

03065



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA

"EFECTO DE METALES DE TRANSICION SOBRE LA
TASA DE OXIDACION DEL H₂S EN AGUA DE MAR"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR
P R E S E N T A :
TOMAS RAMON FLORVILLE ALEJANDRE

México, D. F.

Febrero de 1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está 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.

P R E F A C I O

El trabajo presentado en éste escrito se desarrolló buscando cumplir una función múltiple. Primeramente, el permitirme obtener el grado en mis estudios de maestría. Asimismo, generar información sólida y novedosa que colaborara a tener una mejor comprensión del sistema del H_2S en aguas naturales y, a la vez, dar ideas sobre la forma en que es posible manejar matemáticamente resultados experimentales para obtener información requerida. Finalmente, se buscó generar un trabajo que tuviera calidad suficiente para hacer posible su publicación.

Tomás R. Florville Alejandro

RESUMEN

Se efectuaron 21 estudios cinéticos para evaluar el efecto de tres metales de transición: Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3} , sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar. Las condiciones iniciales bajo las cuales se realizaron todos los estudios cinéticos fueron: $t = 25^\circ\text{C}$, $S = 35$, $\text{pH} = 8.1$, $[\text{H}_2\text{S}] = 25 \mu\text{M}$, $[\text{O}_2] = 212 \mu\text{M}$. Para cada metal se experimentaron las siguientes concentraciones: 100, 500 o 560, 1000, 5000 o 5600, 10 000, 50 000 y 100 000 o 112 000 nM.

El Sn^{+2} mostró tanto actividad catalítica positiva como negativa. La concentración de efectividad catalítica positiva para éste metal fue igual a 11 992 nM, y su concentración de efectividad catalítica negativa igual a 461 nM, extendiendo su efecto catalítico negativo hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 3878 nM. La mayor ($\log k = 1.24$) y menor ($\log k = 0.34$) tasa de oxidación utilizando Sn^{+2} como catalizador se presentó a 112 000 y 1374 nM respectivamente. A dichas concentraciones la tasa de oxidación fue acelerada y disminuida el mayor número de veces, 5.64 ± 1.27 y 1.49 ± 0.33 veces respectivamente.

El Sb^{+3} , al igual que el Sn^{+2} , mostró tanto actividad catalítica positiva como negativa. La concentración de efectividad catalítica positiva se presentó inicialmente a 100 nM, extendiendo su efecto catalítico positivo hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 513 nM, para reaparecer nuevamente a 4705 nM, la concentración de efectividad catalítica negativa para éste metal fue igual a 602 nM, extendiendo su efecto catalítico negativo hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 3907 nM. La mayor ($\log k = 2.73$) y menor ($\log k = -0.43$) tasa de oxidación utilizando Sb^{+3} como catalizador se presentó a 180 000 y 1379 nM respectivamente. A dichas concentraciones la tasa de oxidación fue acelerada y disminuida el mayor número de veces, 176.90 ± 40.00 y 8.74 ± 1.97 veces respectivamente.

El Bi^{+3} mostró únicamente catálisis positiva, que empezó a ser percibida a una concentración de efectividad catalítica positiva igual a 425 nM. La mayor ($\log k = 1.97$) y menor ($\log k = 0.54$) tasa de oxidación utilizando Bi^{+3} como catalizador se presentó a 38 957 y 231 nM respectivamente. La tasa de oxidación nunca fue disminuida, y a 38 957 nM se aceleró el mayor número de veces, 30.50 ± 6.90 veces.

El aumento en la tasa de oxidación al no haber precipitación observable de sulfuros metálicos puede ser atribuido (Vázquez et al., 1989) a la formación de pares iónicos MHS^- , que tienen una tasa de oxidación superior a la del HS^- ; al presentarse precipitación observable, éste aumento puede atribuirse a que las partículas de sulfuros metálicos actúan como superficies catalíticas.

Los resultados obtenidos indican que el aumento en la tasa de oxidación causado por los tres metales estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) siguió el orden descrito a continuación: de 100 a 494 nM Sb^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+2} , de 494 a 612 nM Bi^{+3} > Sb^{+3} > Sn^{+2} , de 612 a 3910 nM Bi^{+3} > Sn^{+2} > Sb^{+3} , de 3910 a 23 322 nM Bi^{+3} > Sb^{+3} > Sn^{+2} , y finalmente de 23 322 a 100 000 nM Sb^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+2} . Asimismo, sugieren el orden general de aumento de la tasa de oxidación siguiente: Sb^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+2} . La inclusión de los resultados obtenidos en éste estudio dentro del orden general de aumento de la tasa de oxidación propuesto por Vázquez et al. (1989) da la siguiente secuencia: Fe^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Fe^{+3} > Sb^{+3} > Bi^{+3} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Sn^{+2} > Mn^{+2} .

No se tiene una respuesta lógica para la causa que provocó el descenso brusco en la tasa de oxidación alrededor de 1000 nM en los estudios cinéticos en que se utilizó Sb^{+3} como catalizador.

Se puede considerar que ninguno de los metales de transición estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) afecta la tasa de oxidación del H_2S en el ambiente marino.

La oxidación del H_2S a elevadas relaciones $[\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{S}]$ y catalizada por Sn^{+2} , Sb^{+3} o Bi^{+3} sigue una cinética de pseudoprimer orden.

C O N T E N I D O

1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Antecedentes	3
1.3 Objetivos	5
2. MATERIALES Y METODOS	6
2.1 Esquema General Del Procedimiento Experimental	6
2.2 Descripción Del Procedimiento Experimental	7
2.2.1 Preparación de solución patrón de sulfuros (0.1 M)	7
2.2.2 Estandarización de solución patrón de sulfuros (0.1 M)	7
2.2.3 Selección del metal y la concentración a experimentar	7
2.2.4 Preparación de soluciones de metales (0.1 y 0.001 N)	7
2.2.5 Filtración del agua de mar	8
2.2.6 Determinación de pH	8
2.2.7 Determinación de salinidad	8
2.2.8 Lavado de celda de reacción	8
2.2.9 Llenado de celda de reacción	8
2.2.10 Agitación y control de temperatura	9
2.2.11 Saturación de oxígeno	9
2.2.12 Cálculo de la concentración de saturación de oxígeno	9
2.2.13 Adición de soluciones de metal y de sulfuros	9
2.2.14 Registro del tiempo de reacción	9
2.2.15 Toma de muestras de la celda de reacción	11
2.2.16 Determinación de la concentración total de sulfuros	11
2.3 Manejo de Resultados	11
3. RESULTADOS	13
3.1 Resultados Experimentales	13
3.1.1 Condiciones iniciales	13
3.1.2 Efecto del Estaño	13
3.1.3 Efecto del Antimonio	14
3.1.4 Efecto del Bismuto	16
3.1.5 Representación gráfica de conjunto	17
3.2 Resultados Del Tratamiento Matemático	18
3.2.1 Ajuste de trazadores cúbicos libres a resultados experimentales	18
3.2.2 Representación gráfica del ajuste	19
4. ANALISIS DE RESULTADOS	20

5. CONCLUSIONES	30
6. RECOMENDACIONES	32
7. ANEXOS	33
8. LITERATURA CITADA	37

CONTENIDO DE TABLAS Y FIGURAS

T A B L A S

Tabla I	Condiciones Iniciales Bajo Las Cuales Fueron Realizados Todos Los Estudios Cinéticos	13
Tabla II	Efecto Del Sn^{+2} Sobre La Tasa De Oxidación Del H_2S En Agua De Mar	13
Tabla III	Efecto Del Sb^{+3} Sobre La Tasa De Oxidación Del H_2S En Agua De Mar	15
Tabla IV	Efecto Del Bi^{+3} Sobre La Tasa De Oxidación Del H_2S En Agua De Mar	16
Tabla V	Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Sn^{+2}	18
Tabla VI	Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Sb^{+3}	18
Tabla VII	Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Bi^{+3}	19

F I G U R A S

Figura 1	Esquema general del procedimiento experimental	6
Figura 2	Celda de reacción: a) Vista corte A-A' b) Vista de planta	10
Figura 3	Efecto del Sn^{+2} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar	14

Figura 4	Efecto del Sb^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar	15
Figura 5	Efecto del Bi^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar	16
Figura 6	Efecto de los metales de transición sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar	17
Figura 7	Representación gráfica del ajuste de trazadores cúbicos libres a los resultados experimentales	19
Figura 8	Representación gráfica de resultados experimentales obtenidos utilizando Bi^{+3} a una concentración de 50 000 nM	35

1.

