayuda de los balances de materia (ecuación 37) es posible conocer un valor para el cual se resuelve la ecuación planteada.

El balance de materia protónico considera las formas químicas en las que se puede encontrar la especie H^+ ionizable o solvatada en el medio y que contribuye a la acidez del sistema, por lo que resolver esta igualdad permite conocer el valor de pH presente para el sistema en estudio. Así, la distribución del sistema ácido – base de carbonatos y fosfatos en el medio pueden ser estimados mediante la asociación con el valor del pH y las concentraciones analíticas totales:

$$[H^+]_T = [H^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] \quad 37$$

Las especies químicas se pueden expresar en términos de la fracción molar relativa que se encuentra en función del pH:

$$[H^+]_T = [H^+] + C_{Na_3PO_4} \varphi_{HPO_4^{2-}} + 2C_{Na_3PO_4} \varphi_{H_2PO_4^-} + 3C_{Na_3PO_4} \varphi_{H_3PO_4} + C_{Na_2CO_3} \varphi_{HCO_3^-} + 2C_{Na_2CO_3} \varphi_{H_2CO_3} \quad 38$$

El equilibrio protónico en un amortiguador de fosfatos preparado a partir del par conjugado $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ contempla, en la incorporación al modelo, todas las especies presentes en los equilibrios ácido – base del sistema de fosfatos en disolución. Debe considerarse también que el pH del amortiguador de fosfatos $pH = 2.08$ es modificado tras cada adición de $NaHCO_3$ a la celda externa y que el balance de masa debe incorporar al sistema de carbonatos. Por lo tanto, es necesario conocer las concentraciones analíticas tanto del amortiguador a $pH = 2.08$ como el de la disolución patrón de $NaHCO_3$.

Debe suponerse la formación *in situ* del par conjugado $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ a partir de 2.5 equivalentes de HCl y 3.0 equivalentes de H_3PO_4 para favorecer el amortiguamiento del H vía un amortiguador ácido – base. Al multiplicar 2.5 por la concentración del amortiguador y sumar la alícuota de carbonato patrón agregado es posible obtener un valor de pH. Este

valor de pH se encuentra cercano al pH de amortiguamiento del anfolito de NaHCO_3 . Al restar la concentración analítica inicial del amortiguador de fosfatos, se obtiene un mínimo para la función que corresponde a la concentración de iones H^+ totales en la disolución y que finalmente fijan el valor de pH. Durante el proceso de calibración, el intervalo de pH varía entre 2.08 y 1.89. El pH para el valor mínimo de la función apuntador (Figura 7) se obtiene para un punto específico en el proceso de calibrado e indica la condición de pH en equilibrio tras una adición de NaHCO_3 .

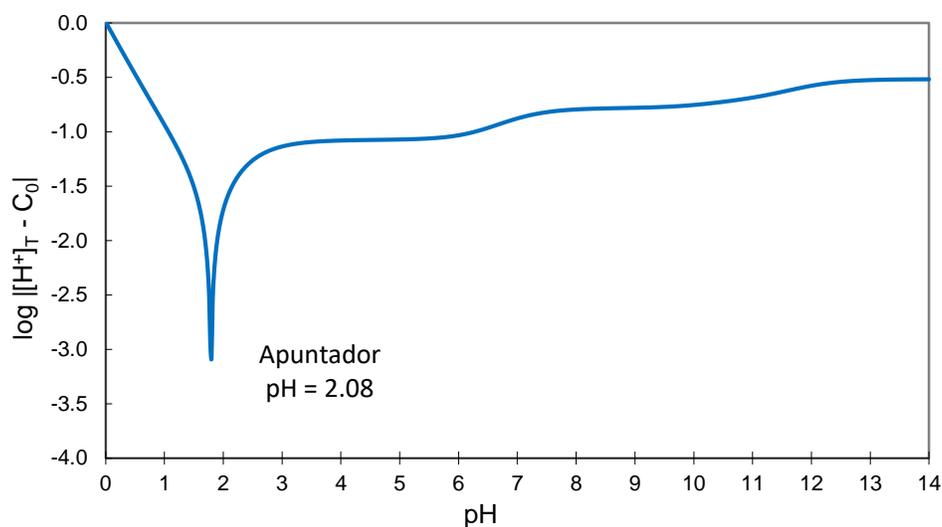


Figura 7. Función apuntador para la celda externa en el inicio de la calibración ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4 C_0 = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$).

En el intervalo de pH de trabajo la especie de carbonatos que predomina es $\text{CO}_{2(\text{ac})}$. Al agregar NaHCO_3 a una disolución amortiguadora con el par conjugado $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ con un pH = 2.08, el equilibrio químico tiende a la máxima producción de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ a partir de los carbonatos totales disponibles. En la Tabla 3 se presentan los valores de pH estimados para cada adición de carbonato patrón al sistema de calibración, así como la máxima concentración esperada de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ producida en la celda externa

Tabla 3. Concentraciones máximas producidas de $CO_{2(ac)}$ en celda externa durante el proceso de calibración. N = número de adición, pH calculado con la función apuntador.

N	Volumen [mL]	pH	$CO_{2(ac)}$ [ppm]
0	0.0	2.08	0.0
1	0.5	1.82	135.3
2	1.0	1.80	316.7
3	1.5	1.78	387.0
4	2.0	1.74	504.3
5	2.5	1.72	616.4
6	3.0	1.70	723.6
7	3.5	1.68	826.2
8	4.0	1.66	924.6
9	4.5	1.64	1018.9
10	5.0	1.62	1109.5

4.3.2 Función apuntador para la celda interna

Al igual que para la celda externa, es necesario conocer la condición de equilibrio de los protones con el sistema de carbonato solvatados en el medio acuoso de la celda interna. El sensor de pCO_2 fue construido a partir de un sistema de monitoreo potenciométrico basado en dos electrodos y la respuesta del arreglo fue calibrada con respecto al nivel de acidez del medio. Con el fin de corroborar que el pH de inicio de la calibración corresponda al pH en equilibrio del sistema presente en la celda interna, se decidió aplicar la función apuntador a las condiciones de la disolución interna de la sonda.

El potencial indicado por el EI se comparó con el valor obtenido con la función apuntador y se corrigió para igualar el potencial. A diferencia de la celda externa, en la celda interna las especies con propiedades ácido–base involucradas son exclusivamente la correspondientes al sistema de carbonatos, con el balance de masa:

$$[H^+]_T = [H^+] + C_{Na_2CO_3} \varphi_{HCO_3^-} + 2C_{Na_2CO_3} \varphi_{H_2CO_3} \quad 39$$

Al igual que en el caso anterior, la igualdad está propuesta en función de la concentración analítica de la disolución de $NaHCO_3$ y el pH. La neutralización de la base de Na_2CO_3 requiere un equivalente de HCl para generar la especie amortiguadora *in situ*. El $NaHCO_3$ es una

especie que puede reaccionar con los protones ácidos solvatados por una disolución acuosa para producir tanto H_2CO_3 como CO_3^{2-} . Debido a esto, la especie de NaHCO_3 funciona como un amortiguador de pH. Se calculó el pH de amortiguamiento a partir de la ecuación 39 con la concentración de NaHCO_3 y las fracciones molares relativas. Al resolver la igualdad en función de la concentración de protones totales y restar la concentración inicial de todas las especies, su logaritmo muestra un mínimo en una curva (Figura 8). Este mínimo se encuentra asociado a la concentración de protones totales en la disolución y fija el valor de pH al cual se encuentra la muestra. Este valor de pH se presenta al inicio de la calibración de la sonda de pCO_2 , cuando aún no se ha generado $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda externa.

La función apuntador (Figura 8) indica que el pH en equilibrio del sistema en la celda interna, sin adición de CO_2 al sistema, es 8.34. Durante el proceso de calibrado se registró el pH al inicio de la calibración. Se comparó el valor de pH registrado por el EI con el valor de pH indicado por la función apuntador. Después se sumaron las unidades requeridas de pH al valor indicado por el EI para que correspondiera al valor presentado en la función apuntador. Finalmente, se aplicó la corrección del mismo valor a todos los valores de pH obtenidos en el proceso de calibración.

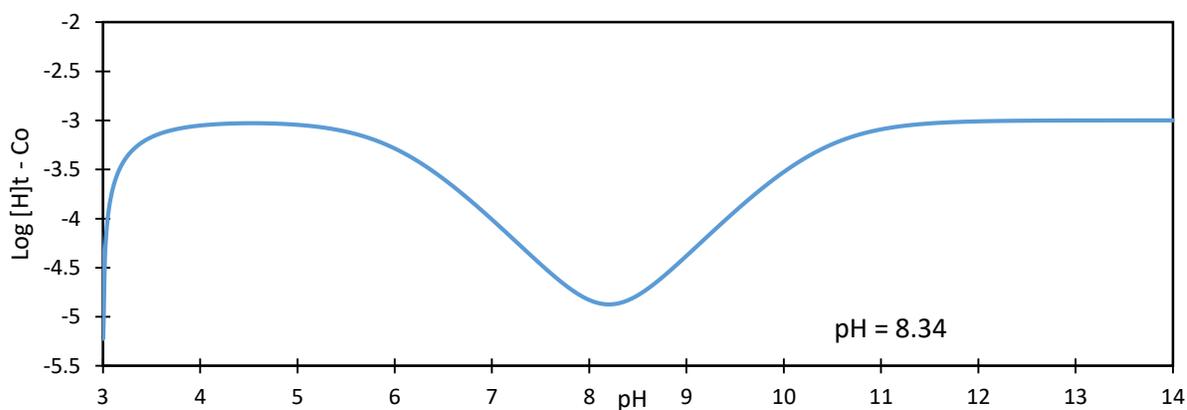


Figura 8. Función apuntador para la celda interna en donde $\text{NaHCO}_3 C_0 = 0.1261 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4 Estimación de K_D

En este trabajo se realizó una caracterización preliminar de la membrana de teflón PTFE marca Southland ES65001HD para su uso como membrana permeable al CO_2 en medios acuosos. Se propuso una constante de distribución de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ K_D y un método para estimarla a partir de mediciones experimentales durante la calibración de la sonda de pCO_2 .

Para su cálculo es necesario conocer la concentración de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ al exterior y al interior de la celda. Para cada punto de la calibración (Tabla 3) se registró el potencial durante 2000 s. Tras cada adición el potencial varió debido a la producción de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ a causa de la adición de NaHCO_3 durante la calibración. Esto tiende a modificar los niveles de acidez del medio, cambios registrados por el EI del sistema potenciométrico. Se comparó el valor de pH indicado por el EI con el valor de pH estimado con la función apuntador y se sumaron las unidades requeridas para que el valor registrado por el EI fuera igual al estimado por la función apuntador. El ΔpH aplicado al primer punto se aplicó por igual a todos los puntos de la calibración.

Una vez corregidos los valores de pH obtenidos, se aplicó un modelo para conocer la presión parcial de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ con la función apuntador. Para ello, se propuso una concentración hipotética de carbonatos presente en la celda interna, estimada a partir del pH indicado por el EI en la celda interna para cada punto de la calibración. En el modelo se integró la concentración inicial de la disolución interna (C_0) y el pH. Toda vez que la hipótesis del funcionamiento de la sonda es que los cambios de pH se deben exclusivamente a la adición de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda interna, debe presentarse un aumento en la concentración de protones en la celda interna. Esta variación da lugar a una nueva concentración que puede denominarse C^* como:

$$C^* = C_0 + 10^{-\text{pH}} \quad 40$$

Esta nueva concentración hipotética está constituida por la concentración inicial de NaHCO_3 en la celda interna más el $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ recién incorporado. Para predecir correctamente

C^* es necesario considerar que esta nueva concentración se encuentra en función de las especies del sistema de carbonatos con propiedades ácido-base. Se incorporó al modelo las fracciones molares relativas de respectivas especies. La ecuación 40 puede escribirse de forma que:

$$2\varphi H_2CO_2 C^* + \varphi HCO_3^{2-} C^* = C_0 + 10^{-pH} \quad 41$$

que permite conocer la concentración hipotética, C^* , presente en la celda interna como:

$$C^* = \frac{C_0 + 10^{-pH}}{2\varphi H_2CO_2 + \varphi HCO_3^{2-}} \quad 42$$

Con el fin de conocer la fracción que corresponde al $CO_{2(ac)}$ se aplica la ecuación:

$$\log[CO_2] = \log C^* + \log \varphi_{CO_2} \quad 43$$

con la que es posible conocer el $CO_{2(ac)}$ en el interior de la celda para cada punto de la calibración. Se estimó para cada punto la cantidad de $CO_{2(ac)}$ presente en la celda externa (Tabla 3) y en la celda interna. Todos los valores de CO_2 son calculados en unidades de mol L^{-1} , son multiplicados por el peso molar de $CO_{2(ac)}$ (44 g mol^{-1}), por la densidad del medio y por un factor de 1000 para obtener los valores en unidades de ppm (mg kg^{-1}), habitualmente utilizados en los estudios de OA.

Por otro lado, es necesario conocer el $CO_{2(ac)}$ producido en la celda interna, por lo que se debe restar la concentración inicial para un $pH = 8.34$. Tras restar el primer valor a todas las adiciones de la calibración, se conoce el $CO_{2(ac)}$ que difundió espontáneamente a través de la membrana de teflón PTFE. Se restó el valor de $CO_{2(ac)}$ producido en la celda interna del valor que se calculó en la celda externa para cada punto de calibración (Tabla 3). Finalmente, para conocer el K_D se dividió el valor del $CO_{2(ac)}$ difundido entre el valor de $CO_{2(ac)}$ restante en la celda externa como:

$$K_D = \frac{CO_2(\text{difundido})}{CO_2(\text{restante})} \quad 44$$

De esta forma se obtuvieron 10 valores de K_D para una temperatura y una salinidad específica.

4.5 Modelo para estimar el pCO_2 en muestras reales

La pandemia de SARS-CoV-2 imposibilitó comprobar el funcionamiento de la sonda y validar el modelo teórico propuesto en condiciones de campo. De forma alternativa y provisional, se compararon los resultados obtenidos a través del modelo con los valores de pCO_2 , pH y DIC reportados para muestras reales del Observatorio Costero de Mazatlán (Martínez-Galarza, 2020).

Para estimar el $CO_{2(ac)}$ a partir de los parámetros reportados, se asumió que $C^* = DIC$. La fracción molar relativa de CO_2 y las constantes de formación del sistema de carbonatos fueron estimados en base al pH del agua de mar. Una vez conocido el valor de $CO_{2(ac)}$ obtenido a partir de DIC y pH, se aplicó el valor de K_D para estimar la concentración real de CO_2 presente al exterior de la membrana al escribir la ecuación como:

$$[CO_2]_{\text{externo}} = \frac{[CO_2]_{\text{interno}}}{K_d} \quad 45$$

Para determinar el pCO_2 en la celda externa, se multiplicó el $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa, por la constante de solubilidad K_0 [$\text{atm mol}^{-1} \text{L}^{-1}$], que es función de la temperatura y salinidad (Dickson, 2010.):

$$pCO_2 = [CO_2]_{\text{externo}} \times K_0 \quad 46$$

Dado que habitualmente se utiliza la unidad ppm (μatm), el valor se multiplicó por 10^6 .

5. Resultados y discusión

5.1 Calibración de EI de $W^{0}|WO_{3(s)}$

La Tabla 4 presenta la concentración analítica de las disoluciones amortiguadoras preparadas a fuerza iónica $I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$. Debido a la carencia de un mayor número de sesiones experimentales, no se pudieron realizar réplicas de las titulaciones de las disoluciones amortiguadoras por lo que el valor que se presenta es el resultado de una sola determinación y no puede presentarse una incertidumbre asociada. El pH de cada disolución fue determinado con un electrodo combinado de vidrio previamente calibrado con disoluciones amortiguadoras estandarizadas. El sistema potenciométrico fue sumergido en cada una de estas disoluciones por separado para el monitoreo del potencial eléctrico y la posterior correlación con los valores de pH.

Tabla 4. pH y concentración analítica [mol L^{-1}] de las disoluciones amortiguadoras a fuerza iónica $I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$

Amortiguador	pH	Concentración analítica [mol L^{-1}]
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$	0.77 ± 0.05	0.085
$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.08 ± 0.04	0.115
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4.65 ± 0.02	0.018
$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{NaOH}$	6.08 ± 0.05	0.053
TRIS	8.08 ± 0.05	0.080
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9.99 ± 0.02	0.063
$\text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$	12.81 ± 0.02	0.117

Para la calibración, la lectura del potencial fue realizada seis veces para cada disolución. Se obtuvo un registro temporal cada segundo con un multimedidor de voltaje (Steren mul-630). Se monitoreó el potencial indicado por el EI (Figura 9, derecha) para un tiempo total de 500 s.

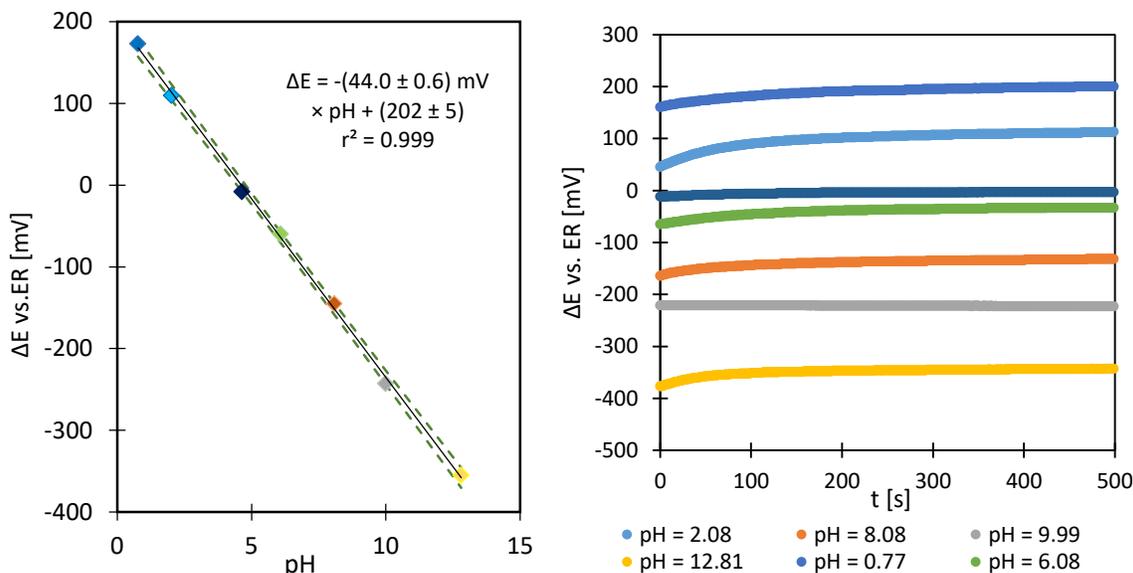


Figura 9. Izquierda: Curva de calibración de pH de un EI de $W^0|WO_3(s)$ con un ER de $Ag^0|AgCl(s)|$ para un tiempo de muestreo de 500 s. Derecha: Registros temporales, donde: azul claro pH = 12.81; amarillo pH = 9.99; gris pH = 8.08; verde pH = 6.08; azul oscuro pH = 4.64; naranja pH = 2.08 y azul marino pH = 0.77.