INTRODUCCION

1.1 Generalidades

La mayor parte del H_2S presente en el océano se encuentra en cuencas anóxicas, donde es generado por (Riley y Chester, 1989; Millero, 1986a) bacterias sulfato reductoras que utilizan el oxígeno del ion SO_4^{2-} para sus procesos metabólicos



En estas cuencas, (Riley y Chester, 1989) la capa de agua anóxica está separada de una capa de agua superior bien ventilada por una capa intermedia de (Millero et al., 1987; Millero, 1986a) potencial redox, condiciones de solubilidad y actividad bacteriana inestables, en la cual (Riley y Chester, 1989) el oxígeno disuelto esparcido de lo alto reacciona con el H_2S .

La reacción global del H_2S con el oxígeno disuelto se puede representar (Millero, 1986a) por la ecuación química general



con una ecuación cinética global dada por (Millero, et al., 1987; Millero, 1986a; Ostlund y Alexander, 1963)

$$-d[H_2S]/dt = k_n [H_2S]^n [O_2]^b \quad (3)$$

donde k_n es la constante de velocidad de reacción, y $n=a+b$ es el orden global de reacción. Cuando la concentración de oxígeno es mucho mayor que la de H_2S , la reacción de oxidación puede representarse (Millero, 1986a; Almgren y Hägstrom, 1974; Ostlund y Alexander, 1963;) por una ecuación cinética de pseudoprimer orden

$$-d[H_2S]/dt = k_1 [H_2S] \quad (4)$$

donde (Cline y Richards, 1969; Millero, 1986a) $n=2$ y

$$k_1 = k_2 [O_2] \quad (5)$$

Aunque el comportamiento cinético de la oxidación del H_2S en agua de mar ha sido estudiado desde hace varios años es difícil de caracterizar (Millero, 1986a), por lo que aún se requiere información que permita entenderlo completamente.

1.2 Antecedentes

A continuación se presenta una breve reseña de los estudios que sirvieron como base para el desarrollo del presente trabajo:

Ostlund y Alexander (1963) estudian la oxidación del H_2S en agua de mar ($t = 25$ °C, $S \approx 35$, $pH = 8.2$, $[O_2]/[H_2S] = 5.0$), encontrando una cinética de primer orden respecto al H_2S cuando la concentración de oxígeno disuelto fue mucho mayor que la de éste. Estos investigadores determinan un tiempo de vida media de aproximadamente 0.3 horas para esa reacción.

Skopintsev et al. (1964) determinan un tiempo de vida media de 65 horas para la reacción de oxidación de pseudoprimer orden en agua de mar ($t = 15-22$ °C, $S \approx 35$, $pH = 8.0-8.5$, $[O_2]/[H_2S] = 2.3$).

Cline y Richards (1969) sugieren una reacción global de segundo orden para la oxidación del H_2S en agua de mar ($t = 10$ °C, $S \approx 30$, $pH = 7.5-7.8$, $[O_2]/[H_2S] = 2-8$), y valores para el tiempo de vida media de la reacción de oxidación de pseudoprimer orden que van de 2.9 a 14.4 horas.

Almgren y Hägstrom (1974) ratifican los hallazgos de Ostlund y Alexander (1963) al encontrar una cinética de pseudoprimer orden para la oxidación del H_2S en agua de mar ($t = 23-24$ °C, $S \approx 35$, $pH = 8.0$, $[O_2]/[H_2S] = 1-200$) cuando la relación $[O_2]/[H_2S]$ es elevada; Sus resultados dan tiempos de vida media para esa reacción, que varían de 0.6 a 3.0 horas.

Millero (1986a) efectúa una extensa revisión de los estudios realizados hasta la fecha sobre la cinética de oxidación del H_2S en solución acuosa. En ésta revisión encuentra grandes discrepancias entre los resultados obtenidos por diversos investigadores (Ostlund y Alexander, 1963; Skopintsev, 1964; Cline y Richards, 1969; Almgren y Hägstrom, 1974; entre otros), así como carencia de información respecto al efecto de los metales de transición sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar.

Millero et al. (1987) obtienen una ecuación que permite calcular la constante cinética global para la oxidación del H_2S en solución acuosa ($t = 5-65$ °C, $I = 0-6$ M, $pH = 4.0-8.0$, $[O_2]/[H_2S] \approx 8$). A partir del cálculo de esta constante para agua de mar ($t = 25$ °C, $S = 35$, $pH = 8.0$, $[O_2]/[H_2S] \approx 8$) determinan un tiempo de vida media de 26 ± 9 horas para la reacción de oxidación de pseudoprimer orden.

Millero (1989) encuentra que la tasa de oxidación del H_2S en aguas del Mar Negro es 10 veces mayor a la determinada recientemente por Millero et al. (1987) utilizando agua de mar superficial con H_2S adicionado. Considerando los efectos catalíticos de iones metálicos sobre la oxidación del H_2S en agua dulce reportados por diversos investigadores (Hoffman y Lim, 1979; Chen y Morris, 1972; Snavelly y Blount, 1969) y la presencia de estos iones en aguas del Mar Negro (Haraldsson y Westerlund, 1988), sugiere la posibilidad de que el incremento observado en la tasa de oxidación sea debido al efecto catalítico de los metales de transición presentes en esas aguas.

Vázquez et al. (1989) determinan el efecto catalítico de metales de transición, a niveles de concentración naturales, sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar ($t = 25$ °C, $S = 35$, $pH = 8.0$, $[O_2]/[H_2S] \approx 8$). A partir de sus resultados determinan una actividad catalítica negativa para el Zn^{+2} y el orden de actividad catalítica positiva siguiente: $Fe^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Fe^{+3} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Mn^{+2}$. En adición, establecen que sólo el Fe^{+2} y el Mn^{+2} se encuentran en concentraciones suficientemente elevadas como para ejercer algún efecto sobre la tasa de oxidación del H_2S en sedimentos y cuencas anóxicas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Determinar el efecto del Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar ($t = 25^\circ\text{C}$, $S = 35$, $\text{pH} = 8.1$, $[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{S}] \approx 8$).

1.3.2 Objetivos Particulares

Determinar el tipo de actividad catalítica (positiva o negativa) para cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}).

Establecer el orden de aumento de la tasa de oxidación causado por los tres metales (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}).

Determinar la concentración a la cual cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) alcanza las tasas de oxidación máxima y mínima.

Determinar el mayor número de veces que cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) acelera y/o disminuye la tasa de oxidación.

Determinar la concentración a la cual cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) empieza a ejercer algún efecto sobre la tasa de oxidación.

Determinar si el Sn^{+2} , Sb^{+3} y/o Bi^{+3} afectan la oxidación del H_2S en el ambiente marino.

2.

MATERIALES Y METODOS

2.1 Esquema General Del Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental llevado a cabo en el presente trabajo se encuentra basado en aquél desarrollado por Vázquez et al. (1989), y se esquematiza de forma general en el diagrama de bloques mostrado en la Figura 1.

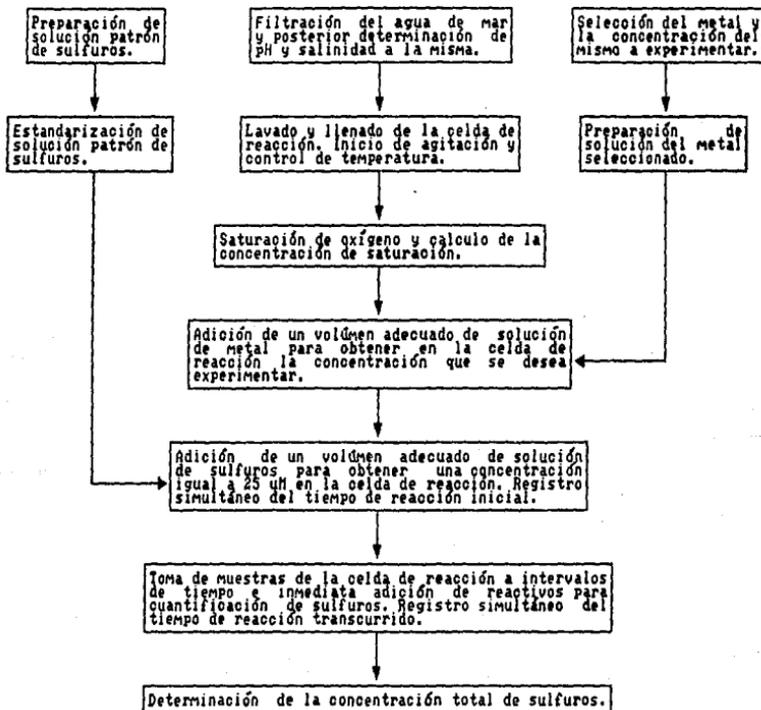


Fig 1. Esquema general del procedimiento experimental.

2.2 Descripción Del Procedimiento Experimental

2.2.1 Preparación De Solución Patrón De Sulfuros (0.1 M)

Se efectuó de acuerdo al método descrito por Cline (1969), utilizando agua desoxigenada (mediante burbujeo de nitrógeno durante una hora por cada litro de agua), y cristales de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ previamente lavados, con agua desoxigenada, para remover cualquier capa superficial oxidada presente en estos.

2.2.2 Estandarización De Solución Patrón De Sulfuros (0.1 M)

Se realizó mediante titulación potenciométrica utilizando un electrodo selectivo para ion sulfuro y solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M como titulante. El punto de equivalencia se determinó por el método de Gran (1950), de acuerdo con el cual la precisión en la detección del mismo se incrementa al obtener dos líneas rectas que se intersectan entre sí y con el eje x en el punto de equivalencia, al graficar $(\delta E/\delta V)^{-1}$ en función del volumen de titulante adicionado.

2.2.3 Selección Del Metal Y La Concentración A Experimentar

Los metales participantes en el proceso de selección fueron los siguientes: Sn^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3} ; las concentraciones participantes fueron: 100, 500 o 560, 1000, 5000 o 5600, 10 000, 50 000 y 100 000 o 112 000 nM. El proceso de selección consistió en elegir por cada experimento un sólo metal y una sola concentración, hasta cubrir todo el rango de concentración (100 a 100 000 o 112 000 nM) con cada metal.

2.2.4 Preparación De Soluciones De Metales (0.1 y 0.001 N)

Fue llevada a cabo de conformidad con las técnicas descritas por Shugar et al. (1973), utilizando las sales metálicas grado analítico siguientes: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

SbCl_3 (Merck) y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker). Las soluciones más diluidas (0.001 N) se utilizaron para experimentos en que se requirieron concentraciones en la celda de reacción de 100 a 1000 nM, y las más concentradas (0.1 M) para aquellos en que se requirieron concentraciones superiores a 1000 nM.

2.2.5 Filtración Del Agua De Mar

Consistió en filtrar agua de mar a través de filtro Millipore de $0.45 \mu\text{m}$ y posteriormente almacenarla en recipientes de plástico de 20 litros. El agua de mar utilizada fue colectada frente a la costa de Oaxaca en el Istmo de Tehuantepec.

2.2.6 Determinación De pH

Se efectuó utilizando electrodos de vidrio y calomel y un medidor de pH Metrohm. El sistema de electrodos se calibró con soluciones buffer de tris(hidroximetil)aminometano, tomando los valores de pH (en la escala del protón libre) para éstas soluciones de Millero (1986b).

2.2.7 Determinación De Salinidad

Fue llevada a cabo utilizando un salinómetro Guildline Autosal así como la Escala Práctica de Salinidad (UNESCO, 1983).

2.2.8 Lavado De Celda De Reacción

Consistió en mantener la celda de reacción y el material a utilizar durante cada experimento en contacto permanente con una solución de HCl 1:3 durante toda la noche anterior a su uso.

2.2.9 Llenado De Celda De Reacción

Consistió en llenar la celda de reacción con agua de mar filtrada después de un enjuague exhaustivo de la misma

con abundante agua corriente, agua deionizada y finalmente agua de mar filtrada. La capacidad de las celdas utilizadas fue de 940 y 1053 ml.

2.2.10 Agitación Y Control De Temperatura

La agitación en el interior de la celda de reacción se proporcionó mediante un agitador magnético. La temperatura fue controlada a 25 ± 0.5 °C mediante un baño de temperatura constante Forma Scientific que recirculaba el agua en el espacio libre entre las paredes interna y externa de la celda de reacción (ver Figura 2). Tanto la agitación como el control de temperatura se mantuvieron durante todo el tiempo que duró cada experimento.

2.2.11 Saturación De Oxígeno

Se obtuvo por burbujeo de aire al agua de mar filtrada contenida en la celda de reacción durante una hora con agitación. La saturación se efectuó a la temperatura de reacción (25 ± 0.5 °C).

2.2.12 Cálculo De La Concentración De Saturación De Oxígeno

Fue realizado a partir de las ecuaciones propuestas por Benson y Krause (1984).

2.2.13 Adición De Soluciones De Metal Y De Sulfuros

Se efectuó utilizando micropipetas Gilson con un pequeño tubo de plástico adaptado a la punta de las mismas. Una vez llena la micropipeta con la solución a adicionar (solución de metal o de sulfuros), el tubo de plástico era introducido a la celda de reacción a través de un pequeño orificio en la tapadera de la misma, y la solución liberada posteriormente (ver Figura 2).

2.2.14 Registro Del Tiempo De Reacción

Se obtuvo utilizando un cronómetro de operación manual.

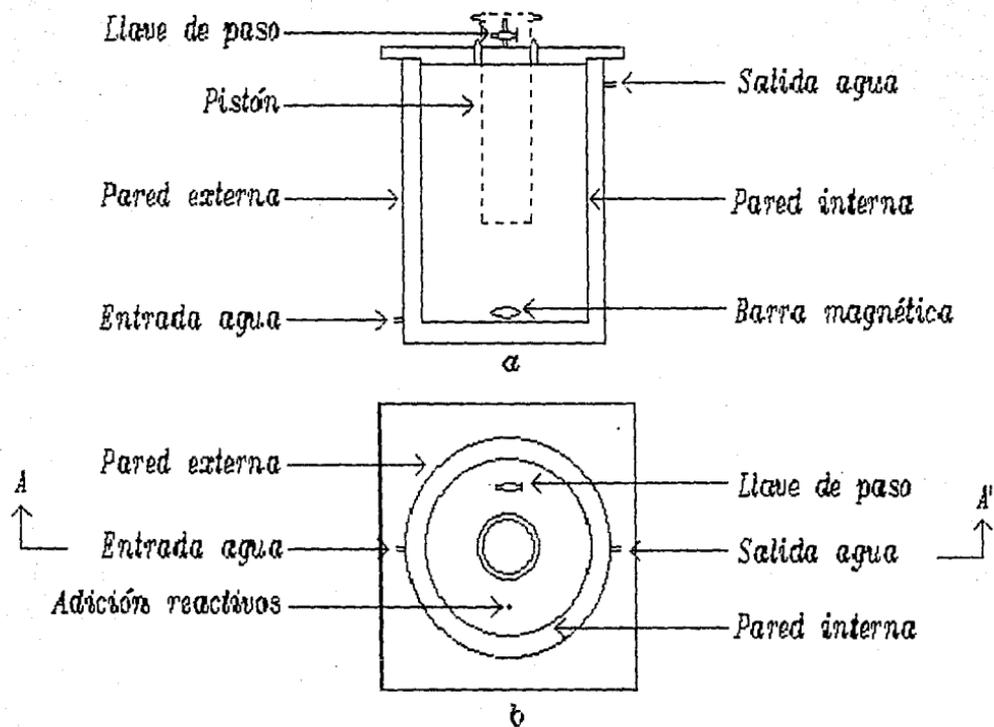


Fig 2. Celda de reacción: a) Vista corte A-A', b) Vista de planta

2.2.15 Toma De Muestras De La Celda De Reacción

Fue efectuada con ayuda de un pistón de vidrio que al ser oprimido desplazaba agua de la celda de reacción hacia una pipeta volumétrica de 10 ml colocada a la salida de la llave de paso de la tapadera de la celda (ver Figura 2). La llave de paso además de permitir o impedir el paso de agua hacia la pipeta volumétrica aislaba el agua contenida en el interior de la celda del exterior. Cada muestra tomada era vertida en un matraz volumétrico de 50 ml e inmediatamente se le adicionaban los reactivos para determinar la concentración total de sulfuros (ver punto 2.2.16), a la vez que se registraba el tiempo de reacción transcurrido. En cada experimento la primer muestra fue tomada lo más cerca posible al tiempo de reacción inicial y la última al tiempo de vida media de la reacción.

2.2.16 Determinación De La Concentración Total De Sulfuros

Se determinó espectrofotométricamente mediante el método del azul de metileno descrito por Cline (1969). Una vez que cada alícuota de 10 ml de muestra era vertida en un matraz volumétrico de 50 ml, se mezclaba inmediatamente con 1.6 ml del reactivo colorimétrico (1.79 g de Cloruro de N,N-dimetil-p-fenilén-diamina dihidrogenado (Kodak) y 3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Técnica Química) aforados a 500 ml con HCl 6 M). Después de 30 minutos el matraz era aforado y la absorbancia leída a 670 nm en una celda de 1 cm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Unicam SP500 Series 2.

2.3 Manejo De Resultados

En cada experimento, la constante cinética de pseudoprimer orden, k_1 (min^{-1}), dada por

$$-d[\text{H}_2\text{S}]_t/dt = k_1[\text{H}_2\text{S}]_t \quad (6)$$

fue determinada a partir de una gráfica lineal de $\ln A_m$ contra tiempo, donde A_m fue la absorbancia medida al tiempo t (ver Anexo I). Posteriormente, a partir del valor obtenido para la constante cinética de pseudoprimer orden, se determinó el valor de la constante cinética global.