Los resultados de la presentaron un comportamiento lineal ($r^2 = 0.999$), lo que confirmó que el EI de $W^0|WO_3(s)$ presenta una alta selectividad al protón solvatado en un medio acuoso para un ambiente de salinidad marina ($I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$ fijado con NaCl). El electrodo presentó una pendiente de $44.0 \pm 0.6 \text{ mV}$ por unidad de pH que corresponde a un comportamiento no nernstiano. Las siete curvas mostraron un comportamiento similar y es posible apreciar la diferencia de potencial entre una disolución y otra (Figura 9). Al inicio de algunos registros se observó una clara deriva de potencial (e.g. de 60 a 110 mV para pH = 2.08), el cual es probablemente causado por la falta de equilibrio en el sistema potenciométrico. En algunos casos se observó el equilibrio desde el inicio del registro (e.g. $\sim 200 \text{ mV}$ para pH = 9.99). Con la calibración del EI y los valores teóricos calculados a partir de la función apuntador de la celda interna (sección 4.4.2) fue posible corregir el potencial registrado por la sonda de pCO_2 durante su calibración.

5.2 Disolución interna de la sonda de pCO₂

5.2.1 Análisis de disolución de llenado

Con el fin de conocer qué disolución de llenado era la mejor opción para la sonda de pCO₂, se ensayaron cuatro disoluciones distintas basadas en un amortiguador de NaHCO₃. Se fijó la fuerza iónica con NaCl en dos casos y Na₂WO₄ en los otros dos (Tabla 5).

Tabla 5. Características de las cuatro disoluciones internas ensayadas.

Disolución interna	Concentración de NaHCO ₃ [mol L ⁻¹]	Sal de sodio	I [mol L ⁻¹]
A	1.261×10^{-2}	NaCl	0.7
B	1.261×10^{-3}	NaCl	0.7
C	1.261×10^{-3}	Na ₂ WO ₄	0.7
D	1.261×10^{-4}	Na ₂ WO ₄	0.7

Se realizaron regresiones lineales de las curvas de calibración a distintos tiempos de muestreo (Tabla 6). Por razones prácticas, se decidió tomar un tiempo de 300 s para registrar la lectura de la sonda y promediar los valores de potencial obtenidos. Para este tiempo de muestreo la curva presenta una buena sensibilidad al registrar un cambio de 61.2 ± 1.5 mV / log [CO₂], con una incertidumbre de 2.5 % asociada a la regresión lineal.

Tabla 6. Regresiones lineales del potencial registrado en función de la cantidad de CO₂ producida en la celda externa. La pendiente *m* indica la sensibilidad de la disolución interna sobre los cambios de potencial debido a los cambios en CO₂ y *U_m* es la incertidumbre relativa asociada a la pendiente de la curva de regresión lineal.

t (s)	<i>m</i> [mv / log [CO ₂]]	<i>b</i>	<i>r</i> ²	<i>U_m</i> [%]
60	61.4 ± 1.9	15.1 ± 3.4	0.995	3.0
180	61.3 ± 1.7	14.9 ± 3.1	0.996	2.7
300	61.2 ± 1.5	14.8 ± 2.7	0.996	2.5
360	61.1 ± 1.4	14.6 ± 2.6	0.997	2.3
600	60.9 ± 1.2	14.3 ± 2.1	0.998	1.9

En la Figura 10 se muestran las curvas de adquisición de datos para el proceso de calibración de la sonda de $p\text{CO}_2$ con la disolución interna B. El registro hasta aproximadamente $t \approx 400$ s muestra cierta estabilidad, que se pierde posteriormente. Esta deriva pudo deberse a una difusión no controlada de iones actuando sobre el ER. Posiblemente existió una pequeña fuga en la construcción de ER que dio lugar a que, pasado cierto tiempo, el registro de potencial presente esta variación.

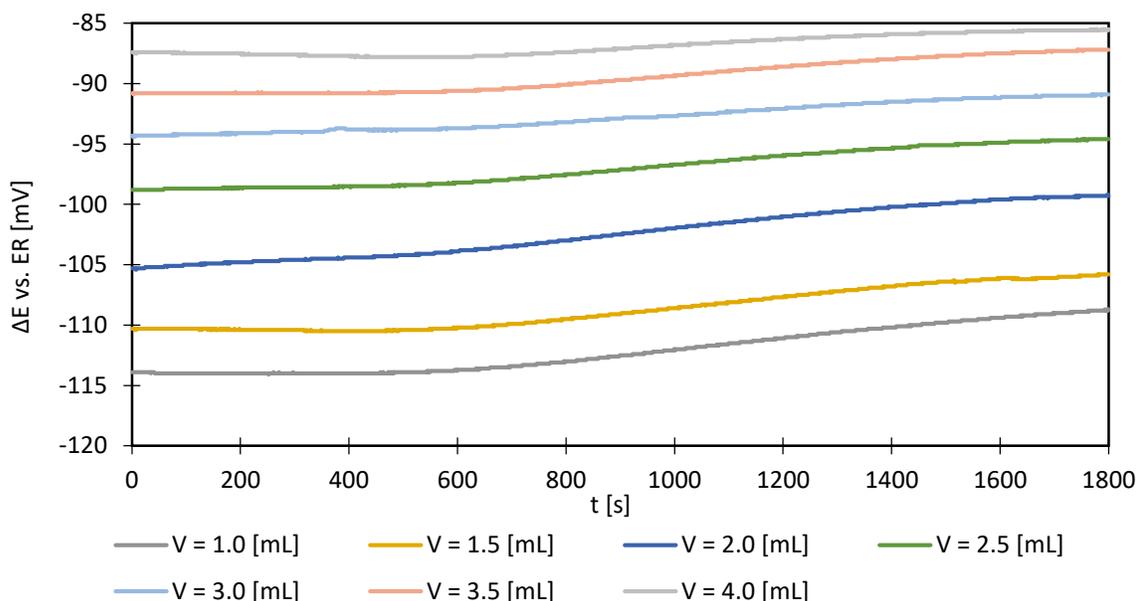


Figura 10. Registro temporal del potencial presentado por el EI vs. ER de las distintas adiciones de patrón de NaHCO_3 , $C_0 = 0.1261 \text{ mol L}^{-1}$

La recta de regresión para un tiempo de muestreo de 300 s (Figura 11) cubre un intervalo lineal, delimitado por dos cinturones de confianza al 95%, entre $-120 < \Delta E [\text{mV}] < -80$. La concentración detectada de CO_2 ocupa un intervalo comprendido entre $-2.1 < \log[\text{CO}_2] [\text{mol L}^{-1}] < -1.6$. La disolución presenta una sensibilidad $m = 61 \text{ mV} / \log [\text{CO}_2]$ y un coeficiente de determinación lineal $r^2 = 0.997$ para $n = 7$.

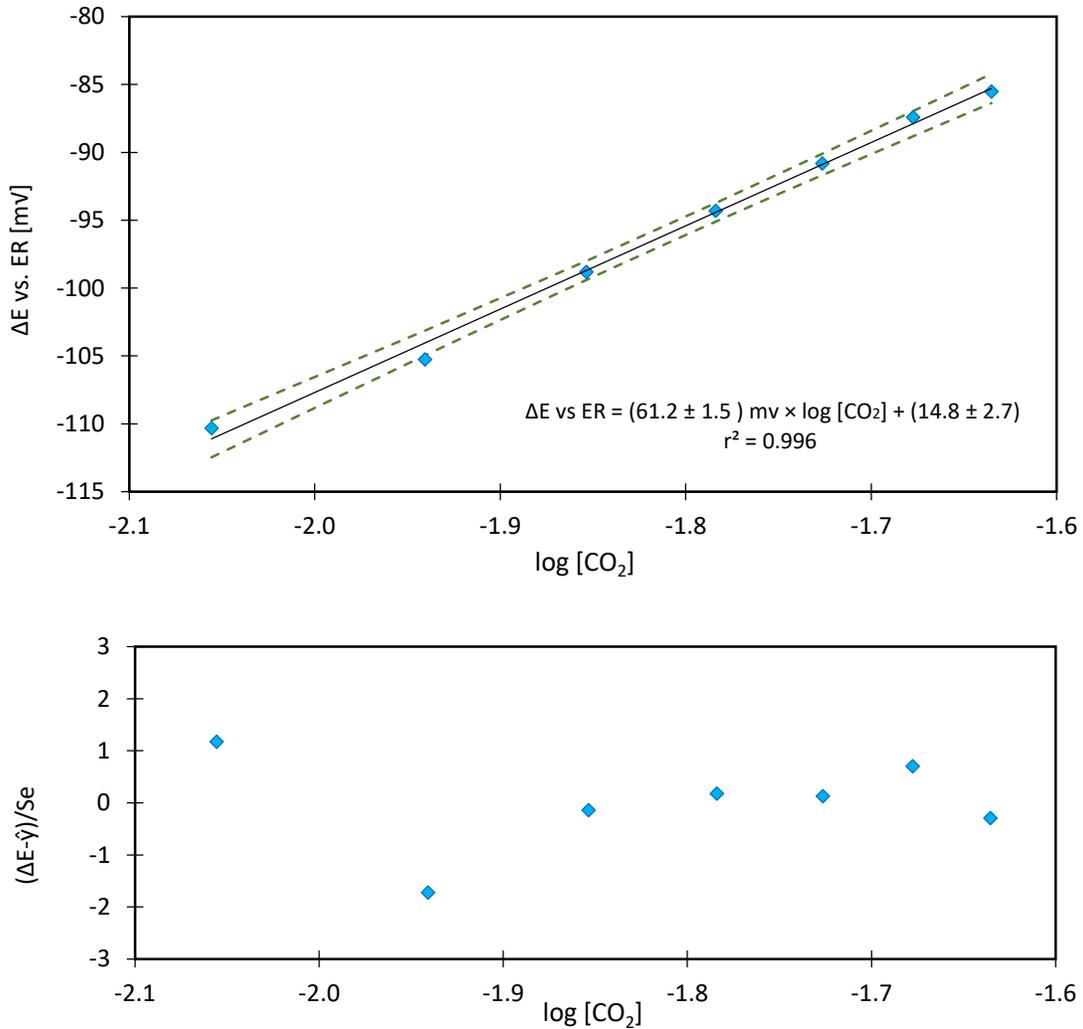


Figura 11. Arriba: Curva de calibración para la disolución interna B a tiempo de muestreo $t = 300$ s. Abajo: análisis de residuales.

Por medio de la constante de Henry (K_0) se estimó el $p\text{CO}_2$ a partir de los valores calculados de $\log [\text{CO}_2]$. La curva de calibración $\Delta E \text{ vs ER} = f(p\text{CO}_2)$ (Figura 12) muestra la resolución de la disolución interna. La curva presentó un intervalo lineal delimitado por dos cinturones de confianza ($\alpha = 0.05$), $100 < p\text{CO}_2[\mu\text{atm}] < 700$ para un intervalo de potencial $-130 < \Delta E \text{ vs. ER [mV]} < -90$ con una resolución $m = (15.1 \pm 0.6) \mu\text{atm/mV} \times \Delta E \text{ vs. ER}$ y un coeficiente de determinación $r^2 = 0.989$ para $n = 9$.

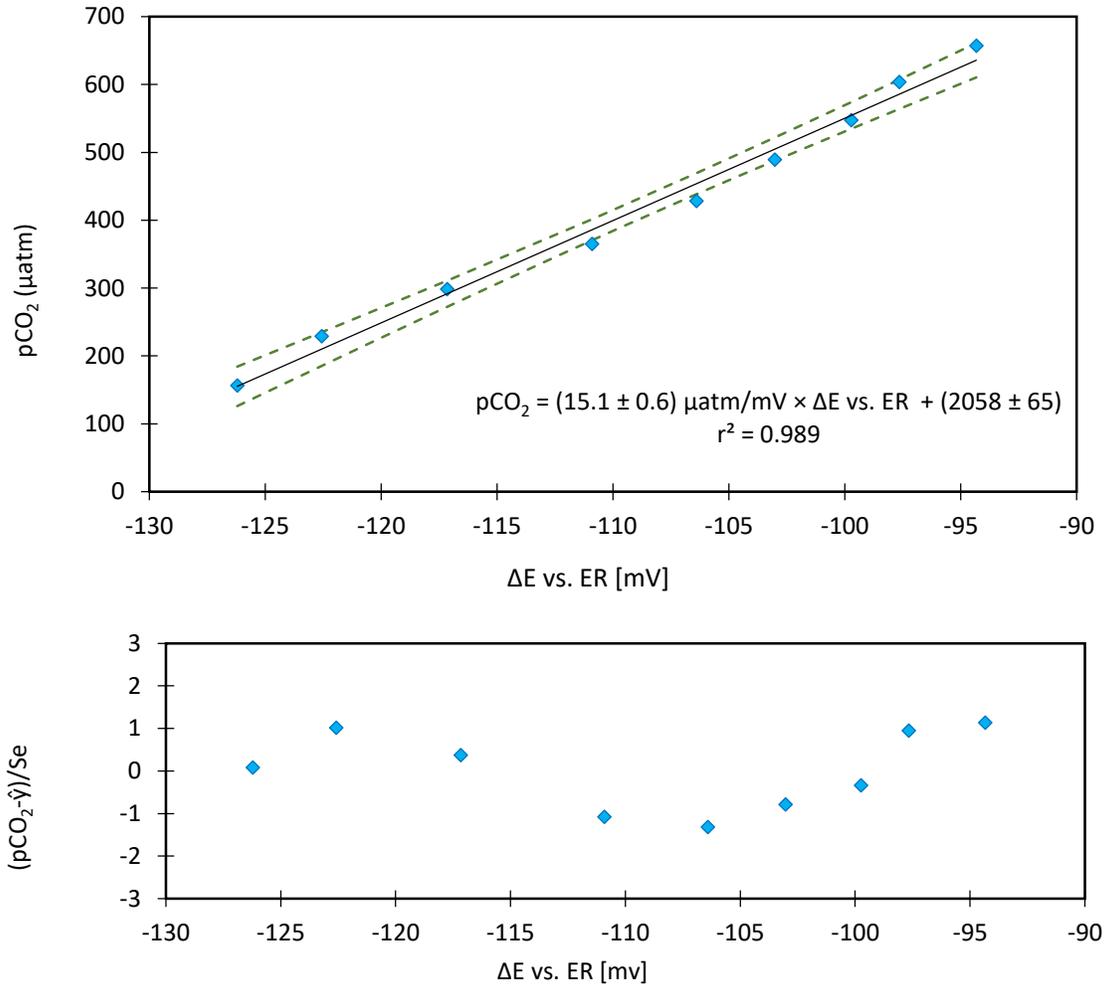


Figura 12. Arriba: Curva de calibración $p\text{CO}_2 = f(\Delta E \text{ vs. ER})$ [mV] para $n = 9$. Abajo: Análisis de residuales.

Durante el proceso de acidificación del medio debido a la incorporación de una nueva cantidad de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ a la celda interna, existe un intercambio de protones entre el medio acuoso y el HCO_3^- . Ya que se intercambia el equivalente a un protón por cada molécula equivalente de NaHCO_3 , el equilibrio es una línea recta con pendiente igual a -1 (Figura 13). La curva presenta un intervalo lineal delimitado por dos cinturones de confianza ($\alpha = 0.05$), $-5.3 < \log [\text{CO}_2] [\text{mol L}^{-1}] < -3.9$ para un intervalo de $\text{pH } 6.9 < \text{pH} < 8.5$ con una pendiente $m = - (1.000 \pm 0.004)$ y un coeficiente de determinación $r^2 = 0.999$ para $n = 11$.

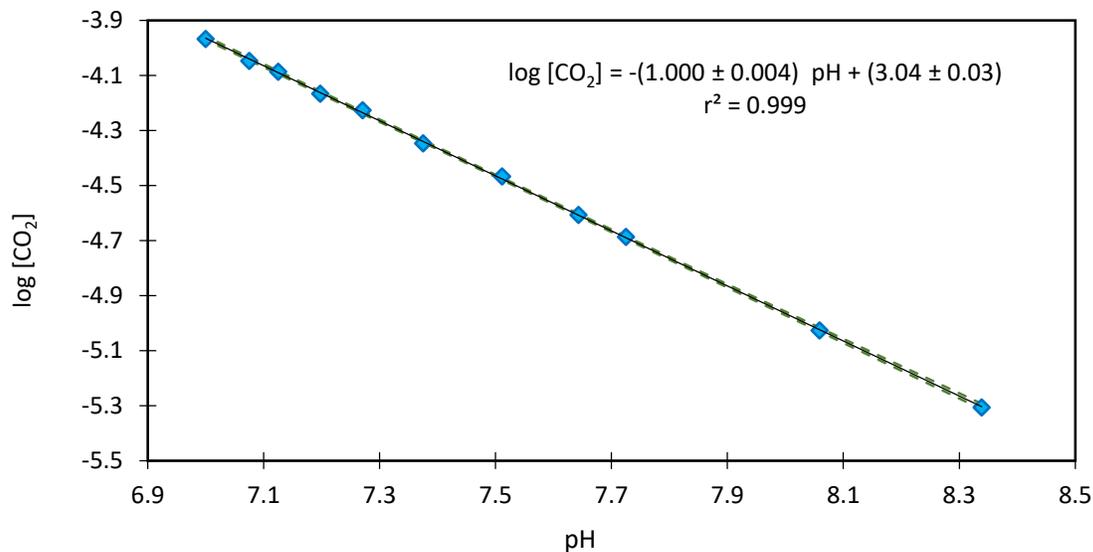


Figura 13. Curva de calibración interna $\log [CO_2] = f(pH)$, $n = 11$

De las cuatro disoluciones ensayadas se escogió la disolución B como la más apropiada porque, con respecto a las otras disoluciones ensayadas, la disolución B presenta una mayor sensibilidad (61.2 ± 1.5 mV / log [CO₂]; Tabla 7) y menor resolución ya que el prototipo permite medir 15.1 ± 0.6 μatm de pCO₂ por cada mV registrado (resolución final del sistema).

Tabla 7. Sensibilidad y resolución para cada disolución interna ensayada.

Disolución	Tiempo de registro [s]	Sensibilidad [mV / log [CO ₂]]	b	r ²
A	300	22.3 ± 0.6	-107.2 ± 1.1	0.996
B	300	61.2 ± 1.5	$+14.8 \pm 2.7$	0.998
C	300	34.3 ± 1.3	-104.4 ± 2.2	0.998
D	300	47.7 ± 1.3	-63.4 ± 2.6	0.994
Disolución	Tiempo de registro [s]	Resolución [μatm / mV]	b	r ²
A	300	29.0 ± 0.9	$+3892 \pm 111$	0.996
B	300	15.1 ± 0.6	$+2058 \pm 65$	0.989
C	300	44.3 ± 1.6	$+7437 \pm 250$	0.992
D	300	30.6 ± 0.6	$+4067 \pm 66$	0.998

5.3 Corrección de constantes de formación del sistema de carbonatos

5.3.1 Formación de HCO_3^-

En las secciones 1.2.3.1 y 1.2.3.2 se presentaron los valores de las constantes de formación aparente para los procesos correspondientes al sistema de carbonato – protón disuelto en un medio acuoso con presencia de una especie sólida de calcio. Podemos utilizar estas constantes para conocer su valor bajo un amplio intervalo de valores de salinidad y temperatura en las que operará la sonda de pCO_2 en condiciones de campo.