$k=k_1/[O_2]$ (ver Anexo II). En consecuencia, se obtuvieron una serie de valores de k para cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}), correspondiendo cada valor a cada una de las concentraciones experimentadas (100, 500 o 560, 1000, 5000 o 5600, 10 000, 50 000, y 100 000 o 112 000 nM). Finalmente se ajustaron trazadores cúbicos libres a los resultados experimentales.

3.

RESULTADOS

3.1 Resultados Experimentales

3.1.1 Condiciones Iniciales

Los resultados obtenidos en la determinación de las condiciones iniciales bajo las cuales fueron realizados todos los estudios cinéticos se presentan en la Tabla I.

Tabla I

Condiciones Iniciales Bajo Las Cuales Fueron Realizados Todos Los Estudios Cinéticos.

PARAMETRO	VALOR
Salinidad	35
H ₂ S (μM)	25
O ₂ (μM)	212
pH (Unidades)	8.1
Temperatura (°C)	25 ± 0.5

3.1.2 Efecto Del Estaño

La Tabla II presenta los resultados obtenidos en la determinación del efecto del Sn⁺² sobre la tasa de oxidación del H₂S en agua de mar; su representación gráfica se muestra en la Figura 3.

Tabla II

Efecto Del Sn⁺² Sobre La Tasa De Oxidación Del H₂S En Agua de Mar.

[Sn ⁺²] (nM)	log k
100	0.55
500	0.39
1000	0.35
5000	0.43
10000	0.55
50000	1.04
112000	1.24

Como es posible observar, las mayores velocidades de oxidación se presentaron a elevadas concentraciones de Sn^{+2} (50 000 y 100 000 nM), y las menores a concentraciones bajas e intermedias (100, 500, 1000 5000 y 10 000nM). Los valores de $\log k$ medidos se encontraron dentro de un estrecho intervalo de $0.89 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, teniendo como mayor y menor valor medido a 1.24 y $0.35 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente. Se observó un ascenso en la velocidad de oxidación a concentraciones superiores e inferiores a 1000 nM.

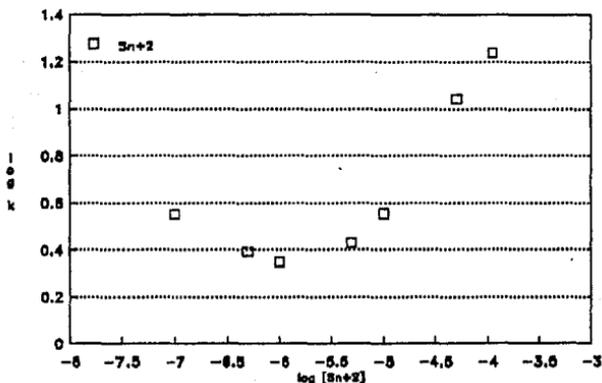


Fig. 3. Efecto del Sn^{+2} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar.

3.1.3 Efecto Del Antimonio

Los resultados obtenidos en la determinación del efecto del Sb^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar se dan en la Tabla III y se presentan gráficamente en la Figura 4.

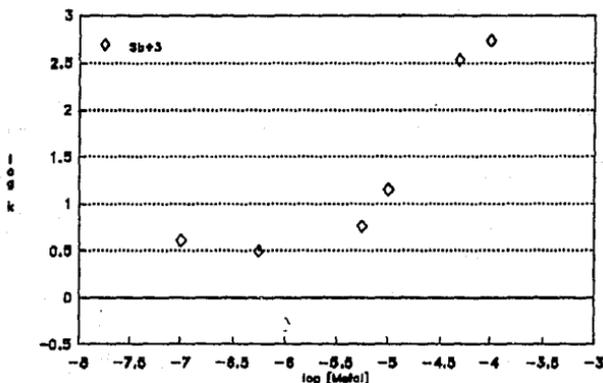
A semejanza con el Sn^{+2} , se observa que a elevadas concentraciones de Sb^{+3} (50 000 y 100 000 nM) se obtuvieron las velocidades de oxidación mayores, y en soluciones de concentraciones bajas e intermedias (100, 560, 1000, 5600

Tabla III

Efecto Del Sb^{+3} Sobre La Tasa De Oxidación Del H_2S En Agua De Mar.

$[Sb^{+3}]$ (nM)	$\log k$
100	0.61
560	0.50
1000	-0.29
5600	0.76
10000	1.15
50000	2.53
100000	2.73

y 10 000 nM) las velocidades menores. A una concentración de 1000 nM se observó un descenso brusco en la velocidad de oxidación, a concentraciones superiores e inferiores a ésta (1000 nM) la velocidad de oxidación siempre aumentó. El intervalo dentro del cual se presentaron los valores de $\log k$ medidos fue amplio e igual a $3.02 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, siendo el mayor y menor valor medido 2.73 y $-0.29 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Fig. 4. Efecto del Sb^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar.

3.1.4 Efecto Del Bismuto

La Tabla IV muestra los resultados obtenidos en la determinación del efecto del Bi^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar; estos se observan gráficamente en la Figura 5.

Tabla IV

Efecto Del Bi^{+3} Sobre La Tasa De Oxidación Del H_2S En Agua De Mar.

$[\text{Bi}^{+3}]$ (nM)	log k
100	0.60
560	0.68
1000	0.94
5600	1.45
10000	1.67
50000	1.95
100000	1.80

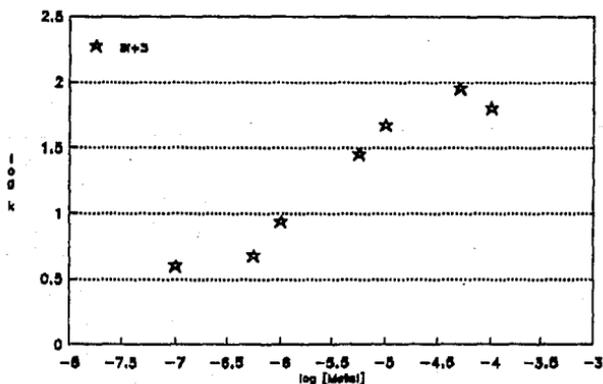


Fig 5. Efecto del Bi^{+3} sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar.

En éste caso las mayores velocidades de oxidación se presentaron a concentraciones intermedias y elevadas (5000,

10 000, 50 000, y 100 000 nM) y las menores en soluciones diluidas (100, 500 y 1000 nM). Los valores de $\log k$ medidos se encontraron dentro de un intervalo de amplitud moderada igual a $1.35 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, teniendo como mayor y menor valor medido a 0.60 y $1.95 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente. Se observó un ligero descenso en la velocidad de oxidación a una concentración de 100 000 nM.

3.1.5 Representación Gráfica De Conjunto

Con objeto de apreciar en conjunto el efecto de los metales de transición (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar, se reunieron los resultados mostrados en las figuras precedentes (Figuras 3, 4 y 5) dentro de un sólo gráfico (Figura 6).

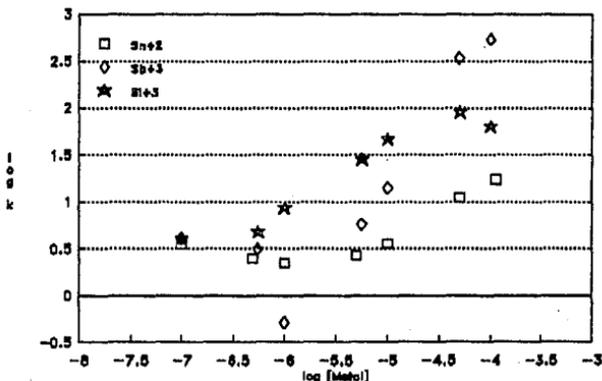


Fig 6. Efecto de los metales de transición sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar.

Este gráfico permite observar que los valores de $\log k$ obtenidos para los tres metales (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) a una concentración de 100 nM fueron muy similares. En forma general, muestra que las soluciones de concentración baja e intermedia presentaron las mayores velocidades de oxidación con Bi^{+3} , y las soluciones concentradas con Sb^{+3} ; en la misma forma, muestra que en soluciones diluidas las menores

velocidades de oxidación se obtuvieron con Sn^{+2} y Sb^{+3} , y en soluciones de concentración intermedia y elevada con Sn^{+2} exclusivamente.

3.2 Resultados Del Tratamiento Matemático

3.2.1 Ajuste De Trazadores Cúbicos Libres A Resultados Experimentales

El ajuste de trazadores cúbicos libres de la forma

$$T_j(x) = a_j + b_j(x - x_j) + c_j(x - x_j)^2 + d_j(x - x_j)^3 \quad (7)$$

a los resultados experimentales obtenidos, generó la información mostrada en las Tablas V, VI y VII. El método utilizado para efectuar el ajuste fue el descrito por Burden y Faires (1985).