La constante de formación aparente de HCO_3^- a partir de $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ se ha reportado para 6 temperaturas (Tabla 8; Stefánsson et al., 2013). La regresión de los logaritmos de la constante de formación en función del inverso de la temperatura absoluta (Figura 14; $R^2=0.998$, $p < 0.05$) fue:

$$\log K_0 = (6.38 \pm 0.41) \times 10^5 \times \left(\frac{1}{T}\right)^2 - (3.48 \pm 0.26) \times 10^3 \times \left(\frac{1}{T}\right) + (14.8 \pm 0.4) \quad 47$$

Tabla 8. Valores de las constantes de formación aparentes a 6 temperaturas para la formación de HCO_3^- en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$.

Temperatura [°C]	$\log K_0$	T [K]	T^{-1} [K^{-1}]
10	10.51 ± 0.01	283.15	3.53×10^{-3}
25	10.35 ± 0.02	298.15	3.35×10^{-3}
40	10.23 ± 0.02	313.15	3.19×10^{-3}
50	10.18 ± 0.03	323.15	3.09×10^{-3}
60	10.15 ± 0.02	333.15	3.00×10^{-3}
80	10.10 ± 0.03	353.15	2.83×10^{-3}

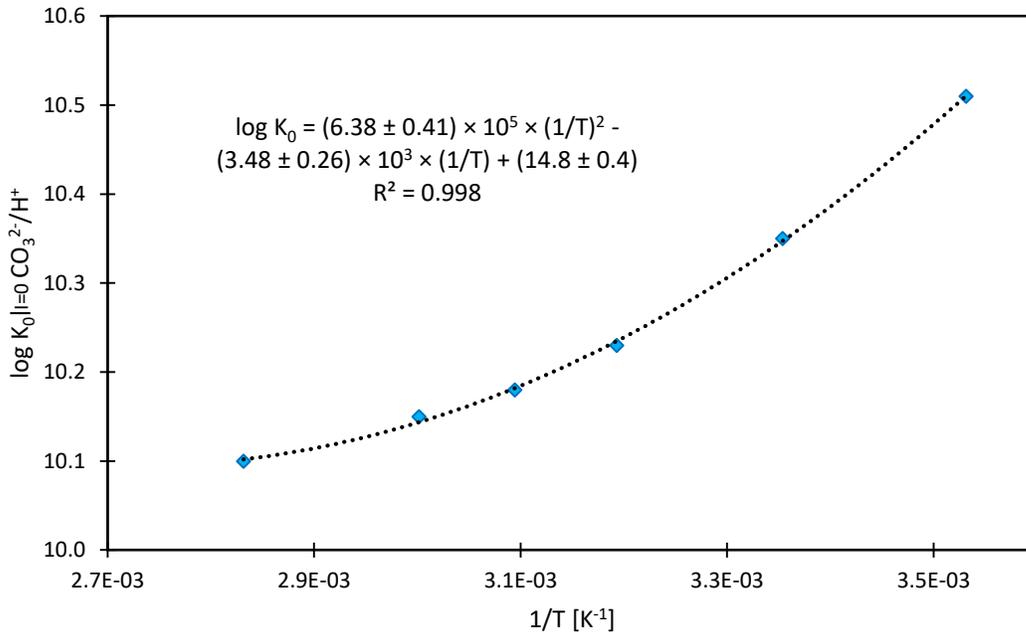


Figura 14. Curva de van't Hoff para a la formación de HCO_3^- en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$

Con los coeficientes de la curva de van't Hoff (Figura 14) se puede calcular la constante de formación termodinámica a la temperatura de trabajo. Con el modelo de Debye – Hückel extendido, se calculó la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para los intervalos de interés $4.0 \leq T[\text{°C}] \leq 40.0$ y $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$. En la Figura 15 se muestra la superficie obtenida al calcular la constante de formación $\log \beta_1^{\text{CO}_3/\text{H}^+}$ para los intervalos de interés.

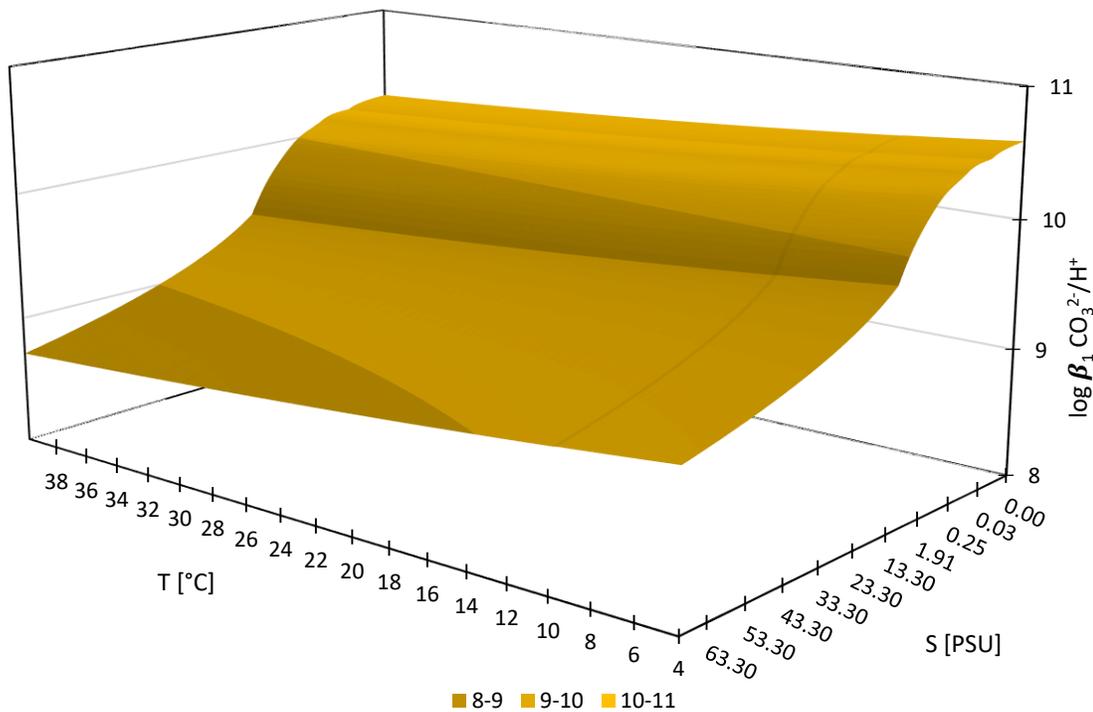


Figura 15. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para HCO_3^- en el sistema de $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$.

La superficie muestra como la temperatura y la salinidad afectan el equilibrio químico. Por un lado, debido al principio de Le Châtelier el equilibrio tiende a desplazarse hacia la formación de los reactivos al disminuir la constante de formación con el incremento en la temperatura, por lo que la formación de la especie molecular HCO_3^- se dificulta. Por otro lado, al aumentar la fuerza iónica la constante dieléctrica del medio aumenta, por lo que tiende a ionizar a las especies moleculares. Esto es notorio al observar que, con el aumento de la salinidad, el equilibrio tiende a la producción de una mayor cantidad de especies iónicas. Para este equilibrio, la mayor concentración de especies iónicas proviene de la reacción de $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ y, para que esto se cumpla, la constante de formación del producto HCO_3^- tiende a disminuir.

5.3.2 Formación de H₂CO₃

La constante de formación aparente de H₂CO₃ a partir de CO₃²⁻ + 2H⁺ se ha reportado para tres temperaturas (Tabla 9; Wang et al., 2010). El modelo termodinámico propuesto por van't Hoff permite conocer la entalpía de formación y la entropía asociada a un proceso químico (Galaon et al., 2011). El carácter no lineal en una curva de van't Hoff se asocia a la presencia de cambios de posición del átomo de hidrogeno dentro de la estructura misma de la molécula, fenómeno conocido como tautomerismo (Lima et al., 2020). Termodinámicamente, la pendiente asociada a la curva revela el carácter de espontaneidad de la reacción. La pendiente positiva, indica que $\Delta H_r < 0$ y al suponer que la entropía de la reacción aumenta, es posible predecir que la reacción se lleva a cabo de forma espontánea. La regresión de los logaritmos de la constante de formación en función del inverso de la temperatura absoluta (Figura 16; $r^2 = 0.945$) fue:

$$\log K_0 = (956 \pm 161) \times \left(\frac{1}{T}\right) + (0.48 \pm 0.53) \quad 48$$

Tabla 9. Valores de constantes aparentes a 3 temperaturas distintas para la formación de H₂CO₃ en el sistema CO₃²⁻ - H⁺ (Wang et al., 2010).

T [°C]	log K ₀	T [K]	T ⁻¹ [K ⁻¹]
6.6	3.54 ± 0.09	279.75	3.57 × 10 ⁻³
16.0	3.59 ± 0.08	289.15	3.46 × 10 ⁻³
25.0	3.70 ± 0.03	298.15	3.35 × 10 ⁻³

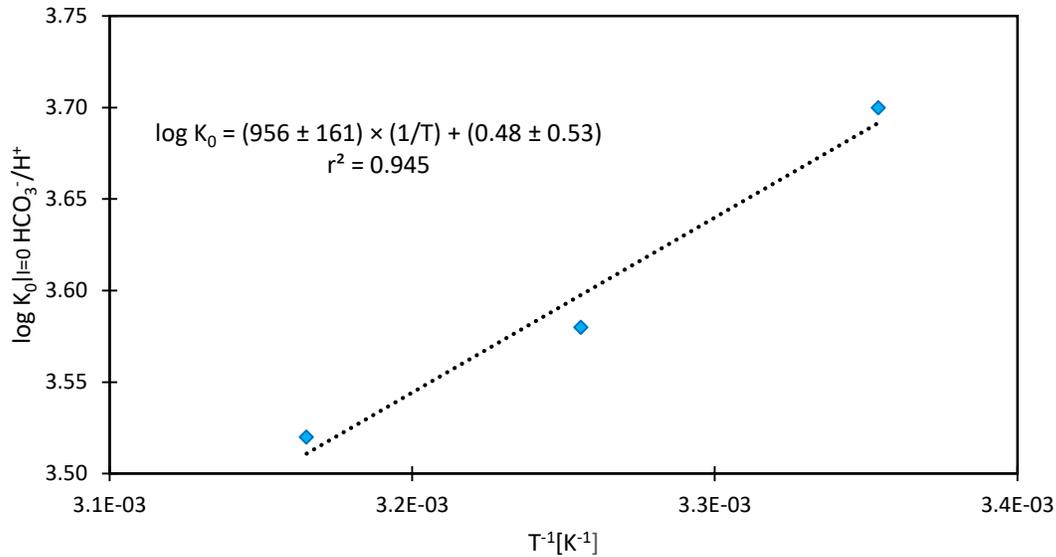


Figura 16. Curva de van't Hoff calculada a partir de las constantes de formación aparente de la especie H_2CO_3 .

En la Figura 17 se muestra la superficie obtenida tras calcular la constante de formación $\log \beta_2^{\text{CO}_3/\text{H}^+}$ para intervalos de T y S de $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 40.0$ y $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$. La superficie muestra que al aumentar la salinidad disminuye la constante de formación del producto H_2CO_3 , por lo que predominan las especies iónicas sobre el de las especies moleculares al aumentar la constante dieléctrica del medio. Además, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el valor de la constante de formación aumenta muy ligeramente en función de la temperatura, por lo que disminuye la concentración de las especies iónicas.

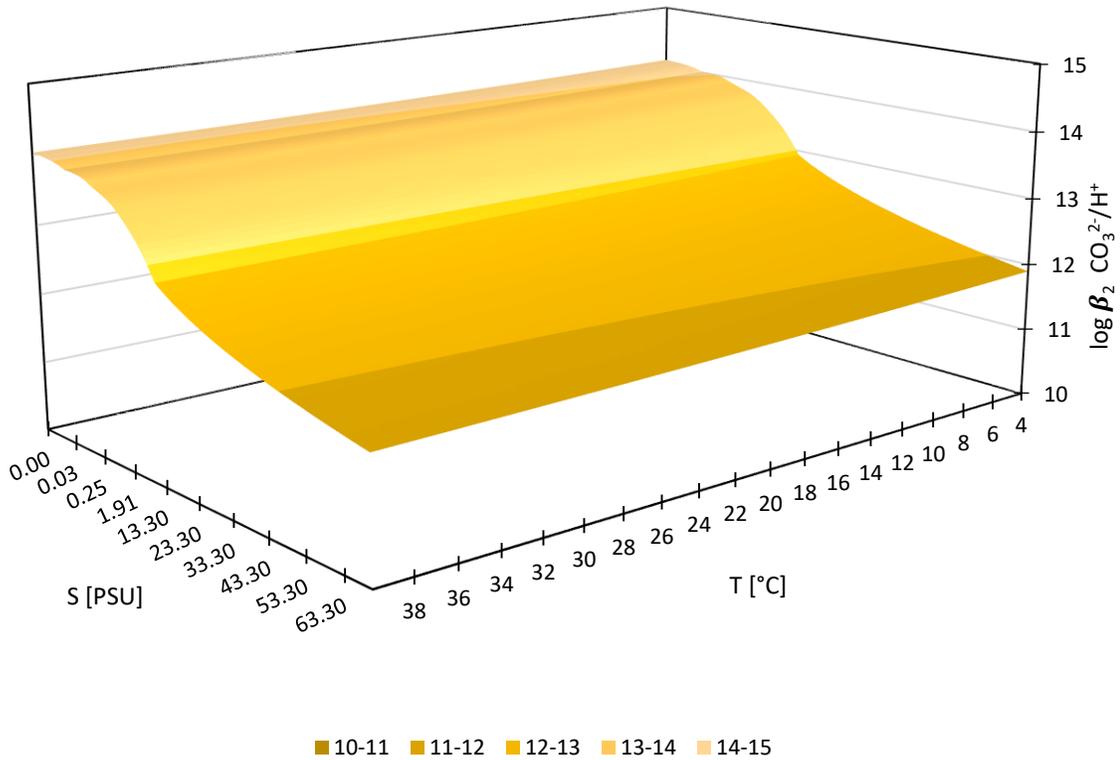


Figura 17. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de H_2CO_3 en el sistema de $CO_3^{2-} - H^+$.

5.3.3 Formación de $CO_3^{2-} + 2H^+$ a partir de $CO_2 + H_2O$

La constante de formación aparente de $CO_3^{2-} + 2H^+$ a partir de $CO_2 + H_2O$ se ha reportado para 5 temperaturas (Tabla 10; Stefánsson et al., 2013). La regresión de los logaritmos de la constante de formación en función del inverso de la temperatura (Figura 18; $R^2 = 0.997$) fue:

$$\log K_0 = (1.92 \pm 1.71) \times 10^6 \times \left(\frac{1}{T}\right)^2 - (1.15 \pm 0.11) \times 10^4 \times \left(\frac{1}{T}\right) + (33.6 \pm 1.8) \quad 49$$

Tabla 10. Valores de las constantes aparentes a 6 temperaturas distintas para la formación de $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$ para la estimación de la constante de formación termodinámica.

Temperatura [°C]	log K_0	T [K]	T^{-1} [K^{-1}]
10	17.00 ± 0.03	278.15	3.59×10^{-3}
25	16.71 ± 0.03	283.15	3.53×10^{-3}
40	16.52 ± 0.04	288.15	3.47×10^{-3}
50	16.48 ± 0.05	293.15	3.41×10^{-3}
60	16.46 ± 0.06	298.15	3.35×10^{-3}

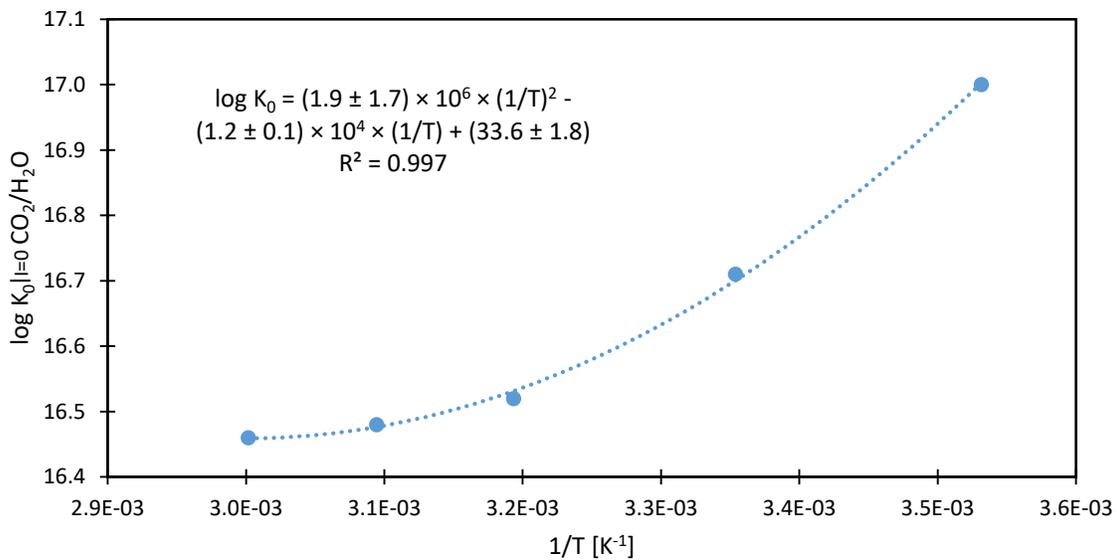


Figura 18. Regresión múltiple no lineal para las constantes de formación aparentes para la formación de $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ en función del inverso de la temperatura para $n = 5$.

En la Figura 19 se muestra la superficie obtenida tras calcular la constante de formación $\log \beta_1^{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ para intervalos de T y S de $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 40.0$ y $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$, respectivamente. La superficie del equilibrio correspondiente a la formación de CO_3^{2-} a partir de CO_2 y H_2O (Figura 19) y muestra la variación del valor del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad. La constante de formación de las especies iónicas se ve desfavorecida por el aumento de la temperatura. Al aumentar la salinidad, y por consecuencia el aumento en la constante dieléctrica del medio

aumenta la constante de formación y se favorece la producción de las especies iónicas ($\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$).

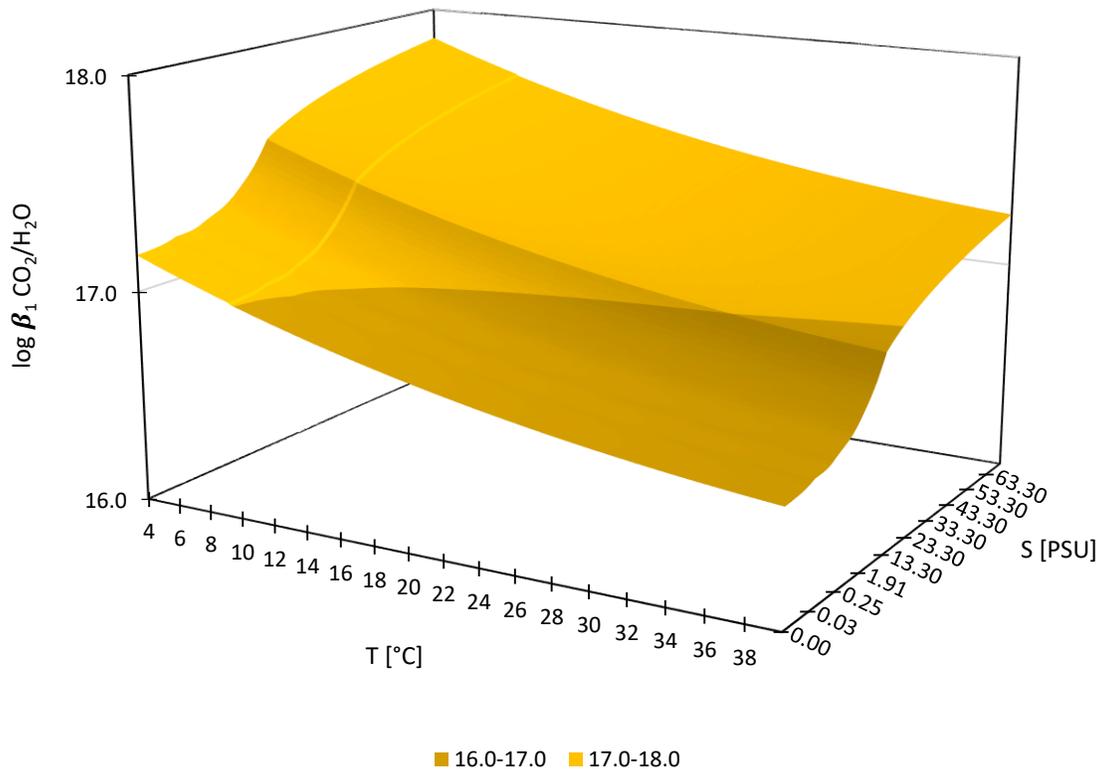


Figura 19. Superficie del logaritmo de la constante de formación aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ en el sistema de $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$. La superficie es dibujada para un intervalo de $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 40.0$ y $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$.

5.3.4 Formación de CaCO_3 (calcita)

La constante de disolución de CaCO_3 (calcita) para producir Ca^{2+} y CO_3^{2-} se ha reportado para 4 temperaturas (Tabla 11; Ingle et al., 1973). La regresión de los logaritmos de la constante de formación en función del inverso de la temperatura (Figura 20; $r^2 = 0.997$) fue:

$$\log K_{ps} = (1186 \pm 45) \times \left(\frac{1}{T}\right) - (10.4 \pm 0.2) \quad 50$$

Tabla 11. Valores de constantes aparentes a 3 temperaturas distintas para la formación de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en el sistema $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$.

T [°C]	T [K]	T^{-1} [K^{-1}]	$\log K_{ps}$
20	293.15	3.41×10^{-3}	-6.37
25	298.15	3.35×10^{-3}	-6.45
30	303.15	3.29×10^{-3}	-6.51
35	308.15	3.25×10^{-3}	-6.57

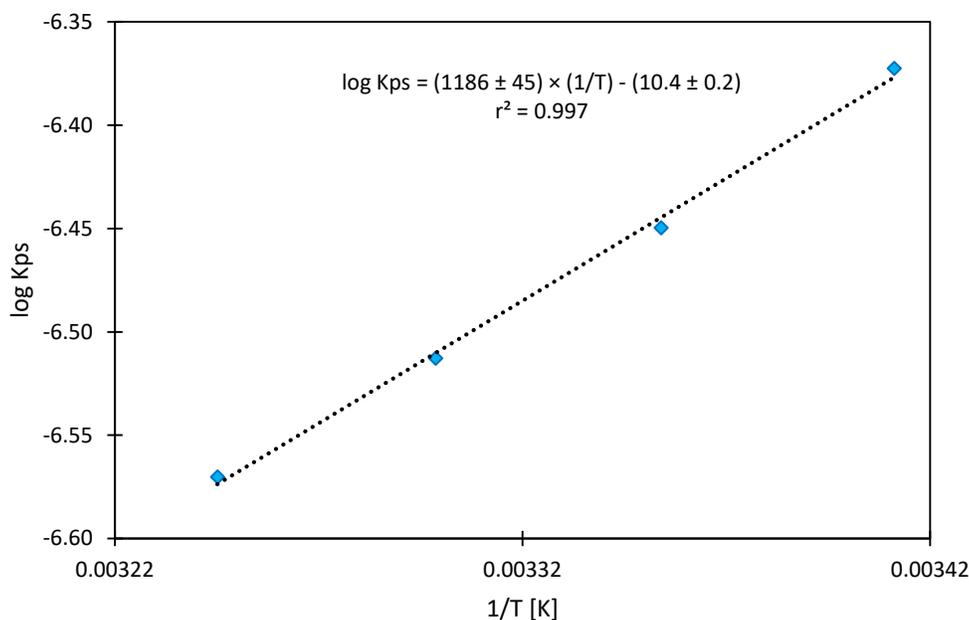


Figura 20. Regresión lineal de las constantes de formación aparentes para la formación de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en función del inverso de la temperatura.

La figura 21 muestra la superficie obtenida al calcular los valores de la constante de solubilidad de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en función de temperatura y salinidad en los intervalos $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 40.0$ y $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$. A pesar de ser poco notorio sobre la superficie, la temperatura aumenta la solubilidad del $\text{CaCO}_{3(s)}$, por lo que se favorece la presencia de las especies iónicas, CO_3^{2-} y Ca^{2+} . De igual forma, pero con un efecto más notorio, la salinidad aumenta la constante de solubilidad del $\text{CaCO}_{3(s)}$ al aumentar la constante dieléctrica del medio. El equilibrio químico tiende a favorecer la producción de especies iónicas sobre la de especies moleculares por lo que al aumentar la fuerza iónica se favorece el predominio de $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ sobre $\text{CaCO}_{3(s)}$.

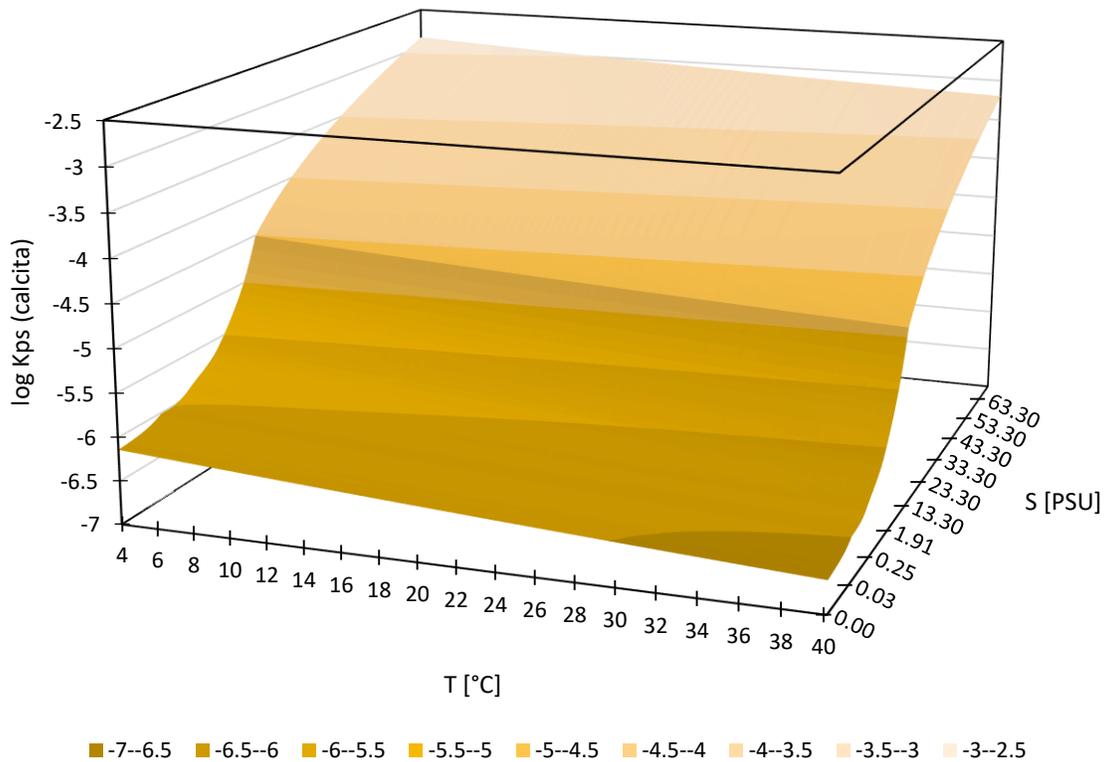


Figura 21. Superficie del logaritmo de la constante de solubilidad aparente en función de la temperatura y la salinidad para el producto de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en el sistema de $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+$. La superficie es modelada para un intervalo de $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 40.0$ y para la salinidad $0 \leq S[\text{PSU}] \leq 70.0$.

5.4 Estimación de la constante de distribución K_D

5.4.1 Calculo de K_D por medio de función apuntador

El cociente de la concentración difundida hacia la celda interna sobre la concentración de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ restante en la celda externa se denominó K_D , coeficiente de difusión. Se produjeron un total de 10 concentraciones diferentes de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda externa dando lugar a 10 valores de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda interna. De esta forma, se obtuvieron, para cada T y S, 10 valores de K_D . Se han analizado estos resultados para proponer un modelo, que por medio del conocimiento de la concentración de CO_2 en la celda interna, sea posible estimar el CO_2 al exterior, y a partir de esto estimar el valor de K_D en función de la temperatura y la salinidad. La superficie (Figura 22) muestra la variación del $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda interna en

función del $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa para un intervalo de $0.0 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$ y la temperatura para un intervalo de $5.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 40.0$ a salinidad constante $S = 35$ PSU.

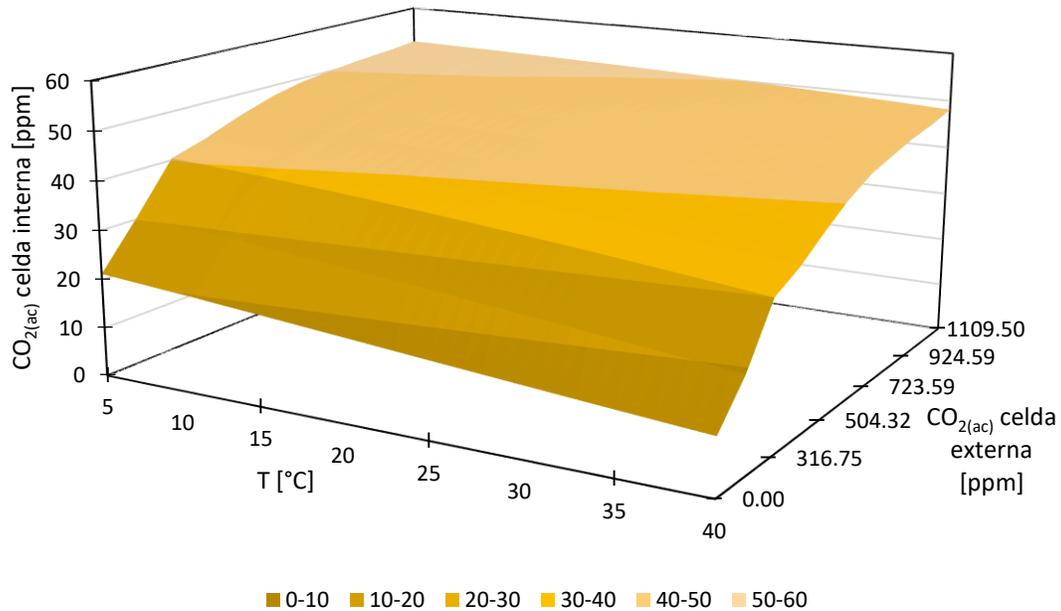


Figura 22. Superficie para CO_2 presente en la celda interna en función del CO_2 producido en la celda externa para un intervalo de $0.0 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$ y la temperatura en un intervalo de $5.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 40.0$ a salinidad constante $S = 35$ PSU.

El $CO_{2(ac)}$ que ingresó a la celda interna se calculó con la ecuación 46, para un intervalo de $5.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 40$ y $0.0 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$. La superficie (Figura 22) muestra como al aumentar el $CO_{2(ac)}$ en la celda externa se presenta un incremento del $CO_{2(ac)}$ en la celda interna. Para ~ 40 ppm de $CO_{2(ac)}$ en la celda interna, se observa un punto de inflexión sobre la superficie. El cambio de pendiente muestra que la variación de $CO_{2(ac)}$ en la celda interna, debido al aumento de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa, tiende a minimizarse. La concentración de $CO_{2(ac)}$ en la celda interna comienza a permanecer prácticamente constante. Por otro lado, el aumento de la temperatura tiende a disminuir la presencia del $CO_{2(ac)}$ soluble.

La figura 23 muestra la superficie que modela la concentración del $CO_{2(ac)}$ en la celda interna en función del $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa a un intervalo de $0.0 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$ y la salinidad para un intervalo de $0.0 \leq S [PSU] \leq 40.0$ a temperatura constante $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Al igual que la superficie modelada en función de la temperatura (Figura 22), el $CO_{2(ac)}$ en la celda interna aumenta conforme la concentración del $CO_{2(ac)}$ en la celda externa incrementa. Es posible notar un punto de inflexión entre 20 y 40 ppm. Posterior a este punto, la variación de $CO_{2(ac)}$ en la celda interna, en función del aumento del $CO_{2(ac)}$ en la celda externa, tiene a minimizarse. Por otro lado, el aumento en salinidad incrementa la difusión de $CO_{2(ac)}$ hacia la celda interna.

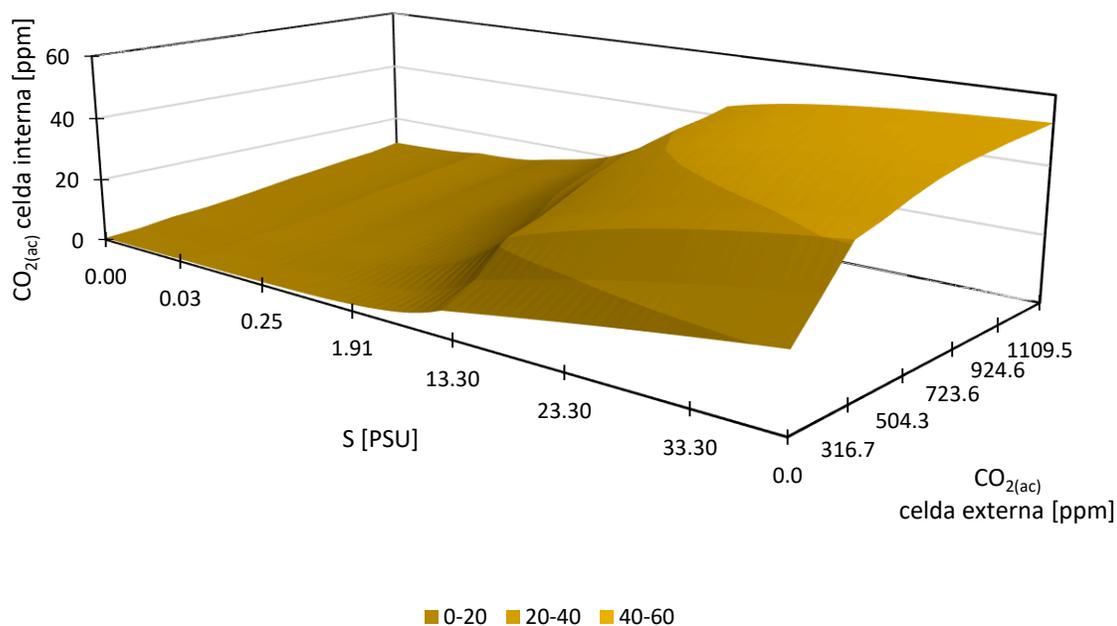


Figura 23. Superficie de CO_2 presente en la celda interna en función del CO_2 producido en la celda externa a un intervalo de $0.0 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109.1$ y la salinidad para un intervalo $0.0 \leq S [PSU] \leq 40.0$ a temperatura constante $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Debido a que las variaciones de $CO_{2(ac)}$ en la celda interna, en función del aumento de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa se minimizan, es de esperarse que K_D no sea constante y que tienda a presentar valores cada vez más pequeños. Por otro lado, es posible que la

respuesta de K_D se vea afectada por las variaciones en salinidad. La elevada fuerza iónica en un medio de alta salinidad puede facilitar la difusión del $\text{CO}_{2(ac)}$ a través de la membrana de teflón. La superficie (Figura 24) muestra la variación de K_D en función del $\text{CO}_{2(ac)}$ producido en la celda externa y la temperatura en un intervalo de $5.0 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 40.0$ a salinidad constante $S = 35$ PSU.

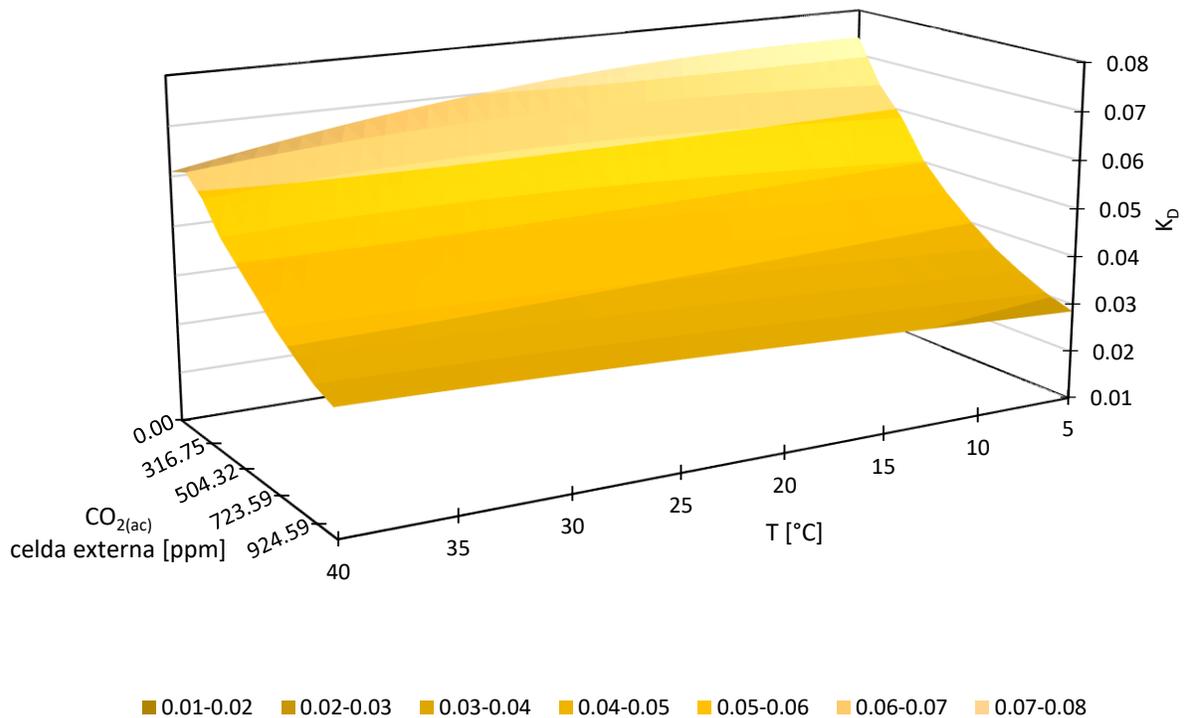


Figura 24. Superficie de K_D en función del $\text{CO}_{2(ac)}$ producido en la celda externa a un intervalo de $0.0 \leq \text{CO}_{2(ac)}[\text{ppm}] \leq 1109.1$ y la temperatura para un intervalo de $5.0 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 40.0$ a salinidad constante $S = 35$ PSU.