Tabla V

Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Sn^{+2} .

T_j	a_j	b_j	c_j	d_j	x_j
j=0	0.5531479940	-0.2467931970	0.0000000000	0.0366546794	-7.0000000000
j=1	0.3931640890	-0.1930692682	0.0768615649	0.2429584139	-6.3010299900
j=2	0.3486372470	-0.0807440104	0.2962748716	-0.0183916560	-6.0000000000
j=3	0.4306668500	0.3064742582	0.2577092237	0.2925094128	-5.3010299900
j=4	0.5542575390	0.5411514479	0.5218715405	-0.4254689792	-5.0000000000
j=5	1.0421786380	0.6470963670	-0.3702986295	0.3524156297	-4.3010299900

Tabla VI

Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Sb^{+3} .

T_j	a_j	b_j	c_j	d_j	x_j
j=0	0.6102224420	1.2374505904	0.0000000000	-2.4813565012	-7.0000000000
j=1	0.4968148140	-2.9296303002	-5.5695636972	18.9633724070	-6.2518119700
j=2	-0.2912709200	-2.1272352108	8.7560487932	-5.3869308216	-6.0000000000
j=3	0.7624852180	1.9285320692	-3.3352626842	7.1969075279	-5.2518119700
j=4	1.1515406650	1.6178658549	2.1015397032	-2.2824439516	-5.0000000000
j=5	2.5296791280	1.2103661933	-2.6845399118	2.9726162409	-4.3010299900

Tabla VII

Coefficientes y Puntos Iniciales De Los Trazadores Cúbicos Libres Ajustados A Los Resultados Experimentales Obtenidos Para El Bi^{+3} .

T_j	a_j	b_j	c_j	d_j	x_j
j=0	0.6011608930	-0.2622535301	0.0000000000	0.6587757073	-7.0000000000
j=1	0.6808574670	0.8440653964	1.4786642959	-3.1687653971	-6.2518119700
j=2	0.9365679070	0.9859688500	-0.9151348754	0.6962486158	-6.0000000000
j=3	1.4535850270	0.7858322106	0.6476397654	-1.3364346666	-5.2518119700
j=4	1.6711942110	0.8577720682	-0.3619509732	-0.4111735355	-5.0000000000
j=5	1.9535058430	-0.2508613690	-1.2241448840	1.3555071196	-4.3010299900

3.2.2 Representación Gráfica Del Ajuste

Mediante el uso de los trazadores cúbicos libres (ver punto 3.2.1), fue posible interpolar en puntos intermedios para obtener una descripción más clara del comportamiento de $\log k$ en función de $\log [\text{Metal}]$. Dicha descripción se presenta en forma gráfica en la Figura 7.

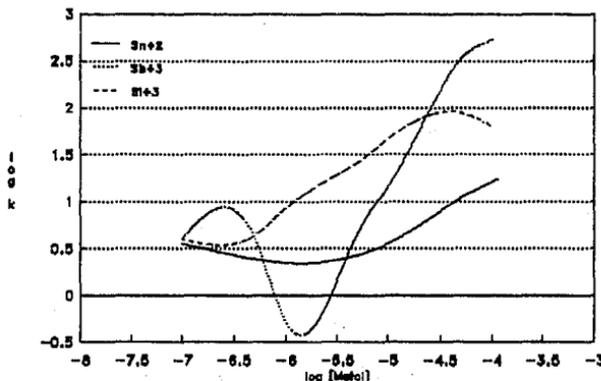


Fig 7. Representación gráfica del ajuste de trazadores cúbicos libres a los resultados experimentales.

4.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Llamemos concentración de efectividad catalítica a la concentración de un metal de transición cualquiera, que al ser excedida empieza a ejercer algún efecto catalítico (positivo o negativo) sobre la tasa de oxidación del H_2S en agua de mar; en forma inversa, llamemos concentración de no efectividad catalítica a la concentración del mismo metal de transición, que al ser alcanzada termina con dicho efecto catalítico.

Ahora consideremos a T_3 como un trazador cúbico libre cualquiera dentro del que se encuentra la concentración de efectividad y/o de no efectividad catalítica. A partir de la ecuación 7 la representación matemática de éste trazador es la siguiente:

$$E = a_3 + b_3(x_E - x_3) + c_3(x_E - x_3)^2 + d_3(x_E - x_3)^3 \quad (8)$$

donde a_3 , b_3 , c_3 , d_3 y x_3 son los coeficientes y punto inicial del trazador cúbico libre en que se encuentra la concentración de efectividad y/o de no efectividad catalítica, x_E , y E es el valor de $\log k$ que corresponde a dicha concentración.

Desarrollando términos en la ecuación 8 y haciendo

$$A = d_3 \quad (9)$$

$$B = c_3 - 3d_3x_3 \quad (10)$$

$$C = b_3 - 2c_3x_3 + 3d_3x_3^2 \quad (11)$$

$$D = a_3 - b_3x_3 + c_3x_3^2 - d_3x_3^3 - E \quad (12)$$

se obtiene la ecuación cúbica simplificada

$$Ax_E^3 + Bx_E^2 + Cx_E + D = 0 \quad (13)$$

de donde es posible determinar el valor de la concentración de efectividad y/o no efectividad catalítica, x_E .

Millero et al. (1987) reportan un valor de $\log k = 0.5 \pm 0.1$ para la oxidación sin catálisis del H_2S en agua de mar. Vázquez et al. (1989) utilizan éste valor en sus estudios cinéticos. Con objeto de obtener resultados comparables, el mismo valor se utiliza en el presente trabajo. En consecuencia, E toma un valor máximo igual a 0.6 y un mínimo igual a 0.4. El primero de estos valores, determina los puntos que corresponden a la concentración de efectividad y de no efectividad catalítica positiva, y el segundo aquéllos que corresponden a la concentración de efectividad y de no efectividad catalítica negativa. Desde un punto de vista gráfico, el trazado de dos líneas paralelas al eje x a valores de $\log k = 0.6$ y 0.4 en la Figura 7, corta las curvas ajustadas a cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) en los puntos que corresponden a dichas concentraciones. En adición, el trazado de éstas líneas en las Figuras 3, 4, y 5, en conjunto con la observación de la Figura 7 (con las líneas paralelas trazadas) y la información presentada en las Tablas II, III y IV permite determinar en que trazadores cúbicos libres se presentan los puntos de intersección entre las líneas paralelas trazadas y las curvas ajustadas.

Tomando como ejemplo al Sn^{+2} , se observa que tanto la línea paralela superior ($\log k = 0.6$) como la inferior ($\log k = 0.4$) cortan la curva ajustada, indicando que el Sn^{+2} presentó tanto actividad catalítica positiva como negativa. Los puntos de intersección con la línea inferior se localizan en los trazadores cúbicos libres T_0 y T_2 , y con la línea superior en el trazador cúbico libre T_4 . Por tanto, a partir de las ecuaciones 9, 10, 11, 12, 13 y de los coeficientes y puntos iniciales de los trazadores cúbicos libres T_0 , T_2 y T_4 dados en la Tabla V se obtienen las ecuaciones cúbicas simplificadas siguientes para las concentraciones de efectividad y de no efectividad catalítica negativa (ecuaciones 14 y 15 respectivamente), y de efectividad catalítica positiva (ecuación 16):

$$0.0366546794x_{E^3} + 0.7697482674x_{E^2} + 5.1414446748x_E + 10.9981506492 = 0 \quad (14)$$

$$-0.0183916560x_{E^3} - 0.0347749364x_{E^2} + 1.4882556008x_E + 6.1574708662 = 0 \quad (15)$$

$$-0.4254689792x_E^3 - 5.8601631475x_E^2 - 26.1503065870x_E - 37.4768191090 = 0 \quad (16)$$

cuya solución genera la siguiente información:

La concentración de efectividad catalítica negativa del Sn^{+2} fue igual a 461 nM, y su efecto catalítico negativo se extendió hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 3878 nM. La concentración de efectividad catalítica positiva para éste metal fue igual a 11 992 nM.

De la misma manera, para el Bi^{+3} sólo se observó catálisis positiva que empezó a ser percibida a una concentración de efectividad catalítica positiva igual a 425 nM.

El caso del Sb^{+3} fue más complejo. Este metal, al igual que el Sn^{+2} , presentó tanto actividad catalítica positiva como negativa. La concentración de efectividad catalítica negativa fue igual a 602 nM y su efecto catalítico negativo se extendió hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 3907 nM. La concentración de efectividad catalítica positiva se presentó inicialmente a 100 nM, extendiendo su efecto catalítico positivo hasta una concentración de no efectividad catalítica igual a 513 nM, para reaparecer nuevamente a 4705 nM.