Los resultados experimentales evidencian una dependencia de la concentración de $\text{CO}_{2(ac)}$ producido en la celda externa sobre K_D . Por otro lado, la temperatura, bajo el intervalo de trabajo estudiado, tiene un efecto poco notorio sobre el valor de K_D . Se evaluó la variación de K_D en función del $\text{CO}_{2(ac)}$ producido en la celda externa y la salinidad para un intervalo de $0.0 \leq S [\text{PSU}] \leq 40.0$ a temperatura constante $T = 25$ °C (Figura 25).

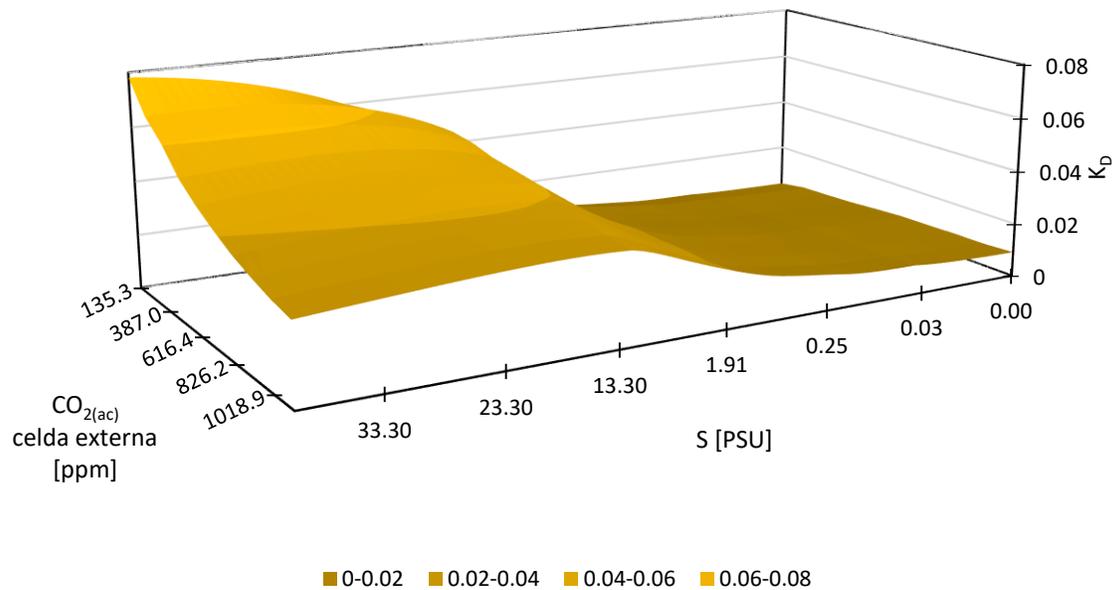


Figura 25. Superficie de K_D en función del $CO_{2(ac)}$ producido en la celda externa a un intervalo tal que $0.0 \leq CO_{2(ac)} [ppm] \leq 1109.1$ y la salinidad para un intervalo de $0.0 \leq S [PSU] \leq 40.0$ a una temperatura constante $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La disminución de los valores de K_D asociados a elevadas concentraciones de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa puede deberse a la retención de una fracción del $CO_{2(ac)}$ producido en la estructura polimérica del teflón PTFE (proceso denominado plastificación del material; Bos et al., 1998). La estructura en este tipo de materiales poliméricos se puede ver afectada por la temperatura. En la superficie (Figura 24) el efecto de la temperatura es poco notorio. El teflón PTFE puede presentar modificaciones estructurales a $T > 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sebők et al., 2016). Dentro del intervalo de trabajo considerado, la temperatura afecta poco la difusión del $CO_{2(ac)}$ a través de la membrana de teflón PTFE. La superficie (Figura 25) muestra que la salinidad tiene un efecto considerable sobre K_D . En condiciones de alta salinidad, la difusión del $CO_{2(ac)}$ hacia la celda interna se maximiza mientras que se mantiene la tendencia en donde K_D disminuye a altas concentraciones de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa.

Con el fin de evaluar K_D en función de T y S , se realizó un promedio de los diez valores calculados. La superficie (Figura 26) muestra la variación de K_D en función de dichas variables para el intervalo de trabajo ($5.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 40.0$; $0.0 \leq S [PSU] \leq 40.0$). Al igual que para las superficies ya presentadas (Figura 22, 23) se esperaría un efecto más notorio de la variación de K_D debido a la salinidad por sobre el efecto de la temperatura.

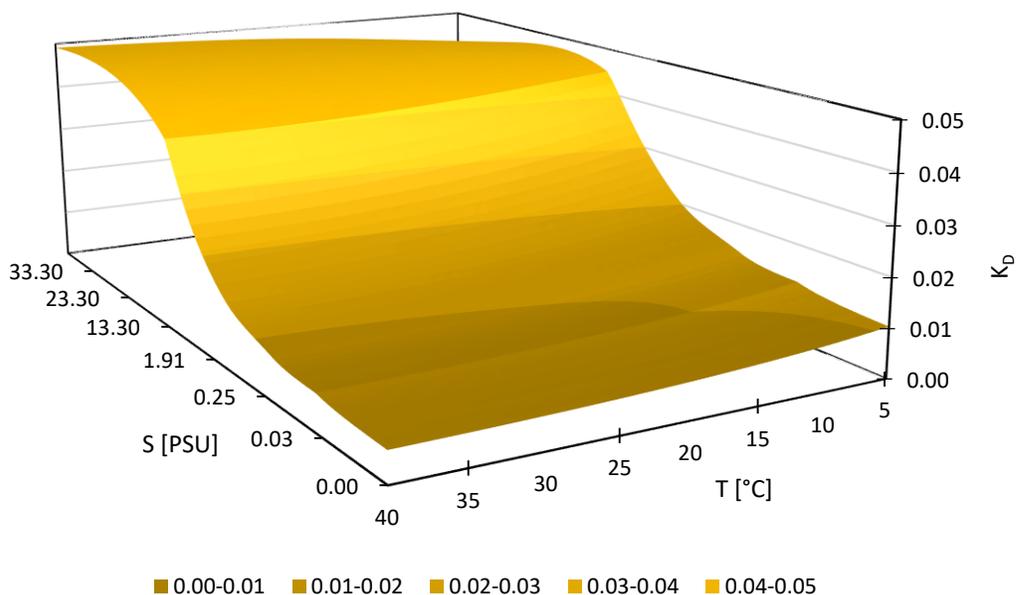


Figura 26. Superficie modelada de K_D para $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 40.0$ y $0 \leq S [PSU] \leq 70.0$.

K_D aumenta considerablemente con el incremento en salinidad. El teflón PTFE marca Southland modelo ES6500HD, bajo estas condiciones, podría asemejar el comportamiento de una membrana biológica y facilitar la difusión del $CO_{2(ac)}$ en un ambiente en donde la concentración de especies iónicas es elevada. Como ya se mostró con anterioridad (Figura 22; Figura 24) la temperatura tiene un efecto poco notorio sobre la difusión de $CO_{2(ac)}$ a través de la membrana de teflón PTFE. Para obtener ecuaciones de calibración operativas para un intervalo de pCO_2 0.0 a 1109 ppm, se acotó el intervalo de estudio de K_D a condiciones oceánicas más usuales de $25.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 35.0$ y $20.0 \leq S [PSU] \leq 40.0$ (Figuras 27, 28 y 29). Se observa que para el intervalo de temperatura, salinidad y

concentración de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ en la celda externa considerado es posible ajustar las funciones que definen la superficie por medio de regresión múltiple no lineal obteniendo coeficientes de determinación R^2 cercano a 1 ($R^2 = 0.988$).

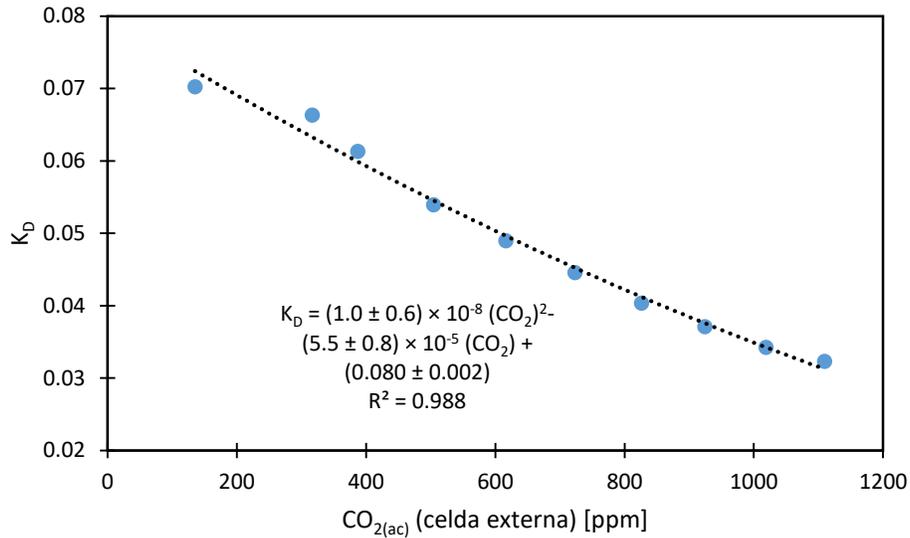


Figura 27: Curva de regresión múltiple no lineal de K_D en función de CO_2 producido en la celda externa para un intervalo tal que $0.0 \leq \text{CO}_{2(\text{ac})}[\text{ppm}] \leq 1109$ temperatura constante $T = 25^\circ\text{C}$ y salinidad contante $S = 35$ PSU.

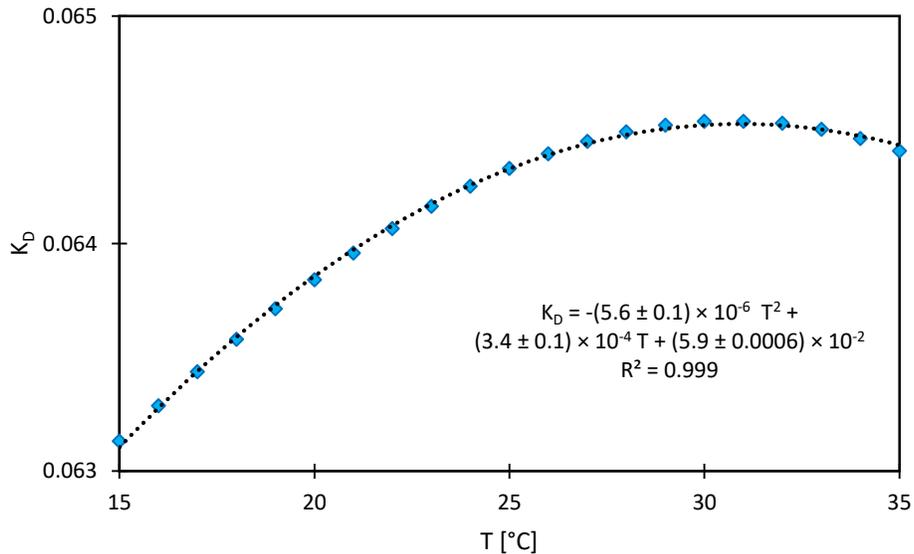


Figura 28. Ajuste de regresión múltiple no lineal de K_D en función de la temperatura para un intervalo tal que $15.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 35.0$ a una salinidad $S = 35$ ups

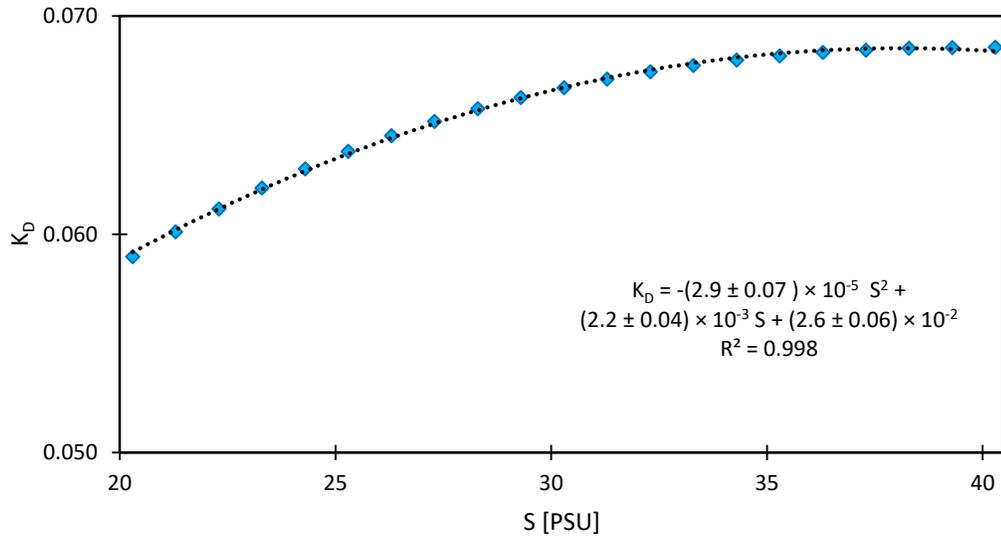


Figura 29. Ajuste de regresión múltiple no lineal aplicado a los datos de K_D en función de la salinidad para un intervalo tal que $20.0 \leq S[PSU] \leq 40.0$ a temperatura constante $T = 25^\circ C$

5.4.2 Análisis por regresión múltiple no lineal de K_D en función de T y S

Para obtener una función única del valor de K_D en función de la salinidad, la temperatura y la concentración de CO_2 en la celda externa se utilizó una regresión múltiple no lineal de la siguiente forma:

$$K_D = K_{D0} + a_1 CO_2 + a_2 (CO_2)^2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 S + a_6 S^2 \quad 5$$

La regresión se realizó con Microsoft Excel, utilizando como variables los valores de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa, su cuadrado, T, T^2 , S y S^2 . La Tabla 12 muestra los coeficientes obtenidos por medio de una regresión múltiple no lineal de K_D en función de las 6 variables. En este modelo los coeficientes de los términos de temperatura no fueron significativos. Este análisis muestra que K_D podría depender de la concentración de $CO_{2(ac)}$ al exterior de la membrana permeable.

Tabla 12. Coeficientes de regresión múltiple no lineal para el modelo $K_D = K_{D0} + a_1CO_2 + a_2(CO_2)^2 + a_3T + a_4T^2 + a_5S + a_6S^2$ con $R^2 = 0.989$.

	Coeficientes	Probabilidad (p)
K_{D0}	$(7.36 \pm 0.56) \times 10^{-2}$	3.12×10^{-7}
a_1CO_2	$-(7.42 \pm 0.06) \times 10^{-5}$	0.00
$a_2(CO_2)^2$	$(2.17 \pm 0.05) \times 10^{-8}$	0.00
a_3T	$(1.57 \pm 2.36) \times 10^{-4}$	0.51
a_4T^2	$-(0.73 \pm 4.73) \times 10^{-7}$	0.88
a_5S	$(6.12 \pm 0.28) \times 10^{-4}$	0.03
a_6S^2	$-(1.04 \pm 0.39) \times 10^{-5}$	0.009

Se propuso otro modelo para predecir el valor de K_D exclusivamente en función temperatura y salinidad. Los valores de K_D calculados para cada concentración de $CO_{2(ac)}$ en la celda externa fueron promediados. Con el valor resultante, se realizó el análisis de regresión múltiple no lineal en función de T y S como:

$$K_D = K_{D0} + a_1T + a_2T^2 + a_3S + a_4S^2 \quad 52$$

La regresión se realizó con Microsoft Excel, utilizando como variables T, T^2 , S y S^2 . La Tabla 13 muestra los coeficientes obtenidos por medio del análisis de regresión múltiple no lineal de K_D en función de las 2 variables mencionadas.

Tabla 13. Coeficientes de regresión múltiple no lineal para el modelo $K_D = K_{D0} + a_1T + a_2T^2 + a_3S + a_4S^2$.

	Coeficientes	Probabilidad (p)
K_{D0}	$(4.16 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.00
a_1T	$(3.52 \pm 0.34) \times 10^{-4}$	0.00
a_2T^2	$-(4.29 \pm 0.67) \times 10^{-6}$	2.9×10^{-9}
a_3S	$(3.03 \pm 0.39) \times 10^{-4}$	2.5×10^{-12}
a_4S^2	$-(1.02 \pm 0.06) \times 10^{-5}$	0.00

Estos modelos fueron utilizados para estimar el pCO₂ en muestras reales.

5.5 Comparación con muestras reales

5.5.1 Área de estudio

Las muestras reales utilizadas para comparar con los resultados teóricos de la sonda de pCO₂ provienen del Estero de Urías (Mazatlán, Sinaloa, México), en el Pacífico Mexicano, a la entrada del Golfo de California. El estero es una laguna costera semi-cerrada (sin aporte fluvial) con un área superficial de 18 km² y una longitud de 17 km (Cardoso–Mohedano et al., 2014). El estero recibe residuos urbanos, industriales y agrícolas de la ciudad, y alberga el Puerto de Mazatlán, una importante flota pesquera e industria de alimentación, una central termoeléctrica y granjas camaronícolas. En la parte alta del estero se encuentra una importante zona de manglar. Como resultado de las actividades antropogénicas y las emisiones naturales del manglar, el Estero de Urías recibe cantidades importantes de materia orgánica. Las muestras utilizadas para la comparación se recolectaron de 10 puntos desde el exterior del Estero de Urías hasta el manglar (Figura 30).



Figura 30. Mapa del Observatorio costero de cambio global. Transecto en estero de Urias, Mazatlán, Sinaloa, México y ubicación de las diez estaciones.

5.5.2 Determinación de $p\text{CO}_2$ a partir de A_T y pH en muestras reales

A causa de la contingencia debida a la pandemia por el SARS-CoV2, fue imposible evaluar el comportamiento de la sonda en condiciones de campo durante esta Tesis, por lo que se decidió comparar los resultados teóricos de este trabajo con los valores analizados en muestras reales en condiciones de laboratorio. Como resultado de las investigaciones en el Observatorio costero de Mazatlán, se tuvo acceso a diversos resultados de campo de $p\text{CO}_2$ (Martínez-Galarza, 2020). Las muestras fueron cuidadosamente recolectadas en recipientes de Pyrex® y refrigeradas hasta su análisis (SOP 1) (Dickson et al, 2007). Además, se obtuvo la temperatura y salinidad en el punto la zona de muestreo con una sonda EXO2. En el laboratorio se determinaron el pH y la A_T espectrofotométricamente (Martínez-Galarza, 2020). Con estos resultados, se utilizaron las ecuaciones empíricas calculadas por el paquete

del software R llamado “seacarb” (Lewis et al., 1998) para determinar los valores de DIC y pCO₂, objeto de este trabajo (Tabla 14).

Tabla 14. Información de las muestras recolectadas en el transecto de estudio en Mazatlán, Sinaloa, México.

Estación	Fecha	T [°C]	S [PSU]	pH	DIC [$\mu\text{mol kg}^{-1}$]	pCO ₂ [μatm]
1	2016-12-16	25.39	36.17	8.038 ± 0.018	1989 ± 12	402 ± 22
2	2016-12-16	25.20	36.09	8.034 ± 0.018	1997 ± 13	407 ± 22
3	2016-12-16	25.33	36.16	8.062 ± 0.018	1955 ± 13	373 ± 21
4	2016-12-16	25.20	36.30	7.961 ± 0.018	2042 ± 12	502 ± 27
5	2016-12-15	25.33	36.36	7.802 ± 0.018	2142 ± 10	778 ± 40
6	2016-12-15	24.99	36.46	7.814 ± 0.018	2171 ± 10	766 ± 39
7	2016-12-16	24.96	36.69	7.706 ± 0.018	2247 ± 9	1029 ± 51
8	2016-12-16	24.89	37.28	7.685 ± 0.018	2290 ± 9	1102 ± 55
9	2016-12-16	24.71	37.69	7.641 ± 0.018	2377 ± 9	1270 ± 66
10	2016-12-16	24.01	38.79	7.451 ± 0.018	2636 ± 8	2196 ± 105

Con el modelo de K_D propuesto, que relaciona la concentración de CO₂ al interior de la celda con el CO₂ presente en el medio (ecuación 44, sección 4.2) se estimó la concentración teórica de CO₂ proporcionada por la sonda, que refleja las condiciones que se encuentran fuera de la membrana de teflón, al exterior de la sonda. Se obtuvo el valor de K_D a partir del polinomio dependiente de la concentración externa de CO₂, T y S propuesto (ecuación 51, Tabla 12) y se estimó el pCO₂ de las muestras reales (Tabla 15)

Tabla 15. Resultados de $p\text{CO}_2$ de laboratorio y empleando modelo de K_D dependiente de CO_2 , T y S (ecuación 51) y la constante de solubilidad K_0 (Dickson, 2010).

Estación	Salinidad [PSU]	T [°C]	K_D	$K_0(T, S)$	$p\text{CO}_2$ [μatm]	$p\text{CO}_2$ (laboratorio) [μatm]	Desviación relativa [%]
1	36.17	25.39	0.08576	0.02795	517	402 ± 22	28.8
2	36.09	25.20	0.08575	0.02808	522	407 ± 22	28.2
3	36.16	25.33	0.08575	0.02799	494	373 ± 21	32.8
4	36.30	25.20	0.08572	0.02806	584	502 ± 27	16.3
5	36.36	25.33	0.08573	0.02796	713	778 ± 40	-8.3
6	36.46	24.99	0.08574	0.02818	718	766 ± 39	-6.2
7	36.69	24.96	0.08564	0.02817	812	1029 ± 51	-21.1
8	37.28	24.89	0.08554	0.02814	846	1102 ± 55	-23.2
9	37.69	24.71	0.08545	0.02820	908	1270 ± 66	-28.5
10	38.79	24.01	0.08517	0.02854	1124	2196 ± 105	-48.8

Se compararon los valores estimados con los valores calculados a partir de pH y A_T (Figura 31). La desviación cuadrática media tiene un valor igual a 26.9 %. Se observa que con este modelo no se reproducen bien los análisis de laboratorio, excepto para la zona media del estero (estaciones 5 y 6) donde las desviaciones relativas fueron < 10 % (Figura 32).

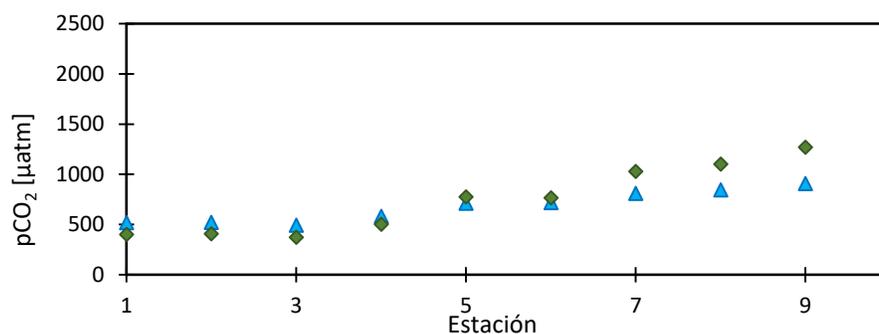


Figura 31. Valores $p\text{CO}_2$ estimados (azul) para las 10 estaciones a lo largo del transecto de estudio comparados con los valores de laboratorio (verde).

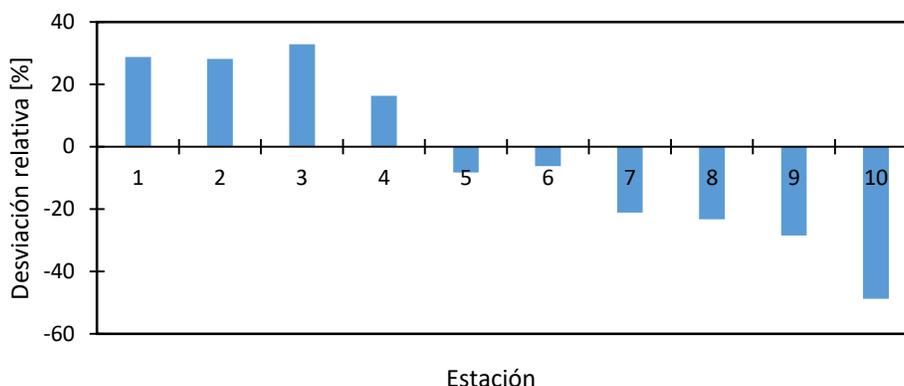


Figura 32. Desviación relativa de los valores de $p\text{CO}_2$ estimados para las diez estaciones en el transecto de estudio en relación a los valores de laboratorio.

Se evaluó el mismo transecto con el modelo de K_D en función de temperatura y salinidad (Ecuación 52; Tabla 13), y los resultados se presentan en la Tabla 16. La desviación cuadrática media tiene un valor igual a 25.7 %. La situación (Figuras 33 y 34) es parecida a los resultados anteriores, pues tan sólo reproduce bien las estaciones 5 y 6, ahora con desviaciones relativas menores al 2 %.

Tabla 16. Resultado de $p\text{CO}_2$ estimados a partir de pH y DIC empleando modelo de K_D (ecuación 52; Tabla 13) y constante de solubilidad K_0 (Dickson, 2010)

Estación	Salinidad [PSU]	T [°C]	K_D	K_0 (T,S)	$p\text{CO}_2$ [μatm]	$p\text{CO}_2$ (laboratorio) [μatm]	Desviación relativa [%]
1	36.17	25.39	0.04873	0.02795	534	402 ± 22	+32.8
2	36.09	25.2	0.04872	0.02809	542	407 ± 22	+33.0
3	36.16	25.33	0.04873	0.02799	509	373 ± 21	+36.5
4	36.30	25.2	0.04869	0.0281	616	502 ± 27	+22.6
5	36.36	25.33	0.04870	0.02796	768	778 ± 40	-1.2
6	36.46	24.99	0.04865	0.02818	780	766 ± 39	+1.7
7	36.69	24.96	0.04862	0.02817	892	1029 ± 51	-13.4
8	37.28	24.89	0.04853	0.02813	931	1102 ± 55	-15.6
9	37.69	24.71	0.04845	0.02820	1006	1270 ± 66	-20.8
10	38.79	24.01	0.04819	0.02854	1277	2196 ± 105	-41.8

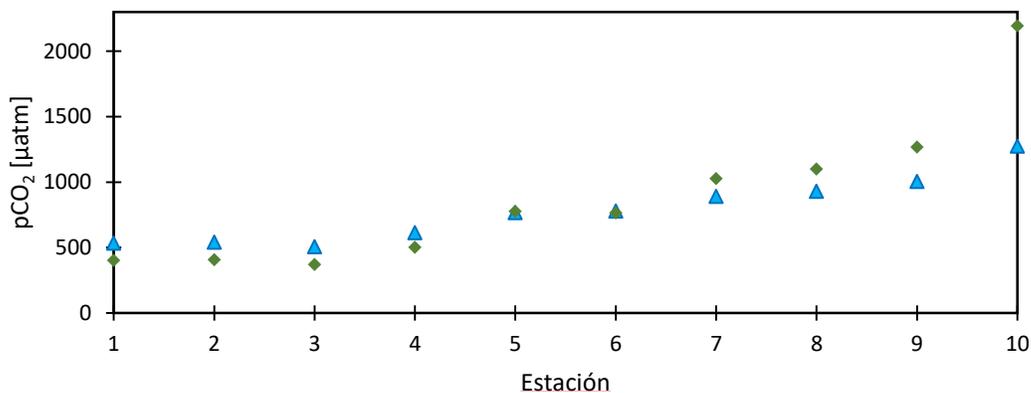


Figura 33. Valores pCO₂ estimados (azul) para las 10 estaciones a lo largo del transecto de estudio comparados con los valores de laboratorio (verde).

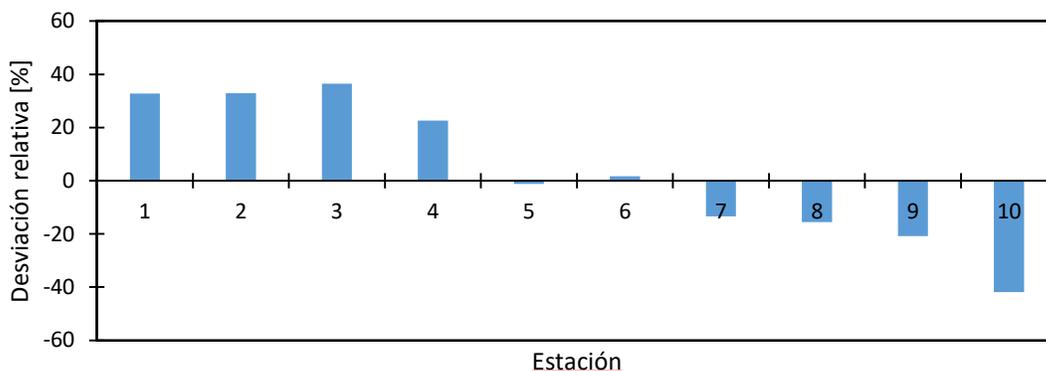


Figura 34. Desviación relativa de los valores de pCO₂ estimados para las diez estaciones en el transecto de estudio en relación con los valores de laboratorio con el modelo de K_D en función de T y S (ecuación 52; Tabla 13).

Con el fin de proponer un modelo que consiga reproducir los resultados de pCO₂ en condiciones de laboratorio (Estaciones 1 y 2) se decidió realizar el análisis de regresión múltiple no lineal para distintos intervalos de CO_{2(ac)} en la celda externa. Para estimar el pCO₂ para las estaciones 1, 2, 3 y 4 del transecto, se usó el modelo de K_D en función de T y S para el intervalo de CO_{2(ac)} en la celda externa $135 \leq CO_{2(ac)} [ppm] \leq 504$. Para las estaciones 5 y 6, se empleó el modelo de K_D en función de T y S para el intervalo $135 \leq CO_{2(ac)} [ppm] \leq 1109$. Para las estaciones 7, 8 y 9, se empleó el modelo de K_D en función de T y S para el intervalo $616 \leq CO_{2(ac)} [ppm] \leq 924$. Finalmente, para estimar el pCO₂

en la estación 10, se empleó el modelo de K_D en función de T y S para el intervalo $1019 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$. La tabla 17 muestra los resultados del pCO_2 estimado al utilizar el modelo de K_D mixto. Para esta situación (Figura 35 y 36), fue posible reproducir los valores de laboratorio, así como los valores en la parte media y alta del estero.

Tabla 17. Resultado de pCO_2 estimados a partir de pH y DIC empleando modelo mixto de K_D y la constante de solubilidad K_0 (Dickson, 2010.) y desviación relativa calculada a partir de pCO_2 "real".

Estación	Salinidad [PSU]	T [°C]	DIC [$\mu\text{mol kg}^{-1}$]	K_D	$K_0(T, S)$	pCO_2 [μatm]	pCO_2	Desviación relativa [%]
							(laboratorio)	
1	36.17	25.39	1989 ± 13	0.07164	0.02795	399	402 ± 22	-0.8
2	36.09	25.20	1997 ± 13	0.07162	0.02809	405	407 ± 22	-0.7
3	36.16	25.33	1956 ± 13	0.07163	0.02799	380	373 ± 21	+2.2
4	36.30	25.20	2043 ± 12	0.07159	0.02806	458	502 ± 27	-8.8
5	36.36	25.33	2142 ± 10	0.04870	0.02796	768	778 ± 40	-1.2
6	36.46	24.99	2171 ± 10	0.04865	0.02818	779	766 ± 39	+1.7
7	36.69	24.96	2248 ± 9	0.04514	0.02817	1033	1029 ± 51	+0.4
8	37.28	24.89	2290 ± 9	0.04301	0.02814	1129	1102 ± 55	+2.5
9	37.69	24.71	2377 ± 9	0.04275	0.02820	1223	1270 ± 66	-3.7
10	38.79	24.01	2636 ± 9	0.03024	0.02854	2159	2196 ± 105	-1.7

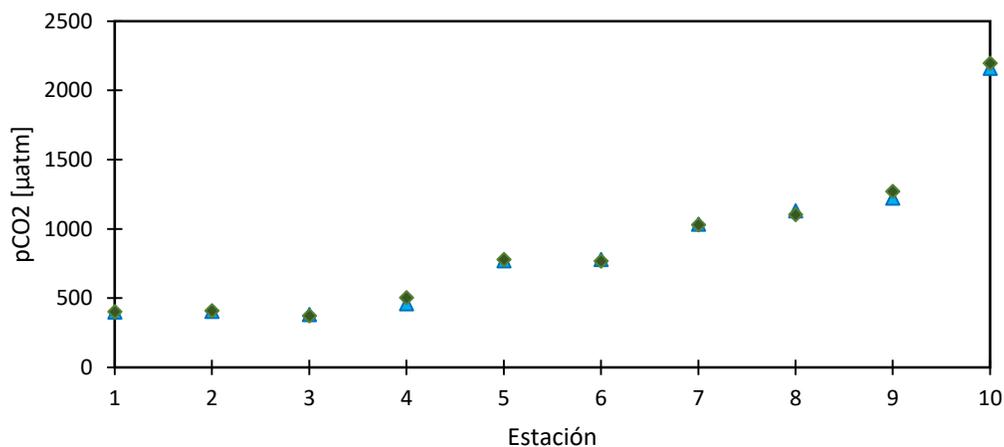


Figura 35. Valores pCO_2 estimados (azul) para las 10 estaciones a lo largo del transecto de estudio comparados con los valores de laboratorio (verde).

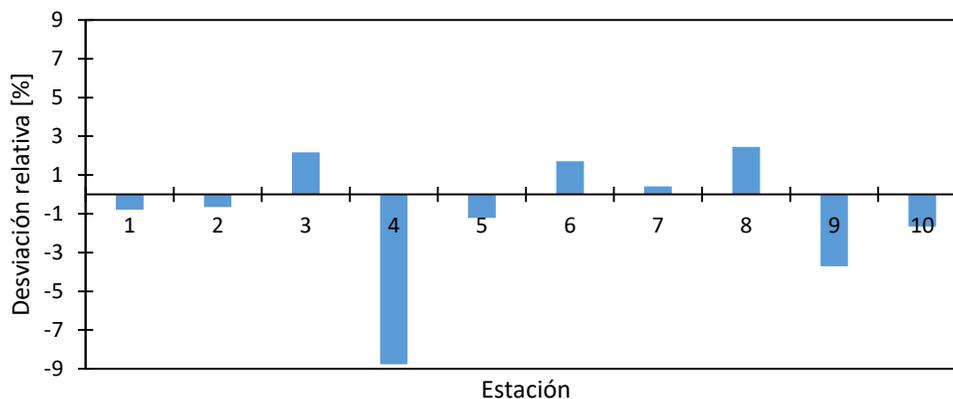


Figura 36. Desviación relativa de los valores de $p\text{CO}_2$ estimados con el modelo de K_D mixto (ecuación 52; Tabla 13) para las diez estaciones en el transecto de estudio en relación con los valores de laboratorio).

Finalmente se propuso como una corroboración preliminar del método a través de una regresión lineal entre el $p\text{CO}_2$ determinado experimentalmente y el $p\text{CO}_2$ estimado con la sonda de $p\text{CO}_2$ (Figura 37). El alto grado de correlación ($r^2 = 0.998$) y la pendiente estadísticamente indistinguible de 1 (1.01 ± 0.06) parecen indicar que el método propuesto para la sonda de $p\text{CO}_2$ es adecuado para medir $p\text{CO}_2$ en aguas costeras en el intervalo de temperaturas 15 - 35 °C y salinidades 20 - 40 PSU. Si bien las condiciones de salinidad, temperatura y DIC a lo largo del transecto son muy variables, la sonda presenta una desviación siempre inferior al 5%, con una desviación cuadrática media de 3.3% y la sonda reproduce correctamente las medidas de laboratorio (Figura 36).

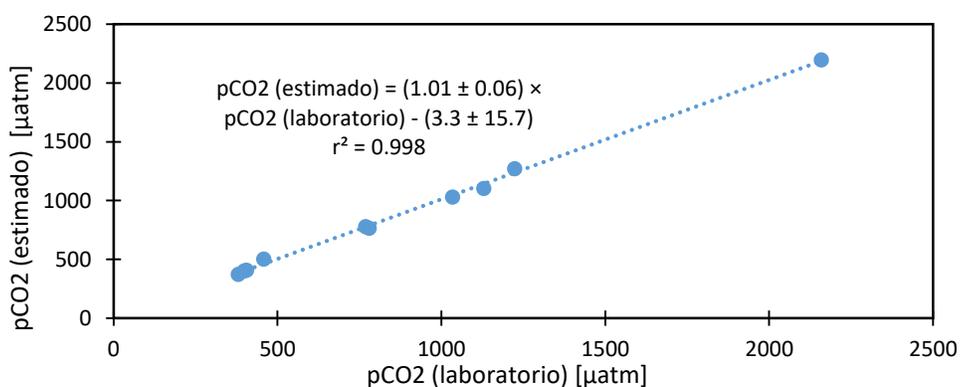


Figura 37. Curva de comparación entre valores de $p\text{CO}_2$ estimados en función de los valores de laboratorio.

6. Discusión general

Se construyó un prototipo de sonda de $p\text{CO}_2$ tipo Severinghaus. Se monitoreó el pH en una disolución interna por medio del registro de potencial eléctrico con un sistema potenciométrico construido a partir de dos electrodos. El electrodo indicador de $\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$ funcionó correctamente para el monitoreo indirecto de $p\text{CO}_2$ en la celda interna de la sonda. Durante el monitoreo de potencial para la calibración de la sonda, se presentaron derivas de potencial considerables. El ER de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$ puede presentar difusión de iones del interior de su estructura hacia la disolución en la que se encuentra.

El uso de la sección de una jeringa de plástico y un tapón de hule resultaron elecciones correctas para el montaje de los electrodos y de la membrana de teflón PTFE marca Southland modelo ES65001HD. El teflón PTFE cumplió las expectativas al permitir la difusión de $\text{CO}_{2(ac)}$ a través de su estructura y admitir a estas moléculas hacia la disolución interna. La disolución interna ensayada presentó buena sensibilidad con un valor de $61.2 \pm 1.5 \text{ mV} / \log [\text{CO}_2]$. Con esta disolución interna se alcanzó una resolución de $15.1 \pm 0.6 \mu\text{atm} / \text{mV}$, que es muy adecuada para el intervalo de estudio entre 400 y 2000 μatm de $p\text{CO}_2$.

Los equilibrios químicos inculcados en este estudio se ajustaron adecuadamente al modelo de van't Hoff. De dichos ajustes fue posible conocer los valores de las constantes de formación termodinámicas para el sistema de carbonatos. Después, con el modelo Debye – Hückel , se calculó el coeficiente de actividad respectivo de cada especie iónica para un intervalo de T y S de $5.0 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 40.0$; $0.0 \leq S [\text{PSU}] \leq 40.0$). Así, fue posible conocer los valores de las constantes aparentes para cualquier T y S dentro del intervalo estudiado en el que se estimó la concentración de CO_2 al interior y exterior de la membrana para finalmente determinar K_D .

Dado que se observó una dependencia del K_D en función de $[\text{CO}_2]$, se propusieron modelos de regresión múltiple no lineal en función de T, T2, S y S2. Los modelos de K_D propuestos se utilizaron para estimar el $p\text{CO}_2$ en muestras reales en cuatro intervalos: el modelo de K_D dependiente de T y S para las estaciones 1, 2, 3 y 4 ($135 \leq \text{CO}_{2(ac)}[\text{ppm}] \leq 504$) el modelo de K_D dependiente de T y S para las estaciones 5 y 6 ($135 \leq$

$CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$); el modelo de K_D dependiente de T y S para las estaciones 7, 8 y 9 ($616 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 924$) y el modelo de K_D dependiente de T y S para la estación 10 ($1019 \leq CO_{2(ac)}[ppm] \leq 1109$).

Con el modelo de K_D mixto se observó una excelente correlación entre los valores medidos en laboratorio y los estimados con la sonda de pCO_2 (Figura 32), lo que indica que el prototipo de sonda y la metodología empleada son adecuados para medir pCO_2 en condiciones de campo. Cuando sea posible la implementación de esta sonda en condiciones de campo y el análisis de nuevas muestras, se empleará esta metodología para verificar las consideraciones y aproximaciones realizadas en este trabajo.

7. Conclusiones

- Fue posible construir un prototipo de una sonda de $p\text{CO}_2$ con elementos de bajo costo y un sistema de monitoreo potenciométrico basado en un EI de $\text{W}^0 | \text{WO}_3(\text{s})$ junto a un ER de $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}(\text{s}) ||$.
- Se propuso que la mejor opción de llenado de la sonda es una disolución de NaHCO_3 $C_0 = 0.1261 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl c.b.p. } I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$. Con esta disolución interna se obtuvo una alta sensibilidad ($61.2 \pm 1.51 \text{ mV} / \log [\text{CO}_2]$) y una resolución de $15.1 \pm 0.6 \mu\text{atm} / \text{mV}$. Esta resolución resulta adecuada para estudiar el Estero de Urías, donde se observan diferencias de $p\text{CO}_2$ entre la parte baja y alta del estero de $\Delta p\text{CO}_2 \approx 1600 \mu\text{atm}$.
- Se emplearon ecuaciones termodinámicas para el cálculo de los coeficientes de actividad de cada especie del sistema junto a las superficies correspondientes a la constante de formación de cada especie en función de un amplio intervalo de T y S.
- Se propuso un coeficiente de distribución de CO_2 (K_D) a través de una membrana permeable a gases basada en un polímero amorfo de tetrafluoroetileno (PTFE). Como primera aproximación, se propuso el cálculo de este coeficiente a partir de la estimación de CO_2 en el sistema de calibración con la función apuntador.
- Para la evaluación preliminar de la calibración propuesta, se compararon los valores de $p\text{CO}_2$ en muestras reales del Estero de Urías (a través de la medida de pH y alcalinidad total) con los calculados para la sonda de CO_2 . La desviación cuadrática media fue de $\sim 3.3 \%$.
- La comparación entre valores reales y valores estimados con el modelo propuesto localmente mostró un alto coeficiente de determinación ($r^2 = 0.999$) y una pendiente indistinguible de 1 (1.01 ± 0.06). Considerando las limitaciones presentadas a lo largo del proyecto, estos resultados presentan, de forma preliminar, una validación a la técnica propuesta.

8. Limitaciones y perspectivas

La situación de contingencia por la pandemia de COVID-19 impidió la realización de un mayor número de pruebas, experimentos y la implementación de la sonda en condiciones de campo. Sin embargo, el número limitado de datos generados durante las sesiones de laboratorio previo a la contingencia fueron extendidos con modelos termodinámicos teóricos. El desarrollo de un prototipo completo para una sonda de $p\text{CO}_2$ requiere de un mayor número de pruebas y experimentos para confirmar la idoneidad de la disolución interna propuesta, calcular con mayor robustez los valores de K_D , estudiar su comportamiento en condiciones de campo y validar el funcionamiento de la sonda en su conjunto. Sin embargo, los resultados obtenidos son prometedores. En concreto, las perspectivas y limitaciones que se pueden formular son:

- Verificar la deriva de potencial del ER por medio de un estándar electroquímico, por ejemplo, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Mejorar la calibración del electrodo indicador EI en función del nivel de acidez.
- Sería interesante estudiar la implementación de otro metal con propiedades selectivas a pH para el desarrollo de otra sonda de $p\text{CO}_2$. Los electrodos basados en óxidos de Iridio también han sido empleados para desarrollar sondas tipo Severinghaus.
- Realizar un número mayor de ensayos con la disolución interna de características similares a la propuesta.
- Tener un mejor control de la disolución interna para conocer la concentración analítica con precisión.
- Por su costo y accesibilidad en este proyecto se utilizó teflón PTFE, pero se recomienda estudiar otras membranas con mayor selectividad y permeabilidad al CO_2 , como el teflón AF 2400.
- Ensayar un número mayor de experimentos sobre la membrana de teflón con el fin de estimar con mayor precisión su coeficiente de distribución K_D .

- Emplear la curva de comparación presentada (Figura 30) para la verificación de la calibración con nuevas muestras.
- Terminar la construcción de la sonda de $p\text{CO}_2$ acoplándola a un sistema Arduino para su funcionamiento autónomo y prueba en condiciones de campo.
- Construir al menos 4 prototipos de sonda de $p\text{CO}_2$ para la implementación en condiciones de campo.

9. Referencias

- Ayón, J. M. H., Lara, J. R. L., & Castro, G. G. (2017). La acidificación del océano: situación en aguas mexicanas. *Elementos para Políticas Públicas*, 1(1), 35-42.
- Bach, S., Pereira-Ramos, J. P., Baffier, N., & Messina, R. (1992). Thermodynamic data of electrochemical lithium intercalation in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Electrochimica Acta*, 37(7).
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85071-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85071-R)
- Baeza J.A., (2010) *Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas*. México, DF. UNAM. pp. 40 – 60.
- Bakker, E., & Pretsch, E. (2007). Modern potentiometry. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 46, Issue 30, pp. 5660–5668).
<https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
- Bard A. J., Faulkner L. R., (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. New York. John Wiley & Sons Ltd. pp. 1 - 10.
- Bos, A., Pünt, I. G. M., Wessling, M., & Strathmann, H. (1998). Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO_2/CO_4 separations. *Separation and Purification Technology*, 14(1–3). [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00057-4)
- Capone, D. G., & Hutchins, D. A. (2013). Microbial biogeochemistry of coastal upwelling regimes in a changing ocean. *Nature Geoscience*, 6(9).
<https://doi.org/10.1038/ngeo1916>
- Clarke, J. S., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Schuster, U., & Mowlem, M. (2017). Developments in marine pCO_2 measurement technology; towards sustained in situ observations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 88.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.12.008>

- Cortón, E., Haim, L., Locascio, G., Galagosky, L., & Kocmur, S. (1999). CO₂- Potentiometric Determination and Electrode Construction, a Hands-on Approach. *Journal of Chemical Education*, 76(9). <https://doi.org/10.1021/ed076p1253>
- Deyhimi, F. (1999). A method for the determination of potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes in the presence of several interfering ions. In *Talanta* (Vol. 50). [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00194-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00194-0)
- Dickson, A. G. (2010). The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*, 1, 17-40.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. North Pacific Marine Science Organization.
- Dimeski, G., Badrick, T., & John, A. S. (2010). Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences-A review. In *Clinica Chimica Acta* (Vol. 411, Issues 5–6, pp. 309–317). <https://doi.org/10.1016/j.cca.2009.12.005>
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., & Kleypas, J. A. (2009). Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1). <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>
- Drensler, S., Walkner, S., Mardare, C. C., & Hassel, A. W. (2014). On the pH-sensing properties of differently prepared tungsten oxide films. *Physica Status Solidi (A)*, 211(6). <https://doi.org/10.1002/pssa.201330376>
- Eyre, B. D., Andersson, A. J., & Cyronak, T. (2014). Benthic coral reef calcium carbonate dissolution in an acidifying ocean. *Nature Climate Change*, 4(11). <https://doi.org/10.1038/nclimate2380>
- Fabry, V. J., Seibel, B. A., Feely, R. A., & Orr, J. C. (2008). Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science*, 65(3). <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn048>
- Fluorinated Ionomers*. (2011). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65926-8>

- Freiser, H. (2012). *Ion-selective electrodes in analytical chemistry*. New York. Springer Science & Business Media. pp. 1- 5.
- Galaon, T., & David, V. (2011). Deviation from van't Hoff dependence in RP-LC induced by tautomeric interconversion observed for four compounds. *Journal of Separation Science*, 34(12), 1423–1428. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100029>
- García-Mendoza, A., & Aguilar, J. C. (2019). Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true $\text{Ag}_{(s)} / [\text{AgCl}_n]^{1-n}$ reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 302, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.029>
- Gattuso, J. (1998). Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global and Planetary Change*, 18(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(98\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(98)00035-6)
- Gattuso, J., & Bijma, J. (2011). Ocean Acidification: Knowns, Unknowns, and Perspectives. In *Ocean Acidification*. : Oxford University Press. Retrieved 1 Apr. 2021, from <https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/oso/9780199591091.01.0001/isbn-9780199591091-book-part-20>.
- Glanc, M., Sophocleous, M., Atkinson, J. K., & Garcia-Breijo, E. (2013). The effect on performance of fabrication parameter variations of thick-film screen printed silver/silver chloride potentiometric reference electrodes. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 197, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.036>
- Gonski, S. F., Cai, W. J., Ullman, W. J., Joesoef, A., Main, C. R., Pettay, D. T., & Martz, T. R. (2018). Assessment of the suitability of Durafet-based sensors for pH measurement in dynamic estuarine environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 200, 152–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.10.020>
- Gruber, Nicolas, Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Key, R. M., Kozyr, A., Lauvset, S. K., lo Monaco, C., Mathis, J. T., Murata, A., Olsen,

- A., Perez, F. F., Sabine, C. L., Tanhua, T., & Wanninkhof, R. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science*, 363(6432). <https://doi.org/10.1126/science.aau5153>
- Harris D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. New York: W. H. Freeman and Company. pp. 96 - 101, pp. 298 - 308.
- Hipólito-Nájera, A. R., Moya-Hernández, M. R., Gómez-Balderas, R., Rojas-Hernández, A., & Romero-Romo, M. (2017). Introduction to Validation of Analytical Methods: Potentiometric Determination of CO₂. *Journal of Chemical Education*, 94(9). <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00252>
- Hu, J., Stein, A., & Bühlmann, P. (2016). Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 76, pp. 102–114). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.004>
- Ingle, S. E., Culberson, C. H., Hawley, J. E., & Pytkowicz, R. M. (1973). The solubility of calcite in seawater at atmospheric pressure and 35 permil salinity. *Marine Chemistry*, 1(4). [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(73\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(73)90019-4)
- Khan, M. N., Warriar, P., Peters, C. J., & Koh, C. A. (2016). Mean activity coefficient of electrolytes: A critical evaluation of four physical models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 1355–1361. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.092>
- Koryta J., Dvorak J., Kavan L., (1993). *Principles of Electrochemistry Second Edition.*, West Sussex PO19 1UD, England. John Wiley & Sons Ltd. pp. 410 – 415
- Lewis, E. R., & Wallace, D. W. R. (1998). *Program developed for CO₂ system calculations* (No. cdiac: CDIAC-105). Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem. <https://doi.org/10.15485/1464255>
- Li, D., Chen, J., Ni, X., Wang, K., Zeng, D., Wang, B., Jin, H., Huang, D., & Cai, W. J. (2018). Effects of Biological Production and Vertical Mixing on Sea Surface pCO₂ Variations in the Changjiang River Plume During Early Autumn: A Buoy-Based Time Series Study.

- Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(9), 6156–6173.
<https://doi.org/10.1029/2017JC013740>
- Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113315.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>
- Ma, S. C., Chaniotakis, N. A., & Meyerhoff, M. E. (1988). Response properties of ion-selective polymeric membrane electrodes prepared with aminated and carboxylated poly(vinyl chloride). *Analytical Chemistry*, 60(20), 2293-2299.
<https://doi.org/10.1021/ac00171a027>
- Mariano-Matías, M., Gaxiola-Castro, G., de la Cruz-Orozco, M. E., & Chavez, F. P. (2016). Seasonal air–sea CO₂ fluxes in the southern California current off the Baja California Peninsula (Mexico). *Ciencias Marinas*, 42(3), 157–177.
<https://doi.org/10.7773/cm.v42i3.2651>
- Martínez-Galarza R. A., (2020) *Acidificación marina: cuantificación del Sistema de CO₂ en dos zonas costeras contrastantes de México*. [Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México] <http://132.248.9.195/ptd2020/agosto/0802592/Index.html> .
- Millero F. J. (2013). *Chemical Oceanography*. Florida. CRS Press Taylor & Francis Group. pp. 55 – 88
- Molino-Minero-Re, E., Cardoso-Mohedano, J. G., Ruiz-Fernández, A. C., & Sanchez-Cabeza, J. A. (2014). Comparación de redes neuronales artificiales y análisis armónico para el pronóstico del nivel del mar (estero de Urías, Mazatlán, México). *Ciencias marinas*, 40(4), 251-261. <https://doi.org/10.7773/cm.v40i4.2463>
- Mousavi, M. P. S., Saba, S. A., Anderson, E. L., Hillmyer, M. A., & Bühlmann, P. (2016). Avoiding Errors in Electrochemical Measurements: Effect of Frit Material on the Performance of Reference Electrodes with Porous Frit Junctions. *Analytical Chemistry*, 88(17), 8706–8713. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02025>

- Morf W. E. (1981). *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*. Switzerland: Elsevier. pp. 27 – 32.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. K., Rodgers, K. B., ... Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059), 681–686. <https://doi.org/10.1038/nature04095>
- Partanen, J. I., Juusola, P. M., Vahteristo, K. P., & de Mendonça, A. J. G. (2007). Re-evaluation of the activity coefficients of aqueous hydrochloric acid solutions up to a molality of 16.0 mol·kg⁻¹ using the Hückel and Pitzer equations at temperatures from 0 to 50°C. *Journal of Solution Chemistry*, 36(1), 39–59. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9099-9>
- Raven, J, Caldeira, K, Elderfield, H, Hoegh-Guldberg, O, Liss, PS, Riebesell, U, Sheperd, J, Turley, C and Watson, A (2005) *Ocean Acidification due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide*. Royal Society Policy Document. pp. 20 – 21.
- Ruiz-Fernández, A. C., Carnero-Bravo, V., Sanchez-Cabeza, J. A., Pérez-Bernal, L. H., Amaya-Monterrosa, O. A., Bojórquez-Sánchez, S., López-Mendoza, P. G., Cardoso-Mohedano, J. G., Dunbar, R. B., Mucciarone, D. A., & Marmolejo-Rodríguez, A. J. (2018). Carbon burial and storage in tropical salt marshes under the influence of sea level rise. *Science of The Total Environment*, 630. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.246>
- Sanchez-Cabeza, J.-A., Álvarez Sánchez, L. F., Cardoso-Mohedano, J. G., Escalante Mancera, E., Díaz-Asencio, M., López-Rosas, H., Machain-Castillo, M. L., Merino-Ibarra, M., Ruiz-Fernández, A. C., Alonso-Rodríguez, R., Gómez-Ponce, M. A., Ávila, E., Rico-Esenaro, S., Gómez-Realí, M. Á., Herrera-Becerril, C. A., & Grutter, M. (2019). A low-cost long-term model of coastal observatories of global change. *Journal of Operational Oceanography*, 12(1). <https://doi.org/10.1080/1755876X.2018.1533723>

- Sánchez-Noguera, C., Stuhldreier, I., Cortés, J., Jiménez, C., Morales, Á., Wild, C., & Rixen, T. (2018). Natural ocean acidification at Papagayo upwelling system (north Pacific Costa Rica): Implications for reef development. *Biogeosciences*, *15*(8), 2349–2360. <https://doi.org/10.5194/bg-15-2349-2018>
- Salazar, P., Garcia-Garcia, F. J., Yubero, F., Gil-Rostra, J., & González-Elipe, A. R. (2016). Characterization and application of a new pH sensor based on magnetron sputtered porous WO₃ thin films deposited at oblique angles. *Electrochimica Acta*, *193*, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.040>
- Schmickler W., Santos E. (1996). *Interfacial Electrochemistry*. New York. Springer. pp. 9 -14
- Sebők, B., Schülke, M., Réti, F., & Kiss, G. (2016). Diffusivity, permeability and solubility of H₂, Ar, N₂, and CO₂ in poly(tetrafluoroethylene) between room temperature and 180 °C. *Polymer Testing*, *49*, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.10.016>
- Sett, S., Bach, L. T., Schulz, K. G., Koch-Klavsén, S., Lebrato, M., & Riebesell, U. (2014). Temperature Modulates Coccolithophorid Sensitivity of Growth, Photosynthesis and Calcification to Increasing Seawater pCO₂. *PLoS ONE*, *9*(2). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0088308>
- Severinghaus, J. W., & Bradley, A. F. (1958). *Electrodes for Blood pO₂ and pCO₂ Determination*. *Journal of Applied Physiology*, *13*(3). <https://doi.org/10.1152/jappl.1958.13.3.515>
- Sophocleous, M., & Atkinson, J. K. (2017). A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. In *Sensors and Actuators, A: Physical* (Vol. 267, pp. 106–120). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.013>
- Stefánsson, A., Bénézeth, P., & Schott, J. (2013). Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200°C - A potentiometric and spectrophotometric study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *120*, 600–611. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.023>

- Stumm W., Morgan J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition. Canada: John Wiley & Sons Inc.
- Suzuki, H., Arakawa, H., Sasaki, S., & Karube, I. (1999). Micromachined Severinghaus-Type Carbon Dioxide Electrode. *Analytical Chemistry*, 71(9).
<https://doi.org/10.1021/ac9811468>
- Taillefert, M., Luther III, G. W., & Nuzzio, D. B. (2000). The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 12(6), 401-412. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(20000401\)12:6%3C401::AID-ELAN401%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(20000401)12:6%3C401::AID-ELAN401%3E3.0.CO;2-U)
- TOHDA, K., DRAGOE, D., SHIBATA, M., & UMEZAWA, Y. (2001). Studies on the Matched Potential Method for Determining the Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes Based on Neutral Ionophores: Experimental and Theoretical Verification. *Analytical Sciences*, 17(6). <https://doi.org/10.2116/analsci.17.733>
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. Part I. Inorganic Cations (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10).
<https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
- UNESCO. *Background Papers and Supporting Data on the Practical Salinity Scale 1978- Unesco*. 1981.
- Wang J. (2006). *Analytical electrochemistry*. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons Inc. pp. 165 – 182
- Wang, X., Conway, W., Burns, R., McCann, N., & Maeder, M. (2010). Comprehensive study of the hydration and dehydration reactions of carbon dioxide in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(4), 1734–1740.
<https://doi.org/10.1021/jp909019u>

- Watson, S. A., Fabricius, K. E., & Munday, P. L. (2017). Quantifying pCO₂ in biological ocean acidification experiments: A comparison of four methods. *PLoS ONE*, *12*(9). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185469>
- Xie, X., & Bakker, E. (2013). Non-severinghaus potentiometric dissolved CO₂ sensor with improved characteristics. *Analytical Chemistry*, *85*(3), 1332–1336. <https://doi.org/10.1021/ac303534v>
- Xue, L., Cai, W. J., Sutton, A. J., & Sabine, C. (2017). Sea surface aragonite saturation state variations and control mechanisms at the Gray's Reef time-series site off Georgia, USA (2006–2007). *Marine Chemistry*, *195*, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.05.009>
- Zhao, P., & Cai, W.-J. (1997). *An Improved Potentiometric pCO₂ Microelectrode*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Zosel, J., Oelner, W., Decker, M., Gerlach, G., & Guth, U. (2011). The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration. In *Measurement Science and Technology* (Vol. 22, Issue 7). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/7/072001>

10. Información Suplementaria

10.1 Script R

```
##### Cálculo de pco2 con modelo termodinámico #####
# Julian 2021-02-21
rm(list = ls())

##### información de la muestra #####
# salinidad
sal <- 36.167 # psu
# temperatura
tem <- 25.39 # °C
tem.k <- tem + 273.15
# pH
ph <- 8.038515095
#dic
dic <- 0.001989083 # mol/kg

##### cálculo de densidad de agua de mar en base a temperatura y salinidad #####
# basado en UNESCO (1981) Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and
standards.
#UNESCO Technical Papers in Marine Science, Paris, 25 p
#constantes para calculo de densidad
a0 <- 999.842594
a1 <- 0.06793953
a2 <- -0.00909529
a3 <- 0.0001001685
a4 <- -1.120083E-06
a5 <- 6.5363320E-09
a6 <- 0.82449
a7 <- -0.0040899
a8 <- 0.000076438
a9 <- -8.2467E-07
a10 <- 5.3875E-09
a11 <- -0.0057246
a12 <- 0.00010227
a13 <- -1.6546E-06
a14 <- 0.00048314

A1 <- a0 + a1 *tem + a2 *tem^2 + a3*tem^3 + a4 *tem^4 + a5*tem^5
B1 <- a6 + a7 *tem + a8 *tem^2 + a9*tem^3 + a10*tem^4
```



```

C1 <- a11 + a12*tem + a13*tem^2
dens <- A1 + B1*sal + C1*sal^1.5 + a14*sal^2
dens1 <- dens/1000 # kg/L

##### corrección de dic y calcio total por densidad del agua #####
dic.1 <- dic * dens1
ca.kg <- 0.0106566
ca.t <- ca.kg * dens1
##### calculo de fuerza ionica a partir de salinidad y densidad del agua #####
# constante
i1 <- 0.722627
# I = fuerza ionica
fi <- sal * i1 * dens1 / 35

##### calculo de permitividad relativa er #####

# constantes para evaluar er : a16 - a20
er16 <- 5321
er17 <- 233.76
er18 <- 0.9297
er19 <- 0.001417
er20 <- 8.292*10^-7

er <- er16*tem.k^-1 + er17-er18*tem.k + er19*tem.k^2- er20*tem.k^3

##### calculo de coeficiente de actividad de especie co3(2-) #####
#constantes involucradas : a21-a22
#calculo de la ecuacion por partes. se calcula primero el numerador : num1
a21 <- -1.825*10^6
a22 <- 50.29
a23 <- 1.78
a24 <- 1.56
a25 <- 1.54
a26 <- 1.00

x1 <- a22 * dens1^0.5
x2 <- x1 / (er*tem.k)^0.5
x3 <- x2 * a23 * fi^0.5
x4 <- x3 + 1
x5 <- a21 * dens1^0.5 * (er*tem.k)^-1.5 * 4 * fi^0.5
x6 <- x5 / x4

```

```
aco3 <- 10^x6
```

```
##### calculo actividad hco3 #####
```

```
x7 <- x2 * a24 * fi^0.5  
x8 <- x7 + 1  
x9 <- a21 * dens1^0.5 * (er*tem.k)^-1.5 * fi^0.5  
x10 <- x9 / x8  
ahco3 <- 10^x10  
ahco3
```

```
##### calculo de actividad de h+ #####
```

```
x11 <- x2 * a25 * fi^0.5  
x12 <- x11 + 1  
x13 <- x9 / x12  
ah <- 10^x13
```

```
##### calculo de actividad de ca2+ #####
```

```
x14 <- a22 * dens1^0.5  
x15 <- x1 / (er*tem.k)^0.5  
x16 <- x2 * a26 * fi^0.5  
x17 <- x3 + 1  
x18 <- a21 * dens1^0.5 * (er*tem.k)^-1.5 * 4 * fi^0.5  
x19 <- x5 / x4  
aca <- 10^x19  
aca
```

```
##### calculo de constantes de formacion de carbonatos #####
```

```
# constantes c1, c2, c3 de regresiones
```

```
# ejemplo
```

```
fc1 <- data.frame(x = c(1/283.15, 1/298.15, 1/313.15, 1/323.15, 1/333.15, 1/353.15),  
                 y = c(10.51, 10.35, 10.23, 10.18, 10.15, 10.10))
```

```
fc1.lin <- lm(y ~ x, data = fc1)
```

```
fc1.sum <- summary(fc1.lin)
```

```
fc1.a <- fc1.sum$coefficients[1, 1]
```

```
fc1.a.u <- fc1.sum$coefficients[1, 2]
```

```
fc1.b <- fc1.sum$coefficients[2, 1]
```

```
fc1.b.u <- fc1.sum$coefficients[2, 2]
```

```
fc2 <- data.frame(x = c(1/279.75, 1/289.15, 1/298.15),  
                 y = c(3.54, 3.59, 3.70))
```

```
fc2.lin <- lm(y ~ x, data = fc2)
```

```
fc2.sum <- summary(fc2.lin)
```

```

fc2.a <- fc2.sum$coefficients[1, 1]
fc2.a.u <- fc2.sum$coefficients[1, 2]
fc2.b <- fc2.sum$coefficients[2, 1]
fc2.b.u <- fc2.sum$coefficients[2, 2]

fc3 <- data.frame(x = c(1/278.15, 1/283.15, 1/288.15, 1/293.15, 1/298.15),
                  y = c(17.00, 16.71, 16.52, 16.48, 16.46))
fc3.lin <- lm(y ~ x, data = fc3)
fc3.sum <- summary(fc3.lin)
fc3.a <- fc3.sum$coefficients[1, 1]
fc3.a.u <- fc3.sum$coefficients[1, 2]
fc3.b <- fc3.sum$coefficients[2, 1]
fc3.b.u <- fc3.sum$coefficients[2, 2]

fc4 <- data.frame(x = c(1/293.15, 1/298.15, 1/303.15, 1/308.15),
                  y = c(4.24e7, 3.55e7, 3.07e7, 2.69e7))
fc4.lin <- lm(y ~ x, data = fc4)
fc4.sum <- summary(fc4.lin)
fc4.a <- fc4.sum$coefficients[1,1]
fc4.a.u <- fc4.sum$coefficients[1,2]
fc4.b <- fc4.sum$coefficients[2,1]
fc4.b.u <- fc4.sum$coefficients[2,2]

##### END lm()

#### calculo de constantes termodinamicas ####
bt0 <- fc1.b / tem.k + fc1.a
bt1 <- fc2.b / tem.k + fc2.a
bt2 <- bt0 + bt1
bt3 <- fc3.b / tem.k + fc3.a
btcal <- log10(fc4.b / tem.k + fc4.a)

#### calculo de las constantes de formacion ####
# calculo de producto de coeficientes de actividad
prod1 <- aco3 * ah
prod2 <- ahco3 / prod1
prod3 <- 1 / prod2
prod4 <- prod3 * (10^bt0)
prod5 <- ah^2 * aco3
prod6 <- 1 / prod5
prod7 <- 1 / prod6
prod8 <- prod7 * 10^bt2

```

```

prod9 <- aco3 * aca
prod10 <- prod9 * 10^btcal

#calculo de constante de formacion b1
b1 <- log10(prod4)
#calculo de constante de formacion b2
b2 <- log10(prod8)
#calculo de constante de formacion b3
#coeficientes para la estimación de constante de formación de CO2
g1 <- 17.4800832328456
g2 <- -0.0261353177175677
g3 <- 0.000266417413859252
g4 <- 0.0135113405201638
g5 <- -0.0000771184235976144
b3 <- g1 + g2 * tem + g3 * tem^2 + g4 * sal + g5 * sal^2
# calculo de constante de formacion de calcita ##
bcal <- log10(prod10)
dcal <- 10^-bcal
nom <- dic.1 * ca.t
cal.1 <- nom / dcal

#### calculo de fracciones distributivas de especies de carbonatos ####
fi.0 <- 1 / (1 + 10^(b1-ph) + 10^(b2-(2*ph)) + 10^(b3-(2*ph)) + cal.1)
fi.hco3 <- 10^(b1-ph) * fi.0
fi.h2co3 <- 10^(b2-2*ph) * fi.0
fi.co2 <- 10^(b3-2*ph) * fi.0
fi.cal <- cal.1 * fi.0
sum.fi <- fi.0 + fi.hco3 + fi.h2co3 + fi.co2 + fi.cal

#### calculo de concentracion de co2 a partir de dic y ph ####
logco2 <- log10(dic.1) + log10(fi.co2)
co2.int <- 10^(logco2)

#### estimacion de co2 ext a partir de kd ####
k1.a <- 0.0304632787438277
k2.a <- 0.000334223765392204
k3.a <- -2.97989227347606E-06
k4.a <- 0.00209572583970701
k5.a <- -0.0000314819369745846
kd.a <- k1.a + k2.a * tem + k3.a * tem^2 + k4.a * sal + k5.a * sal^2
co2.ext <- co2.int / kd.a

```

```

#calculo de constante de solubilidad k0 #####
s1 <- 93.4517
s2 <- 60.2409
s3 <- 23.3585
s4 <- 0.023517
s5 <- 0.023656
s6 <- 0.0047036
k0.t <- s1 * (100/tem.k) - s2 + s3 * log(tem.k/100)
k0.s <- sal * (s4 - s5 * (tem.k/100) + s6 * (tem.k/100)^2)
k0 <- exp(k0.s + k0.t)

##### calculo final pCO2 #####
pco2.1 <- co2.ext * k0 * 1e6
pco2.1

##### calibracion final con pCO2 estimado y pCO2 real #####
pco2.r.1 <- 402.23
pco2.r.2 <- 407.72
pco2.r.3 <- 372.61
pco2.r.4 <- 502.33
pco2.r.5 <- 777.82
pco2.r.6 <- 766.38
pco2.r.7 <- 1029.3
pco2.r.8 <- 1102.31
pco2.r.9 <- 1270.06
pco2.r.10 <- 2195.63

cal.fin <- data.frame(x = c(pco2.1, pco2.2, pco2.3, pco2.4, pco2.5, pco2.6, pco2.7,
pco2.8, pco2.9, pco2.10),
y = c(pco2.r.1, pco2.r.2, pco2.r.3, pco2.r.4, pco2.r.5, pco2.r.6, pco2.r.7, pco2.r.8, pco2.r.9,
pco2.r.10))

cal.fin.lin <- lm(y ~ x, data = cal.fin )
cal.fin.sum <- summary(cal.fin.lin)
cal.fin.a <- cal.fin.sum$coefficients[1,1]
cal.fin.a.u <- cal.fin.sum$coefficients[1,2]
cal.fin.b <- cal.fin.sum$coefficients[2,1]
cal.fin.b.u <- cal.fin.sum$coefficients[2,2]

```

```
#### estimacion de pCO2 a partir de calibracion final
cal.fin.graf <- scatter.smooth(x = cal.fin$x, y = cal.fin$y)
help("scatter.smooth")
```

```
####pco2 corregido ####
```

```
pco2.corr.1 <- pco2.1 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.2 <- pco2.2 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.3 <- pco2.3 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.4 <- pco2.4 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.5 <- pco2.5 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.6 <- pco2.6 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.7 <- pco2.7 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.8 <- pco2.8 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.9 <- pco2.9 * cal.fin.b + cal.fin.a
pco2.corr.10 <- pco2.10 * cal.fin.b + cal.fin.a
```

```
#### figura de desviación relativa ####
```

```
desv1 <- ((pco2.1 - pco2.r.1) / pco2.r.1) * 100
desv2 <- ((pco2.2 - pco2.r.2) / pco2.r.2) * 100
desv3 <- ((pco2.3 - pco2.r.3) / pco2.r.3) * 100
desv4 <- ((pco2.4 - pco2.r.4) / pco2.r.4) * 100
desv5 <- ((pco2.5 - pco2.r.5) / pco2.r.5) * 100
desv6 <- ((pco2.6 - pco2.r.6) / pco2.r.6) * 100
desv7 <- ((pco2.7 - pco2.r.7) / pco2.r.7) * 100
desv8 <- ((pco2.8 - pco2.r.8) / pco2.r.8) * 100
desv9 <- ((pco2.9 - pco2.r.9) / pco2.r.9) * 100
desv10 <- ((pco2.10 - pco2.r.10) / pco2.r.10) * 100
```

```
estacion <- c(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)
```

```
desviacion <- c(desv1, desv2, desv3, desv4, desv5, desv6, desv7, desv8, desv9, desv10)
```

```
desv <- table(desviacion)
```

```
desv.bar <- barplot(desviacion, main = "desviacion", xlab = estacion, col = c("darkblue"),
legend = rownames(estacion), beside = TRUE)
```

```
#### desviacion relativa para pco2 corregido ####
```

```
desv.corr.1 <- ((pco2.corr.1 - pco2.r.1) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.2 <- ((pco2.corr.2 - pco2.r.2) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.3 <- ((pco2.corr.3 - pco2.r.3) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.4 <- ((pco2.corr.4 - pco2.r.4) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.5 <- ((pco2.corr.5 - pco2.r.5) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.6 <- ((pco2.corr.6 - pco2.r.6) / pco2.r.1) * 100
```

```

desv.corr.7 <- ((pco2.corr.7 - pco2.r.7) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.8 <- ((pco2.corr.8 - pco2.r.8) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.9 <- ((pco2.corr.9 - pco2.r.9) / pco2.r.1) * 100
desv.corr.10 <- ((pco2.corr.10 - pco2.r.10) / pco2.r.1) * 100

estacion <- c(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)
desviacion.1 <- c(desv.corr.1, desv.corr.2, desv.corr.3, desv.corr.4, desv.corr.5,
                 desv.corr.6, desv.corr.7, desv.corr.8, desv.corr.9, desv.corr.10)
desv <- table(desviacion.1)
desv.bar.1 <- barplot(desviacion, main = "desviacion.1", xlab = estacion, col = c("darkblue"),
                      legend = rownames(estacion), beside = TRUE)

```

10.2. Procedimiento para preparación de disoluciones amortiguadoras

- Ejemplo de preparación de amortiguador de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{NaCH}_3\text{CO}_2$
1. Calculo de coeficientes de actividad de cada ión por medio de modelo Debye – Hückel a fuerza iónica $I = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$.

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.1})}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.1228; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 0.9104$$

$$-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.1})}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.1228; \quad \gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 0.9104$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.1})}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.1228; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 0.9104$$

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.7})}{1 + \sqrt{0.7}} = 0.2330; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 0.6326$$

$$-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.7})}{1 + \sqrt{0.7}} = 0.2330; \quad \gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 0.6326$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0.5115 \cdot (1^2) \cdot (\sqrt{0.7})}{1 + \sqrt{0.7}} = 0.2330; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 0.6326$$

2. Calculo de la constante de formación aparente a partir de coeficientes de actividad y constante de formación publicada.

$$[Ka]_{I=0.7 \text{ molL}^{-1}} = [Ka]_{I=0.1} \frac{\left\{ \frac{[\gamma_{\text{H}^+}]^{\nu} [\gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}]^{\nu}}{[\gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}]_{I=0.1}^{\nu}} \right\}}{\left\{ \frac{[\gamma_{\text{H}^+}]^{\nu} [\gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}]^{\nu}}{[\gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}]_{I=0.7}^{\nu}} \right\}}$$

$$[Ka]_{I=0.7 \text{ molL}^{-1}} = 10^{-4.65} \frac{\frac{(0.9104)^1(0.9104)^1}{1}}{\frac{(0.6236)^1(0.6326)^1}{1}}$$

$$[Ka]_{I=0.7 \text{ molL}^{-1}} = 10^{-4.28}$$

3. Plantear ecuación de Henderson- Hasselbach y resolver.

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[HB]}$$

$$5 = 4.28 + \log \frac{[B]}{[HB]}$$

$$10^{0.72} * [HB] = [B]$$

$$5.24[HB] = [B]$$

$$[HB] + [B] = 0.1$$

$$[HB] = \frac{0.1}{6.24} = 0.0160 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[B] = 0.0838 \text{ molL}^{-1}$$

$$HB = (0.0160 \text{ molL}^{-1}) * (0.25 \text{ L}) * \left(\frac{1 \text{ L}}{17.4 \text{ mol}}\right) = 0.23 \text{ mL de CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

$$B = (0.0838 \text{ molL}^{-1}) * (0.25 \text{ L}) * \left(\frac{82.03 \text{ g}}{1 \text{ mol}}\right) = 1.72 \text{ g de NaCH}_3\text{CO}_2$$

4. Plantear ecuaciones de fuerza iónica.

$$I = \frac{1}{2} \sum [i][Z_i]^2; I = 0.7 \text{ mol L}^{-1} \quad 0.7 = \frac{1}{2} \times \{[Na^+](1^2) + [Cl^-](1^2) + [Na^+](1^2) + [CH_3CO_2^-](1^2)\}$$

Resolver para concentraciones de acetatos calculadas y conocer la cantidad de NaCl a pesar.

$$0.7 \text{ molL}^{-1} = \frac{1}{2} \times \{2C_o + 2C_1\}$$

$$2 (0.7 \text{ molL}^{-1}) - 2 (0.0838 \text{ molL}^{-1}) = 2C_o$$

$$C_o = 0.6162 \text{ molL}^{-1} \text{ de NaCl}$$

$$(0.6162 \text{ molL}^{-1} \text{NaCl}) * (0.25 \text{ L}) * (58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 9.002 \text{ g de NaCl}$$

El procedimiento se aplicó para las distintas especies químicas y las masas y volúmenes a pesar se presentan en la Tabla 18:

Tabla 18. Composición de las disoluciones amortiguadoras a fuerza iónica I = 0.7 mol L⁻¹

Amortiguador	Base	Ácido	NaCl	pH	Volumen de agua [mL]
HNO ₃ / H ₂ O	-	1.58 mL	8.7695 g	0.77	250
H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	2.3025 g	0.53 mL	9.0403 g	2.08	250
CH ₃ CO ₂ H / CH ₃ CO ₂ ⁻	1.7180 g	0.23 mL	9.0020 g	4.64	250
H ₂ PO ₄ ⁻ / NaOH	-	3.4497 g	7.3050 g	6.08	250
TRIS	1.1690 g	2.4110 g	9.4905 g	8.08	250
NH ₄ ⁺ / NH ₃	1.36 mL	0.2803 g	9.8355 g	9.99	250
H ₂ O / NaOH	4.0035 g	-	8.7663 g	12.8	250