Un metal de transición cualquiera afectará la tasa de oxidación del H_2S en el ambiente marino, cuando la concentración de efectividad catalítica del mismo sea menor a su concentración en la capa de agua óxica-anóxica, es decir

$$x_E < x_a \quad (17)$$

donde x_E tiene el significado dado previamente y x_a es la concentración del mismo metal en la capa de agua óxica-anóxica. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron valores para la concentración del Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3} en la capa de agua óxica-anóxica. No obstante es razonable suponer que su concentración será superior a

aquella presente en agua de mar superficial (Sn^{+2} y $\text{Sb}^{+3} \approx 7$ nM y $\text{Bi}^{+3} \approx 0.1$ nM, Turekian, 1974) e inferior a la de los metales de transición más abundantes en la capa de agua óxica-anóxica presentes en menor concentración ($\text{Zn}^{+2} \approx 10$ nM, $\text{Ni}^{+2} \approx 10$ nM, $\text{Cu}^{+2} \approx 5$ nM y $\text{Co}^{+2} \approx 4$ nM, Haraldsson y Westerlund, 1988). En consecuencia, se puede considerar que ninguno de los metales de transición estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) presenta una concentración de efectividad catalítica inferior a su concentración en la capa de agua óxica-anóxica, sugiriendo por tanto que ninguno de ellos afecta la tasa de oxidación del H_2S en el ambiente marino.

Ahora consideremos a T_j como un trazador cúbico libre cualquiera dentro del que se encuentra la concentración a la cual $\log k$ alcanza su valor máximo o mínimo. A partir de la ecuación 7 la representación matemática de éste trazador es la siguiente:

$$M = a_j + b_j(x_M - x_j) + c_j(x_M - x_j)^2 + d_j(x_M - x_j)^3 \quad (18)$$

donde a_j , b_j , c_j , d_j y x_j son los coeficientes y punto inicial del trazador cúbico libre en que se encuentra la concentración, x_M , a la cual $\log k$ alcanza su valor máximo o mínimo, M.

Es claro que cuando se cumple

$$b_j + 2c_j(x - x_j) + 3d_j(x - x_j)^2 = 0 \quad (19)$$

el valor de x es igual al de x_M . Por tanto, desarrollando la ecuación 19 y haciendo

$$A = 3d_j \quad (20)$$

$$B = 2c_j - 6d_jx_j \quad (21)$$

$$C = b_j - 2c_jx_j + 3d_jx_j^2 \quad (22)$$

se obtiene la ecuación cuadrática simplificada

$$Ax_M^2 + Bx_M + C = 0 \quad (23)$$

de donde es fácil obtener la concentración, x_M , a la cual $\log k$ alcanza un valor máximo o mínimo, es decir, la concentración a la cual se presenta la mayor o la menor tasa de oxidación.

Por observación de las Figuras 3, 4, 5 y 7 así como de la información presentada en las Tablas II, III y IV, es posible determinar en que trazadores cúbicos libres se presenta la mayor y la menor tasa de oxidación para cada metal (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}).

Tomando al Bi^{+3} como ejemplo, se observa que los valores máximo y mínimo de $\log k$ se presentan en los trazadores cúbicos libres T_A y T_O respectivamente. Utilizando las ecuaciones 20, 21, 22 y 23 así como los coeficientes y puntos iniciales de los trazadores cúbicos libres T_A y T_O dados en la Tabla VII se tienen las siguientes ecuaciones cuadráticas simplificadas para las concentraciones a las cuales se presentan la mayor (ecuación 24) y la menor (ecuación 25) tasa de oxidación:

$$-1.2335206065x_M^2 - 13.0591080114x_M - 33.5997528260 = 0 \quad (24)$$

$$1.9763327122x_M^2 + 27.6686579710x_M + 96.5780493670 = 0 \quad (25)$$

cuya solución (Baldor, 1978), da un valor de 38 957 nM para la concentración a la cual se presentó la mayor tasa de oxidación ($\log k = 1.97$) y 231 nM para la concentración a la que dicha tasa alcanzó su valor mínimo ($\log k = 0.54$).

En forma análoga, para el Sn^{+2} se obtuvieron valores de 112 000 y 1374 nM para las concentraciones a las cuales se alcanzó la mayor ($\log k = 1.24$) y la menor ($\log k = 0.34$) tasa de oxidación respectivamente.

Para el Sb^{+3} , la concentración a la cual se presentó la mayor tasa de oxidación ($\log k = 2.73$) fue 100 000 nM y aquella a la que ésta presentó su valor mínimo ($\log k = -0.43$) fue 1379 nM. El Sb^{+3} mostró una tasa máxima parcial a 256 nM (ver Figura 7) a la que correspondió un valor de $\log k$ igual a 0.95.

Es importante señalar que hasta el momento en que el presente trabajo fue escrito no se tenía una respuesta lógica para la causa que provocó el descenso brusco en la tasa de oxidación alrededor de 1000 nM en los estudios cinéticos en que se utilizó Sb^{+3} como catalizador.

Ahora consideremos la reacción de oxidación de pseudoprimer orden del H_2S que ha sido catalizada por adición de algún metal de transición, a la que corresponde un tiempo de vida media igual a $t_{1/2}$ si el efecto catalítico ha sido positivo, e igual a $\tau_{1/2}$ si éste ha sido negativo. Asimismo, consideremos otra reacción de oxidación de pseudoprimer orden del H_2S que no ha sido catalizada y cuyo tiempo de vida media es igual a $T_{1/2}$. En consecuencia, es claro que la relación

$$N_A = T_{1/2} / t_{1/2} \quad (26)$$

permitirá determinar el número de veces, N_A , que la tasa de oxidación ha sido acelerada. En la misma forma la relación

$$N_D = \tau_{1/2} / T_{1/2} \quad (27)$$

permitirá determinar el número de veces, N_D , que la tasa de oxidación ha sido disminuída.

Como se mencionó en párrafos anteriores, el valor de $\log k$ considerado en el presente trabajo como referencia para la oxidación del H_2S sin catálisis, fue igual a 0.5 ± 0.1 . Por tanto, a partir de la ecuación 28 (Maron y Prutton, 1984; Morris, 1980; Getman y Daniels, 1955)

$$T_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad (28)$$

$T_{1/2}$ toma un valor igual a 17.69 ± 4 h.

Si en las ecuaciones 26 y 27 se utilizan los tiempos de vida media (obtenidos al sustituir $T_{1/2}$ por $t_{1/2}$ o $\tau_{1/2}$ en la ecuación 28) que corresponden a los valores de $\log k$ en que se presentaron las mayores y menores tasas de oxidación, entonces N_A y N_D indicarán el mayor número de veces que la

tasa de oxidación ha sido acelerada y/o disminuída por cada metal.

Tomando como ejemplo al Sb^{+3} , se observa que el efecto catalítico positivo causado por éste metal aceleró un máximo de

$$N_A = 17.69 \pm 4 / 0.1 = 176.90 \pm 40 \quad (29)$$

veces la tasa de oxidación, y su efecto catalítico negativo provocó una disminución máxima de dicha tasa igual a

$$N_D = 146.67 / 17.69 \pm 4 = 8.74 \pm 1.97 \quad (30)$$

veces.

En la misma forma, se observó que el efecto catalítico positivo causado por el Sn^{+2} aceleró un máximo de 5.64 ± 1.27 veces la tasa de oxidación, y su efecto catalítico negativo la disminuyó un máximo de 1.49 ± 0.33 veces.

El caso del Bi^{+3} fue más simple. Este metal únicamente presentó catálisis positiva, acelerando un máximo de 30.50 ± 6.90 veces la tasa de oxidación.

El aumento en la tasa de oxidación al no haber precipitación observable de sulfuros metálicos puede ser atribuido (Vázquez et al., 1989) a la formación de pares iónicos MHS^- , que tienen una tasa de oxidación superior a la del HS^- ; al presentarse precipitación observable, éste aumento puede atribuirse a que las partículas de sulfuros metálicos actúan como superficies catalíticas.

Ahora consideremos a T_{j1} y T_{j2} como dos trazadores cúbicos libres que se intersectan en un punto cualquiera al que corresponde una concentración cualquiera de algún metal de transición, tales que la tasa de oxidación descrita por T_{j1} sea inferior a aquella descrita por T_{j2} a concentraciones inferiores a la concentración que corresponde al punto de intersección, y superior a aquella descrita por T_{j2} a concentraciones superiores a la

concentración que corresponde al punto de intersección. De conformidad con la ecuación 7 la representación matemática de estos dos trazadores es la siguiente:

$$I_1 = a_{j1} + b_{j1}(X_I - X_{j1}) + c_{j1}(X_I - X_{j1})^2 + d_{j1}(X_I - X_{j1})^3 \quad (31)$$

$$I_2 = a_{j2} + b_{j2}(X_I - X_{j2}) + c_{j2}(X_I - X_{j2})^2 + d_{j2}(X_I - X_{j2})^3 \quad (32)$$

donde a_{j1} , b_{j1} , c_{j1} , d_{j1} , a_{j2} , b_{j2} , c_{j2} , d_{j2} , X_{j1} y X_{j2} son los coeficientes y puntos iniciales de los trazadores cúbicos libres en que se encuentra la concentración, X_I , que corresponde al punto de intersección, e I_1 e I_2 son los valores de log k que corresponden a dicha concentración.

Claramente, en el punto de intersección se cumple la igualdad

$$a_{j1} + b_{j1}(X_I - X_{j1}) + c_{j1}(X_I - X_{j1})^2 + d_{j1}(X_I - X_{j1})^3 - a_{j2} - b_{j2}(X_I - X_{j2}) - c_{j2}(X_I - X_{j2})^2 - d_{j2}(X_I - X_{j2})^3 = 0 \quad (33)$$

Desarrollando términos en la ecuación 33 y haciendo

$$A = d_{j1} - d_{j2} \quad (34)$$

$$B = c_{j1} - 3d_{j1}X_{j1} - c_{j2} + 3d_{j2}X_{j2} \quad (35)$$

$$C = b_{j1} - 2c_{j1}X_{j1} + 3d_{j1}X_{j1}^2 - b_{j2} + 2c_{j2}X_{j2} - 3d_{j2}X_{j2}^2 \quad (36)$$

$$D = a_{j1} - b_{j1}X_{j1} + c_{j1}X_{j1}^2 - d_{j1}X_{j1}^3 - a_{j2} + b_{j2}X_{j2} - c_{j2}X_{j2}^2 + d_{j2}X_{j2}^3 \quad (37)$$

se obtiene la ecuación cúbica simplificada

$$AX_I^3 + BX_I^2 + CX_I + D = 0 \quad (38)$$

de donde es posible determinar el valor de la concentración, X_I , que corresponde al punto de intersección.

Por observación de las Figuras 3, 4, 5 y 7 así como de la información presentada en las Tablas II, III y IV, es posible determinar en que trazadores cúbicos libres se presentan los puntos de intersección entre las curvas descritas por estos.

Tomando como ejemplo el primer y segundo punto de intersección entre el Sb^{+3} y el Bi^{+3} , se observa que estos se encuentran dentro de los trazadores cúbicos libres T_0 y T_4 de ambos metales. Por tanto, a partir de las ecuaciones 34, 35, 36, 37 y de los coeficientes y puntos iniciales de los trazadores cúbicos libres T_0 y T_4 para el Sb^{+3} y el Bi^{+3} dados en las Tablas VI y VII se obtienen las ecuaciones cúbicas simplificadas siguientes para el primer (ecuación 39) y segundo (ecuación 40) punto de intersección:

$$\begin{aligned} -3.1401322085x_1^3 - 65.9427763790x_1^2 - 460.0997305300x_1 - \\ 1066.5583571000 = 0 \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} -1.8712704161x_1^3 - 25.6055655650x_1^2 - 114.9502806500x_1 - \\ 169.0407197200 = 0 \end{aligned} \quad (40)$$

cuya solución da un valor para la concentración a la cual se presenta el primer punto de intersección igual a 494 nM y para aquella en la que se presenta el segundo igual a 23 322 nM, indicando que: 1) Dentro del intervalo de concentración 100-494 nM la tasa de oxidación del Sb^{+3} fue superior a la del Bi^{+3} ; 2) Dentro del intervalo de concentración 494-23 322 nM la tasa de oxidación del Bi^{+3} fue superior a la del Sb^{+3} ; 3) Dentro del intervalo de concentración 23 322-100 000 nM la tasa de oxidación del Sb^{+3} nuevamente fue superior a la del Bi^{+3} .

La obtención de todos los puntos de intersección entre las curvas descritas por los trazadores cúbicos libres ajustados a los resultados experimentales en la forma descrita en los párrafos precedentes, indica que el aumento en la tasa de oxidación causado por los tres metales estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) siguió el orden descrito a continuación: de 100 a 494 nM $\text{Sb}^{+3} > \text{Bi}^{+3} > \text{Sn}^{+2}$, de 494 a 612 nM $\text{Bi}^{+3} > \text{Sb}^{+3} > \text{Sn}^{+2}$, de 612 a 3910 nM $\text{Bi}^{+3} > \text{Sn}^{+2} >$

Sb^{+3} , de 3910 a 23 322 nM $Bi^{+3} > Sb^{+3} > Sn^{+2}$. y finalmente de 23 322 a 100 000 nM $Sb^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+2}$.

Desde un punto de vista gráfico, el trazado de líneas paralelas al eje y en la Figura 7, a concentraciones de 100 y 100 000 nM así como a aquéllas que corresponden a cada uno de los puntos de intersección (494, 612, 3910 y 23 322 nM), permite observar la zona en que se presentó cada uno de los órdenes de aumento de la tasa de oxidación anteriormente citados.

Considerando la amplitud del intervalo de concentración en que un metal de transición cualquiera acelera la tasa de oxidación más de lo que lo hace otro metal de transición cualquiera, se sugiere el siguiente orden general de aumento de la tasa de oxidación: $Sb^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+2}$.

Aplicando éste mismo criterio para incluir al Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3} dentro del orden general de aumento de la tasa de oxidación propuesto por Vázquez, et al. (1989), se obtiene la siguiente secuencia: $Fe^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Fe^{+3} > Sb^{+3} > Bi^{+3} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Sn^{+2} > Mn^{+2}$.

Finalmente es importante señalar que las gráficas obtenidas al representar $\ln A_m$ en función del tiempo mostraron índices de correlación comprendidos dentro del intervalo 0.98 ± 0.01 , lo cual sugiere una cinética de pseudoprimer orden para la oxidación del H_2S en agua de mar a elevadas relaciones $[O_2] / [H_2S]$ y con catálisis por efecto del Sn^{+2} , Sb^{+3} o Bi^{+3} .

5.

CONCLUSIONES

Se puede considerar que ninguno de los metales de transición estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) afecta la tasa de oxidación del H_2S en el ambiente marino. A concentraciones superiores a las naturales los tres metales (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}) afectan dicha tasa, presentando el siguiente orden general de aumento de la tasa de oxidación: $\text{Sb}^{+3} > \text{Bi}^{+3} > \text{Sn}^{+2}$.

La concentración a la cual el Sn^{+2} y el Bi^{+3} empiezan a ejercer algún efecto sobre la tasa de oxidación se encuentra alrededor de 500 nM, y alrededor de 100 nM al utilizar Sb^{+3} . Dicho efecto desaparece al utilizar Sb^{+3} y Sn^{+2} a concentraciones de 500 y 4000 nM respectivamente, para reaparecer a concentraciones superiores.

La tasa de oxidación máxima para el Sn^{+2} y el Sb^{+3} se presenta alrededor de 100 000 nM y para el Bi^{+3} alrededor de 40 000 nM; la tasa de oxidación mínima utilizando como catalizador cualquiera de los tres metales estudiados (Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3}), se presenta a concentraciones alrededor de 500 y 1000 nM.

El Sn^{+2} y el Sb^{+3} aceleran (catálisis positiva) o disminuyen (catálisis negativa) la tasa de oxidación dependiendo de su concentración; el Bi^{+3} únicamente la acelera (catálisis positiva). La tasa de oxidación es acelerada un máximo de aproximadamente 5, 180 y 30 veces por el Sn^{+2} , Sb^{+3} y Bi^{+3} respectivamente, y es disminuida un máximo de aproximadamente 1 y 10 veces por el Sn^{+2} y el Sb^{+3} . El aumento en la tasa de oxidación al no haber precipitación observable de sulfuros metálicos puede ser atribuido (Vázquez et al., 1989) a la formación de pares iónicos MHS^- , que tienen una tasa de oxidación superior a la del HS^- ; al presentarse precipitación observable, este aumento puede atribuirse a que las partículas de sulfuros metálicos actúan como superficies catalíticas.

No se tiene una respuesta lógica para la causa que provocó el descenso brusco en la tasa de oxidación alrededor de 1000 nM en los estudios cinéticos en que se utilizó Sb^{+3} como catalizador.

La oxidación del H_2S a elevadas relaciones $[\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{S}]$ y catalizada por Sn^{+2} , Sb^{+3} o Bi^{+3} sigue una cinética de pseudoprimer orden.

Se recomienda:

- 1) Examinar el efecto catalítico de otros metales de transición (como Ag^{+1} y As^{+3}), o bien de aquellos cuyo efecto catalítico ya ha sido examinado previamente a diversas relaciones $[\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{S}]$ en función de la temperatura, pH y fuerza iónica.
- 2) Realizar estudios cinéticos similares a los presentados en éste trabajo utilizando compuestos orgánicos a niveles de concentración hallados en agua de mar.
- 3) Efectuar estudios que permitan esclarecer las causas que provocan el descenso brusco en la tasa de oxidación del H_2S alrededor de una concentración igual a 1000 nM al utilizar Sb^{+3} como agente catalítico.
- 4) Efectuar estudios cinéticos de oxidación del H_2S en aguas naturales contaminadas con Sn^{+2} , Sb^{+3} y/o Bi^{+3} y comparar con los resultados presentados en éste trabajo.

7.

ANEXOS

A N E X O I

Demostración De La Posibilidad De Obtener El Valor De k_1 Utilizando El $\ln A_m$ En Lugar Del $\ln [H_2S]$

El valor de k_1 es obtenido tradicionalmente graficando $\ln [H_2S]$ contra tiempo. La posibilidad de obtener éste valor graficando $\ln A_m$, donde A_m es la absorbancia medida, en lugar de $\ln [H_2S]$ en función del tiempo se demuestra a continuación:

Como anteriormente se indicó, la ecuación (4) describe matemáticamente la velocidad de oxidación de pseudoprimer orden del H_2S en agua de mar.

Por otra parte, se tiene que la Ley de Lambert-Beer establece (Pecsok y Shields, 1983; Hamilton et al., 1981; Fritz y Schenk, 1979; Getman y Daniels, 1955) que la absorbancia medida, A_m , es igual a

$$A_m = m[H_2S] \quad (i)$$

donde m es igual al producto de la absorbancia molar, ϵ , por la longitud de la celda de medición, b .

Considerando lo anterior, la integración de la ecuación (4) nos lleva a

$$\ln [H_2S] = -k_1t + c \quad (ii)$$

Si ahora sumamos $\ln m$ a ambos lados de la igualdad para que ésta no se altere tenemos

$$\ln [H_2S] + \ln m = -k_1t + C \quad (iii)$$

donde $C = c + \ln m$.

Aplicando propiedades de los logaritmos, la ecuación (iii) se transforma en

$$\ln m[\text{H}_2\text{S}] = -k_1 t + C \quad (\text{iv})$$

Finalmente despejando m de (i) y sustituyéndola en (iv) se obtiene

$$\ln A_m = -k_1 t + C \quad (\text{v})$$

lo cual significa que si se representan gráficamente los valores de $\ln A_m$ en función de t , se obtendrá una línea recta cuya pendiente será igual a $-k_1$.

A N E X O I I

Obtención De La Constante Cinética Global Y De Su Logaritmo

La forma en que se obtuvieron las constantes cinéticas globales, k , y sus logaritmos, se ejemplifica a continuación utilizando los resultados experimentales obtenidos en el estudio cinético que empleó Bi^{3+} a una concentración de 50 000 nM. Dichos resultados se presentan en forma gráfica en la Figura 8.

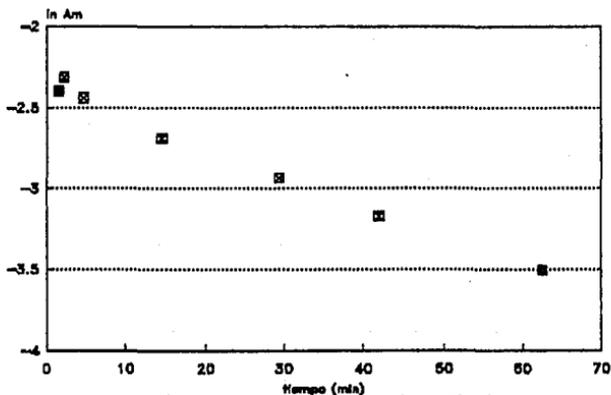


Fig. 8 Representación gráfica de resultados experimentales obtenidos utilizando Bi^{3+} a una concentración de 50 000 nM.

Primeramente se obtuvo la regresión lineal de los resultados experimentales, cuya salida fue la siguiente:

Constante	-2.3518484800
Pendiente	-0.0190476600
Error estandard de la pendiente	0.0008882690
Error estandard de estimación	0.0506570360
Indice de correlación	0.9946071020

Es importante señalar que el índice de correlación de todos los estudios cinéticos osciló dentro de un intervalo igual a 0.98 ± 0.01 .

A continuación se obtuvo el valor de k a partir de la ecuación 5, considerando a k_1 como el valor de la pendiente en la salida de regresión multiplicado por -1 (ver Anexo I), y una relación lineal entre los errores estándar de k_1 y k . De tal forma, la constante cinética global fue igual a:

$$k = (0.0190476600 / 212 \times 10^{-6}) \pm (0.0008882690 / 0.0190476600) (0.0190476600 / 212 \times 10^{-6}) = 89.8474682300 \pm 4.1899519080 \quad (\text{vi})$$

y, en forma análoga, su logaritmo fue igual a:

$$\log k = (\log 89.8474682300) \pm (0.0008882690 / 0.0506570360) (\log 89.8474682300) = 1.9535058430 \pm 0.0342546730 \quad (\text{vii})$$

- Almgren, T. e I. Hägstrom. 1974. The oxidation rate of sulphide in seawater. *Water Res.*, 8: 395-400.
- Baldor, A. 1978. *Algebra*. Ediciones y Distribuciones Códice, S.A., Madrid, España.
- Benson, B. B. y D. Krause. 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in fresh water and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 620-632.
- Burden, R. L. y J. D. Faires. 1985. *Análisis Numérico*. 3^{er} ed., Grupo Editorial Iberoamérica, México.
- Cline, J. D. 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 454-458.
- Cline, J. D. y F. A. Richards. 1969. Oxygenation of hydrogen sulphide in seawater of constant salinity, temperature and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 3: 838-843.
- Chen, K. Y. y J. C. Morris. 1972. Oxidation of sulfide by O₂: catalysis and inhibition. *Proc. Am. Soc. Civ. Eng., Sanitary Eng. Div.*, SA1: 215-227.
- Fritz, J. S. y G. H. Schenk. 1979. *Química Analítica Cuantitativa*. 3^{er} ed. Limusa, S.A., México.
- Getman, F. H. y F. Daniels. 1955. *Tratado Moderno De Físicoquímica*. Compañía Editorial Continental, S.A., México.
- Gran, G. 1950. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chem. Scand.*, 4: 559-577.
- Hamilton, L. F., S. G. Simpson y D. W. Ellis. 1981. *Cálculos De Química Analítica*. 7^{ma} ed. McGraw-Hill de México, S.A. de C.V., México.
- Haraldsson, C. y S. Westerlund. 1988. Trace metals in the water columns of the Black Sea and Framvaren Fjord. *Mar. Chem.*, 23: 417-424.
- Hoffmann, M. R. y B. C. Lim. 1979. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by

- homogeneous metal-phthalocyanine complexes. Environ. Sci. Technol., 13: 1408-1414.
- Millero, F. J. 1986a. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. Mar. Chem., 18: 121-147.
- Millero, F. J. 1986b. The pH of estuarine waters. Limnol. Oceanogr., 31(4): 839-847.
- Millero, F. J., S. Hubinger, M. Fernández y S. Garnett. 1987. Oxidation of H_2S in seawater as function of temperature, pH and ionic strength. Geochim. Cosmochim. Acta., 21: 439-443.
- Millero, F. J. 1989. The rates of oxidation of H_2S in Black Sea waters. En Vázquez-Gutiérrez F., J. Zhang y F. J. Millero. 1989. Effect of metals on the rate of the oxidation of H_2S in seawater. Geophys. Res. Lett., 16(12): 1363-1366.
- Morris J. G. 1980. Físicoquímica Para Biólogos. 2^a ed. Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España.
- Ostlund, G. H. y J. Alexander. 1963. Oxidation rate of sulfide in sea water, a preliminary study. J. Geophys. Res., 68: 3995-3997.
- Pecsok, R. L. y L. D. Shields. 1983. Métodos Modernos De Análisis Químico. 1^{er} ed. Limusa, S.A., México.
- Riley, J. P. y R. Chester. 1989. Introducción a la Química Marina. 1^{er} ed. A. G. T. Editor, S. A., México.
- Shugar, G. J., R. A. Shugar y L. Bauman. 1973. Chemical Technicians' Ready Reference Handbook. Mc Graw-Hill, Inc., New York.
- Skopintsev, B. A., A. V. Karpov y O. A. Vershinina. 1964. Study of the dynamics of some sulfur compounds in the Black Sea under experimental conditions. Sov. Oceanogr., 4: 55-73.
- Snively, E. S. y F. E. Blount. 1969. Rates of reaction of dissolved oxygen with scavengers in sweet and sour brines. Corrosion., 25: 397-402.
- Turekian, K. K. 1974. Los Océanos. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España.

UNESCO, 1981. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci., 44: 1-53.

Vázquez-Gutiérrez F., J. Zhang y F. J. Millero. 1989. Effect of metals on the rate of the oxidation of H_2S in seawater. Geophys. Res. Let., 16(12): 1363-1366.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA