



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE

MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ÓXIDOS LAMINARES DE Mn(IV) (TIPO BIRNESITAS) EN LA OXIDACIÓN DEL As(III)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. INGRID NAYELI ESCOBAR QUIROZ



TUTOR: DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ÓXIDOS
LAMINARES DE Mn(IV) (TIPO BIRNESITAS) EN LA
OXIDACIÓN DEL As(III)**

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada, número de becario 245416.

Este trabajo se realizó en las instalaciones del LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicoquímicos Ambientales) del Instituto de Geografía en Ciudad Universitaria.

Reconozco al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo otorgado para el estudio de mi posgrado.

AGRADECIMIENTOS

A la FAMILIA (AMIGOS incluidos) que siempre confían en mí y me hacen pasar sólo momentos de diversión y amor.

A los ACADÉMICOS de la UNAM que me brindaron más conocimientos y me ayudan en mi realización académica.

A la UNAM por su alta calidad en estudios de Posgrado en Ciencias Químicas.

A la simple QUÍMICA por inspirarme como nada a seguir aprendiendo sobre sus fenómenos.

Especiales:

UNAM

FESC

FO

LAFOA

Dr. Mario Villalobos Pañalosa

Dra. Silvia Elena Blum

Dr. David Díaz

Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Dra. María del Pilar Cañizares Macias

Por la facilidad para la obtención de algunos reactivos: Q. Clara Ivett Torres Sánchez (FESC), Q. Nereida Gabriela Escobedo Basurto (FESC), MC. Eddy Ivanhoe Jiménez Gutiérrez (IQ), B. Mario Cayetano Salazar (IGI) y MC. Marco Polo Jiménez Segura (IIM).

Lo que yo pienso es que el mundo está constituido de forma que contiene varias posibilidades. Y la elección entre éstas reside, hasta cierto punto, en cada uno de los individuos que la componen.

Lo que llamamos «mundo» es una enorme mesa de café producto de un compendio de posibilidades.

Haruki Murakami

ÍNDICE.

1	Índice.
5	Sumario Figuras.
8	Sumario Tablas.
9	Sumario de Abreviaturas.
11	Resumen.
15	Capítulo 1.
15	1.1 Introducción.
19	1.2 Generalidades.
19	1.2.1 Óxidos de Manganeso.
20	1.2.1.1 Birnesita.
20	1.2.1.2 Propiedades.
21	1.2.1.3 Aplicaciones.
21	1.2.1.4 Reacciones sobre MnO ₂ .
21	1.2.1.4.1 Adsorción de iones inorgánicos.
22	1.2.1.4.2 Oxidación de compuestos orgánicos.
22	1.2.1.4.3 Oxidación de iones inorgánicos.
22	1.2.2 Arsénico.
23	1.2.2.1 Naturaleza Química.
24	1.2.2.2 Riesgos a la salud.
24	1.2.2.3 Contaminación por Arsénico.
25	1.2.2.4 Remediación de contaminación de Arsénico.
26	1.3. Oxidación de As(III) por Birnesitas.
37	Capítulo 2.
37	2.1 Planteamiento del problema.
38	2.2 Objetivos.

40	2.3 Hipótesis.
41	Capítulo 3.
41	3.1 Materiales y metodología experimental.
41	3.1.1 Limpieza del material.
41	3.1.2 Mediciones de pH.
42	3.1.3 Reactivos empleados.
43	3.1.4 Preparación de soluciones y suspensiones.
44	3.1.5 Equipos utilizados.
45	3.1.6 Determinación de estado de oxidación promedio.
45	3.1.6.1 Determinación de Número de Equivalentes Electrónicos.
46	3.1.6.2 Determinación de MnT.
46	3.1.6.3 Cálculos para determinación de estado de oxidación promedio.
51	3.1.7 Determinación y especiación de arsénico.
58	3.1.7.1 Determinación de longitud de onda.
59	3.1.7.2 Intervalo de linealidad.
59	3.1.7.3 Límite de detección y cuantificación.
59	3.1.7.4 Interferencia por As(III).
60	3.1.7.5 Cálculo de incertidumbre.
60	3.1.7.6 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.
61	3.1.7.7 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.
61	3.1.8 Reacción de oxidación de As(III) por birnesitas.
64	3.1.9 Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.
64	3.1.9.1 Cuantificación de Pb por espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.
65	3.1.9.2 Cuantificación de Zn por espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.
66	3.1.10 Difracción de Rayos X.

69	Capítulo 4.
69	4.1 Resultados.
69	4.1.1 Caracterización de óxidos de manganeso.
69	4.1.1.1 Determinación de estado de oxidación promedio.
70	4.1.1.2 Caracterización previa.
73	4.1.2 Determinación y especiación de arsénico.
74	4.1.2.1 Determinación de longitud de onda.
75	4.1.2.2 Intervalo de linealidad.
76	4.1.2.3 Límite de detección y cuantificación.
78	4.1.2.4 Interferencia por As(III).
79	4.1.2.5 Cálculo de variabilidad.
80	4.1.2.6 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.
81	4.1.2.7 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.
83	4.1.3 Reacción de oxidación de As(III).
88	4.1.3.1 Reacciones a pH 4.5.
90	4.1.3.2 Reacciones a pH 6.
91	4.1.3.3 Parámetros cinéticos obtenidos.
93	4.1.3.4 Difracción de Rayos X.
95	4.2 Discusión de Resultados.
95	4.2.1 Caracterización de δ -MnO ₂ y H-MnO ₂ .
97	4.2.2 Método de cuantificación y especiación de arsénico.
98	4.2.3 Reacciones de Oxidación de As(III).
99	4.2.3.1 Reacciones de Oxidación de As(III) a pH 4.5.
101	4.2.3.2 Reacciones de Oxidación de As(III) a pH 6.
104	4.2.3.3 Reacciones de Oxidación de As(III) con diferentes concentraciones de sólido.
107	4.2.3.4 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en los óxidos.
112	4.2.3.5 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en δ -MnO ₂ .

114	4.2.3.6 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en H-MnO ₂ .
118	4.2.3.7 Cálculos de estabilidad de sitios reactivos en birnesitas.
127	Capítulo 5.
127	5.1 Conclusiones.
129	5.2 Recomendaciones.
131	Capítulo 6. Referencias.
137	Apéndices.
137	1 Determinación del estado de oxidación promedio.
137	2 Interferencia por As(III).
138	3 Cálculo de variabilidad.
140	4 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.
140	5 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.
141	6 Reacciones de oxidación de As(III).
161	7 Cálculo de parámetros cinéticos.
167	8 Datos de difracción de Rayos X.
170	9 Modelación en Visual MINTEQ version 3.0.

SUMARIO DE FIGURAS.

Figura		Página
1	Estructura de la birnesita (1x8), unidades de $[\text{MnO}_6]$ en marrón.	19
2	Diagrama Eh-pH para el sistema As-O-H a 25 °C y 1 bar, As total 10^{-6} M.	23
3	Esquema que muestra el adsorción reversible de As(III) a la superficie de Mn(IV), seguida de la transferencia de electrones y la liberación de As(V).	27
4	Ilustración del mecanismo de sustitución por el cual dos electrones del As(III) son transferidos a dos Mn, ilustración consistente con la reducción de Mn(IV) a Mn(II) en dos pasos redox con un intermediario de Mn(III).	30
5	Ilustración esquemática del limitado transporte de difusión y formación de los gradientes redox en agregados del suelo y (A) esquema del ciclo de As entre la zona subóxica (conteniendo birnesita) y anóxica (conteniendo <i>Shewanella ps.</i>) en la celda de Donnan.	34
6	Estructura de tipo Keggin en su presentación poliédrica, mostrando los octaedros de $[\text{MoO}_6]$ en marrón y el ión central de $[\text{AsO}_4]$ en marrón y café.	53
7	Coloraciones en la mezcla de disoluciones para obtener la mezcla colorante.	55
8	Patrón de difracción de rayos-X para el δ-MnO₂ y la birnesita ácida (H-MnO ₂), tomada de Olivos (2008).	71
9	a) Imagen SEM de partícula de H-MnO ₂ x65K, b) Imagen SEM de partículas de δ-MnO₂ x65K (ambas imágenes por microscopio SEM JEOL JSM-5600F) c) Imagen HRTEM H-MnO ₂ y d) Imagen HRTEM de δ-MnO₂ (ambas imágenes por microscopio Tecnai G2F30 S-Twin), modificado de Olivos 2008.	72
10	Barrido de 750 a 900 nm de As(V) 84 ppb.	74
11	Barrido de 400 a 900 nm de a) As(III) 84 ppb y b) blanco.	74
12	Curva de calibración 0 – 16 ppm mostrando la regresión lineal para el intervalo 0.46-8.219 ppm.	75
13	Curva de calibración 0 – 5 ppm mostrando la regresión lineal.	77
14	Curva de calibración 0 – 1,500 ppb mostrando la regresión lineal y puntos leídos.	79

15	Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de disoluciones de As(III) a pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados) a 84 ppb (figuras negras) y 840 ppb (figuras abiertas).	81
16	Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de mezcla de As(III)/As(V) en relación 1:1 en 84 ppb a pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados).	82
17	Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) en relación 1:10 (84:840 ppb, figuras negras) y 1:1 con 840 ppb (figuras abiertas) en pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados).	82
18	Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ (reacción 1) y H-MnO₂ (reacción 3) a pH 4.5.	84
19	Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ (reacción 2) y H-MnO₂ (reacción 4) a pH 6.	85
20	Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ (reacción 1) pH 4.5 y pH 6 (reacción 2).	85
21	Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de H-MnO₂ (reacción 3) pH 4.5 y pH 6 (reacción 4).	86
22	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ (reacción 1) pH 4.5 y pH 6 (reacción 2) y H-MnO₂ (reacción 3) pH 4.5 y pH 6 (reacción 4), el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.	86
23	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ con 100 μM de Pb(II) adsorbido (reacción 7) pH 4.5 y pH 6 (reacción 8) y H-MnO₂ con 100 μM de Pb(II) adsorbido (reacción 9) pH 4.5 y pH 6 (reacción 10), el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.	88
24	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de δ-MnO₂ con 100 μM de Zn(II) adsorbido (reacción 11) pH 4.5 y pH 6 (reacción 12) y H-MnO₂ con 100 μM de Zn(II) adsorbido (reacción 13) pH 4.5 y pH 6 (reacción 14), el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.	88
25	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de MnO₂ en ausencia o presencia de 100 μM de M(II) adsorbido a pH 4.5 y 0.29 g/L de H-MnO₂ en [H-MnO₂].	89
26	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de MnO₂ en ausencia o presencia de 100 μM de M(II) adsorbido a pH 6 y 0.29 g/L de H-MnO₂ en [H-MnO₂].	91
27	Difractograma para δ-MnO₂ en la reacción con 100 μM de Pb(II) preadsorbido después de 24 horas de reacción con 300 μM de As(III) a pH 4.5.	94

28	Oxidación de 300 μM As(III) con 0.1 g/L de MnO_2 de 32 m^2/g de ASE a b) pH 4.5 y d) pH 6.	103
29	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 4.5 y 6, H-MnO_2 a pH 4.5 y 6 con 0.1 g/L de sólido y H-MnO_2 a pH 4.5 y 6 con 0.29 g/L de H-MnO_2.	105
30	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones $\delta\text{-MnO}_2$ y H-MnO_2 a pH 6 con 0.1 g/L de sólido y con 0.29 g/L de H-MnO_2 a pH 6.	106
31	Oxidación de 300 μM As(III) con 0.1 g/L de MnO_2 de 32 m^2/g de ASE a b) pH 4.5 y gráfica siguiente con 100 μM Zn con pH 4.5 (viñetas llenas con leyenda Pas300ph4.5).	111
32	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	112
33	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	114
34	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	114
35	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con H- MnO_2 a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	115
36	Gráfico de tiempo vs %As(V). Todas las reacciones con H- MnO_2 a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	115
37	Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con H- MnO_2 a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).	116
38	Gráfica que muestra como el tamaño de partícula es inversamente proporcional al ASE.	117
39	Gráfica que muestra como el tamaño de partícula es inversamente proporcional a la reactividad.	117
40	Ilustración de coordinación de oxígenos superficiales en capa de birnesita, octaedros de $[\text{MnO}_6]$ en marrón y oxígenos en azul.	122

SUMARIO DE TABLAS.

Tabla		Página
1	Características principales de reactivos utilizados.	42
2	Lista de equipos empleados.	44
3	Condiciones de reacción para los sistemas trabajados.	62
4	Estado de Oxidación Promedio de los óxidos de manganeso.	69
5	Caracterización de óxidos de manganeso por Olivos y Villalobos.	70
6	Condiciones y resultados para la curva de calibración.	75
7	Medidas de As(V) 0 ppb y curva de calibración para determinar los límites de detección y cuantificación.	76
8	Interferencia de As(III) en la cuantificación de As(V).	78
9	Errores para intervalos de concentración de As(V).	80
10	Condiciones de reacción para cada sistema evaluado.	83
11	Cuantificación de M(II) adsorbido en MnO ₂ .	87
12	Parámetros cinéticos calculados en la ecuación de pseudo primer orden en el intervalo de tiempo de 4-40 minutos.	93 110
13	Parámetros cinéticos tomados de Power <i>et al</i> (2005).	111

SUMARIO DE ABREVIATURAS.

ASE	Área Superficial Específica.
BET	Brunauer, Emmett, Teller.
EOP	Estado de oxidación Promedio.
ICP	Espectrometría de Plasma de Acoplamiento Inducido.
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
METAR	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
NEE	Número de Equivalentes Electrónicos.

RESUMEN.

El arsénico (As) es un elemento potencialmente tóxico, su toxicidad depende de su especiación y es el As(III) el que presenta mayor movilidad y toxicidad.

En el ambiente el As(III) es fácilmente oxidado a As(V) por óxidos de manganeso (MnO_2) de tipo laminar, y el As(V) producido es una especie que se retiene en mucho mayor grado en las superficies minerales por procesos de adsorción y este mecanismo contribuye a la depuración de As en el medio natural.

La oxidación de As(III) por óxidos de manganeso tipo birnesitas (filomanganato) naturales y sintéticas poco cristalinas es bien conocida, siendo un proceso rápido con altas conversiones a As(V) y que se acompaña por la disolución reductiva del óxido. Los trabajos publicados al respecto por diversos autores muestran grandes diferencias en los resultados obtenidos tanto en capacidades como en velocidades de oxidación de las birnesitas.

Dado que el mecanismo de oxidación es heterogéneo, pues la transferencia electrónica se lleva a cabo a través de la adsorción inicial del As(III) acuoso a la superficie del mineral sólido, se espera que el área superficial disponible de éste sea un factor esencial que dicte la capacidad y velocidad de oxidación. Por lo tanto, en el presente trabajo se investigó la influencia del tamaño de partícula (medida como área superficial específica - ASE) de dos preparaciones sintéticas de estructuras **análogas a las producidas por microorganismos en el ambiente** [δ - MnO_2 de ASE=114 \pm 3 m^2/g y birnesita ácida (H- MnO_2) de ASE=39 \pm 3 m^2/g] en la oxidación de As(III) en diferentes condiciones de reacción.

Los resultados a pH 6 muestran menor velocidad de reacción de oxidación y capacidad máxima de oxidación para el óxido de menor ASE (H- MnO_2) a la misma

concentración de As(III) inicial y concentración de sólido; sin embargo, a pH 4.5 la diferencia de reactividad es despreciable, lo que indica el papel determinante que tienen los protones en esta reacción.

Sin embargo, se observa que al igualar el área en suspensión la birnesita ácida de menor ASE exhibe mayor reactividad; lo que se explica cualitativamente a través del **área de reactividad "real" en cada preparación, puesto que** la reacción de oxidación de As(III) se realiza sólo en los bordes de partícula y no en los planos basales. Si el H-MnO₂ **presenta ≈6 capas por partícula y δ-MnO₂**, aproximadamente sólo 3, ésta última tiene una mayor proporción de área no reactiva del total de ASE medida, por lo que el área reactiva presente del H-MnO₂ **es mayor que la del δ-MnO₂** a una misma área superficial experimental medida por adsorción de nitrógeno (método BET).

Al realizar las reacciones de oxidación de As(III) en presencia de Zn(II) o Pb(II) previamente adsorbidos en la superficie de los óxidos, se encontró que la reactividad disminuye, mostrando diferencias en comportamiento para cada óxido a cada pH. Los metales preadsorbidos a las birnesitas siempre causan una disminución en la oxidación de As(III), presumiblemente por bloqueo de sitios reactivos. Sin embargo la magnitud de esta disminución con el pH es inversa para cada birnesita **investigada. En el δ-MnO₂** aumenta considerablemente la interferencia al subir de condiciones de pH de 4.5 a 6, mientras que en la H-MnO₂, disminuye hasta mostrar muy poca interferencia en ese mismo cambio de pH. La razón de este comportamiento opuesto parece deberse al papel de los sitios vacantes en la sorción de los metales, puesto que la H-MnO₂ tiene una proporción de estos sitios **considerablemente mayor que el δ-MnO₂** en sus capas estructurales, siendo estos sitios no reactivos hacia la adsorción y oxidación de As(III).

Cabe mencionar, que trabajar bajo las mismas condiciones para el seguimiento de reacción permite el mejor análisis y comprensión de los fenómenos que envuelven

este proceso de oxidación, lo cual resulta importante para el saneamiento de agua contaminada con As(III).

CAPÍTULO 1.

1.1 INTRODUCCIÓN.

Los óxidos de manganeso laminares, comúnmente, son partículas finas granuladas compuestas por nanopartículas, que exhiben gran reactividad debido a su alta área superficial específica y su carga negativa; se sabe que son de los óxidos con mayor potencial de oxidación naturales; su origen es biogénico, es decir son sintetizados por microorganismos y luego pueden presentar transformaciones por procesos geoquímicos.

Existe una gran variedad de óxidos de manganeso, los cuales se distinguen por su estado de oxidación y estructura cristalina, principalmente.

Las birnesitas son óxidos de manganeso poco cristalinos que presentan un arreglo hexagonal y laminar, y un estado de oxidación promedio del Mn muy cercano a cuatro; son los óxidos de manganeso más estudiados puesto que se considera que dan origen a las demás estructuras. Poseen considerable reactividad superficial interna, dada su alta área superficial, presencia de sitios catiónicos vacantes en su estructura, y su carga negativa en un amplio intervalo de pH; lo cual los hace buenos removedores de metales pesados en agua. ¹

El arsénico (As) es un metaloide potencialmente tóxico para los seres vivos, puede hallarse en suelos y cuerpos de agua en concentraciones que afecten la salud; sus principales fuentes naturales son los sitios con minerales o rocas intemperizadas que lo contienen, así como fuentes antropogénicas debidas a la minería e industria vidriera, principalmente. ^{2, 3}

Existen casos bien documentados en México de zonas contaminadas por As, como lo es Zimapán, Hidalgo, por procesos naturales y en Matehuala, San Luis Potosí, por la actividad minero-metalúrgica.⁴ La zona geográfica más extendida mundialmente es Bangladesh y el sureste de Asia, donde las personas presentan intoxicación crónica por arsénico (conocida como arsenicosis) proveniente del agua subterránea que utilizan como potable, inclusive se cuenta con la página www.sos-arsenic.net/ que ayuda a las personas de esta provincia con programas de remoción de As del agua.

La oxidación de As(III) –arsenito- a As(V) –arseniato- decrece la movilidad del As al incrementar su tendencia a estar sorbido en las superficies minerales y su biodisponibilidad disminuye, además de que el arseniato es menos tóxico que el arsenito.

Las birnesitas se identifican como importantes oxidantes del As(III) en medios naturales, a través de procesos superficiales de transferencia electrónica.⁵ Por lo tanto se espera un aumento de reactividad en birnesitas de menor tamaño de partícula, por su aumento proporcional de área superficial específica (ASE).

Aunque se han propuesto dos mecanismos de transferencia electrónica de las birnesitas al As(III) a través de los sitios superficiales en los bordes de las partículas, no se conoce la influencia del tamaño de partícula de estos minerales, ni de las diferencias en contenido de sitios vacantes en los planos basales de las láminas de sus estructuras cristalinas en la efectividad de dicha transferencia electrónica.

En este trabajo se propone estudiar la velocidad y capacidad de oxidación de As(III) por dos birnesitas sintéticas de ASE considerablemente diferente, que han sido estudiadas y caracterizadas cuidadosamente en el pasado,^{6, 7} y que representan los análogos más cercanos a las de formación biogénica. Dado que las birnesitas son excelentes sorbentes de cationes, además se investigará la influencia de la presencia de metales pesados presorbidos, en dichos procesos de oxidación de As(III). La

información obtenida será útil para contribuir a dilucidar más detalles sobre el mecanismo de oxidación del As(III), así como para su aplicación en remediación de sistemas acuosos contaminados por As(III).

1.2 ANTECEDENTES.

1.2.1 ÓXIDOS DE MANGANESO.

Los minerales de óxido de manganeso (III, IV) son ubicuos en los suelos y sedimentos, juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos de muchos metales y compuestos orgánicos al influir significativamente en el transporte y destino de contaminantes y nutrientes en el ambiente por procesos de sorción, catálisis y de oxidación. ⁸

► Birnesita $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{H})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ ⁹, sintetizado como MnO_2 , que puede ser ácida $-\text{H}^+$ o catiónica $-\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$, Figura 1) la cual contiene una gran cantidad de vacancias en sus capas; su estructura cristalina depende del catión de intercambio, ¹⁰ generalmente es monoclinico en el caso de la catiónica y la ácida es hexagonal de color café oscuro a negro; ¹¹ es el óxido más abundante de manganeso en muchos suelos, un producto común de oxidación en depósitos minerales de manganeso, un constituyente importante en las capas desérticas y nódulos marinos de manganeso y como un precipitado de origen bacteriológico.

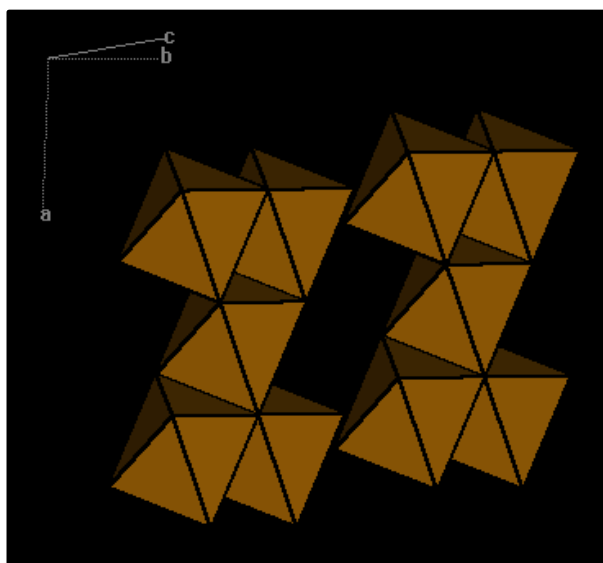


Figura 1. Estructura de la birnesita (1x8), unidades de $[\text{MnO}_6]$ en marrón.

1.2.1.1 Birnesitas.

La fórmula estructural de las birnesitas se puede representar como $A_xMnO_{2\pm y} \cdot zH_2O$, donde A representa el catión interlaminar.¹²

Los compuestos tipo birnesitas (también conocidos como δ - MnO_2 , buserita o filomanganato) son óxidos no estequiométricos, el nombre genérico corresponde a mezclas de óxidos formados por el arreglo bien organizado de capas de $[MnO_6]$ octaédricos compartiendo aristas.¹³ La reactividad hacia sorción de cationes proviene de la presencia de sitios vacantes de Mn(IV) en la estructura laminar.

Por lo general las H^+ -birnesitas presentan periodicidad de apilamiento en el eje c, mientras la Na-birnesita es desordenada a lo largo del eje c, lo que se puede observar en EXAFS en $\approx 3.5 \text{ \AA}$ por los octaedros de Mn compartidos por esquinas (mientras la Na-birnesitas sólo poseen compartidos por aristas).¹¹

La formación de óxidos de Mn(III, IV) en disolución procede por la oxidación del ion Mn^{2+} acuoso, una reacción termodinámicamente favorable pero cinéticamente lenta; la mayoría de los MnO_x naturales son formados a baja temperatura como resultado de la oxidación microbiológica.¹⁴

1.2.1.2 Propiedades.

La gran eficiencia en sorción de la birnesita es debida, primero a la hidratación y **espacio interlaminar** ($\sim 5.3 \text{ \AA}$ en la forma monohidratada o $\sim 8 \text{ \AA}$ en la forma dihidratada) que es lo suficientemente larga para acomodar grande cationes como Pb^{2+} ($r_{\pm} = 1.18 \text{ \AA}$) y segundo a la gran carga superficial resultante de los defectos estructurales (sustitución isomórfica de Mn^{3+} por Mn^{4+} y los sitios vacantes en las laminas).¹

Estudios electroquímicos indican que la capacitancia específica de los óxido tipo birnesita es muy alta a altas densidades de corriente de descarga debido a su estructura laminar con rápida intercalación/desintercalación de protones.¹⁵

1.2.1.3 Aplicaciones.

Los óxidos de manganeso laminares, como lo son las birnesitas sintéticas tienen especial atención como materiales catódicos para baterías de litio recargables por su estructura laminar,¹⁶ sobre todo las de estructura hexagonal que permiten, con mayor facilidad, la intercalación/desintercalación de iones,¹⁷ puesto que es el grupo de las birnesitas laminares las que pueden insertar reversiblemente un ion de Li por mol de MnO, sin destrucción de su estructura.¹⁰

Se han probado varios óxidos de manganeso para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles oxigenados, NO_x-SCR (SCR es reducción catalítica selectiva por sus siglas en inglés) con amoníaco, oxidación de acetona a CO₂ y descomposición de ozono.¹⁸

La siguiente sección mostrará algunas de las reacciones que se han reportado para los óxidos de manganeso tipo birnesitas, como lo son las reacciones de adsorción y oxidación.

1.2.1.4 Reacciones sobre MnO₂.

1.2.1.4.1 Adsorción de iones inorgánicos.

La birnesita es un excelente material adsorbente de iones (aniones por debajo de su pH de carga cero $-pH_{pzc}$ y cationes por encima del pH_{pzc}), las investigaciones en

torno a este fenómeno incluyen la sorción de metales pesados, sobre todo con fines de remediación de suelos y agua, donde existe una gran variedad de datos encontrados con relación a cationes¹⁹ sorbidos en óxidos de manganeso naturales, sintéticos y biogénicos.

1.2.1.4.2 Oxidación de compuestos orgánicos.

En cuanto a la reactividad del MnO_2 se cuenta con una amplia bibliografía de artículos relativos a la interacción de materia orgánica con óxidos de manganeso tipo birnesitas, como la degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,²⁰ oxidación de bencil alcoholes a aldehídos o cetonas,²¹ entre muchas otras.^{22, 23, 24, 25}

1.2.1.4.3 Oxidación de iones inorgánicos.

Aprovechando que la birnesita ha probado ser un buen oxidante de metales, hay bastante literatura sobre reacciones de oxidación de compuestos inorgánicos con birnesitas, como $Co(II)$ a $Co(III)$,²⁶ $Se(IV)$ es oxidado a $Se(VI)$,²⁷ yoduro (I^-) es oxidado por $\delta-MnO_2$ a I_2 y posteriormente es oxidada a IO_3^- ,^{28, 29} $Fe(II)$ es oxidado a $Fe(III)$,³⁰ $Cr(III)$.³¹

El siguiente apartado muestra en detalle el comportamiento del arsénico, metaloide de interés en este trabajo.

1.2.2 ARSÉNICO.

El arsénico se descubrió por el químico alemán Alberto Magno en 1250. Se utiliza para la fabricación de aleaciones con el plomo y el cobre, en agricultura como insecticida y fungicida.³²

1.2.2.1 Naturaleza química.

Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros (como la arsenopirita con fórmula FeAsS).³

El arsenito [As(III)] y arseniato [As(V)] son las especies predominantes en medios acuáticos, la proporción relativa de éstos se define por procesos biológicos y condiciones fisicoquímicas, incluyendo el potencial redox (Eh) y pH (potencial de hidrógeno, ver Figura 29).³³

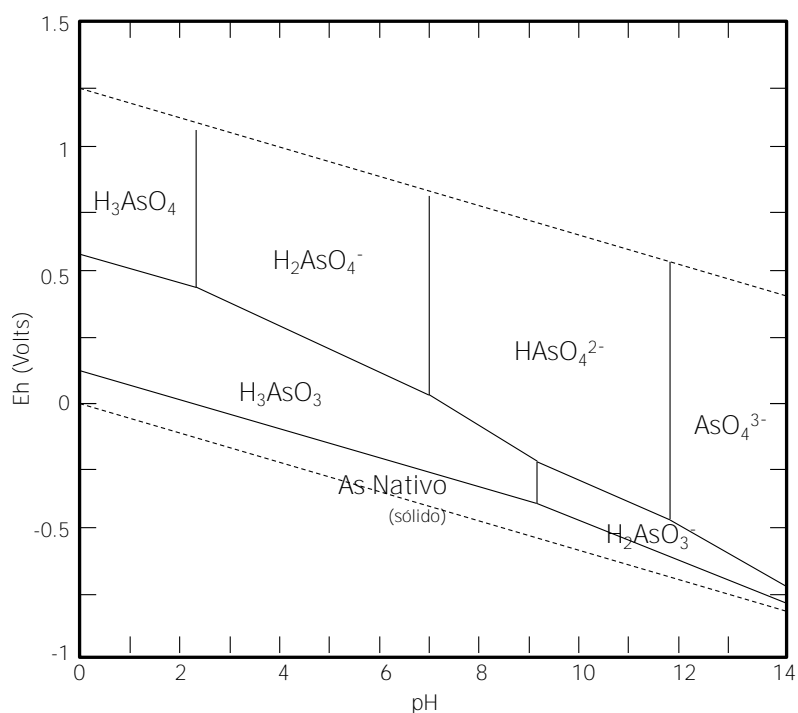


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema As-O-H a 25 °C y 1 bar, As total 10^{-6} M.³⁴

El comportamiento del arseniato en suelos es análogo al de los fosfatos, formando precipitados insolubles con Fe, Ca y Al; siendo los compuestos de Fe los más efectivos controlando su movilidad. Los arsenitos son compuestos de 4 a 10 veces más solubles que los arseniatos.³⁵

1.2.2.2 Riesgos a la salud.

Para el caso del agua para consumo humano, la WHO, adopto el límite máximo de **10 µg/L en lugar de 50 µg/L de 1989. Las industrias están obligadas por ley a procesar sus efluentes para disminuir la contaminación que liberan al medio al descargar sus aguas residuales.**³³

La exposición crónica a agua para consumo humano con alto contenido en As puede causar el desarrollo de varios tipos de cáncer afectando la piel, pulmón o el sistema digestivo.³⁶ También se ha demostrado que el arsenito inhibe más de 200 enzimas en las células humanas;³⁷ además se distribuye por todo el organismo, como lo es hígado, riñones, bazo, piel, músculos, tejido óseo, tejido nervioso, útero, etc.; ahora bien, las características toxicológicas varían mucho de una especie de arsénico a otra.³

1.2.2.3 Contaminación por arsénico.

El As es un elemento natural que aparece en varios departamentos naturales, como lo es la atmósfera, pedósfera, hidrósfera y la biósfera; sea de origen natural o industrial, frecuentemente es responsable de contaminación en cuerpos de agua. Dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio, algunos compuestos de As pueden ser bastante solubles y biodisponibles.³³

Existen tres fuentes principales de contaminación de arsénico en el medio ambiente y son la fundición de metales, quemado de carbón, el uso de pesticidas, herbicidas, insecticidas y plaguicidas que en su composición contengan arsénico.³

Desde un punto de vista geoquímico, este elemento está asociado a minerales sulfurados con algún metal (Au, Ag, Co, Cu, Fe, Ni y Sb en particular), se ha

detectado en más de 200 minerales diferentes, los más comunes son la arsenopirita (FeAsS), oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS). También se encuentra presente en ambientes hidrotermales, ya sea de actividad volcánica reciente o antigua.³⁸ Los niveles de As presentes a la atmósfera son debidos a los procesos de erosión, emisiones volcánicas, espray oceánico, incendios forestales y los procesos de volatilización en climas fríos, principalmente como resultado de la biometilación.³⁹ Varios estudios han demostrado que la reducción del As a arsenito disuelve a este elemento resultando en la contaminación de cuerpos de agua.³³

1.2.2.4 Remediación de contaminación de arsénico.

La oxidación del arsenito más soluble y tóxico a arseniato, que es menos soluble y tóxico, es una forma de disminuir el impacto por su contaminación.³³ El arseniato puede ser retenido, pudiendo llegar a coprecipitar con ion férrico o sulfuro, ser sorbido por arcillas, calcita, materia orgánica u oxohidróxidos. Las técnicas de remediación están basadas en la oxidación química seguida de la inmovilización por sorción o precipitación.³³

El Capítulo 3 se muestran las aportaciones de otras investigaciones con respecto a la oxidación de As(III) por birnesitas, donde se observan las modificaciones que se producen en la reacción al efectuar cambios en las condiciones de reacción.

1.3 OXIDACIÓN DE As(III) POR BIRNESITAS.

Los óxidos de manganeso no sólo son buenos materiales adsorbentes de iones, principalmente cationes, también se ha demostrado su gran poder de oxidación. Experimentos en laboratorio con sedimentos (provenientes de Cape Cod, Massachusetts) con diferentes contenidos de Mn han demostrado la mayor remoción de As(III) conforme aumenta el contenido de Mn en los sedimentos que son mezclas de fases minerales cubiertas principalmente por compuestos de Fe, Al y Si y en menor cantidad de Mn.⁴⁰

En la naturaleza se ha encontrado As oxidado en sedimentos que contienen óxidos de manganeso y hierro, como es el caso de Dhaka en Bangladesh, un valle de inundación entre los ríos Ganges y Jamuna que se unen para formar el río Padma, donde se espera que la oxidación de As(III) se incremente al llevarse a cabo la oxidación abiótica más la microbiológica; las altas concentraciones de Mn(II) en el agua subterránea de las zonas próximas a Bangladesh confirman la oxidación del arsenito por óxidos de manganeso.⁴¹

La oxidación de As(III) por óxidos de manganeso sintéticos tipo birnesitas está acoplada a la disolución reductiva de la superficie de MnO₂ (Figura 35), lo que genera la liberación al medio de As(V) y Mn(II); la reacción de oxidación se lleva a cabo en los bordes de la birnesita.^{42, 43}

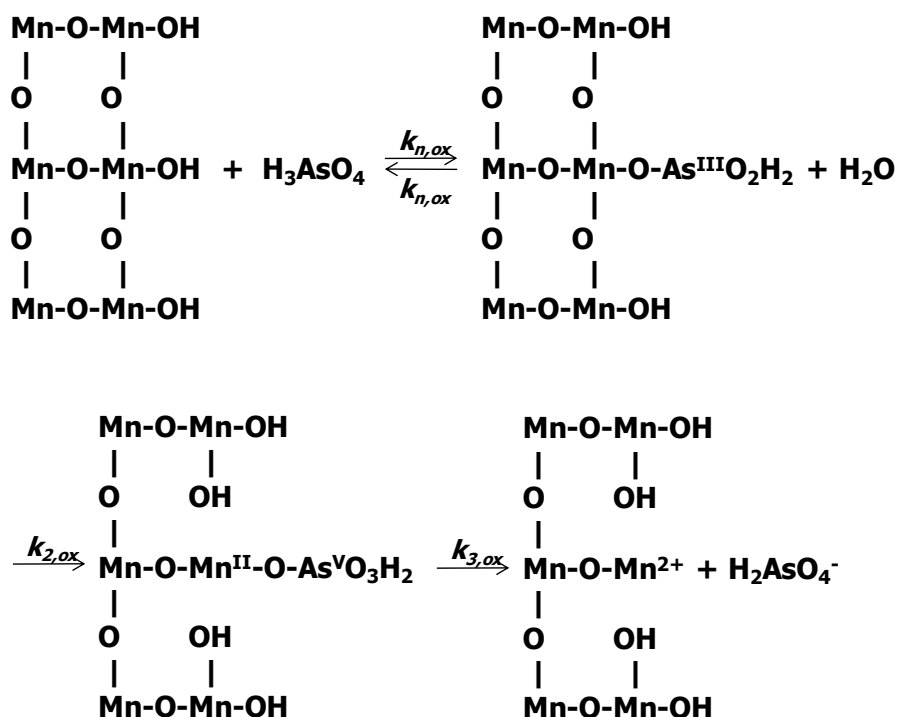
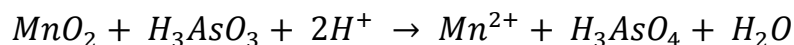
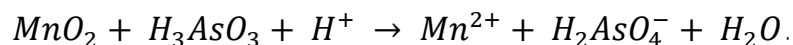


Figura 3. Esquema que muestra el adsorción reversible de As(III) a la superficie de Mn(IV), seguida de la transferencia de electrones y la liberación de As(V).⁴⁰

La estequiometría neta de la reacción a pH bajo (menor a pK_{a1} de la especie H_3AsO_4 de 2.19) es:⁴⁴

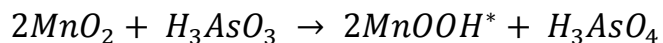


O en un intervalo de pH de 2.19 a 6.94, que es lo más común:

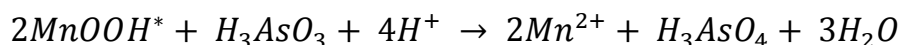


El mecanismo de reacción que se sigue es un tema bastante debatido, encontrando evidencia experimental para el mecanismo de un paso (por transferencia de 2 electrones $-e^-$) y para el mecanismo de dos pasos (transferencia de 1 e^-).

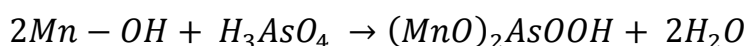
Nesbitt y colaboradores (2008) han demostrado por XPS (espectroscopía de fotoelectrón de Rayos-X) que la oxidación de As(III) se lleva a cabo por un mecanismo de dos pasos sobre una birnesita sintética de 7 Å, con las siguientes ecuaciones estequiométricas a pH bajo:⁴⁵



donde el MnOOH^* es un producto intermediario de Mn(III) en forma de oxohidróxido; el Mn(III) que se detecta en superficie aumenta conforme avanza la reacción y después comienza a disminuir, sugiriendo que se lleva a cabo la reacción de otro As(III) con MnOOH^* :



Y una reacción adicional de adsorción del As(V) a la superficie de MnO_2 , donde Mn-OH representa el grupo hidroxilo reactivo en la superficie:



y $(\text{MnO})_2\text{AsOOH}$ representa el complejo superficial de As(V).

Sin embargo, se ha encontrado evidencia experimental de formación de Mn(III) por dismutación de Mn(II)-Mn(IV) en sitios de sorción superficiales; aunque potencialmente se puede producir Mn(III) soluble, éste no es estable y reacciona con otro Mn(III) para producir Mn(II) y Mn(IV),⁴⁶ por lo que Lafferty y colaboradores (2010) justifica la aparición de Mn(III) en el MnO_2 apoyando el mecanismo de transferencia de dos electrones.

Adicional a los mecanismos posibles de transferencia de uno o dos electrones, también hay la posibilidad de que el mecanismo redox superficial proceda vía clásica por transferencia de electrón o por mecanismo de sustitución.

En el caso de transferencia clásica de electrón el As(III) sorbido en la superficie de la birnesita forma un complejo bidentado binuclear donde el As(III) transfiere un electrón a cada Mn(IV) produciendo un arseniato que se desorbe por la repulsión electrostática y dos Mn(III) superficiales que pueden reaccionar del mismo modo con As(III) para producir As(V) y dos Mn(II).⁴⁵

En el mecanismo de sustitución el H_3AsO_3 actúa como un nucleófilo (molécula afín a cargas parciales o puntuales positivas por poseer una alta densidad electrónica) atacando a un oxígeno superficial enlazado a dos Mn(IV) y dos electrones del As(III) son transferidos vía el O puenteado a cada Mn(IV) asociado y es en este punto cuando el As(V) es liberado con el nuevo O adquirido y un As(III) ataca al O adyacente a un Mn(III) recién formado para producir Mn(II), ver Figura 36, este mecanismo es soportado por la habilidad del fósforo (P) de actuar como un nucleófilo cuando se encuentra como fosfina por el par de electrones desapareados que tiene el P,⁴⁵ sin embargo la evidencia experimental es circunstancial.

Los mecanismos dan como resultado la misma ecuación global pero necesitan la formación de distintos tipos de complejos superficiales, en el mecanismo de transferencia de electrón se debe formar un complejo bidentado, mientras la sustitución requiere un complejo monodentado.⁴²

Zhu y colaboradores (2009) predicen dos tipos de complejos probables de $\Xi\text{Mn(IV)O-As(III)}$, uno monodentado mononuclear (MM) que se presentaría en las esquinas de los octaedros en los bordes de partícula y un bidentado binuclear (BB) que se puede formar en las aristas de los octaedros de los bordes.⁴²

Adicionalmente, el mecanismo de sustitución no se vería afectado por oxianiones en disolución, puesto que el arsenito transferiría los electrones por medio de oxígenos superficiales que puentean a dos Mn contiguos, mientras los oxianiones se encuentran complejados vía O como grupo hidroxilo que sólo se encuentra unido a un solo Mn, sin embargo al realizar la oxidación en presencia de fosfatos, la reactividad disminuye.⁴² Aunque ésta disminución en reactividad podría deberse a efectos de tipo estéricos.

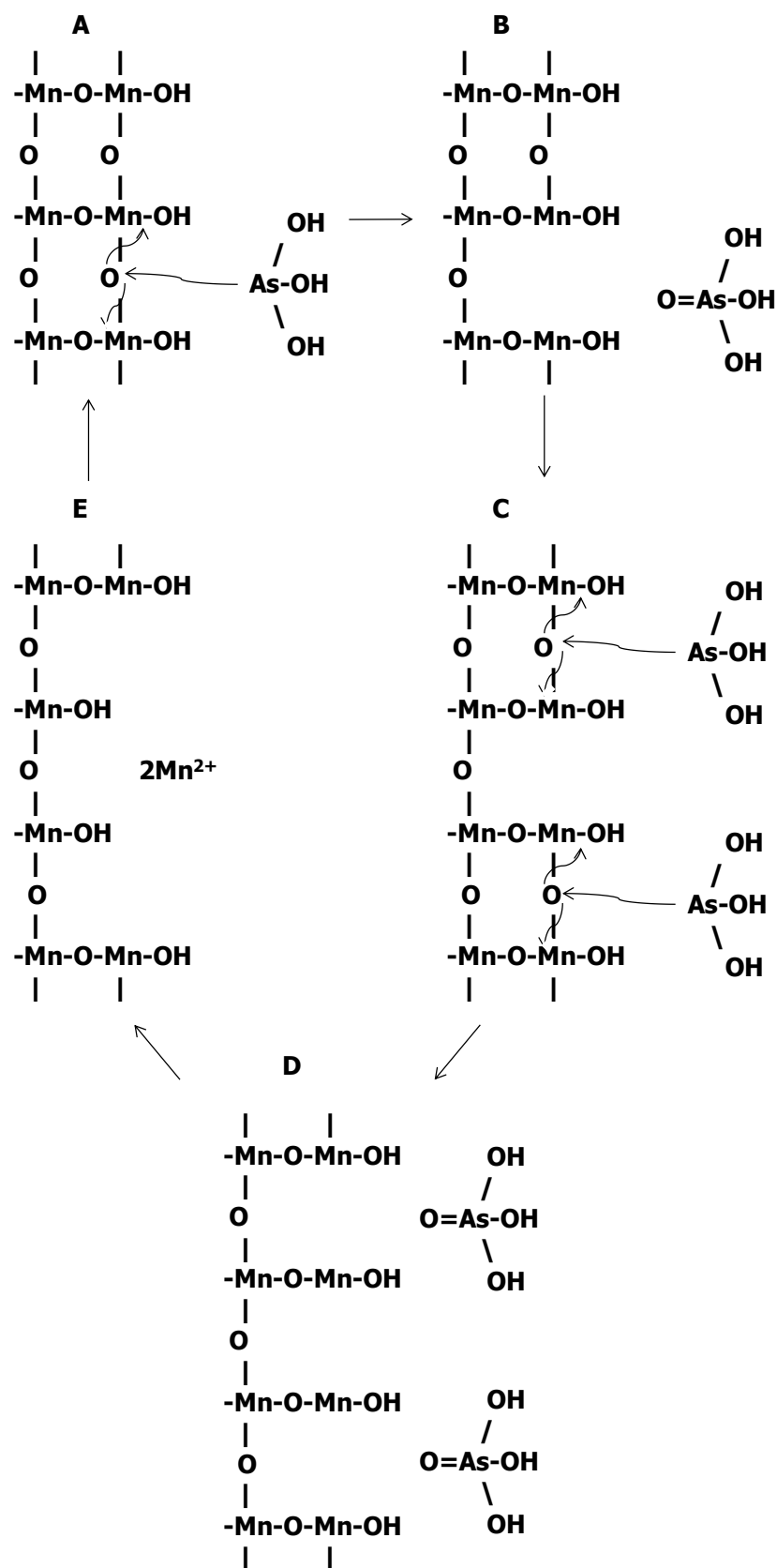


Figura 4. Ilustración del mecanismo de sustitución por el cual dos electrones del As(III) son transferidos a dos Mn, ilustración consistente con la reducción de Mn(IV) a Mn(II) en dos pasos redox con un intermediario de Mn(III).⁴⁵

Al llevarse a cabo la oxidación de As(III) por el mecanismo de un paso de reacción se espera una relación 1:1 de As(V):Mn(II) en disolución; mientras que para el mecanismo de dos pasos se espera una relación 1:1 de As(V):Mn(II) en caso de que dos As(III) reduzcan primero a dos Mn(IV) a Mn(III) y después a Mn(II), pero si exclusivamente se llevará a cabo el mecanismo de oxidación de As(III) por Mn(III), entonces se esperaría una relación 1:2 As(V):Mn(II) y las relaciones estequiométricas experimentales 1:>1 As(V):Mn(II) demostrarían que ambos mecanismos pueden ser los responsables de la oxidación de As(III).

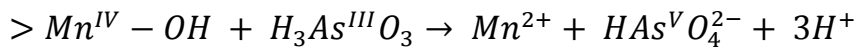
El Mn(II) liberado por la disolución reductiva del MnO₂ ha causado especulaciones sobre si se encuentra adsorbido en la superficie (sobre todo conforme aumenta el pH del medio ⁵) y por esta razón no se observa en disolución en relación estequiométrica o aparece en disolución tiempo después de haber iniciado la reacción por tratarse del producto de reacción de entre el As(III) y el intermediario de Mn(III).

Scott y Morgan (1995)⁵ han obtenido diferentes relaciones de As(V):Mn(II) en disolución dependiendo de la cantidad inicial de As(III), mientras mayor es la concentración de As(III) se observa mayor cantidad de Mn(II) disuelto que de As(V); no se ha estudiado si el sólido presenta más Mn(III) superficial, por lo tanto no se puede establecer un favorecimiento de mecanismo de uno o dos electrones basados en observaciones de iones en disolución.

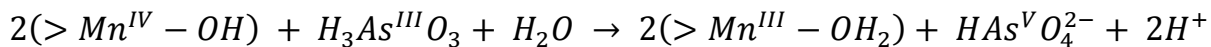
Además, en este contexto, se ha debatido la reactividad del Mn(III), pues en reacciones de manganita (Mn^{III}OOH) con As(III) se observa la oxidación en tiempos muy superiores a los registrados por los óxidos de Mn(IV), inclusive, algunos autores clasifican al Mn(III) como un pasivador químico en la superficie de las birnesitas.⁴⁶

Por tanto, los mecanismos sugeridos de reacción comprenden cuatro posibilidades, que incluyen transferencia de 1 e⁻ o 2 e⁻:⁴⁶

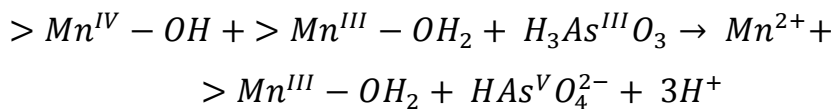
► Mecanismo 1:



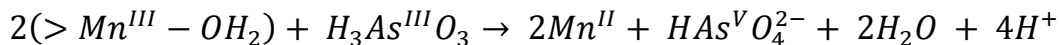
► Mecanismo 2:



► Mecanismo 3:



► Mecanismo 4:



La pasivación de la superficie de MnO₂ en la reacción de oxidación de As(III) puede ser de tipo químico y/o físico. Se dice que es químico cuando se trata de la reactividad de las especies involucradas en la superficie, como es el caso del Mn(III) con estudios que indican que su reactividad a oxidar As(III) es mucho menor que Mn(IV) [por DFT –teoría del funcional de la densidad- se obtiene a pH 5 la menor fuerza de enlace entre As(III) y As(V) con Mn(III) que con Mn(IV)]⁴². Cuando es física la pasivación se habla de bloqueo de sitios superficiales, como lo es la adsorción de Mn(II) y As(V) producidos en la reacción de oxidación de As(III) o la precipitación de algún compuesto de As/Mn sobre la superficie que impiden el acceso del As(III).⁴⁶

La cinética que sigue la reacción de oxidación de As(III) asume una dependencia de primer orden con respecto a la concentración de H₃AsO₃,⁴⁷ H₃AsO₄ y Mn(II) en

disolución, el Mn(IV) y Mn(III) se encuentran como términos de segundo orden según Nesbitt (1998).⁴⁵

Al aumentar la concentración inicial de As(III) el porcentaje de conversión a As(V) disminuye.⁴⁸

El pH es un factor importante al momento de obtener la cinética de oxidación de As(III) sobre MnO₂, pues a mayor pH se observa una disminución en la rapidez de reacción y en la conversión a As(V);⁵ sin embargo hay resultados que muestran un pequeño cambio en la rapidez y conversión⁴⁹ y hay otros estudios que demuestran una disminución considerable,⁴⁸ estas diferencias entre resultados se pueden atribuir a las diferencias en las condiciones de reacción trabajadas, desde concentración de sólidos, concentración inicial de As(III), hasta fuerza iónica e iones que la imponen.

El aumentar la concentración de sólidos incrementa la rapidez de reacción [$t_{1/2}$ As(III) en un intervalo de 0.21 a 0.28 s con mediciones de FTIR-ATR]⁵⁰ y también se ha observado una mayor sorción del As(V).⁴⁷

Existen cationes divalentes que disminuyen la oxidación de As(III) por MnO₂ al ser introducidos en el medio de reacción, como lo es el Zn²⁺,⁴⁸ Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺⁵¹ y Ca²⁺^{5, 49} pues se adsorben a la birnesita y pasivan la superficie por bloqueo físico.

La temperatura también afecta, aunque ligeramente, la rapidez de la reacción en una correspondencia directamente proporcional.^{5, 49}

Se ha observado mayor rapidez de oxidación de As(III) con óxidos de manganeso biogénicos, así como mayor sorción de As(V), siguiendo la secuencia de reacción a continuación indicada:⁴⁴

► Pasos bióticos:

Oxidación de Mn(II) a Mn(IV) y Fe(II) a Fe(III)

Oxidación de As(III) a As(V)

► Pasos abióticos:

Precipitación de óxidos de Mn(IV)

Oxidación abiótica de As(III) por MnO₂

Y sorción de As(V) por MnO₂.

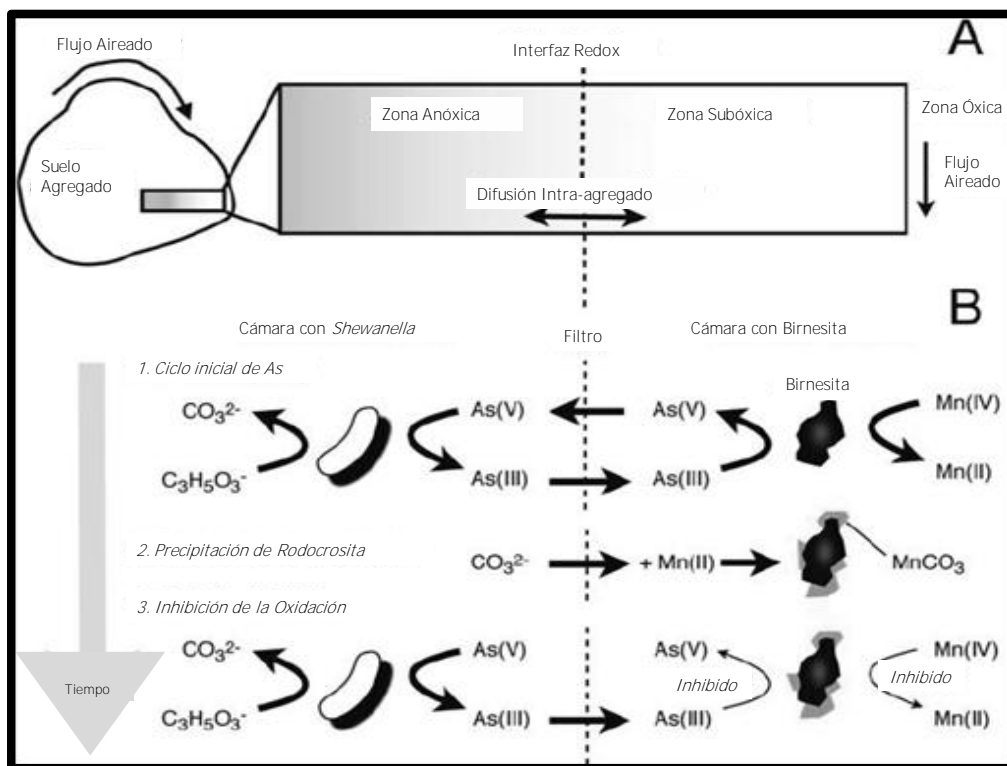


Figura 5. Ilustración esquemática del limitado transporte de difusión y formación de los gradientes redox en agregados del suelo y (A) esquema del ciclo de As entre la zona subóxica (conteniendo birnesita) y anóxica (conteniendo *Shewanella ps.*) en la celda de Donnan.⁵²

Sin embargo, los reportes muestran que la eliminación de As(III)/(V) en sistemas biogénicos resultan eficientes con bajos niveles de As.⁵³ En experimentos controlados de oxidación de As(III) por MnO₂ acoplado a un sistema de bacterias reductoras de As(V), *Shewanella sp.* ANA-3, separado por una membrana semipermeable (reactor Donnan), se ha observado la pasivación de la superficie de

la birnesita por precipitación de rodocrosita (MnCO_3) debido a la respiración microbiana, el esquema de reacción se puede observar en la Figura 5.⁵²

La cristalinidad del óxido de manganeso trabajado es otro factor que afecta la rapidez de reacción, Tournassat y colaboradores (2002) utilizan una birnesita hexagonal cristalina, observando un lento agotamiento de As(III) que no llega al 100% ni a las 600 horas de reacción.⁴³

Finalmente, la reacción de As(III) con O_2 disuelto es muy lenta, siendo 1-3 años de vida media en aguas dulces y de semanas en laboratorio; siendo consistente con la no diferencia en la cinética al realizar reacciones de oxidación de As(III) con MnO_2 en ausencia (atmósfera de N_2) o presencia de O_2 ;⁴⁹ adicionalmente, la oxidación de Mn(II) por O_2 es muy lenta comparada con la adsorción del metal al óxido de manganeso.⁵

A continuación se procede a enlistar los materiales empleados y detallar la metodología desarrollada para el trabajo experimental.

CAPÍTULO 2.

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los diferentes trabajos publicados sobre oxidación de As(III) por óxidos de manganeso tipo birnesitas, detallados en el capítulo de Antecedentes se muestra que el porcentaje de conversión de As(III) a As(V) y/o la rapidez de reacción de oxidación disminuye si:

- ▶ Aumenta la concentración inicial de As(III). ⁴⁸

- ▶ Aumenta el pH. ⁵

- ▶ Disminuye la concentración de sólidos. ⁵⁰

- ▶ Existen cationes divalentes en el medio de reacción. ^{5, 48, 49, 51}

- ▶ Disminuye la temperatura de la reacción. ^{5, 49}

- ▶ La reacción se realiza con óxidos de manganeso sintéticos. ⁴⁴

- ▶ Aumenta la cristalinidad del óxido de manganeso. ⁴³

Una de las variables que no se ha investigado es cómo afecta el valor de ASE a la reacción de oxidación de As(III) por óxidos de manganeso laminares. El propósito de la investigación presente es determinar el cambio que se produce en la reacción de oxidación de As(III) al utilizar dos birnesitas con diferente ASE.

2.2 OBJETIVOS.

General.

Determinar la influencia del tamaño de partícula de óxidos de manganeso laminares (birnesitas) sintéticos en la oxidación de As(III) a As(V).

Particulares.

Determinar la capacidad de oxidación de As(III) acuoso de dos birnesitas sintéticas de estructuras análogas a las naturales producidas por microorganismos, con ASE de 39 ± 3 y 114 ± 3 m²/g (y tamaño de partícula de 4.2 ± 0.1 nm y 1.9 ± 0.4 nm, respectivamente), a pH 4.5 y 6.

Determinar la velocidad de oxidación de As(III) y los parámetros cinéticos de los sistemas anteriores.

Determinar la influencia de la presencia de Zn(II) y de Pb(II) pre-sorbidos a las birnesitas anteriores en su capacidad y velocidad de oxidación de As(III).

Metas.

Caracterizar las birnesitas previamente sintetizadas:

Estado de oxidación promedio del Mn.

Área superficial específica.

Manejar el método analítico de especiación de As mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) de azul de molibdeno para distinguir entre As(III) y As(V).

Monitorear la oxidación del As(III) por parte de los óxidos de manganeso laminares en valores de pH 4.5 y 6, así como fuerza iónica de 10 mM NaCl, para establecer la velocidad y capacidad de oxidación en cada uno.

2.3 HIPÓTESIS.

Al disminuir su tamaño de partícula de óxidos de manganeso sintéticos (o aumentar el área superficial), tipo birnesitas, se incrementará la reactividad frente a la oxidación de As(III) a As(V) en condiciones de reacción similares, cuando se normaliza por masa. Sin embargo, al normalizar por área, la reactividad será también diferente en función de los detalles estructurales y en especial del contenido de sitios vacantes de cada birnesita.

Al disminuir el pH, se aumentará la capacidad y velocidad de oxidación de As(III) a As(V) en forma proporcionalmente similar para ambas birnesitas.

La presencia de metales pesados divalentes pre-sorbidos a las birnesitas provocará un aumento en la reactividad de los óxidos de manganeso por la formación de complejos y posiblemente precipitados de arseniatos de estos metales, los cuales desplazarán el equilibrio hacia la oxidación.

CAPÍTULO 3.

3.1 MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1.1 Limpieza del material.

El material de vidrio y plástico se aseó por medio del lavado analítico:

- ▶ Lavar el material cinco veces con agua potable. En caso de tener sólidos en las paredes del material usar un escobillón para retirarlo.

- ▶ Sumergir el material en baño ácido (10% v HNO₃) por lo menos 12 horas

- ▶ Enjuagar el material tres veces con agua destilada

- ▶ Enjuagar el material cinco veces con agua nanopura de conductividad 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o 17.1 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad

- ▶ Dejar escurrir y secar el material boca abajo para impedir la entrada de polvo

3.1.2 Mediciones de pH.

El potenciómetro es calibrado antes de cada sesión de mediciones con dos soluciones buffer comerciales de pH 4 y 7 a 25 °C.

El electrodo siempre se enjuaga entre lecturas con agua nanopura y se elimina el exceso de agua con una toalla de papel absorbente.

Todas las lecturas se realizan en presencia de agitación mecánica, todas las suspensiones y algunas disoluciones a 6 rpm con agitador magnético y algunas disoluciones a 220 rpm en agitador orbital.

3.1.3 Reactivos empleados.

Todos los reactivos utilizados son grado analítico. La Tabla 1 muestra los reactivos empleados y algunas de sus características.

Tabla 1. Características principales de reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula	Marca comercial	Pureza (%)
L-Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	J. T. Baker	99.0
Ácido clorhídrico	HCl	J. T. Baker	36.5 - 38.0
Ácido nítrico	HNO ₃	J. T. Baker	64.7
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	J. T. Baker	97.9
Arseniato monoácido de sodio heptahidratado	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	Merck	98.0
Cloruro de sodio	NaCl	J. T. Baker	100.0
Cloruro de plomo	PbCl ₂	J. T. Baker	99.0
Cloruro de zinc	ZnCl ₂	Merck	98.0
Hidróxido de sodio	NaOH	J. T. Baker	98.1
Molibdato de amonio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	J. T. Baker	82.4
Nitrógeno	N ₂	Praxair	99.9
Oxalato de sodio	Na ₂ C ₂ O ₄	J. T. Baker	99.9
Permanganato de potasio	KMnO ₄	J. T. Baker	99.5
Tartrato de potasio y antimonio trihidratado	C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ ·3H ₂ O	Merck	99.0
Trióxido de arsénico	As ₂ O ₃	J. T. Baker	99.6
Yodato de Potasio	KIO ₃	J. T. Baker	99.0
Reactivo	Color		Anfólito
Solución buffer pH 4	Rojo	J. T. Baker	Biftalato
Solución buffer pH 7	Amarillo	J. T. Baker	Fosfatos
Reactivo	Fórmula		Resistividad (MΩ·cm)
Agua de alta calidad (nanopura)	H ₂ O		17.1

3.1.4 Preparación de disoluciones y suspensiones.

Todas las disoluciones y suspensiones se realizan con agua nanopura, obtenida del purificador de agua NANOpure Barnstead, y los volúmenes requeridos se agregan por mediciones gravimétricas conociendo o midiendo su respectiva densidad.

Todas las mediciones gravimétricas se llevan a cabo en una balanza analítica de precisión 0.0005 g.

Los óxidos de manganeso, identificados como δ -MnO₂ y H-MnO₂ (o birnesita ácida), son secados a 60 °C por lo menos durante 30 min y dejados enfriar a temperatura ambiente en desecador con gel de sílice azul antes de ser pesados para cualquier trabajo a efectuarse.

El oxalato de sodio es secado a 110 °C por lo menos durante dos horas antes de ser utilizado, constatando la pérdida de masa por pesada.

3.1.5 Equipos utilizados.

La Tabla 2 muestra las especificaciones de los equipos utilizados.

Tabla 2. Lista de equipos empleados.

Equipo	Marca comercial	Especificaciones	Imagen
Purificador de agua NANOpure Barnstead	Thermolyne	D4741	
pH-metro	Hanna instrument	HI 251 pH/ORP meter	
Electrodo	Metrohm	Conexión BNC	
Balanza semi-analítica digital	Sartorius	R200D	
Balanza analítica	Sartorius	1416MP8	
Agitador orbital	Lumistell	AOP-70	
Parrilla de agitación	Thermolyne	Cimarec	
Parrilla de calentamiento y agitación	Corning	PC 420D	
Espectrofotómetro UV-Visible	Varian	Cary 3E	
Espectrofotómetro de absorción atómica	Varian	SpectraAA 110	
Espectrómetro de Plasma de Acoplamiento Inducido	Thermo Electron Corporation	IRIS Intrepid II XSP	
Mufla	Thermolyne	FB1415M	
Horno de secado	J. M. Ortiz	s/m	

3.1.6 Determinación de estado de oxidación promedio.

La determinación del estado de oxidación promedio (EOP) de los óxidos de manganeso se realiza según Villalobos y colaboradores (2003) por determinación del Número de Equivalentes Electrónicos (NEE) para reducir a Mn(II); el Mn total de la muestra se cuantifica para obtener la relación que permite calcular el EOP.

La determinación incluye la disolución total del sólido con oxalato de sodio (agente reductor) en ácido sulfúrico cuantificando las moles de electrones necesarias para reducir el Mn presente a Mn(II) en la muestra, y la determinación del contenido total de Mn (Mn_T) en la misma mediante espectroscopía de ICP.

Al conocer el Mn_T por masa y el NEE por masa necesarios para reducir todo el manganeso al estado de oxidación 2, se determinó el EOP del Mn en la muestra mediante la siguiente fórmula:

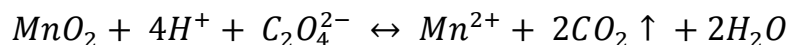
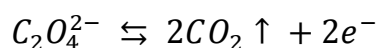
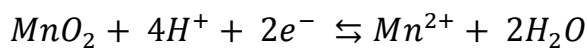
$$EOP = 2 + \frac{NEE / g MnO_2}{Mn_T / g MnO_2}$$

3.1.6.1 Determinación de Número de Equivalentes Electrónicos.

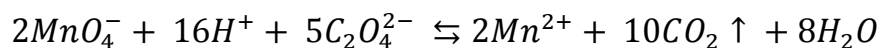
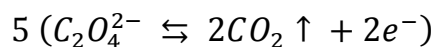
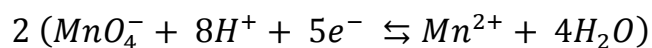
Para obtener el NEE se realiza una titulación por retroceso de permanganometría, es decir, el exceso del titulante primario (oxalato que reacciona con Mn del MnO_2 a determinar) se valora con un titulante secundario que es permanganato de potasio, debido a que es un oxidante muy fuerte y autoindicador.

Todo el Mn presente en la muestra de MnO_2 con un estado de oxidación mayor a 2 es reducido a Mn(II) al agregar un exceso de oxalato, logrando la disolución de Mn; el oxalato sobrante se titula con permanganato de potasio, previamente

normalizada con oxalato de sodio. Las semireacción y la reacción global de la disolución reductiva del MnO_2 se muestran a continuación:



La ecuación de la titulación por retroceso del oxalato (y de titulación del permanganato estándar secundario con el oxalato estándar primario) es:



Los pasos desglosados para la determinación de NEE son:

► Preparar agua desoxigenada:

► Calentar a ebullición el agua en agitación magnética y dejarla enfriar a temperatura ambiente en sistema cerrado con atmósfera de N_2 . Todas las disoluciones serán preparadas con agua desoxigenada y evitando el contacto con O_2

Si no se cuenta con cámara de gases inertes (como es el caso en este trabajo) se recomienda trabajar todo el material volumétrico purgado con N_2 antes y después de agregar líquido en él y mantenerlo tapado con parafilm. Para el trasvase de disoluciones se puede agujerar el parafilm al momento de transferir el líquido y volver a purgar y tapar con un nuevo parafilm.

► Preparar disoluciones sólo para el día de experimentación:

► $Na_2C_2O_4$ 100 mM / H_2SO_4 1.1 M, para 100 mL se necesita 5.9 mL de ácido sulfúrico y 1.3414 g de oxalato de sodio.

▶ KMnO_4 75 mM, se necesita 0.5956 g de permanganato de potasio para 50 mL.

▶ H_2SO_4 5.56 M, 15 mL de ácido sulfúrico para 50 mL.

▶ Estandarizar la disolución de KMnO_4 :

▶ Colocar el KMnO_4 en la bureta

▶ Tomar una alícuota de 5 mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 100 mM / H_2SO_4 1.1 M y mantener en agitación magnética

▶ Calentar hasta ebullición la alícuota y mantener en estado de hervor durante toda la titulación, para eliminar el CO_2 (g) formado, evitando su sobresaturación y promoviendo que la reacción sea más cuantitativa y rápida

▶ Titular con KMnO_4 hasta el vire de color rosa

▶ Realizar la titulación por triplicado

▶ Digestión de MnO_2 y titulación del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sobrante:

▶ Pesar 0.05 g de MnO_2

▶ Agregar el MnO_2 más 5 mL H_2SO_4 5.56 M y 15 mL $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 100 mM / H_2SO_4 1.1 M en un vaso manteniendo atmósfera de N_2 en todo el proceso

▶ Agitar la suspensión con calentamiento a 70 °C hasta su completa disolución (la suspensión de color café perderá color hasta ser incolora)

▶ Esperar 30 minutos más de agitación para la remoción CO_2

▶ Llevar a aforo de 50 mL*

▶ Tomar 30 mL y transferirlos a un matraz Erlenmeyer (previamente purgado con N_2 y tapado con parafilm), calentar y mantener en ebullición y agitación magnética

▶ Titular con KMnO_4 en una bureta de 25 mL hasta el vire de color a ligeramente rosa

▶ Realizar todo el procedimiento por duplicado

Nota: *Todos los volúmenes de aforo de 10, 25, 50, 100 o 250 mL se llevan a cabo en matraces volumétricos de esa capacidad

3.1.6.2 Determinación de Mn_T.

Se realiza la digestión del MnO₂ con Na₂C₂O₄/H₂SO₄ descritas anteriormente para convertir todo el Mn presente a Mn(II) y se cuantifica por ICP-AES.

El procedimiento experimental es:

▶ Preparar disoluciones:

▶ Na₂C₂O₄ 100 mM / H₂SO₄ 1.1 M

▶ H₂SO₄ 5.56 M

▶ Digestión de MnO₂:

▶ **Pesar 0.05 g de MnO₂**

▶ **Agregar el MnO₂ más 5 mL H₂SO₄ 5.56 M y 15 mL Na₂C₂O₄ 100 mM / H₂SO₄ 1.1 M en un vaso**

▶ **Agitar la suspensión con calentamiento a 70 °C hasta completa disolución (la suspensión de color café perderá color hasta ser incolora)**

▶ **Esperar 30 minutos más de agitación para la remoción CO₂**

▶ **Llevar a aforo de 50 mL**

▶ **Leer en ICP**

Las mediciones en ICP estuvieron a cargo de la IQ. Raquel Domínguez Martínez, en flujo de la muestra de 1.72 mL/min, flujo de gas auxiliar argón 4.8 plasma 0.5 L/min, presión del nebulizador en 30 psi y radio frecuencia de 1350 W.

3.1.6.3 Cálculos para determinación de estado de oxidación promedio.

Los cálculos de estandarización a realizar son:

▶ Obtener moles totales de oxalato agregado → (alícuota titulada en mL / 1000) * $M_{C_2O_4^{2-}}$

▶ Obtener moles de permanganato titulante utilizados → (mol de oxalato * 2/5)

▶ Obtener M de $KMnO_4$ → (mol de permanganato / volumen utilizado de bureta) * 1000

En resumen:

$$M_{KMnO_4} = \frac{[(mL_{alícuota}) * M_{C_2O_4^{2-}}] * \frac{2}{5}}{mL_{KMnO_4}}$$

Los cálculos a realizar en NEE:

▶ Obtener moles de permanganato → (volumen utilizado de bureta / 1000) * M_{KMnO_4}

▶ Obtener moles de oxalato sobrantes → (moles de permanganato * 5/2)

▶ Obtener moles totales de oxalato → (mL de oxalato en digestión * $M_{C_2O_4^{2-}}$ / 1000) * (alícuota titulada / 50)

▶ Obtener moles de oxalato que reaccionaron → (moles totales de oxalato – moles de oxalato sobrantes)

▶ Obtener moles de electrones presentes → (moles de oxalato que reaccionaron * 2)

▶ Obtener gramos de birnesita en la muestra titulada → (MnO_2 pesado / 50) * alícuota titulada

► Obtener moles de electrones por gramo de birnesita → (moles de electrones presentes / gramos de birnesita en la muestra titulada)

Resumiendo:

$$\frac{NEE}{gMnO_2} = \frac{\left[\left(\frac{mL_{C_2O_4^{2-}} \text{ en digestión} * M_{C_2O_4^{2-}}}{1000} \right) * \left(\frac{mL_{alícuota}}{50} \right) \right] - \left\{ \left[\left(\frac{mL_{KMnO_4}}{1000} \right) * M_{KMnO_4} \right] * \frac{5}{2} \right\}}{\left(\frac{g_{MnO_2} \text{ pesado}}{50} \right) * mL_{alícuota}}$$

Los cálculos a realizar para la obtención de Mn_T son:

► Obtener M de Mn → (ppm / PA Mn) / 1000

► Obtener gramo de birnesita por L normalizado → [gramos pesados de muestra / (50 / 1000)]

► Obtener moles de Mn por gramo de birnesita → (M de Mn / gramo de birnesita por L normalizado)

Sintetizando:

$$\frac{Mn_T}{gMnO_2} = \frac{\left[\frac{\left(\frac{ppm_{Mn}}{PA_{Mn}} \right)}{1000} \right]}{\left[\frac{g_{MnO_2}}{\left(\frac{50}{1000} \right)} \right]}$$

Sustituir los datos obtenidos anteriormente en la ecuación:

$$EOP = 2 + \frac{NEE / g MnO_2}{Mn_T / g MnO_2}$$

Observaciones generales:

- ▶ El 2/5 y 5/2 son por la estequiometría de la reacción de permanganato con oxalato
- ▶ El 50 se refiere al volumen de aforo al que se llevan las digestiones
- ▶ El 1000 es para conversión de mL a L o mg a g

3.1.7 Determinación y especiación de arsénico.

Para cuantificar el As(V) se utiliza el método de azul de molibdeno (y antimonil, más correctamente) descrito por Dhar *et al* (2004), el cual se basa en la formación de un complejo colorido formado por As y Mo que es posible leer por absorción de la región del espectro visible (de 700 a 880 nm^{54, 55, 56} pues el pico es ancho y llano, por lo que la longitud de onda exacta no es muy importante y puede usarse una amplia ventana) a condiciones óptimas para la aparición del color en 10 min.

Se utiliza la Ley Lambert-Beer que es una una relación proporcional de absorción de luz por cantidad de materia absorbente, esta ley afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra es disminuida por tres fenómenos físicos:

- ▶ La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración)
- ▶ La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (distancia de la trayectoria óptica)
- ▶ La probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbencia o coeficiente de extinción)

Esta relación puede ser expresada como:

$$A = \epsilon dC$$

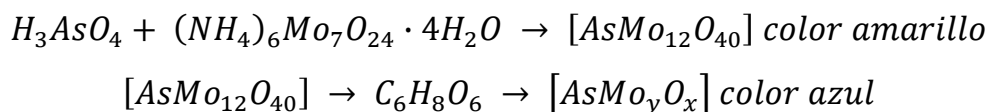
Donde **A es la absorbancia**, ϵ es el coeficiente molar de extinción (en L/mol*cm), d es la distancia en cm de la celda y C la concentración molar.

Esta ley permite establecer una relación lineal entre absorbancia y concentraciones de una especie absorbente a una temperatura dada, la representación de absorbancia frente a concentración es una recta que pasa por el origen (la ecuación de una recta es $y = mx + b$), por lo que b es 0 idealmente, aunque por el error experimental b toma un valor diferente de 0, la pendiente (m, que es constante) es ϵd , x es la concentración y la absorbancia es y. Para obtener la concentración sólo debemos despejar x.

Aunque el método de azul de molibdeno es conocido, la formación y configuración exacta del complejo arsenomolibdato es desconocido, razón por la cual se explica en el trabajo presente algunos detalles importantes a considerar.

El Mo oxidado es conocido por formar los azules de molibdeno en presencia de reductores, estos azules de molibdeno son óxidos complejos mixtos en forma coloidal que contienen molibdeno con diferentes valencias.⁵⁷

El complejo (en forma de heteropoliácido) se forma cuando el As(V) se encuentra en presencia de Mo(VI), formando un complejo que es reducido posteriormente a Mo(IV) y presenta una coloración azul de una composición aún no determinada, el proceso general se describe en ecuaciones a continuación:



Se ha elucidado la estructura llamada tipo Keggin (ver Figura 6) para este tipo de compuestos $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, donde X es el átomo central que puede ser B(III), Si(IV), Ge(IV), P(V), As(V) o metales de transición (Cu, Fe, Co, etc.) con diferentes estados

de oxidación y M es Mo(VI) o W(VI), pudiendo a su vez ser substituidos por otros iones (V, Co, Zn, Fe, etc.). Cuatro grupos M_3O_{13} se sitúan alrededor del heteroátomo que se encuentra unido tetraédricamente a cuatro ligantes oxo, cada grupo M_3O_{13} es un conjunto de tres octaedros fusionados por las aristas con un vértice en común que es también un vértice del tetraedro central. El tetraedro central puede ser visto como un ligante enlazado a doce unidades. La primera estructura descrita por Keggin en el anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ se denomina normalmente alfa [α , caso de los complejos de P, As, Si y Ge con Mo(VI)], poseyendo simetría T_d ; otros isómeros se han detectado de grupos M_3O_{13} , que formalmente pueden verse como rotaciones de 60° alrededor de un eje de orden tres, si rotamos un grupo 60° descenderemos a simetría C_{3v} , denominándose isómero beta (β , caso del fosfomolibdato reducido y sus similares de As, Si y Ge); dos, tres y cuatro grupos rotados 60° dan lugar a las formas γ , δ y ϵ .⁵⁸

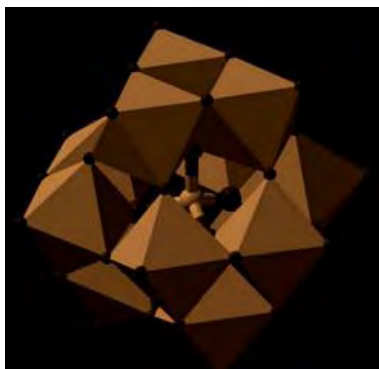


Figura 6. Estructura de tipo Keggin en su presentación poliédrica, mostrando los octaedros de $[MoO_6]$ en marrón y el ión central de $[AsO_4]$ en marrón y café.

La determinación de As(V) se basa en la formación del complejo antimonil-arsenomolibdato que es reducido por ácido L-ascórbico (que es estable en un largo período de tiempo) de Mo(VI) a Mo(V) y Mo(IV) en un medio fuertemente ácido para formar el heteropoliácido ($H_3[AsMo_{12}O_{40}]$). Cabe destacar que el antimonio es agregado al medio para la formación más rápida del complejo (funcionando como catalizador de la reacción), pues la formación del arsenomolibdato es lenta⁵⁴ y su formación presenta la relación estequiométrica 1:1 As:Sb, muy parecido al 1:1 P:V para el molibdovanadofosfato de color anaranjado.⁵⁹

Los iones NO_3^- le dan inestabilidad al color, además presenta interferencia por fosfatos al presentar la misma reactividad que el As(V) ^{54, 56}. Otros iones que interfieren en la técnica son silicatos (por reactividad semejante a los fosfatos y arseniatos, interferencia eliminada en las modificaciones de⁵⁴) y germanio. Otros inconvenientes son que sus soluciones son coloidales y varían con el tiempo, precipitando eventualmente, además que el exceso de Mo(VI) también es reducido aunque más lentamente que el heteropoliácido.⁵⁹ También es un método muy sensible a la acidez, por lo que se debe procurar trabajar a las mismas condiciones de acidez, lo cual se logra con el medio fuertemente ácido impuesto por el H_2SO_4 , además de la turbidez que se puede presentar al mezclar los reactivos para obtener la mezcla colorante.⁶⁰ Otro factor al considerar este método es la I (fuerza iónica) del medio, pues a I altas, como es el caso del agua marina, la intensidad del color disminuye, interferencias disminuidas por las modificaciones de Dhar 2004.

El método para especiar As por azul de molibdeno en muestras que también contienen P se basa en la oxidación del As(III) presente a As(V) por medio de una disolución de KIO_3 en HCl 2%, correspondiendo a la lectura para As total; la lectura directa de la muestra en HCl 2% nos cuantificaría el As y P total y, por último, se puede preparar una alícuota con una mezcla reductora de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en proporción 2:2:1 que reduce al As(V) a As(III) , por tanto, proporciona la cantidad de P; por simples restas podemos obtener la cantidad As(V) (de la alícuota tratada con HCl 2% menos la lectura de la alícuota con la mezcla reductora) y As(III) (alícuota tratada con KIO_3 en HCl 2% menos la alícuota tratada con HCl 2%).

El procedimiento experimental, siguiendo las modificaciones de Dhar 2004, es descrito a continuación:⁵⁴

▶ Preparar disoluciones:

▶ Mezcla colorante

▶ **Ácido L-ascórbico 613 mM, 10.9056 g para 100 mL**

- ▶ Molibdato de amonio 24 mM (con agitación constante), 3.5996 g para 100 mL
 - ▶ Tartrato de antimonio y potasio 8 mM, 0.2634 g para 50 mL
 - ▶ H_2SO_4 2.5 M, 62.6133 g para 250 mL
- ▶ **Disolución oxidante**
 - ▶ KIO_3 2 mM en HCl 2% p, 13.4228 g de HCl para 250 mL y 0.1081 g para 250 mL de KIO_3
 - ▶ HCl 2% p, 5.3691 g para 100 mL
 - ▶ NaOH 2% p, 2.0387 g para 100 mL
 - ▶ **As(V)** 1000 ppm a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (la disolución se puede guardar hasta por un mes en refrigeración y con 1 mL de HCl concentrado por 100 mL de disolución), 0.1062 g para 25 mL
 - ▶ **As(III)** 1000 ppm a partir de As_2O_3 , 0.0663 g para 50 mL
 - ▶ Disolver el As_2O_3 en una disolución de NaOH 2% p y neutralizar con [HCl] antes de aforar.
- ▶ Preparar mezcla colorante:
 - ▶ Se mezcla ácido L-ascórbico, molibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio y H_2SO_4 en proporción 2:2:1:5. La adición del H_2SO_4 debe ser inmediatamente después de la adición del tartrato de antimonio y potasio para evitar la formación de turbidez en la mezcla. La disolución colorante es estable por debajo de los 30 °C por sólo 6 h.

Las disoluciones de ácido L-ascórbico, molibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio y H_2SO_4 son incoloras, al mezclar el L-ácido ascórbico y el molibdato de amonio la mezcla resultante es de color ámbar y se torna amarillo paja al mezclar tartrato de antimonio y potasio y H_2SO_4 . Si la disolución de H_2SO_4 se agrega tan sólo unos minutos después de la de tartrato de antimonio y potasio la mezcla se torna más verdosa y la turbidez es observable al momento, lo que se evita añadiendo el ácido casi simultáneamente con el tartrato.



Figura 7. Coloraciones en la mezcla de disoluciones para obtener la mezcla colorante.

La aparición del color azul es de 10 min y máximo 20 minutos en desarrollar el color completamente sin cambios de absorbancia; después de aproximadamente cuatro horas de preparada la mezcla colorante el tiempo de aparición del color azul en las alícuotas tarda más de los 10 min en aparecer y el desarrollo total de color puede tardar hasta 40 min.

Las disoluciones de ácido L-ascórbico, molibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio y H₂SO₄ pueden conservarse por más de un mes por separado en condiciones de refrigeración.

- ▶ Preparación de alícuotas para lectura de As(V):
 - ▶ Tomar 5 mL de muestra
 - ▶ Agregar 0.5 mL de HCl 2%
 - ▶ Agitar
 - ▶ Agregar 0.5 mL de mezcla colorante
 - ▶ Agitar
 - ▶ Esperar por lo menos 10 min para efectuar la lectura a 880 nm

- ▶ Preparación de alícuotas para lectura de As_T:
 - ▶ Tomar 5 mL de muestra
 - ▶ Agregar 0.5 mL de KIO₃ 2 mM en HCl 2%
 - ▶ Agitar
 - ▶ Esperar por lo menos 10 min
 - ▶ Agregar 0.5 mL de mezcla colorante
 - ▶ Agitar

- ▶ Esperar por lo menos 10 min para efectuar la lectura a 880 nm

El blanco de la curva de calibración se efectúa con 5 mL de agua nanopura y la curva de calibración se efectúa con el mismo procedimiento que la preparación de las alícuotas para la cuantificación de As(V) con soluciones de **1, 3, 7 y 10 ppm que son diluidas al agregar el HCl y la mezcla colorante.**

Cálculo de la concentración real (es decir, calcular la concentración ya con la dilución que ocurre al agregar la disolución oxidante y la mezcla colorante) de cada punto de la curva de calibración:

Concentración real de alícuota

$$= \frac{\text{Concentración determinada por lectura} * \text{Volumen final de alícuota}}{\text{Volumen tomado de alícuota}}$$

El mismo cálculo debe realizarse para todas las lecturas.

- ▶ Lectura en espectro UV-visible de doble haz:
 - ▶ Ajustar la lámpara a 880 nm
 - ▶ Calibrar a cero con el blanco en las dos celdas
 - ▶ Mantener el haz de blanco con la celda y la i blanco
 - ▶ Leer la curva de calibración
 - ▶ Leer las muestras

Se debe enjuagar la celda de cuarzo entre cada lectura con agua nanopura y con HNO₃ 10% al terminar las lecturas.

Realizar lecturas de un control después de leer la curva de calibración y cada 50 muestras, por lo menos, para verificar la estabilidad de la señal del equipo; en caso de aumento o disminución más allá del error establecido, se debe volver a leer la curva de calibración y continuar con la lectura de las muestras.

Los cálculos para determinar las concentraciones de As(III) y As(V) son:

$$As_V = \text{Concentración de la Lectura } As(V)$$

$$As_{III} = \text{Concentración de la Lectura } As_T - \text{Concentración de la Lectura } As(V)$$

$$As_{Sorbido} = (As_{III \text{ agregado}}) - (As_T)$$

Para validar el método en las condiciones de trabajo se realizan los siguientes puntos, haciendo mención a las concentraciones trabajadas en esta tesis:

3.1.7.1 Determinación de longitud de onda.

- ▶ Preparación muestra de As(V):
 - ▶ Tomar 5 mL de disolución de As(V)*, en este caso de 84 ppb
 - ▶ Agregar 0.5 mL de HCl 2%*
 - ▶ Agitar*
 - ▶ Agregar 0.5 mL de mezcla colorante*
 - ▶ Agitar*
 - ▶ Esperar por lo menos 10 min para efectuar un barrido de 750 a 900

nm

*Estos puntos se omitirán de ahora en adelante cada vez que se indique preparación de curva de calibración (con agua nanopura para el blanco y sólo se efectúa el tratamiento con HCl 2%) o alícuotas de As(V), además siempre que se lean muestras se debe realizar el procedimiento para la lectura de As(V) y As_T, es decir, preparar una alícuota con HCl 2% y otra con la disolución oxidante, respectivamente.

4.1.7.2 Intervalo de linealidad.

- ▶ Preparación de curva de calibración de As(V) hasta 20 ppm (0, 1, 10, 15 y 20 ppm)

- ▶ Lectura de la curva de calibración

- ▶ Determinación del intervalo lineal

3.1.7.3 Límite de detección y cuantificación.

- ▶ Preparación de curva de calibración de As(V) desde 0 ppm hasta 10 ppm (0, 0.005, 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 10 ppm)

- ▶ Leer la curva de calibración

- ▶ Leer el blanco por lo menos 6 veces con espacios de tiempo, entre lecturas, de 30 min

Cálculo para obtener el límite de detección es: ⁶¹

$$\text{Lím. Det.} = \bar{x} \text{ 6 mediciones del blanco} + \sigma \text{ de las 6 mediciones del blanco} * 3.3$$

El cálculo para obtener el límite de cuantificación es: ⁶¹

$$\text{Lím. Cuant.} = \bar{x} \text{ 6 mediciones del blanco} + \sigma \text{ de las 6 mediciones del blanco} * 10$$

3.1.7.4 Interferencia por As(III).

- ▶ Preparación de mezclas de As(V)/As(III) en proporciones que varíen entre 0%-100%/100%-0% ($\approx 90/750$, $\approx 400/400$ y $\approx 750/90$ de As(V)/As(III) respectivamente)

- ▶ Preparación de alícuotas para lectura de As(V)

- ▶ Preparación de alícuotas para lectura de As_T

- ▶ Lectura a 880 nm de curva de calibración y alícuotas

La respuesta obtenida en las alícuotas preparadas para la lectura de As(V) deben presentar la señal sólo de As(V), si aumenta ésta señal significa que parte del As(III) está formando azul de molibdeno, lo cual se sabe que no ocurre.

3.1.7.5 Cálculo de incertidumbre.

- ▶ Preparación de curva de calibración de As(V) desde 0 ppm hasta 10 ppm

- ▶ Leer la curva de calibración

- ▶ Leer cada punto de la curva de calibración por lo menos 6 veces con espacios de tiempo, entre lecturas, de 30 min

Cálculo para obtener la variabilidad en cada punto de lectura:

Variabilidad en unidades de concentración trabajada

$$= \left[\frac{(\text{Desviación estandar de las 6 mediciones de la misma alícuota})}{\text{Pendiente de la curva de calibración}} \right]$$

3.1.7.6 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.

- ▶ Preparación de disoluciones de As(III), 0.1 y 1 ppm

- ▶ Estabilizar el pH en diferentes disoluciones a 2, 4, 6 y 8 con NaOH 1M y HCl 1 M, excepto para pH 2 que se hace con HCl concentrado

- ▶ Todas las disoluciones se mantienen en agitación

- ▶ Toma y lectura de alícuotas en ~0, 7, 24 y 48 h

3.1.7.7 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.

- ▶ Preparación de disoluciones de As(III)/As(V) 0.084/0.084 ppm, 0.084/0.84 ppm y 0.84/0.84 ppm
- ▶ Estabilizar el pH en diferentes disoluciones a 2, 4, 6 y 8 con NaOH 1M y HCl 1 M, excepto para pH 2 que se hace con HCl concentrado
- ▶ Todas las disoluciones se mantienen en agitación
- ▶ Toma y lectura de alícuotas en ~0, 7, 24 y 48 h

3.1.8 Reacción de oxidación de As(III) por birnesitas.

Todas las reacciones se llevan a cabo en frascos de Teflón® (FEP) con agitación magnética a 6 rpm. Todos los sistemas con diferentes condiciones de reacción se han efectuado en presencia de una reacción blanco, es decir, el sistema no lleva el óxido en cuestión pero sí cumple con las demás condiciones, para verificar la no oxidación de As(III) por factores ambientales, tampoco se filtran las alícuotas.

Las condiciones que se trabajan (ver Tabla 3) son muy similares a las de Power y colaboradores (2005)⁴⁸, exceptuando la atmósfera de N₂, pues los resultados de Scott (1993)⁴⁹ demuestran una diferencia despreciable al realizar la oxidación de As(III) por óxidos tipo birnesitas en atmósfera de O₂, además las muestras blanco no indican oxidación del As(III) en las condiciones de trabajo, pH 4.5 y 6, hasta 24 horas y con 10 µM de NaCl.

Adicional a los sistemas sencillos de oxidación de As(III) por MnO₂, se realizan las reacciones en presencia de Pb²⁺ y otro sistema con Zn²⁺, con una concentración 100 μM del ión en cuestión.

Tabla 3. Condiciones de reacción para los sistemas trabajados.

Reacción	MnO ₂	As(III) (μM)	NaCl (μM)	M ²⁺ (μM)	Concentración de sólidos (g/L)	Área superficial en suspensión (m ² /L)	pH
1	δ-MnO ₂	300	10	0	0.1	11.4	4.5
2	δ-MnO ₂	300	10	0	0.1	11.4	6.0
3	H-MnO ₂	300	10	0	0.1	3.9	4.5
4	H-MnO ₂	300	10	0	0.1	3.9	6.0
5	H-MnO ₂	300	10	0	0.29	11.3	4.5
6	H-MnO ₂	300	10	0	0.29	11.3	6.0
7	Pb-δ-MnO ₂	300	10	Pb 100	0.1	11.4	4.5
8	Pb-δ-MnO ₂	300	10	Pb 100	0.1	11.4	6.0
9	Pb-H-MnO ₂	300	10	Pb 100	0.1	3.9	4.5
10	Pb-H-MnO ₂	300	10	Pb 100	0.1	3.9	6.0
11	Zn-δ-MnO ₂	300	10	Zn 100	0.1	11.4	4.5
12	Zn-δ-MnO ₂	300	10	Zn 100	0.1	11.4	6.0
13	Zn-H-MnO ₂	300	10	Zn 100	0.1	3.9	4.5
14	Zn-H-MnO ₂	300	10	Zn 100	0.1	3.9	6.0

Los sistemas se preparan a partir de suspensiones madres donde las concentraciones de NaCl es 0.2 M y de sólidos es 2 g/L, para el caso de las reacciones con Pb²⁺ y Zn²⁺ la concentración en suspensión es de 2 mM para cada uno (se utilizan las sales de cloruro, aunque lo más común son las de nitrato, sin embargo, este último ión interfiere en la técnica de especiación y cuantificación de As) con 5 días de agitación para lograr el equilibrio de sorción [días necesarios determinados por Salazar (2012)]⁷. El pH es impuesto y ajustado por adición de disoluciones de HCl o NaOH.

El procedimiento general para realizar y seguir la reacción es:

► Realizar suspensiones madre en frasco de Teflón® forrado de papel aluminio y papel bond, para las reacciones con 0.1 g MnO₂/L se prepara una suspensión madre de 250 mL de 2g MnO₂/L se pesa 0.5 g de óxido de manganeso y 2.9224 g de NaCl y se lleva a aforo, para las reacciones con 0.29 g MnO₂/L se

prepara una suspensión madre de 250 mL de 2g MnO₂/L se pesa 0.5 g de sólido y 1.0222 g de NaCl y se lleva a aforo

▶ Colocar suspensión madre en frasco de Teflón®, 12.5 mL para 0.1 g MnO₂/L y 36 mL para 0.29 g MnO₂/L

▶ Agregar agua, 235 mL para 0.1 g MnO₂/L y 212 mL para 0.29 g MnO₂/L

▶ Ajustar pH **con adiciones de 5 o 10 µL de HCl 1, 0.1 o 0.05 M o NaOH 1, 0.1 o 0.05 M**

▶ Preequilibrar el sistema por 24 h en agitación y con el frasco cerrado

▶ A las 24 h agregar disolución de As(III) (para 10 mL 5,000 ppm se pesa 0.0663 g) **para lograr la concentración de 300 µM en reacción**, es decir 1.12 mL de disolución 5,000 ppm de As(III)

▶ Ajustar pH durante la reacción **con adiciones de 5 o 10 µL de HCl 1, 0.1 o 0.05 M o NaOH 1, 0.1 o 0.05 M**

▶ Tomar alícuotas en intervalos crecientes de tiempo, cada 2 min en t=0-4 min, cada 4 min en t=4-60 min, cada 20 min en t=60-120 min, cada 40 min en t=120-240 min, cada 60 min en t=240-420 min y a 1440 min.

▶ **Filtrar las alícuotas por membranas de 0.05 µm**

▶ **Preparar alícuotas para lectura de As(V) y As_T**

3.1.9 Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.

Para las reacciones que se efectúan en presencia de Pb y Zn es necesario verificar que los equilibrios de sorción en los óxidos de Mn están ocurriendo y por tanto que se inicia con concentraciones mínimas de estos metales en disolución. También se efectúa la cuantificación de estos metales al finalizar la reacción.

La cantidad adsorbida de cada metal sobre los óxidos de manganeso, se calcula restando la concentración en disolución de la concentración inicialmente adicionada en cada sistema.

$$M_{adsorbido}^{2+} = ppm\ añadidos - ppm\ leídos$$

3.1.9.1 Cuantificación de Pb por Espectrometría de Absorción Atómica.

- ▶ Encender el equipo y dejar calentar la lámpara por lo menos 30 min

- ▶ Purgar compresor de aire

- ▶ Ajustar condiciones de lectura:
 - ▶ Corriente de la lámpara de 10 mA
 - ▶ Flujo L/min aire-acetileno de 3.5-1.5
 - ▶ Flama oxidante
 - ▶ Longitud de onda 217 nm para trabajar en el intervalo 0.1-10 ppm
 - ▶ Ancho de ventana 1.0 nm

- ▶ Encender extractores

- ▶ Limpiar y ajustar quemador

- ▶ Optimizar señal, lámpara y, si es necesario, quemador con flama encendida

- ▶ Lectura:
 - ▶ Dar cero instrumental en aire
 - ▶ Calibrar a cero con agua nanopura
 - ▶ Leer curva de calibración de 0.0, 0.3, 5.0 y 10.0 ppm a partir de una disolución madre de 100 ppm de Pb(II)
 - ▶ Leer curva muestras
 - ▶ Secar con papel que no deje pelusa la manguera de toma de muestra entre cada lectura

- ▶ Cerrar programa

- ▶ Apagar flama, equipo y extractores

3.1.9.2 Cuantificación de Zn por Espectrometría de Absorción Atómica.

- ▶ Encender el equipo y dejar calentar la lámpara por lo menos 30 min

- ▶ Purgar compresor de aire

- ▶ Ajustar condiciones de lectura:
 - ▶ Corriente de la lámpara de 5 mA
 - ▶ Flujo L/min aire-acetileno de 3.5-1.5
 - ▶ Flama oxidante
 - ▶ Longitud de onda 213.9 nm para trabajar en el intervalo 0.01-2 ppm
 - ▶ Ancho de ventana 1.0 nm

- ▶ Encender extractores

- ▶ Limpiar y ajustar quemador

- ▶ Optimizar señal, lámpara y, si es necesario, quemador con flama encendida

- ▶ Lectura:
 - ▶ Dar cero instrumental en aire
 - ▶ Calibrar a cero con agua nanopura
 - ▶ Leer curva de calibración de 0.0, 0.1, 1.0, 1.5 y 2.0 ppm a partir de una disolución madre de 100 ppm de Zn(II)
 - ▶ Leer curva muestras
 - ▶ Secar con papel que no deje pelusa la manguera de toma de muestra entre cada lectura

- ▶ Cerrar programa

- ▶ Apagar flama, equipo y extractores

3.1.10 Difracción de Rayos X.

Se obtiene 50 mg de sólido de 500 mL de reacción con concentración de sólidos de 0.1 g/L **filtrados por membrana de 0.05 μ M, se enjuaga** con 20 mL de agua nanopura y 10 mL de aire y se seca a 60 °C por 24 h.

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro Shimadzu XRD-6000 equipado con monocromador y fuente de emisión de cobre.

Las muestras, se analizaron (sin molturación) utilizando un portamuestras de aluminio **(fracción no orientada) en el intervalo angular 2θ de 4° a 70°**. La medición fue por pasos (step scan) con un paso de 0.01° y un tiempo de integración de 2 segundos.

Los análisis fueron hechos por la Dra. Teresa Pi I Puig en el Instituto de Geología.

El Capítulo siguiente -5- es destinado a mostrar los resultados obtenidos, sobre todo en forma de tablas y gráficos, en el primer apartado y el posterior análisis de los mismos en el segundo apartado.

CAPÍTULO 4.

4.1 RESULTADOS.

4.1.1 Caracterización de óxidos de manganeso.

Los óxidos de manganeso utilizados en este trabajo son identificados como δ -MnO₂ y H-MnO₂ (o birnesita ácida, la birnesita cuenta con el número 00-018-0802 en Powder Diffraction File) y fueron previamente sintetizados y caracterizados por Olivos y Villalobos,⁶ sus resultados son mostrados en la Tabla 5 en la sección 4.1.1.2.

4.1.1.1 Determinación de estado de oxidación promedio.

Según la siguiente fórmula, los EOP obtenidos se presentan en la Tabla 4.

$$EOP = 2 + \frac{NEE / g \text{ MnO}_2}{Mn_T / g \text{ MnO}_2}$$

Tabla 4. Estado de Oxidación Promedio de los óxidos de manganeso.

Óxido	NEE/g _{MnO₂}	Mn _T /g _{MnO₂}	EOP
δ -MnO ₂	0.020	0.010	4.04 ± 0.026
H-MnO ₂	0.017	0.009	3.93 ± 0.025

Los resultados sugieren que el δ -MnO₂ no presenta en su estructura Mn(III o II) pero se espera un contenido de sitios vacantes importante que le confieren carga negativa estructural, sin embargo para la H-MnO₂ se puede considerar una pequeña cantidad de algunos de éstos iones incorporados, el ion Mn(III) puede ocupar los sitios estructurales de Mn(IV) (por sustitución isomórfica), o ubicarse sobre sitios vacantes de la estructura, ocupando la zona de intercapas del cristal. El Mn(II) por

su mayor tamaño sólo puede ocupar estos últimos sitios de intercapa. La presencia de iones Mn de menor estado de oxidación al IV en la estructura del MnO₂, o de sitios vacantes de Mn implica cationes adsorbidos en la superficie y/o intercapa de ambos óxidos para compensar la carga negativa.

Los valores obtenidos son muy similares a los reportados por Villalobos (2006) para birnesitas sintetizadas con los mismos métodos, 4.02±0.02 para δ-MnO₂ y 3.96±0.02 para H-MnO₂.⁶²

Los valores obtenidos se presentan en el Apéndice 1 Determinación del estado de oxidación promedio.

4.1.1.2 Caracterización previa.

A continuación se presenta un resumen de las propiedades determinadas para cada óxido y una breve explicación de los parámetros presentados.

Tabla 5. Caracterización de óxidos de manganeso por Olivos y Villalobos.

Observación	Detalle	
	δ-MnO ₂	H-MnO ₂
Método de síntesis	Redox Mn(II)/Mn(VII)	Reducción KMnO ₄ con [HCl]
Color	Negro	Café oscuro
ASE N ₂ -BET	114 ± 3 m ² /g	39 ± 3 m ² /g
pH _{PiE}	2.5	2.2-2.5
DRX	Baja cristalinidad	
Picos en 2θ	12.3°, 24.2°, 36.8° y 66.2°	
d en Å	7.2 Å, 3.6 Å, 2.4 Å y 1.4 Å	
Simetría	Hexagonal	
Acomodo de capas	Aleatorio	
Capas por cristal	3	6

La baja cristalinidad de los óxidos de manganeso es confirmada por los picos anchos y de baja intensidad, observados en la Figura 8; además, Olivos realiza estudios de SEM y TEM que confirman este dato, están formados por partículas con tamaños nanométricos.

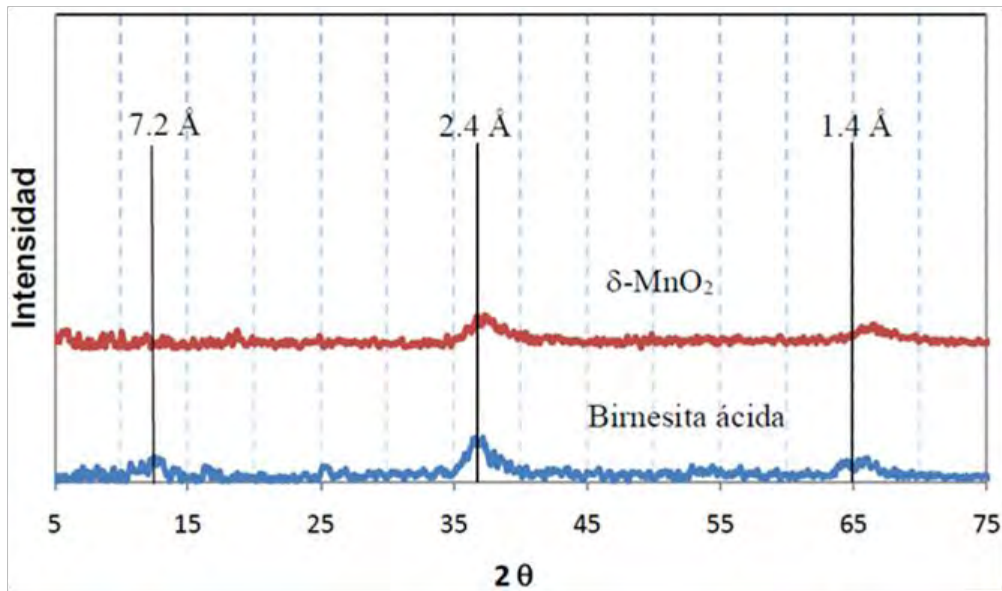


Figura 8. Patrón de difracción de rayos-X para el $\delta\text{-MnO}_2$ y la birnesita ácida (H-MnO_2), PDF 00-018-0802, tomada de Olivos (2008).⁶

Las distancias interplanares (d) son los valores típicos para las birnesitas de tipo hexagonal turbostráticas,^{1, 8, 62} donde el parámetro $1.71 \approx \sqrt{3} (a/b)$ de simetría hexagonal concuerda con el 1.71 de $2.4 \text{ \AA}/1.4 \text{ \AA}$.

Las capas por cristal son calculadas por Villalobos *et al* (2006) con simulaciones que ajusten a los datos recogidos por el patrón de difracción, de donde se obtiene que el $\delta\text{-MnO}_2$ presenta ≈ 3 capas compuestas por polímeros laminares de unidades de $[\text{MnO}_6]$ por cristal, lo que implica un menor tamaño de partícula y ASE alta; mientras la birnesita ácida presenta ≈ 6 capas y su tamaño de partícula es mayor, lo que se refleja en una ASE menor que $\delta\text{-MnO}_2$.⁶² Aunque el área está también relacionada con la dimensión horizontal de la estructura, es decir con el tamaño de los planos a - b .

El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino, los tamaños promedio de acuerdo a la simulaciones de las reflexiones $00l$

muestran tamaños de partícula de $\sim 1.9 \pm 0.4$ nm en el eje c para δ -MnO₂ y de $\sim 4.2 \pm 0.1$ nm en el eje c para H-MnO₂,⁶² observando el menor tamaño de partícula de δ -MnO₂ que concuerda con su alto valor de ASE y el mayor tamaño de partícula de H-MnO₂, con lo que su ASE disminuye.

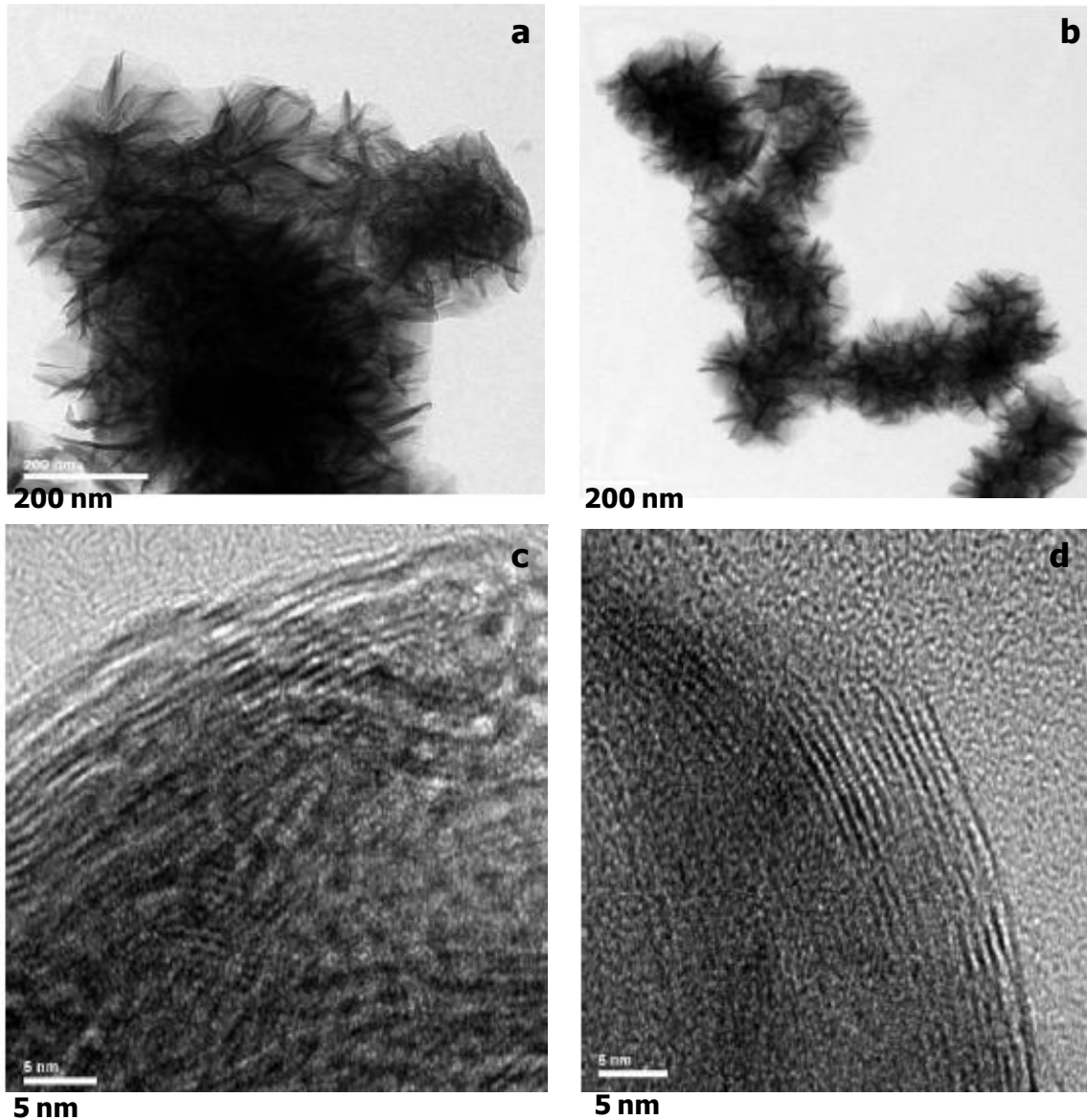


Figura 9. a) Imagen SEM de partícula de H-MnO₂ x65K, b) Imagen SEM de partículas de δ -MnO₂ x65K (ambas imágenes por microscopio SEM JEOL JSM-5600F) c) Imagen HRTEM H-MnO₂ y d) Imagen HRTEM de δ -MnO₂ (ambas imágenes por microscopio Tecnai G2F30 S-Twin), modificado de Olivos 2008.⁶

Las imágenes SEM y TEM, Figura 9, muestran la baja cristalinidad de δ -MnO₂ y H-MnO₂, además de confirmar su tamaño nanométrico, donde también se puede observar las láminas de unidades de [MnO₆] que conforman a las partículas.

También se midió el pH del punto isoeléctrico (abreviado como PIE) mediante experimentos de movilidad electroforética, que resultó en valores muy acordes a los ya reportados, por ejemplo Scott (1995) reporta un pH_{PCZ} de 2.7, Power (2005) determina un pH_{PIE} 1.9 para su birnesita de 32 m²/g.⁴⁸ Además los valores de pH_{PCZ} para las birnesitas se presentan en el intervalo de 1.5 a 2.5.⁵⁰

Ambos sólidos son muy parecidos a las birnesitas biogénicas de Villalobos (2003) con 98 m²/g de ASE y 3 capas por cristal,⁸ con tamaños de nanopartículas con altos valores de ASE, estructura hexagonal con posibles sitios vacantes y acomodo aleatorio de sus capas.

4.1.2 Determinación y especiación de arsénico.

El método de determinación de As(V) por azul de molibdeno se puede utilizar para la distinción entre el contenido de As(V) y As(III) al tratar una alícuota con el medio ácido y otra con una disolución oxidante de KIO₃ en medio ácido para oxidar todo el As(III) presente y medir el As total acuoso, y por diferencia calcular el As(III), siendo este procedimiento el utilizado en este trabajo experimental y cuya calibración se detalla a continuación.

4.1.2.1 Determinación de longitud de onda.

La Figura 10 muestra el espectro de absorción obtenido para una disolución de 100 ppb de As(V), donde se aprecia una banda ancha que presenta el máximo en un intervalo desde 860 nm a 900 nm (900 nm es el límite instrumental de lectura).

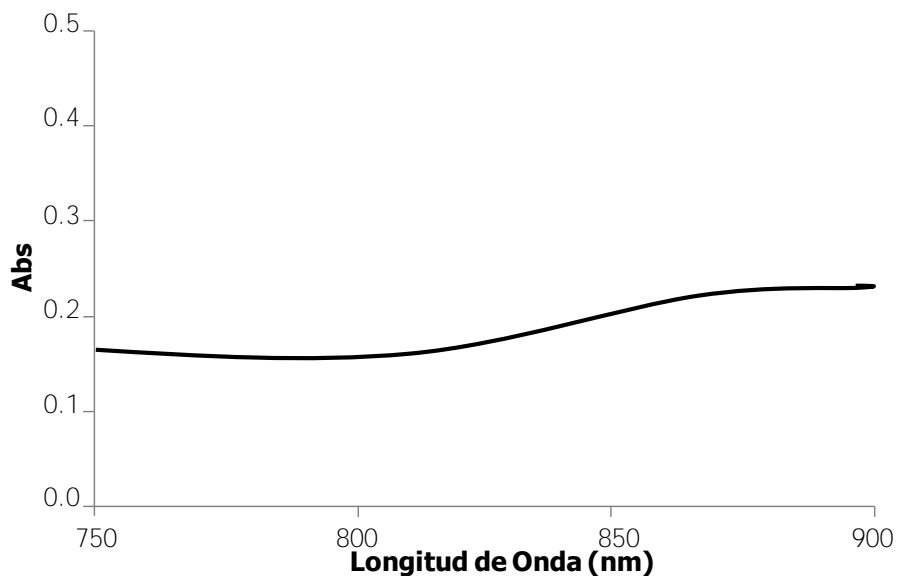


Figura 10. Barrido de 750 a 900 nm de As(V) 84 ppb.

Al observar el amplio intervalo de longitudes de onda (λ) donde el complejo arsenomolibdato absorbe, se determinó la λ de 880 nm para la lectura de las muestras al basarnos en el trabajo de Dhar (2004),⁵⁴ λ que se encuentra dentro de la banda de absorción. Además, en la Figura 11 se muestra el barrido para una disolución de, As(III) y para el blanco, obteniendo cero absorción para estas disoluciones.

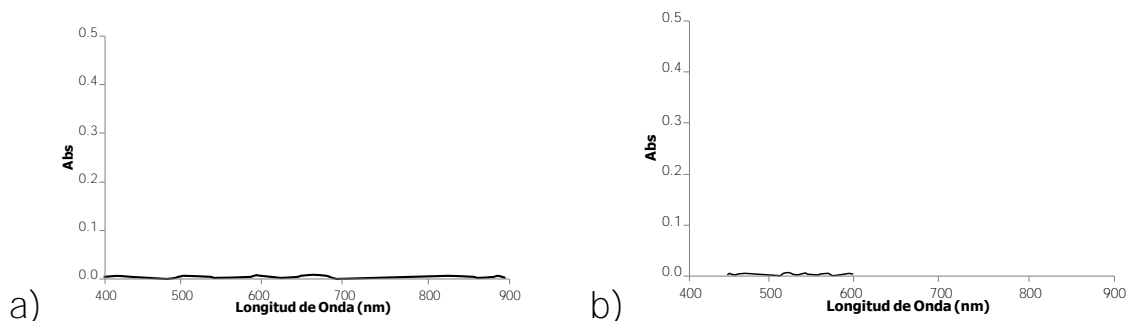


Figura 11. Barrido de 400 a 900 nm de a) As(III) 84 ppb y b) blanco.

4.1.2.2 Intervalo de linealidad.

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos para las concentraciones mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones y resultados para la curva de calibración.

As(V) ppm	Abs	r^2
16.55	2.7396	0.9449
12.15	2.4641	0.9724
8.219	2.0357	0.9938
4.790	1.3326	0.9999
3.352	0.9437	0.9999
2.601	0.7339	0.9998
1.712	0.4842	0.9996
0.86	0.2485	0.9987
0.42	0.1142	-
0	0.0011	-

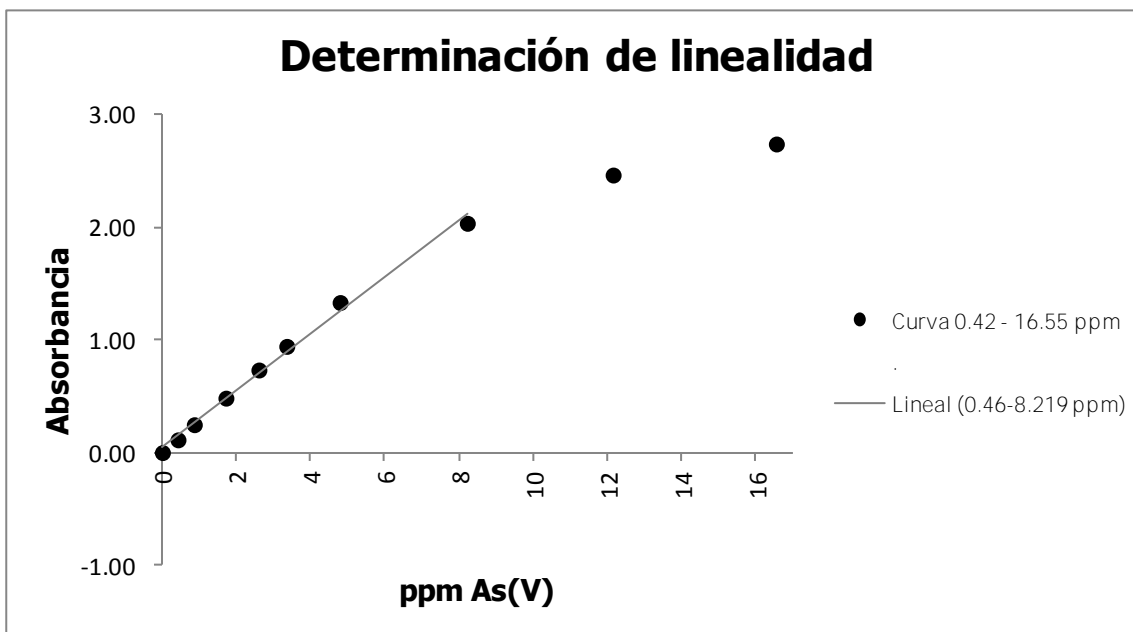


Figura 12. Curva de calibración 0 – 16 ppm mostrando la regresión lineal para el intervalo 0.46-8.219 ppm.

En la Tabla 6 se observa el coeficiente de correlación cuadrado de Pearson (r^2) que muestra el porcentaje de la variabilidad de los datos que se explica por la asociación

entre las dos variables; oscilando entre -1 y 1, donde 1 indica el ajuste es perfecto, es decir, cuando todos los puntos se encuentran sobre la recta de regresión estimada; mostrando linealidad de 0.42 a 8.219 ppm y alejándose de la linealidad al rebasar ésta concentración.

Por lo anterior se limita a 8.2 ppm la concentración máxima en la cual podemos utilizar el método de arsenomolibdato para determinar As(V).

4.1.2.3 Límite de detección y cuantificación.

Para obtener los parámetros límite de detección y cuantificación se utilizan distintas medidas replicadas de la misma disolución con 0 ppm de As(V), los resultados se muestran en la Tabla 7 y la curva de calibración en la Figura 13.

Tabla 7. Medidas replicadas de As(V) 0 ppm y curva de calibración para determinar los límites de detección y cuantificación.

As(V) ppm	Abs
0.00	0.0178
0.00	0.0172
0.00	0.0197
0.00	0.0219
0.00	0.0235
0.00	0.0224
Desviación estándar	0.0026

Curva de calibración	
As(V) ppm	Abs
4.79	1.3326
3.35	0.9437
2.60	0.7339
1.71	0.4842
0.86	0.2485
0.43	0.1142
0.00	0.0011

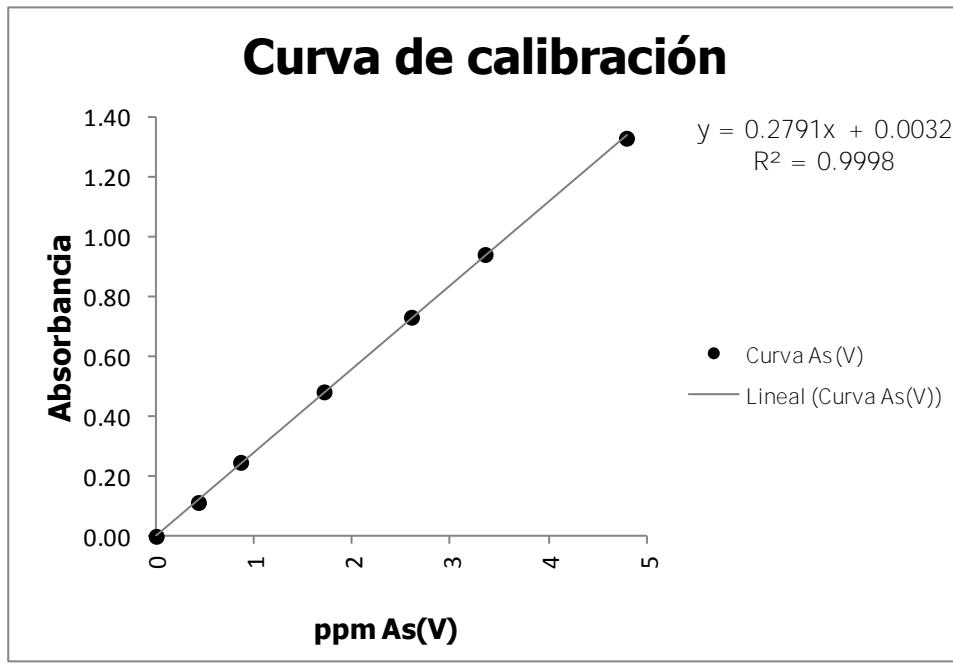


Figura 13. Curva de calibración 0 – 5 ppm mostrando la regresión lineal.

Como se observa en la Figura 44 la ecuación indica:

$$r^2 = 0.9998$$

$$b = 0.0032$$

$$m = 0.2791 \text{ ppm}^{-1}$$

Por lo tanto, según las ecuaciones de la sección 3.1.6.3 Límite de detección y cuantificación:

$$\text{Límite de detección} = 0.0204 + 0.0026 * 3.3 = 0.0305$$

$$\text{Límite de cuantificación} = 0.0204 + 0.0026 * 10 = 0.0925$$

$$\text{Límite de detección} = \frac{0.0305 - 0.0032}{0.2791} = 0.0979 \text{ ppm As(V)}$$

$$\text{Límite de detección} = \frac{0.0925 - 0.0032}{0.2791} = 0.3201 \text{ ppm As(V)}$$

El límite de detección se define habitualmente como la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad (grado de precisión de la medida) por un método analítico determinado, obtenida a partir de la medida de una muestra

(que contiene el analito) que seríamos capaces de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente. Para el método del azul de molibdato en nuestras condiciones de trabajo es de 0.0979 ppm de As(V).

El límite de cuantificación corresponde a la cantidad o concentración del analito a partir de la cual es confiable realizar determinaciones cuantitativas y se ha determinado 0.3201 ppm de As(V) en las condiciones del equipo.

4.1.2.4 Interferencia por As(III).

Para conocer si el As(III) presente en las disoluciones presenta señal por el método del azul de molibdeno se hacen disoluciones con ambas especies de As y se espera sólo cuantificar la cantidad de As(V) en disolución.

En la Tabla 8 se muestran los resultados para determinar la interferencia de As(III) en el método de cuantificación de As(V), observando en la Figura 14 la curva de calibración correspondiente.

Tabla 8. Interferencia de As(III) en la cuantificación de As(V).

Mezcla	ppb					
	As(V) Teórica	As(V) Determinada	As _T Teórica	As _T Determinada	As(III)* Teórica	As(III) Determinada
1	89.55	97.85	838.60	853.32	749.05	755.47
2	409.82	415.49	821.81	836.30	411.98	420.81
3	734.33	743.42	824.82	825.66	90.49	82.25
Errores	Absoluto	Relativo %	Absoluto	Relativo %		
1	8.29	9.26	14.71	1.75		
2	5.67	1.38	14.49	1.76		
3	9.09	1.24	0.84	0.10		

As(III)* determinado como As_T-As(V)

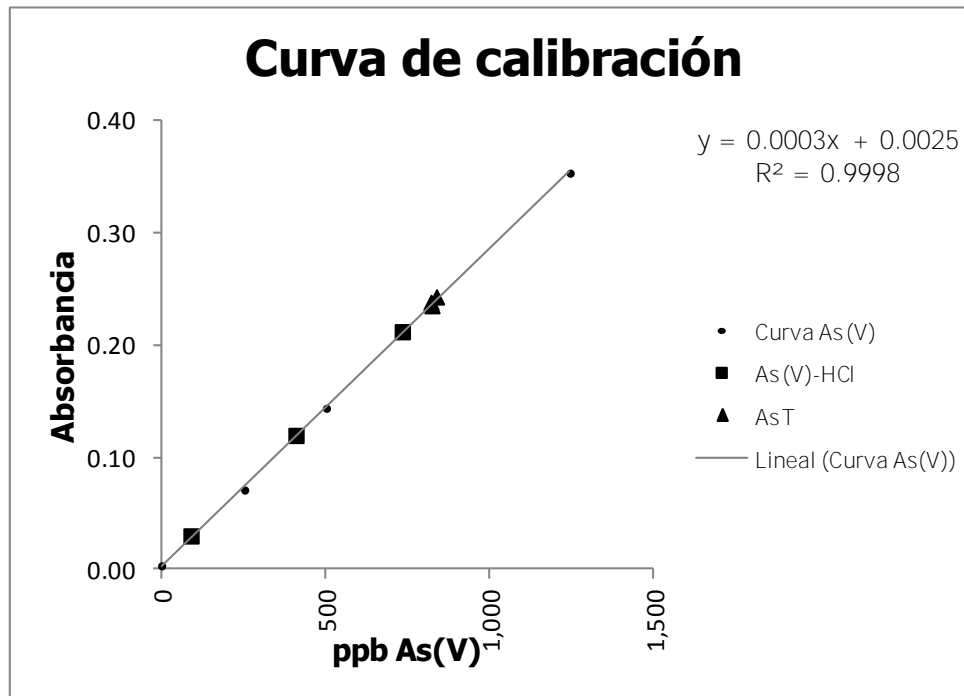


Figura 14. Curva de calibración 0 – 1,500 ppb mostrando la regresión lineal y puntos leídos.

Del barrido hecho a una muestra de As(III) preparada para el método arsenomolibdato se espera la no absorción de la disolución (Figura 10 a), puesto que el As(III) no forma un complejo azul con Mo. Los resultados al realizar mezclas en proporciones 1:10 (90:750 ppb), 1:1 (400:400 ppb), 10:1 (750:90 ppb) de As(III):As(V) muestran que la señal que se presenta debido al As(V) se mantiene estable (no aumenta) aún en la presencia de As(III) en disolución en cualquier intervalo de concentración.

Los datos de lectura se presentan en el Apéndice en 2 Interferencia por As(III).

4.1.2.5 Cálculo de variabilidad.

La Tabla 9 muestra los errores que se estarán reportando cuando sea requerido en las determinaciones de As(V) en los intervalos correspondientes (en forma de barra de error sobre los puntos experimentales sobre los gráficos), siendo ± 18.4 ppb para el caso de 5,000 ppb en adelante.

Tabla 9. Errores para intervalos de concentración de As(V).

ppb As(V)	Error absoluto ± ppb	Error relativo %
0	9.3	-
500	9.0	1.8
1,000	16.3	1.6
2,000	11.0	0.6
3,000	18.5	0.6
4,000	7.9	0.2
5,000	18.4	0.4

Los datos de las lecturas y la curva de calibración para estos cálculos se muestran en el con el título 3 Cálculo de variabilidad.

Para las gráficas que reportan el seguimiento de reacción no se pondrán las barras de error al variar principalmente entre 0.09% y 1.85% (barras que son menores al tamaño de las viñetas utilizadas en los gráficos), correspondientes a lecturas mayores de 1,000 ppb, mientras en muy pocas lecturas el error llega a 6.00% en intervalo de 0 a 500 ppb, siendo pocas reacciones las que presentan estos valores y en puntos de lecturas iniciales que rápidamente aumentan.

4.1.2.6 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.

Al evaluar la estabilidad de las disoluciones de As(III) antes de preparar el complejo colorido de Mo, no se observa oxidación de As(III) en sistemas abiertos a pH 4 y 6 (valores de pH que se encuentran en los intervalos a trabajar en las reacciones de oxidación de As(III)) de 0 a 48 h.

La Figura 15 presenta los resultados de estabilidad de As(III), medida como la señal que se cuantifica de As(V) en las disoluciones que sólo contienen As(III) pues si se oxidará por las condiciones de trabajo se observaría como aumenta la concentración

de As(V) en disolución; sin embargo la variación que se observa en las mediciones se encuentran dentro de los errores determinados en la sección anterior, mientras las medidas no dan valores de cero, pero al encontrarse por debajo del límite de cuantificación no representan valores de conflicto.

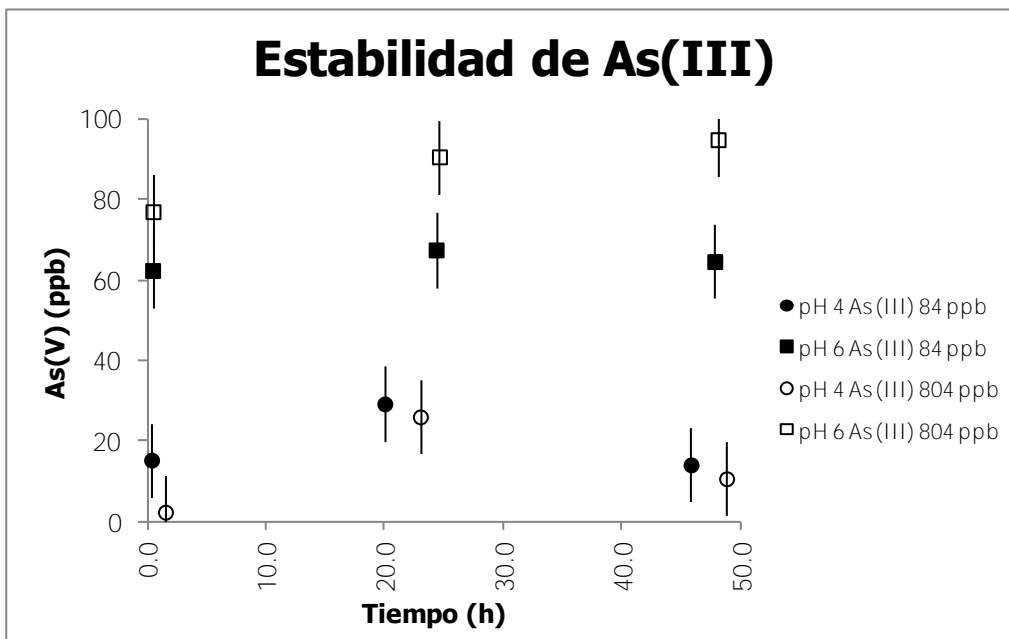


Figura 15. Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de disoluciones de As(III) a pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados) a 84 ppb (figuras negras) y 840 ppb (figuras abiertas).

Los datos completos se encuentran en el Apéndice en 4 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.

4.1.2.7 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.

Al igual que en los sistemas simples de As(III) las mezclas As(III)/As(V) no presentan oxidación de As(III) mientras se encuentran en agitación antes de preparar el complejo azul de Mo, por lo que la concentración de As(V) queda inalterada. Las Figuras 16 y 17 muestran esta tendencia, donde la concentración de As(V) permanece constante, dentro del error experimental. Sin embargo, las muestras a pH 4 que se guardaron a tiempos mayores a 40 horas sí presentan

variaciones mayores, negativas para concentraciones bajas (84 ppb) de As(III), y positivas para concentraciones altas (840 ppb).

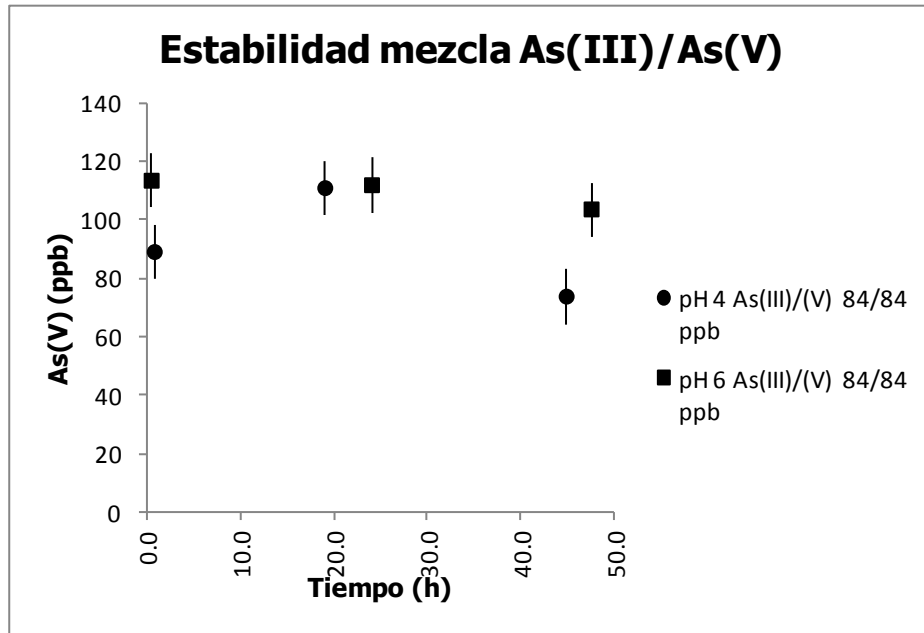


Figura 16. Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de mezcla de As(III)/As(V) en relación 1:1 en 84 ppb a pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados).

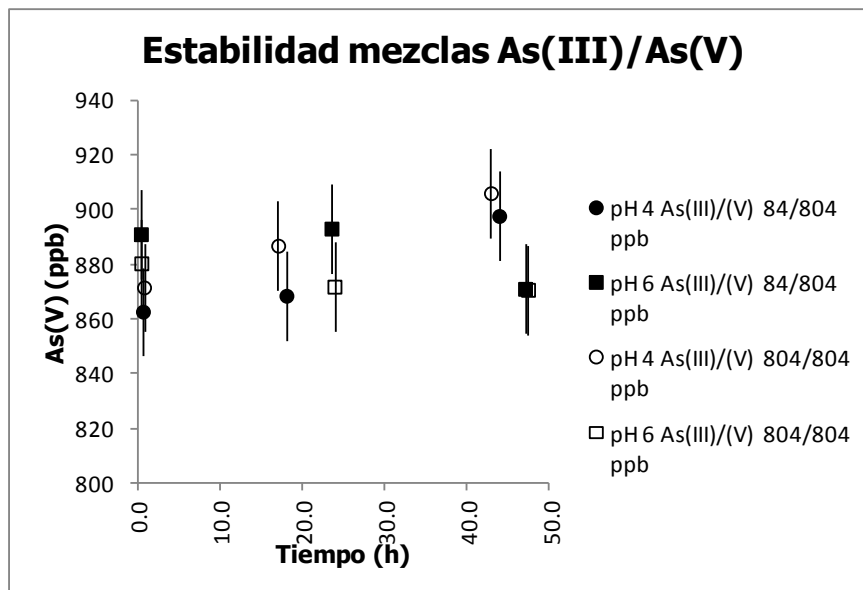


Figura 17. Gráfico de tiempo vs As(V). Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) en relación 1:10 (84:804 ppb, figuras negras) y 1:1 con 840 ppb (figuras abiertas) en pH 4 (círculos) y 6 (cuadrados).

Los datos completos se encuentran en el Apéndice en 5 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.

4.1.3 Reacción de oxidación de As(III).

En la Tabla 10 se muestran las condiciones impuestas para cada reacción investigada.

Tabla 10. Condiciones de reacción para cada sistema evaluado.

Reacción	MnO ₂	As(III) (μM)	NaCl (μM)	M ²⁺ (μM)	Concentración de sólidos (g/L)	pH
1	δ-MnO ₂	291.80	10.05	0.00	0.100	4.5 ± 0.1
2	δ-MnO ₂	293.87	10.07	0.00	0.101	6.0 ± 0.1
3	H-MnO ₂	297.26	10.02	0.00	0.100	4.5 ± 0.1
4	H-MnO ₂	297.08	8.86	0.00	0.101	6.0 ± 0.1
5	H-MnO ₂	298.27	10.09	0.00	0.288	4.5 ± 0.1
6	H-MnO ₂	298.04	10.13	0.00	0.290	6.0 ± 0.1
7	Pb-δ-MnO ₂	291.66	9.87	98.69	0.098	4.5 ± 0.1
8	Pb-δ-MnO ₂	290.51	9.70	96.98	0.096	6.0 ± 0.1
9	Pb-H-MnO ₂	294.24	9.72	102.78	0.098	4.5 ± 0.1
10	Pb-H-MnO ₂	292.97	9.59	101.40	0.097	6.0 ± 0.1
11	Zn-δ-MnO ₂	301.53	9.84	103.85	0.099	4.5 ± 0.1
12	Zn-δ-MnO ₂	289.46	9.87	104.21	0.099	6.0 ± 0.1
13	Zn-H-MnO ₂	299.57	7.27	93.81	0.099	4.5 ± 0.1
14	Zn-H-MnO ₂	289.35	7.39	95.24	0.100	6.0 ± 0.1

En el Apéndice se puede consultar 6 Reacciones de oxidación de As(III) para ver los resultados de cada reacción, los puntos repetidos y sus condiciones de reacción, así como los datos completos de la cuantificación de Pb y Zn.

Al comparar las gráficas de %As(V) formado vs tiempo de los sistemas se obtienen los siguientes comportamientos:

► Las reacciones a pH 4.5 no muestran una diferencia apreciable entre las reactividades de los dos óxidos de manganeso en suspensión para oxidar As(III), como se observa en la Figura 18, a pesar de que al haberse igualado la masa de ambos óxidos, está presente una mayor área reactiva del δ -MnO₂ que de la H-MnO₂.

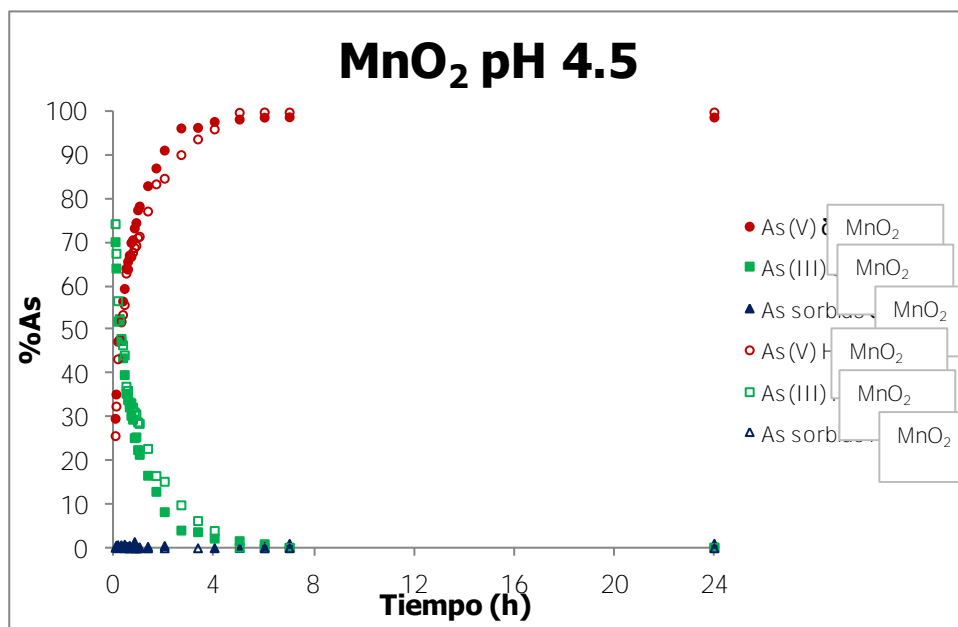


Figura 18. Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 µM de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ (reacción 1) y H-MnO₂ (reacción 3) a pH 4.5.

La leyenda identificada como As sorbido se refiere al As que no se cuantifica en disolución (como As(V) o As(III), éste último se obtiene al restar el As(V) al As_T cuantificado) y que se debe encontrar adsorbido al sólido. Los puntos leídos a 24 horas permiten observar la tendencia al equilibrio que muestran las reacciones, en el Apéndice 6 Reacciones de oxidación de As(III) pág. 150 se observan las lecturas a 15 horas donde se verifica el comportamiento que se lee a 24 horas.

► Las reacciones a pH 6 muestran que el δ -MnO₂ posee considerablemente mayor capacidad máxima de oxidación de As(III) que la H-MnO₂, como se observa en la Figura 19.

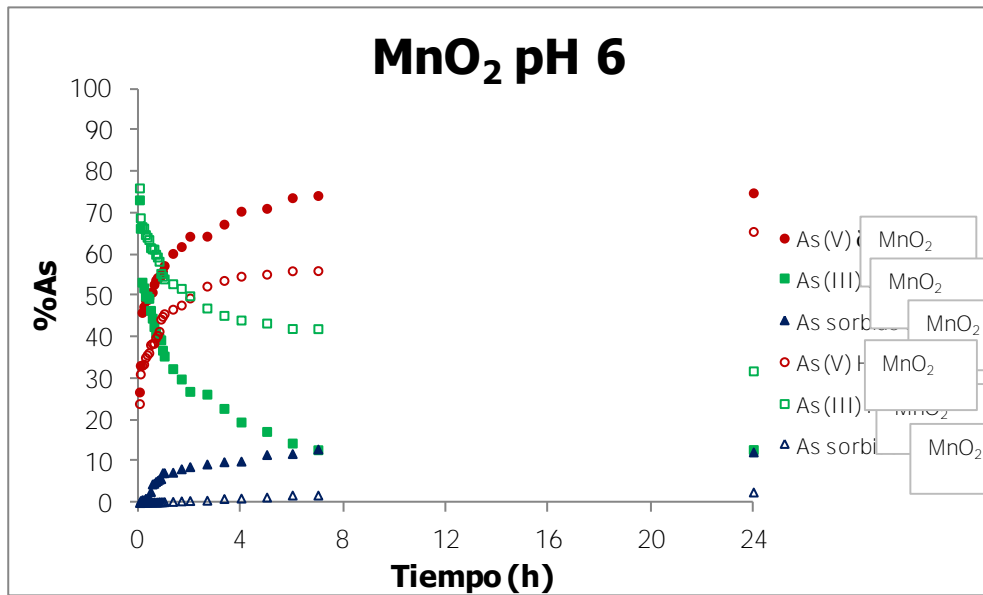


Figura 19. Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ (reacción 2) y H-MnO₂ (reacción 4) a pH 6.

► Las reacciones a pH 4.5 son considerablemente más rápidas y muestran mayor capacidad máxima de oxidación de As(III) que las reacciones a pH 6, Figuras 20 y 21.

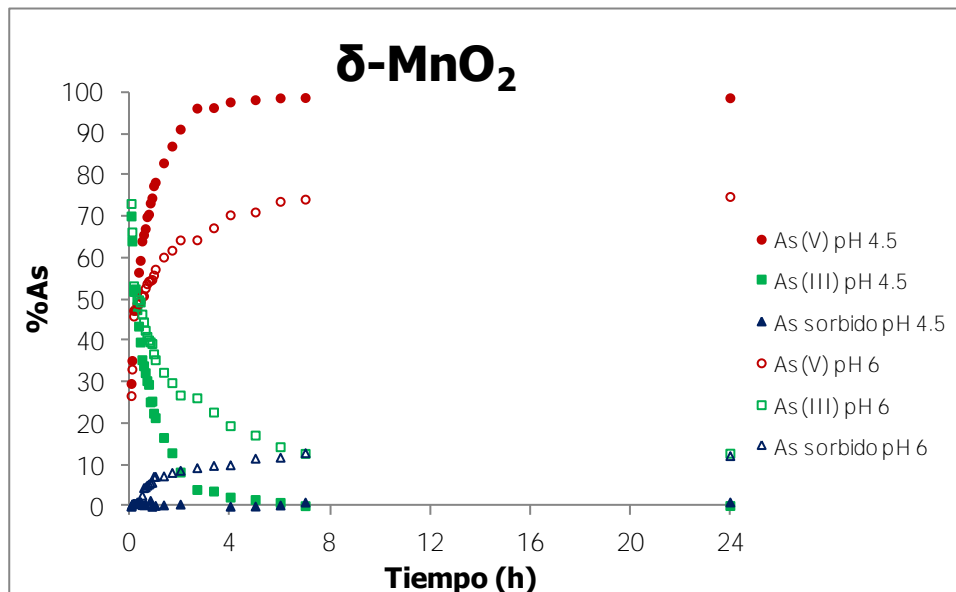


Figura 20. Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ (reacción 1) pH 4.5 y pH 6 (reacción 2).

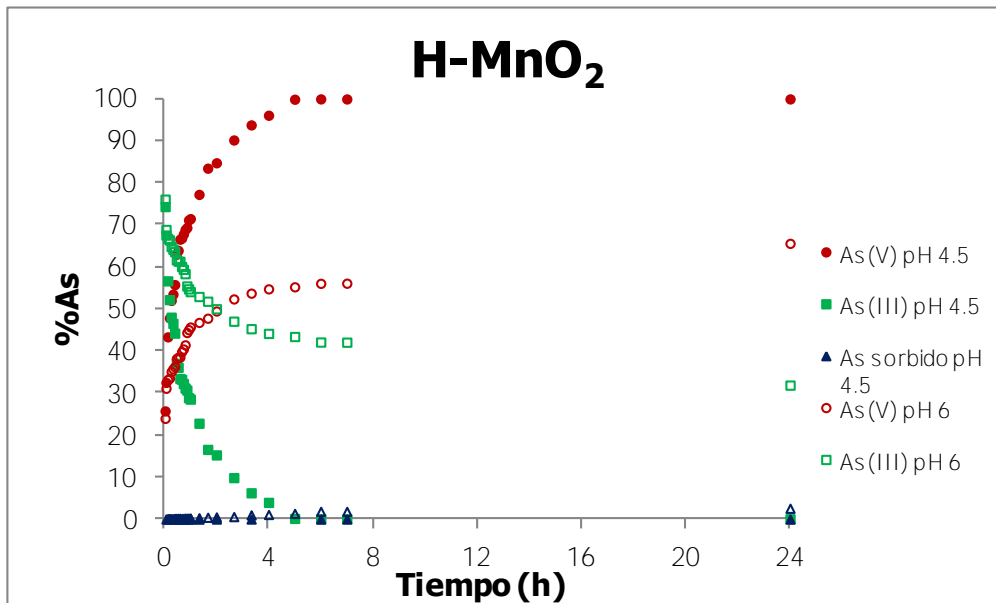


Figura 21. Gráfico de tiempo vs %As. Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de H-MnO₂ (reacción 3) pH 4.5 y pH 6 (reacción 4).

La adsorción de As(V) en ambos sistemas es muy pequeña, **siendo mayor en δ -MnO₂** y mucho menor en H-MnO₂. Adicionalmente, a pH 6 se observa mayor adsorción que a pH 4.5, visible en la Figura 22.

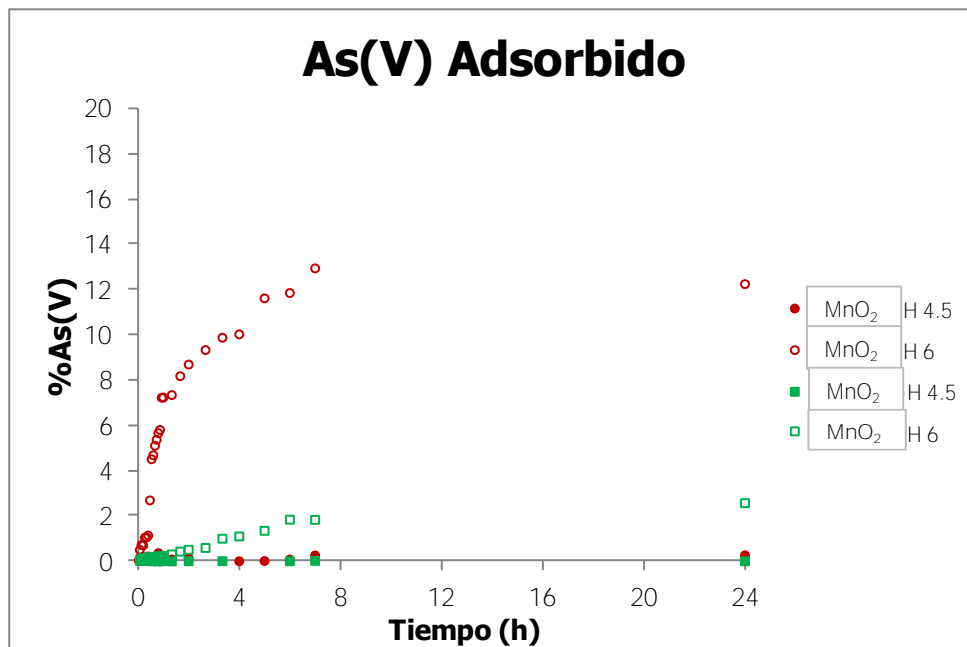


Figura 22. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ (reacción 1) pH 4.5 y pH 6 (reacción 2) y H-MnO₂ (reacción 3) pH 4.5 y pH 6 (reacción 4), el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.

Para las reacciones en presencia de Pb(II) o Zn(II) se comienzan las reacciones con los metales adsorbidos a la superficie de los óxidos de manganeso, y se terminan con éstos adsorbidos y/o precipitados en los óxidos, como se aprecia en la Tabla 11 [los detalles se pueden consultar al final del apartado Reacciones de oxidación de As(III) en el Apéndice].

Tabla 11. Cuantificación de M(II) adsorbido en MnO₂.

Reacción	M²⁺	t₀ min %M(II) Adsorbido	t₁₄₄₀ min %M(II) Adsorbido
4	-	-	-
7	Pb	99.87	99.86
8	Pb	99.87	99.87
9	Pb	99.81	99.81
10	Pb	99.86	99.84
4	-	-	-
11	Zn	100.00	100.00
12	Zn	99.98	99.99
13	Zn	99.99	100.00
14	Zn	99.99	99.99

Los números de la columna reacción se refieren a los números indicados en la Tabla 3 para identificar cada reacción.

► Las reacciones en presencia de 100 µM M(II) adsorbido muestran una disminución en la rapidez de reacción y la capacidad máxima de oxidación a 24 h en ambos óxidos de manganeso y pH's.

Para estos sistemas, la disminución del As_T en disolución puede deberse al fenómeno de adsorción [sólo o como complejos ternarios sobre la superficie como $\Xi\text{Mn-M-As}$ (donde Ξ simboliza la superficie y M el metal divalente y el As(V) está en forma de

oxianión], o de precipitación en forma de arseniatos de metal pesado. En las siguientes gráficas (Figura 23 y 24) se presenta el % de As(V) faltante en disolución.

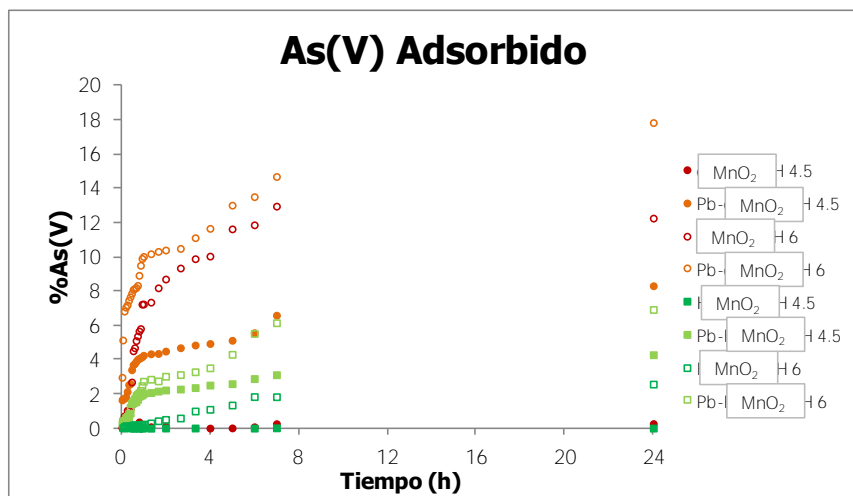


Figura 23. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ con 100 μ M de Pb(II) adsorbido en diferentes condiciones, el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.

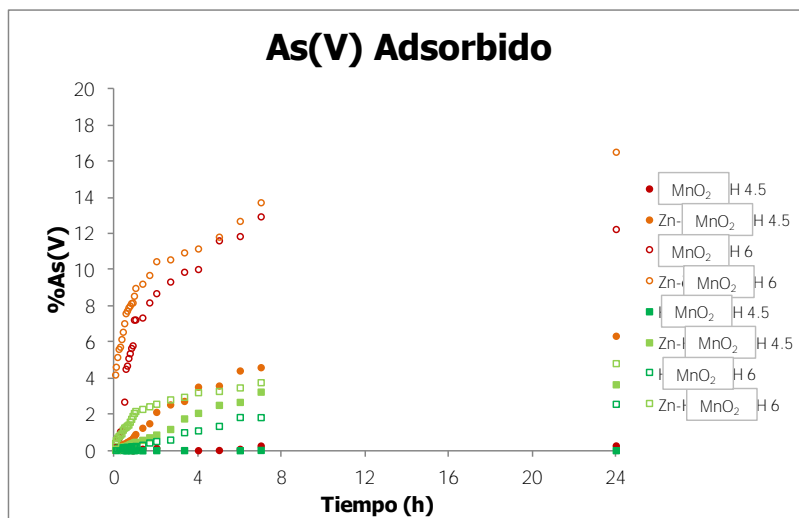


Figura 24. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de δ -MnO₂ con 100 μ M de Zn(II) adsorbido en diferentes condiciones, el eje no se lleva a 100% para poder observar los detalles.

4.1.3.1 Reacciones a pH 4.5.

En la Figura 25 se observa:

► Que en ausencia de metales divalentes, las reacciones con δ -MnO₂ y H-MnO₂ presentan la misma capacidad máxima de oxidación de As(III), y una rapidez similar de reacción.

► Las reacciones simbolizadas con un triángulo morado son llevadas a cabo con 300 μ M As(III) y 0.29 g/L H-MnO₂ para igualar el área superficial específica (determinada por BET, Tabla 5) en suspensión cuando se trabaja con 0.1 g/L de δ -MnO₂, aproximadamente 11 m²/L. Se observa una considerablemente mayor rapidez de reacción para la H-MnO₂.

► Las reacciones en presencia de 100 μ M M(II) adsorbido (ver Tabla 11) muestran una menor rapidez de reacción. Para el caso de las reacciones con δ -MnO₂ la capacidad máxima de oxidación disminuye en ligeramente menor proporción que las de H-MnO₂.

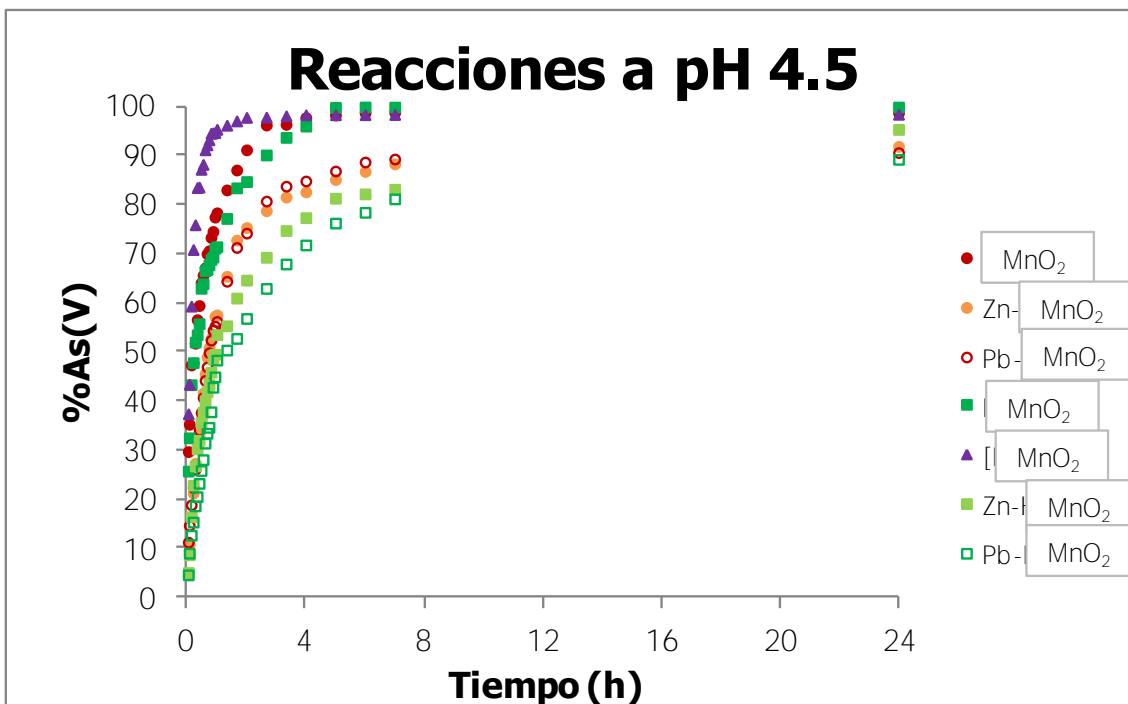


Figura 25. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μ M de As(III) con 0.1 g/L de MnO₂ en ausencia o presencia de 100 μ M de M(II) adsorbido a pH 4.5 y 0.29 g/L de H-MnO₂ en [H-MnO₂].

4.1.3.2 Reacciones a pH 6.

En la Figura 26 se observa:

► Que en ausencia de metales divalentes, las reacciones con δ -MnO₂ presentan considerablemente mayores rapidez de reacción y capacidad (medida a 24 h) de oxidación de As(III) que con H-MnO₂.

► Las reacciones simbolizadas con un triángulo morado son llevadas a cabo con 300 μ M As(III) y 0.29 g/L H-MnO₂ para igualar el área superficial específica (determinada por BET, Tabla 5) en suspensión cuando se trabaja con 0.1 g/L de δ -MnO₂, aproximadamente 11 m²/L. Se observa una mayor rapidez de reacción y capacidad máxima de oxidación de As(III).

► Las reacciones en presencia de 100 μ M M(II) adsorbido (ver Tabla 11) muestran una menor rapidez de reacción que los sistemas simples [en ausencia de M(II)]. Para el caso de las reacciones con δ -MnO₂ la capacidad máxima de oxidación disminuye ligeramente en mayor proporción que las de H-MnO₂.

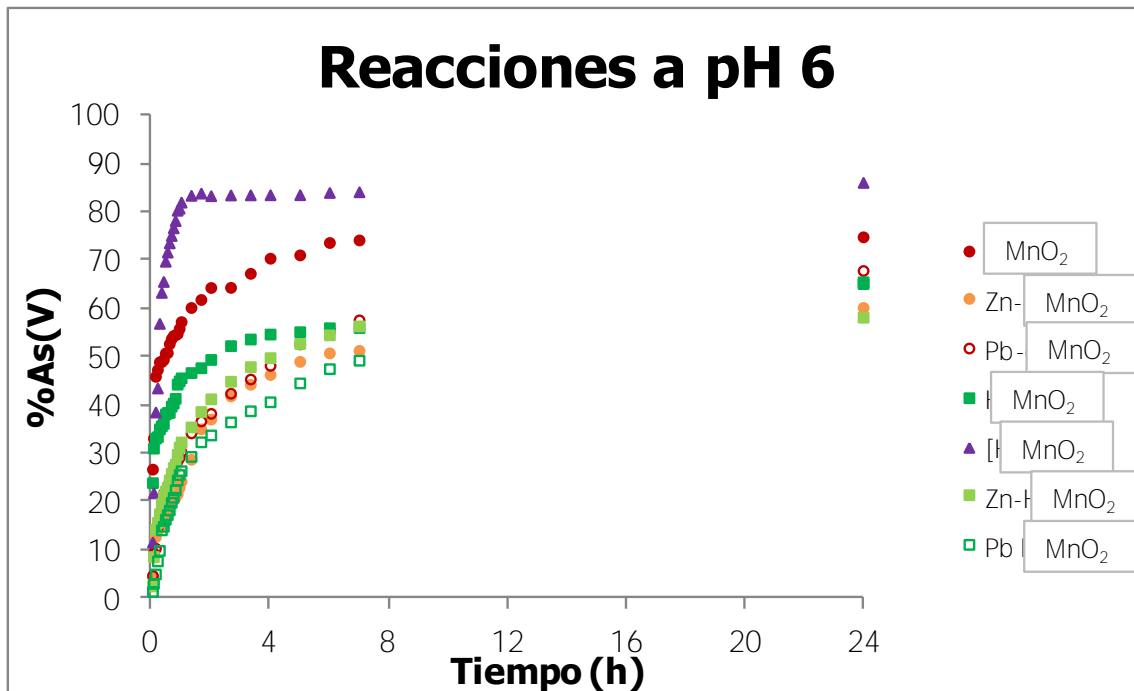


Figura 26. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacción de 300 μM de As(III) con 0.1 g/L de MnO_2 en ausencia o presencia de 100 μM de M(II) adsorbido a pH 6 y 0.29 g/L de H- MnO_2 en [H- MnO_2].

4.1.3.3 Parámetros cinéticos obtenidos.

La reacción de oxidación de As(III) por óxidos de manganeso sigue la cinética de una reacción de pseudo primer orden,⁴⁶ las reacciones de pseudo primer orden son reacciones de segundo orden del tipo:



Si cualquiera de los reactivos tiene una concentración tan grande comparada con el otro que durante la reacción prácticamente no representa cambio alguno en su concentración, la investigación cinética no revelará dependencia alguna de rapidez respecto a la concentración de esa sustancia, por lo tanto, la ley de rapidez para la cinética original de segundo orden toma la forma de una de primer orden:

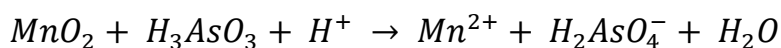
$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Si $[B] \gg [A]$ entonces se puede considerar que $[B]$ es constante y la ecuación queda como:

$$\frac{d[A]}{dt} = k''[A]$$

Donde $k'' = k [B]$. Al elaborar una representación gráfica de $\ln[A_0/(A_0 - x)]$ en función del tiempo, conseguimos una línea recta con ordenada al origen y pendiente igual a k'' o $k [B]$.⁶³

Para la reacción:



La ley es expresada como:

$$\frac{d[As(III)]_t}{dt} = k[As(III)]_t[H^+][sitios] = k_{obs}[As(III)]_t$$

Con $k_{obs} = k [H^+][sitios]$,⁴³ si la concentración de As(III) es mucho menor a la de sitios reactivos del óxido, y a pH constante.

Realizando el análisis de datos para cada reacción se determina el intervalo de 4-40 minutos como el intervalo en el que se presenta la mayor linealidad para la mayoría de los sistemas y por tanto como un buen indicador comparativo, aunque no describa la totalidad de la reacción observada a varias horas. Dan menores r^2 si se aumenta el tiempo.

En la Tabla 12 se puede observar las k_{obs} y $t_{1/2}$ calculados en horas.

Tabla 12. Parámetros cinéticos calculados con la ecuación de pseudo primer orden en el intervalo de tiempo de 4-40 minutos.

	Reacción	[MnO ₂] mM	As(V) %	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1	δ-MnO₂ pH 4.5	1.2	47.3	1.20	0.58	0.97
2	δ-MnO₂ pH 6	1.2	46.0	0.53	1.31	0.98
3	H-MnO₂ pH 4.5	1.2	43.3	1.16	0.60	0.97
4	H-MnO₂ pH 6	1.2	33.2	0.37	1.86	0.97
5	[H-MnO₂] pH 4.5	3.3	59.3	3.49	0.20	0.98
6	[H-MnO₂] pH 6	3.2	38.6	2.12	0.33	0.96
7	Pb-δ-MnO₂ pH 4.5	1.1	18.8	0.90	0.77	1.00
8	Pb-δ-MnO₂ pH 6	1.1	10.4	0.43	1.62	0.95
9	Pb-H-MnO₂ pH 4.5	1.1	12.7	0.56	1.24	1.00
10	Pb-H-MnO₂ pH 6	1.1	5.0	0.37	1.89	0.97
11	Zn-δ-MnO₂ pH 4.5	1.1	10.8	0.92	0.76	0.99
12	Zn-δ-MnO₂ pH 6	1.1	8.8	0.28	2.52	0.96
13	Zn-H-MnO₂ pH 4.5	1.1	8.7	0.73	0.96	0.97
14	Zn-H-MnO₂ pH 6	1.2	8.6	0.33	2.10	0.96

El %As(V) reportado en la Tabla 12 se refiere al As(V) que se cuantifica al minuto 4.

En el apartado 7 Cálculo de parámetros cinéticos en el Apéndice se pueden ver los detalles de los cálculos hechos.

4.1.4 Difracción de Rayos X.

Los óxidos de manganeso tipo birnesitas son poco cristalinos, observable en la baja definición de sus picos en los difractogramas y su ensanchamiento. En la Figura 27 se presenta el difractograma **obtenido para el δ-MnO₂ en la reacción con 100 μM de Pb(II) preadsorbido con 300 μM de As(III) a pH 4.5; después de eliminar el ruido de la muestra no se observan picos característicos de schultenita (PDF 00-029-0772) o de hidroximimetita (PDF 00-024-0568).**

En el apéndice 8 Datos de difracción de Rayos X se muestran los datos obtenidos de la difracción de rayos X realizada a la muestra.

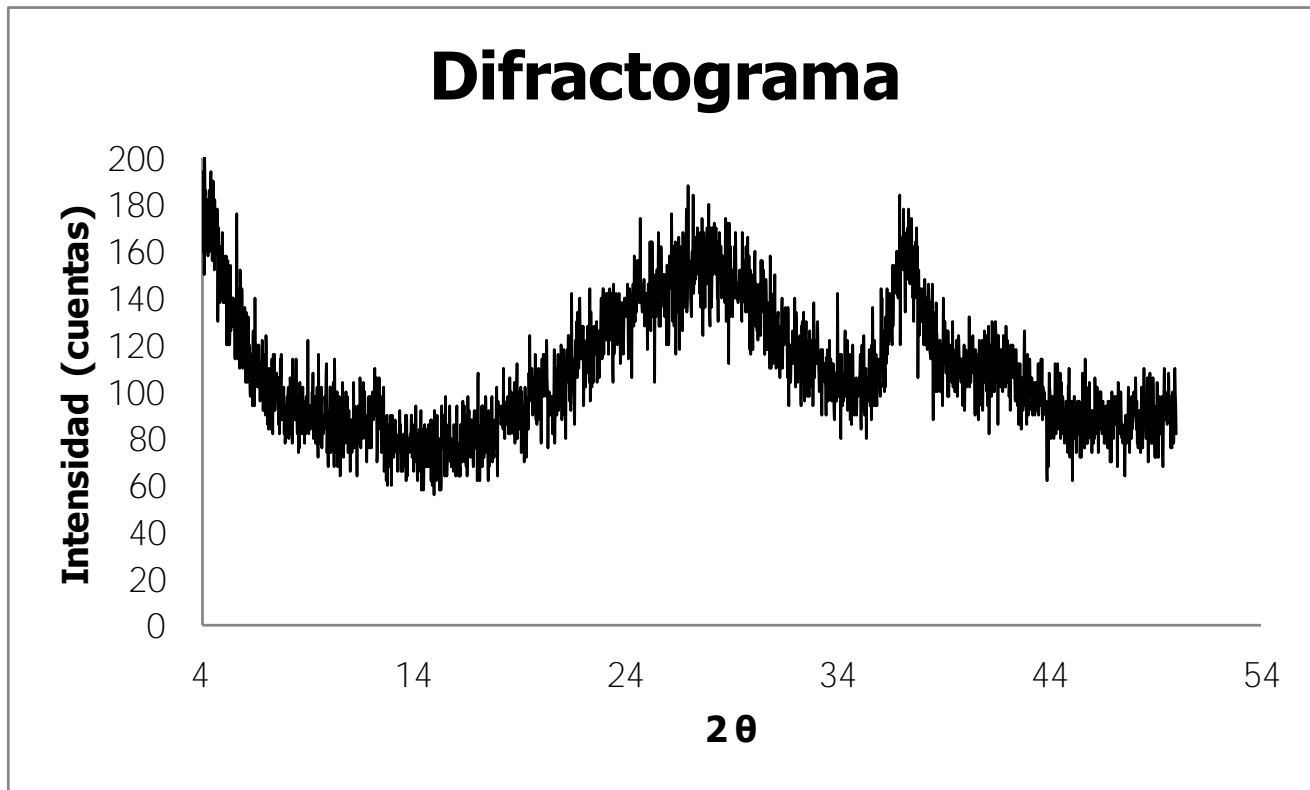


Figura 27. Diffractograma para δ -MnO₂ en la reacción con 100 μ M de Pb(II) preadsorbido después de 24 horas de reacción con 300 μ M de As(III) a pH 4.5.

4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.2.1 Caracterización de δ -MnO₂ y H-MnO₂.

El δ -MnO₂ fue sintetizado por el método redox de Mn(II)/Mn(VII) en el cual se obtiene un sólido negro de 114 ± 3 m²/g de ASE, mientras que la H-MnO₂ se sintetizó a partir de la reducción de KMnO₄ con HCl concentrado, resultando es un sólido café con ASE de 39 ± 3 m²/g. La diferencia de ASE está definida por una diferencia inversamente proporcional en el tamaño de partícula, encontrándose en el orden nanométrico y siendo menor para δ -MnO₂ que para H-MnO₂.⁶

Al determinar el EOP de estos óxidos tenemos la estructura formada sólo por iones **Mn(IV) para δ -MnO₂** (EOP 4.04), mientras que para H-MnO₂ (EOP 3.93) se espera tenga incorporado en la estructura una mínima cantidad de iones Mn(III) y/o Mn(II). Al comparar con los resultados de Olivos (2008)⁶ se observa la disminución de EOP de 4.02 a 3.93, lo cual puede deberse a la reactividad que presenta la superficie hacia ciertos compuestos reductores presentes en la atmósfera.

La diferencia entre EOP de los dos óxidos no llega a ser ≥ 0.11 , por lo que en términos de reactividad para la oxidación de As(III) no se espera gran diferencia debido a este factor. Para la adsorción de metales pesados parece haber una relación entre el EOP y la cantidad máxima adsorbida, mientras mayor es el EOP mayor concentración de Pb²⁺ se adsorbe;⁶⁴ sin embargo, en las reacciones realizadas para este trabajo en presencia de M²⁺ se llevan a cabo con **100 μ M y no a saturación**, por lo que la adsorción del M(II) obtenida es casi de 100% para todos los sistemas, tanto al inicio como al finalizar la reacción, lo que indica la **igual cantidad de M(II) en la superficie del δ -MnO₂ y la de H-MnO₂**.

Adicionalmente a los diferentes estados de oxidación de Mn en la estructura, se pueden presentar vacancias, es decir sitios octaédricos carentes de Mn central, los cuales podrían presentarse para liberar tensión de la distorsión que presentan los octaedros $[\text{MnO}_6]$, pero no existe explicación alguna de cómo es que se forman o el por qué. Por estudios anteriores se sabe que la H-MnO₂ presenta mayor proporción **de vacancias que el δ -MnO₂**.⁶² Por lo que M(II) se adsorberá sobre los sitios vacantes de manera preferencial y como en H-MnO₂ hay más de estos sitios vacantes, será menos la cantidad de M(II) que pueda adsorberse a los bordes del óxido e interfieran en la reacción de oxidación de As(III)

El PIE nos permite deducir que a pH mayores de 2.5 ambos sólidos tendrán una carga neta negativa, debido a la desprotonación de los grupos $>\text{Mn(IV)-OH}$ superficiales, tanto de bordes como de sitios vacantes, mientras mayor sea el pH mayor será la carga negativa de éstos.

Cristalográficamente ambos óxidos son hexagonales y poco cristalinos, presentando los picos poco definidos característicos de las birnesitas; adicionalmente, se sabe **que δ -MnO₂ presenta ≈ 3 capas compuestas por unidades de $[\text{MnO}_6]$** por cristal y la H-MnO₂ **presenta ≈ 6 capas**. Se sabe que la oxidación de As(III) por birnesitas se da solamente en el área de los bordes de las partículas de MnO₂^{42, 43}, por lo tanto, aunque, la H-MnO₂ tiene considerablemente menor área superficial específica que el δ -MnO₂, presenta proporcionalmente mayor área reactiva a la oxidación de As(III) **por partícula (comparar dos partículas de δ -MnO₂ con el mismo número total de capas que una partícula de H-MnO₂, en el primer caso se tienen 4 planos basales no reactivos – 2 por partícula, mientras que en el segundo caso hay sólo 2 planos basales no reactivos)**.

Recordando del apartado 2.1.1 Birnesitas, las birnesitas parecen ser principalmente de origen biogénico, con estructuras cristalinas hexagonales, valencias cercanas a +4 y de tamaño nanométrico; Villalobos *et al* (2003) sintetizó una birnesita

biogénica a partir de *Pseudomonas putida* cepa MnB1 con 98 m²/g de ASE, con 3.9 de EOP, simetría hexagonal⁸ y 3 capas por cristal.⁶² **Los tamaños de partículas son ~ 1.9 ±0.4 nm para δ-MnO₂ y ~ 4.2 ±0.1 nm para H-MnO₂.**⁶² Los datos anteriores confirman el gran parecido que presentan los óxidos de manganeso sintéticos trabajados con los de origen biogénico, por lo que los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden extrapolarse a aquellas naturales de origen biológico.

4.2.2 Método de cuantificación y especiación de Arsénico.

En cuanto a métodos para cuantificación y especiación de As se contemplan una gran variedad de técnica analíticas disponibles en la actualidad, como lo muestran Litter *et al* (2009).⁶⁵ Sin embargo, las nuevas modificaciones al método colorimétrico por azul de molibdeno hechas por Dhar (2004)⁵⁴ proporcionan un método fácil y con pocas necesidades instrumentales, las cuales se limitan a un espectrofotómetro UV-Vis, con el cual se puede cuantificar y especiar As de manera confiable, además es superior a otras técnicas en cuanto a costos y tiempo. En nuestro caso, al trabajar con soluciones sintéticas simples no se tienen problemas de interferencias potenciales de otros iones, que pueden ser problemáticas en muestras naturales, como es el caso de los nitratos, P(V) y silicio, los cuales presentan una repulsión electrostática por la superficie negativamente cargada de los óxidos de manganeso en pH mayores a 2.5 (valor encima de su PIE) y son interferentes en el método de determinación por azul de molibdeno.

En forma de resumen se concluyen las condiciones de trabajo óptimas para este método (los detalles se pueden consultar en el apartado de Resultados 4.1.2) se leerán las muestras a 880 nm correspondiente al complejo arsenomolibdato de As(V), pues con el As(III) no se presenta absorción, inclusive a 48 h en pH 4 y 6 y en mezcla con As(V); con 97.9 ppb el límite de detección y 320.1 ppb el de cuantificación, en un intervalo lineal en ppb de 46 a 8200 con una variabilidad

máxima de ± 18.5 ppb; de 100 a 2,000 ppb el error absoluto aumenta en este intervalo y de 2,000 a 10,000 ppb disminuye nuevamente.

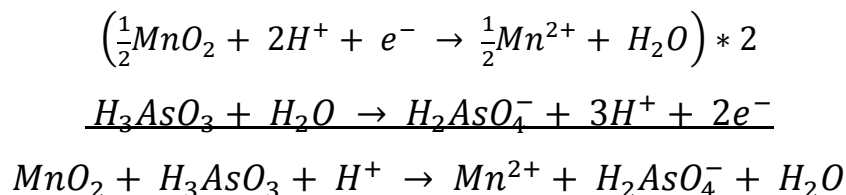
4.2.3 Reacciones de Oxidación de As(III).

Las condiciones de reacción se fijaron muy similares a las de Power *et al* (2005)⁴⁸ para poder comparar con sus resultados, pues también cuantifican por el método de colorimétrico de molibdeno y trabajan con una birnesita de 32 m²/g parecida a H-MnO₂, NaCl como electrolito en 10 mM (fuerza iónica ambientalmente relevante en aguas dulces, que auxilia a tener más sitios ionizados en superficie al aumentarla), **además trabajan con Zn(II) 100 μ M en un sistema preadsorbido**, su trabajo lo realizan en atmósfera inerte de N₂, la cual no se utiliza en la presente tesis pues se encontró que no es necesaria.

Las altas concentraciones de As(III) en sitios de desechos de minas, como lo es Matehuala en San Luis Potosí, México, dan relevancia a trabajar con concentraciones **de 300 μ M As(III) que son ≈ 22.5 ppm**, pues han llegado a cuantificar hasta 7,000 ppb en las sistemas de pozos y canales de Cerrito Blanco (7 km al este de Matehuala).⁶⁶

En la sección 4.1.3 se ha hecho mención de las tendencias observadas en las diferentes condiciones de reacción, ahora se ahondará en los resultados.

La reacción de oxidación de As(III) por óxidos de Mn, incluyendo las semirreacciones, es:



Se observa que la reacción es equimolar entre el óxido de Mn(IV), el As(III) y el H⁺ a valores de pH entre 2.2 y 7 [pKa₁ y pka₂ del As(V)].

El Mn(II) producido se cuantificado en otros estudios^{67, 46, 48, 5} y se ha observado su adsorción a la superficie de los óxidos de Mn, mientras aumenta el pH de la reacción aumenta la cantidad de Mn(II) adsorbido, y por tanto no muestra una relación estequiométrica 1:1 de Mn(II):As(V) [además de la adsorción que puede presentar el As(V)], el Mn(II) disminuye la reactividad del MnO₂ para oxidar As(V), sin embargo no podemos cuantificar la cantidad de Mn(II) adsorbida a la superficie del óxido por las técnicas disponibles en el laboratorio de trabajo, por lo que no se cuantifica éste ión porque no aportaría información cuantitativa de cómo afecta a la reactividad de los óxidos.

4.2.3.1 Reacciones de Oxidación de As(III) a pH 4.5.

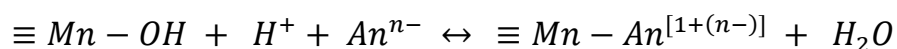
Como se menciona en resultados 5.1.3, las reacciones a pH 4.5 (reacción 1 y 3 mostradas en la Figura 18) no muestran una diferencia apreciable entre la reactividad del óxido de manganeso en suspensión para oxidar As(III).

Al emplear la misma masa de óxidos de manganeso con diferente ASE se espera que el de mayor ASE exhiba una mayor reactividad ante la oxidación de As(III), pero el comportamiento no cumple éste pronóstico. Si recordamos la ley de rapidez de reacción para esta reacción (mostrada a continuación) se puede observar que los H⁺ son una especie importante en la reacción, por lo que se puede concluir que los H⁺ favorecen la reacción hacia la oxidación de As(III), donde a una concentración lo suficientemente alta de H⁺ favorece la reacción hacia la oxidación de As(III) mientras las diferentes concentraciones de sitios empleadas parecen no presentar una influencia considerable en estas condiciones.

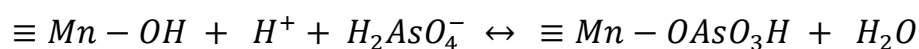
$$\frac{d[As(III)]_t}{dt} = k[As(III)]_t[H^+][sitios]$$

Ambos sólidos oxidan el 100% de As(III), a pH 4.5, y lo hacen con un $t_{1/2}$ de 0.58 h y **0.60 h para δ -MnO₂ y H-MnO₂ respectivamente** (Tabla 12), aunque la k_{obs} si varía **entre ellos, siendo mayor para δ -MnO₂ con 1.20 h⁻¹ y 1.16 h⁻¹ para H-MnO₂**, lo que indica que **es ligeramente más rápida la reacción con δ -MnO₂**, el de mayor ASE, también visible en la Figura 18.

La adsorción de un anión An^{n-} sobre la superficie del óxido de manganeso es un proceso que se lleva a cabo por un intercambio de ligante, para la formación de un complejo monodentado la reacción es:



Específicamente para el As(V) es:



Aunque se ha reportado que la adsorción de As(V) es mayor cuando se parte de la oxidación de As(III) que partiendo directamente de As(V) y el óxido,⁶⁸ no se observa adsorción considerable en nuestro trabajo, al igual que en el trabajo de Power *et al* (2005)⁴⁸. Las cantidades de As(V) adsorbido apenas llegan a **1% para δ -MnO₂** y despreciable en el caso de H-MnO₂, ocurrencia similar en todos los sistemas, donde **se observa mayor sorción en las reacciones con δ -MnO₂ que H-MnO₂**, Figura 22.

El As(V) en disolución acuosa se encuentra **principalmente en forma inorgánica como ácido arsénico diprotonado en un pH de ~2.2 a 7**, es decir como $H_2AsO_4^-$, por lo que no se espera su adsorción a superficies minerales negativas, como lo es el caso de los óxidos de manganeso tipo birnesitas que presentan **un PIE bajo (≈ 2.5 para δ -MnO₂ y H-MnO₂)**, lo cual significa que a pH 4.5 tendrán una superficie cargada **negativamente, donde los grupos mayoritarios serán simbolizados como $\Xi Mn-O^-$** .

Sin embargo, es bien documentado que el As(V) se adsorbe a estos tipos de óxidos [Salazar (2012)]⁷; de hecho, el As(V) se adsorbe sobre la superficie de MnO₂ como un complejo bidentado binuclear compartido por esquinas en las regiones interlaminares y en los bordes,⁴⁴ bidentado mononuclear y también como un complejo monodentado,⁶⁹ además, Zhu (2009) por DFT predice que la adsorción de As(V) es termodinámicamente favorecido sobre As(III).⁴²

Mientras Salazar (2012) reporta adsorción máxima de As(V) en 5 días de 3.3 y 2.1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para H-MnO₂ a pH 3 y 6, respectivamente;⁷ en los sistemas de reacción de este trabajo se determina 0.01 y 2.58 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para H-MnO₂ a pH 4.5 y 6, respectivamente, a 24 horas; los datos a pH 6 son similares, incluso para δ -MnO₂ (Salazar reporta 1.7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y se determina 1.88 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ en las reacciones de sistemas simples de esta tesis). Mientras a pH 4.5 para δ -MnO₂ se determina 0.27 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$; observándose mayor adsorción a pH 3.

A pH 4.5 la cantidad de As(V) adsorbida es ínfima debido a los impedimentos electrostáticos e impedimento estérico al entrante ión H₂AsO₄⁻.

Otra razón que podría explicar la baja cantidad adsorbida de As(V) es el factor tiempo, pues Salazar (2012) menciona 5 días para δ -MnO₂ y 8 para H-MnO₂ necesarios para alcanzar el equilibrio de adsorción de As(V) en esos sistemas,⁷ sobre todo a pH 4.5.

4.2.3.2 Reacciones de Oxidación de As(III) a pH 6.

Ahora, a pH 6 se observa que el δ -MnO₂ posee mayor capacidad máxima de oxidación de As(III) que H-MnO₂, además de mayor rapidez de reacción demostrada en su k_{obs} 0.53 h⁻¹ contra 0.37 h⁻¹ de H-MnO₂. El $t_{1/2}$ para δ -MnO₂ es mayor a pH 6 (1.31 h) que a pH 4.5 (0.58 h), pero sigue siendo menor que para la H-MnO₂ a pH 6

(1.86 h), satisfaciendo la predisposición del óxido con mayor ASE a una mayor oxidación de As(III), hecho que se observa en la Figura 19.

La reacción de oxidación y ley de rapidez siguen siendo las mismas, por lo que es claro que a pH 6 la concentración de sitios es dominante, pues los H^+ son ahora limitantes y **la mayor cantidad de sitios en reacción de δ -MnO₂**, debido a su mayor ASE, están favoreciendo la reacción de oxidación, en contraste con la menor ASE de H-MnO₂ y su consecuentemente menor capacidad máxima de oxidación y menor rapidez.

La adsorción de As(V) también se modifica de pH 4.5 a pH 6, encontrando hasta **13% adsorbido para δ -MnO₂** y 2.6% para H-MnO₂, es claro que el ASE juega un papel importante en el fenómeno de adsorción a pH 6. Una posible razón de este aumento de As(V) adsorbido puede estar asociada con el Mn(II) producido. A pH bajo, el Mn(II) producido tiende a liberarse en mayor proporción^{67, 5} por la alta competitividad de los protones adsorbidos. A mayores valores de pH, una mayor proporción del Mn(II) producido se mantiene adsorbido a la birnesita, y éste podría servir como puente para la formación de complejos superficiales ternarios con As(V) aniónico.

La presencia de un mayor número de vacancias en H-birnesita que en **el δ -MnO₂**,⁶² donde en cada sitio vacante la densidad de carga negativa es de 4- (por la falta de Mn^{4+} para compensar las cargas de los oxígenos del octaedro de $[MnO_6]$ que no se satisfacen), puede provocar que el Mn(II) formado tienda a sorberse en mayor proporción sobre estos sitios vacantes (en las intercapas de los cristales), lo cual haría más difícil la formación de complejos ternarios con As(V) en estas posiciones. Esto podría explicar la menor adsorción de As(V) en la H-MnO₂ a ambos valores de pH.

Además de la rapidez, la capacidad de oxidación máxima a 24 h muestra menor diferencia con respecto al pH para δ -MnO₂, al ser de aproximadamente 99% a pH 4.5 y 75% a pH 6, en comparación con la H-MnO₂, en que pasa de 100% a 66% de pH 4.5 a 6, por la mayor ASE del primero (ver Figuras 20 y 21).

El efecto de disminución de velocidad y capacidad de oxidación al aumentar el pH concuerda con los resultados presentados en trabajos anteriores para una birnesita de 32 m²/g (Figura 28),⁴⁸ para su MnO₂ se obtiene 100% de oxidación de As(III) a As(V) a pH 4.5 y sólo aproximadamente el 78% a pH 6. La diferencia entre los resultados se pueden deber primeramente a las diferencias estructurales de los óxidos, pues no se indica el número de capas por partícula de MnO₂ ni la abundancia de sitios vacantes en el trabajo de Power, así como la diferencia de ASE de 39 ± 3 a 32 m²/g en la de este trabajo y la de Power, respectivamente.

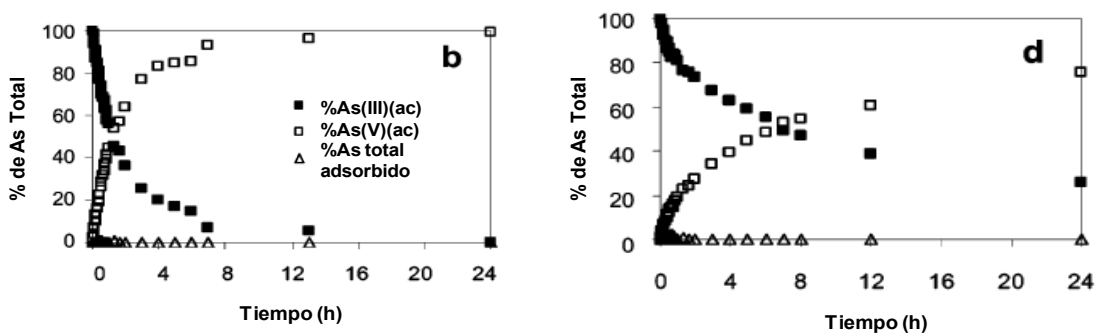
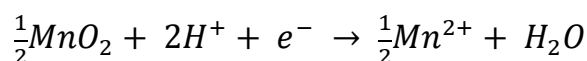


Figura 28. Oxidación de 300 μ M As(III) con 0.1 g/L de MnO₂ de 32 m²/g de ASE a b) pH 4.5 y d) pH 6.⁴⁸

Otro factor que puede ayudar a favorecer la oxidación de As(III) a bajo pH es la disminución de la ocupación del Mn(II) producido en posiciones de adsorción, el cual a mayor pH puede bloquear sitios de adsorción del As(III) para la transferencia superficial de electrones, pasivando por lo menos parcialmente la superficie.

La pasivación por la formación de Mn(III) en la superficie menos reactivos que Mn(IV) es otra explicación posible a la disminución en la oxidación de As(III) con el

tiempo, lo cual podría aparearse a favorecer el mecanismo de reacción de transferencia de dos electrones a pH 4.5 y a la de un electrón a pH 6, donde se formarían más Mn(III) menos reactivos y por tanto la capacidad oxidativa disminuiría; Nesbitt (1998) llevó a cabo sus experimentos de oxidación de As(III) sobre MnO₂ a pH 5.5, donde observa la aparición de Mn(III) conforme avanza la reacción,⁴⁵ también Lafferty (2010) observa la aparición de Mn(III) a pH 7.2.⁴⁶ Sin embargo la explicación de los H⁺ favoreciendo o limitando la reacción es igualmente factible. El potencial redox de la reducción del MnO₂ se ve afectado por el pH, pues su semireacción es:



Donde se observa claramente como las concentraciones de las dos especies de Mn afectan el valor del potencial redox del par Mn(IV)/Mn(II), también los protones modifican este valor.

4.2.3.3 Reacciones de Oxidación de As(III) con diferentes concentraciones de sólido.

Si la concentración de sólidos en la reacción es de 0.1 g/L, se tiene $\approx 11.4 \text{ m}^2/\text{L}$ para $\delta\text{-MnO}_2$ y $\approx 3.9 \text{ m}^2/\text{L}$ para H-MnO₂; si se equipara el área superficial en reacción con 0.29 g/L de H-MnO₂ se obtiene $\approx 11.4 \text{ m}^2/\text{L}$, en esta condición de misma área superficial en disolución se espera que la reactividad de H-MnO₂ iguale la de $\delta\text{-MnO}_2$, sobre todo a pH 6. Sin embargo se observa que a ambos valores de pH la reacción con 0.29 g/L de H-MnO₂ es más rápida que con 0.1 g/L de $\delta\text{-MnO}_2$, y la capacidad a pH 6 también aumenta [a pH 4.5 no se puede evaluar porque en todos los casos se oxidó cerca del 100% de As(III) agregado] (Figura 29).

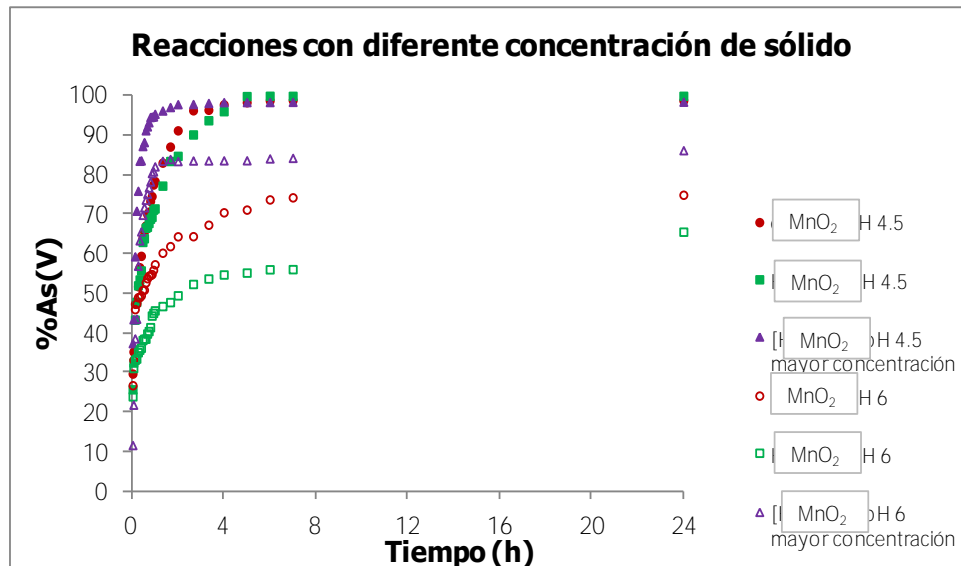


Figura 29. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con δ -MnO₂ a pH 4.5 y 6, H-MnO₂ a pH 4.5 y 6 con 0.1 g/L de sólido y H-MnO₂ a pH 4.5 y 6 con 0.29 g/L de H-MnO₂.

De acuerdo a la Tabla 12, para la H-MnO₂ los parámetros cinéticos de la reacción a pH 6 de 0.29 g/L ($t_{1/2}$ 0.33 h y k_{obs} 2.12 h⁻¹) muestran un comportamiento de reacción más lento que a pH 4.5 con 0.29 g/L, además para el caso de pH 4.5 y 0.29 g/L la reacción es más rápida ($t_{1/2}$ 0.20 h y k_{obs} 3.49 h⁻¹) que en cualquier otro sistema.

La oxidación de As(III) por las birnesitas se da principalmente en los bordes de las partículas;⁴³ por lo tanto, el comportamiento irregular de la H-MnO₂ a diferente concentración en suspensión se debe explicar con base en las diferencias estructurales entre ambos óxidos. Entre ellas, las más importante son el número de capas que conforman cada cristal, puesto que la H-MnO₂ posee ≈ 6 capas por cristal y el δ -MnO₂ ≈ 3 ; y la mayor proporción de sitios vacantes en los planos basales de la H-MnO₂ en comparación con el δ -MnO₂.⁶² El menor número de capas por partícula de éste último hace que el área superficial específica total determinada tenga mayor contribución proporcional de los planos basales extremos [no reactivos hacia oxidación de As(III)], en comparación con la H-MnO₂. Esto explica por qué la normalización de áreas totales no produzca un comportamiento congruente entre

ambos óxidos y la reacción con 0.29 g/L de H-MnO₂ se muestre más reactiva, y se invierta el comportamiento observado al normalizar por masa (Figura 19).

La presencia de mayor proporción de sitios vacantes en la H-MnO₂ ayuda a su **aumento de reactividad a pH 6 con respecto a la del δ-MnO₂**, puesto que el Mn(II) producido ocupará más sitios en las intercapas y planos basales de la H-MnO₂, bloqueando menos sitios reactivos en los bordes.

En la Figura 30 se observa que la adsorción de As(V) sobre las superficies es baja a pH 6 y aumenta al aumentar el área disponible (a pH 4.5 el comportamiento es el mismo pero en menor % de adsorción). **La mayor adsorción del δ-MnO₂** se puede explicar porque aunque tenga menos área de bordes que la H-MnO₂, también posee menos sitios vacantes, y por tanto el Mn(II) producido ocupará proporcionalmente **más sitios de bordes en δ-MnO₂** y por tanto podrá puentear más As(V) en forma de complejos superficiales ternarios. A pH 4.5, el efecto de los protones supera los efectos por diferencias de área superficial.

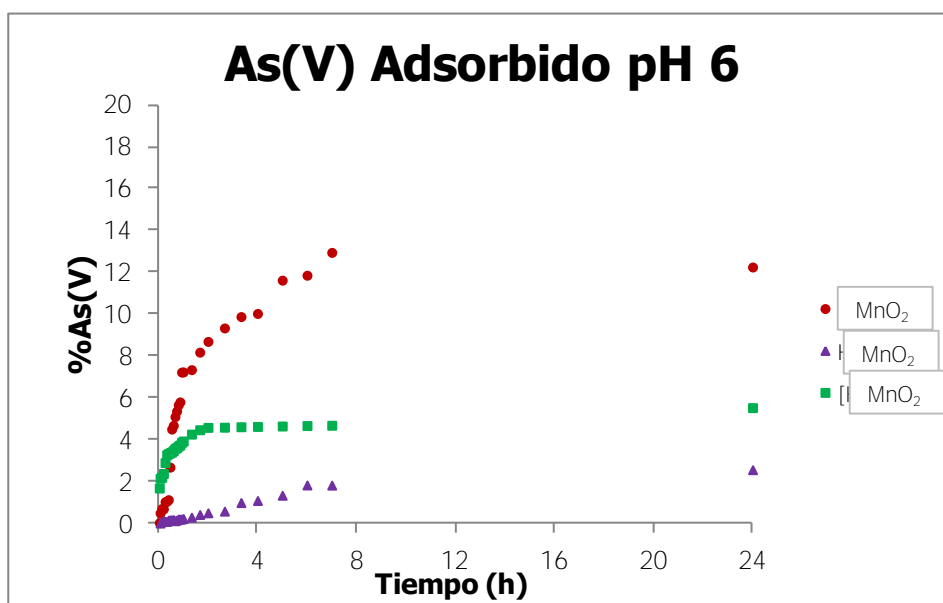
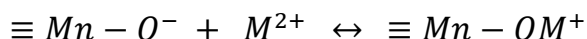


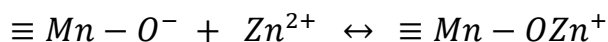
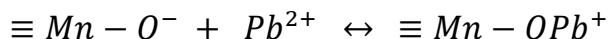
Figura 30. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones δ-MnO₂ y H-MnO₂ a pH 6 con 0.1 g/L de sólido y con 0.29 g/L de H-MnO₂ a pH 6.

4.2.3.4 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en los óxidos.

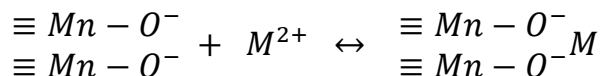
Las birnesitas son excelentes sorbentes de cationes metálicos en ambientes naturales, dadas sus altas cargas negativas en regiones de pH normales, por lo que es importante determinar si esta sorción tiene algún efecto sobre sus capacidades de oxidación del As(III). La adsorción de un catión divalente, M^{2+} , sobre la superficie del óxido de manganeso para la formación de un complejo monodentado, es representada como:



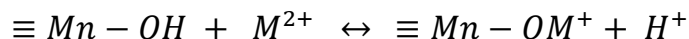
Específicamente para el Pb(II) y Zn(II) son:



Para los complejos bidentados-binucleares es:



Esto lo hace desplazando a un H^+ en un grupo superficial neutro, de acuerdo a:



La disminución de la rapidez y la capacidad de oxidación de As(III) por óxidos de manganeso que han adsorbido metales en disolución (Zn^{2+} ⁴⁸, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ⁵¹ y Ca^{2+})^{5, 49} se ha estudiado con anterioridad y se explica por el bloqueo de sitios reactivos.^{48, 51, 5, 49} Sin embargo, no hay reportes de trabajo con Pb^{2+} en birnesita.

⁴⁸ La importancia de trabajar con Pb(II) y Zn(II) radica en la forma de adsorción de cada uno de ellos, la mayoría de los metales divalentes en disolución se adsorben en sitios vacantes ubicados en la zona de intercapa (revisar sección 1.2.1.4.1 Adsorción de iones inorgánicos), a veces dependiendo del pH y el metal, mientras que el Pb^{2+} se ha observado adsorbido en proporciones similares tanto a sitios vacantes

(intercapa) como a los bordes de partícula, en condiciones diluidas hasta de saturación de sitios.

Los análisis realizados indican la completa sorción de Pb^{2+} y Zn^{2+} agregados por los óxidos al inicio de la reacción; la cual se espera sea en sitios vacantes de intercapa para el Zn(II), y en éstos sitios más sitios en bordes para Pb(II). De acuerdo a Salazar 2012⁷ las concentraciones para saturar los óxidos con Pb^{2+} **son $\approx 270 \mu\text{M}$** para H-MnO₂ **y $\approx 300 \mu\text{M}$ para δ -MnO₂** en las condiciones de reacción de la tesis presente (cálculos obtenidos a pH 5.8), mientras que de Zn^{2+} **se necesita $\approx 173 \mu\text{M}$** para H-MnO₂ **y $\approx 145 \mu\text{M}$ para δ -MnO₂**. La concentración de **$100 \mu\text{M}$ en este trabajo** corresponde a **$10 \mu\text{mol/g}$, con lo cual** no llegan a la saturación para ningún sistema. Sin embargo, para el Zn(II) puede ser que a estas concentraciones se encuentren saturadas las vacancias y se ocupen algunos sitios en el borde de partícula porque la cantidad que se necesita para saturar los óxidos se aproxima a la cantidad utilizada para las reacciones.

Como se muestra en la Tabla 11, los metales se encuentran sorbidos y posiblemente así permanezcan hasta el término de la reacción [una manera rápida de comprobar la sorción de los metales divalentes es la disminución del pH de la suspensión, pues estos M(II) desplazan protones de la superficie al adsorberse].

Los cálculos de equilibrio acuoso de **Zn(II) $100 \mu\text{M}$ muestran** que no hay precipitación de especies, considerando la formación de arseniatos del tipo $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. **Mientras que para Pb(II) $100 \mu\text{M}$ se observan cálculos** favorables para precipitar schultenita (PbHAsO_4), principalmente en pH 4.5, e hidroximimetita [$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$], mayoritariamente en pH 6 (las condiciones y resultados de las modelaciones se pueden consultar en el Apéndice en el apartado 9 Modelación en Visual MINTEQ versión 3.0).

La precipitación de schultenita, un arseniato dibásico de plomo (PbHAsO_4), no se pudo refutar o verificar por el patrón de difracción obtenido del sólido de la reacción 8 (Tabla 3).

Existe la posibilidad de que la concentración de precipitado de Pb(II) sobre la **superficie de $\delta\text{-MnO}_2$** sea tan pequeña que no permita discernir del ruido de la **muestra con las pocas cuentas en los ángulos 2θ de los picos de los precipitados.**

La no formación de los precipitados de Pb(II) también explica que no se observen **los picos de estos; el Pb(II) adsorbido sobre la superficie de $\delta\text{-MnO}_2$** no se encuentra acuoso, por lo que el sistema no está sobresaturado con respecto a la schultenita o a la hidroximimetita. Si este es el caso, la formación de complejos ternarios sobre la superficie del óxido explicaría la menor cantidad de As acuoso que los sistemas sin M(II) preadsorbido [fenómeno también observado para el caso del Zn(II) y para ambos metales a pH 6].

Los contenidos de As(V) que no se encuentra en disolución, posiblemente adsorbido, son mayores para los sólidos en presencia de Pb(II) (de 3 a 7% de As(V) acuoso **faltante para $\delta\text{-MnO}_2$** a pH 6) y Zn(II) [de 12% a 17% de As(V) acuoso faltante para **$\delta\text{-MnO}_2$** a pH 6] que los sistemas simples (Figuras 23 y 24, página 88, respectivamente). Esto indica que puede deberse a la formación de algún precipitado o de complejos superficiales ternarios, donde el arseniato se une al metal sorbido a la superficie en lugar de adsorberse a la superficie.

Lafferty y colaboradores (2011)⁶⁷ realizaron experimentos de desorción de Mn^{2+} sobre el óxido de manganeso que también ha adsorbido As(V) [en reacciones de oxidación de As(III) con MnO_2], donde no encuentran relación entre las cantidades desorbidas de ambas especies, lo que evidencia los diferentes mecanismos de adsorción de Mn(II) y As(V) . El Mn(II) no hace puente entre As(V) y la superficie del

óxido, por lo menos en su totalidad. Adicionalmente, el Ca(II) desorbe Mn(II) pero no mucho As(V) pero el fosfato casi no desorbe Mn(II).

La adsorción de estos metales sobre los óxidos de manganeso pasivan la superficie a la oxidación de As(III), como en el caso del Mn(II), es una pasivación física, por el bloqueo de los sitios activos. Es claro que los metales divalentes tienden a adsorberse preferentemente en los sitios vacantes, sin embargo, debe haber una cantidad que se adsorba en los bordes o cerca de ellos, puesto que los sitios vacantes pueden ser saturados por el metal en cuestión y los bordes pueden seguir adsorbiendo, impidiendo que el As(III) acceda a los sitios activos. Se sabe de la mayor labilidad del Mn(II) en bordes que en vacancias, comportamiento que se espera repitan los demás metales divalentes.⁶⁷

En la Tabla 12 se muestra como las reacciones en presencia de M(II) adsorbido en la superficie del óxido aumentan el $t_{1/2}$ del As(III) en disolución y al disminuir la k_{obs} se identifica una disminución en la rapidez de reacción.

Tabla 12. Parámetros cinéticos calculados en la ecuación de pseudo primer orden en el intervalo de tiempo de 4-40 minutos.

	Reacción	[MnO ₂] mM	As(V) %	k_{obs} h ⁻¹	$t_{1/2}$ h	r^2
1	δ-MnO₂ pH 4.5	1.2	47.3	1.20	0.58	0.97
2	δ-MnO₂ pH 6	1.2	46.0	0.53	1.31	0.98
3	H-MnO₂ pH 4.5	1.2	43.3	1.16	0.60	0.97
4	H-MnO₂ pH 6	1.2	33.2	0.37	1.86	0.97
5	[H-MnO₂] pH 4.5	3.3	59.3	3.49	0.20	0.98
6	[H-MnO₂] pH 6	3.2	38.6	2.12	0.33	0.96
7	Pb-δ-MnO₂ pH 4.5	1.1	18.8	0.90	0.77	1.00
8	Pb-δ-MnO₂ pH 6	1.1	10.4	0.43	1.62	0.95
9	Pb-H-MnO₂ pH 4.5	1.1	12.7	0.56	1.24	1.00
10	Pb-H-MnO₂ pH 6	1.1	5.0	0.37	1.89	0.97
11	Zn-δ-MnO₂ pH 4.5	1.1	10.8	0.92	0.76	0.99
12	Zn-δ-MnO₂ pH 6	1.1	8.8	0.28	2.52	0.96
13	Zn-H-MnO₂ pH 4.5	1.1	8.7	0.73	0.96	0.97
14	Zn-H-MnO₂ pH 6	1.2	8.6	0.33	2.10	0.96

También se nota el comportamiento de menor reactividad a pH 6 que a pH 4.5, siguiendo el mismo modelo propuesto para las reacciones sin M(II), donde los H⁺ favorecen la reacción a pH 4.5.

Los cálculos de Power *et al* (2005)⁴⁸ son obtenidos con la ecuación de pseudo primer orden, en intervalos de tiempo donde la cantidad de As(V) en el sistema fueran menor del 20% (Tabla 13). En parte la obtención de diferentes k_{obs} se debe al tratamiento de datos, pues Power trabaja con los intervalos de tiempo donde el As(V) no llegue al 20% en disolución del As total agregado, en este trabajo se alcanzan rápidas conversiones de As(V) (mayores de 20% en las primeras tomas de lecturas de 2 y 4 minutos), decidiendo utilizar el intervalo de tiempo donde se obtuviera mejor resultados de correlación entre tiempo y concentración de As(V) para todos los sistemas. Sin embargo la tendencia se verifica, mayor rapidez a menor pH y la disminución de la capacidad máxima oxidativa de As(III), Figura 31.

Tabla 13. Parámetros cinéticos tomados de Power *et al* (2005).⁴⁸

pH	[MnO ₂] mM	[Zn(II)] μM	k_{obs} h ⁻¹	$t_{1/2}$ h
4.5	1.1	0	5.4	1.2
	1.1	100	5.7	3.0
6.0	1.1	0	2.4	7.0
	1.1	100	2.3	23.0

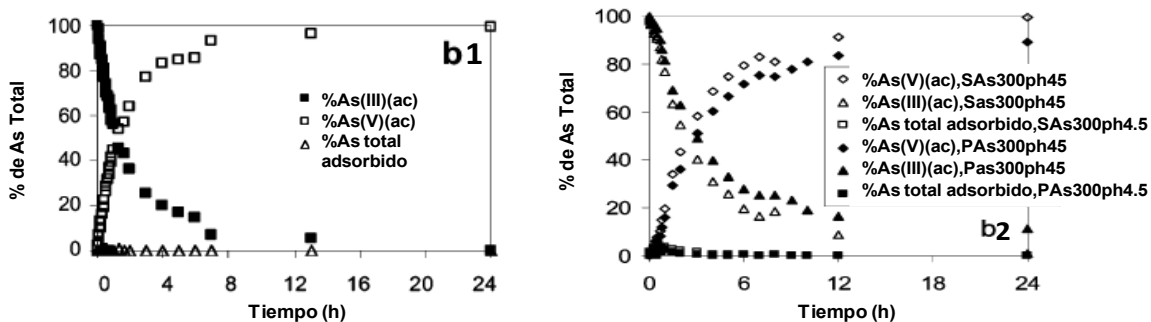


Figura 31. Oxidación de 300 μM As(III) con 0.1 g/L de MnO₂ de 32 m²/g de ASE a b1) pH 4.5 y b2) con 100 μM Zn con pH 4.5 (viñetas llenas con leyenda Pas300ph4.5). Tomadas de Power *et al* (2005).⁴⁸

Los $t_{1/2}$ del As(III) en disolución son bastante diferentes a los nuestros, comparando con H-MnO₂ de 39 ± 3 m²/g de ASE que se asemeja a su óxido, la diferencia fundamental debe ser por el tratamiento de datos.

4.2.3.5 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en δ -MnO₂.

En la Figura 32 se aprecia como los sistemas con M(II) se ven disminuidas tanto en rapidez como en capacidad máxima de oxidación de As(III) a 24 h, sin embargo, las curvas de Pb y Zn casi se traslapan, lo cual también se observa en la Tabla 12. Esto parece indicar que los sitios reactivos para la oxidación están siendo ocupados, al disminuir la capacidad oxidativa, en la misma proporción por Pb(II) que por Zn(II).

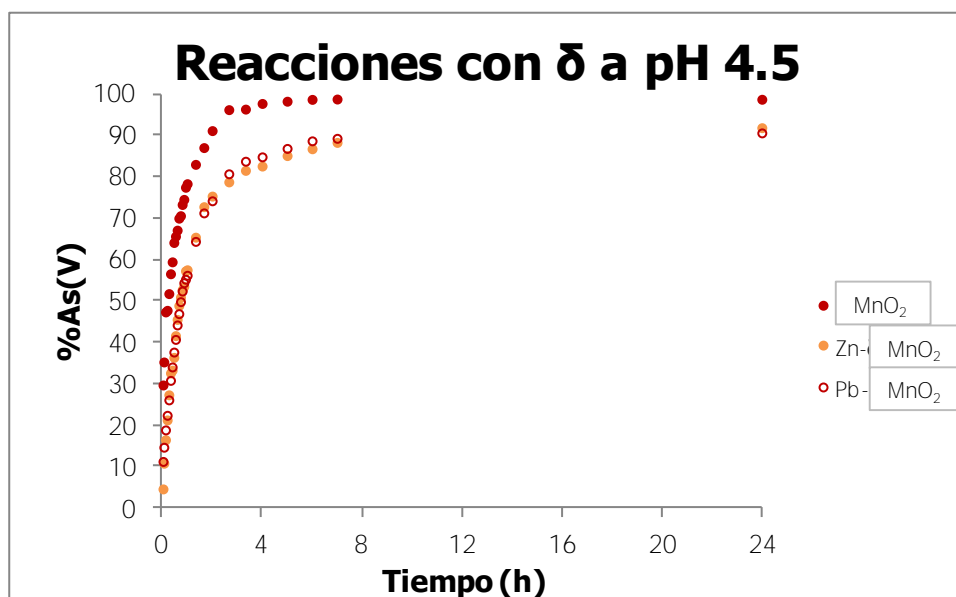


Figura 32. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con δ -MnO₂ a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

La teoría anterior que explica la superposición de curvas para Zn(II) y Pb(II) descarta los fenómenos de equilibrios de solubilidad que podrían favorecer una reacción; por ejemplo, si el Pb(II) favoreciera la reacción hacia la oxidación al secuestrar As(V) para formar arseniados de plomo y después disminuyera la capacidad oxidativa máxima, en comparación con el sistema sin el metal divalente,

por la pasivación si es que este precipitado se formara sobre la superficie del óxido de manganeso.

Todos los sistemas siguen aumentando la concentración de As(III) oxidado, llegando a ser menor que los sistemas sin M(II) a 24 h (Figura 50), pero conservando la tendencia a incrementarse, tal vez con mayor tiempo de reacción podrían alcanzar los mismos porcentajes de conversión, como lo es el caso de H-MnO₂ con Pb(II) 100 **µM a pH 6** (Figura 37 pág 116).

A pH 6 con el mismo sólido, se observa en la Figura 33 una mayor disminución de la capacidad máxima y de la rapidez de oxidación de As(III) en presencia de M(II) que a pH 4.5 (Figura 34). También se traslapan las curvas en las primeras horas de reacción. Esto se podría explicar si a pH 6 existe mayor proporción del M(II) adsorbido en los bordes *vs.* las intercapas, lo cual podría deberse a que los sitios en los bordes sean más reactivos hacia protones que los sitios internos (vacantes), y por tanto al bajar el pH cierta proporción del M(II) adsorbido en bordes se transfiere a sitios internos por competencia con los protones, liberando cierta cantidad de sitios de bordes para reaccionar con As(III).

Sorprendentemente, la reacción de oxidación en presencia de Pb(II) es más rápida, rápida y de mayor capacidad. Es decir, el Zn provoca mayor interferencia en la oxidación. Se esperaba lo contrario, si el único efecto es por bloqueo de sitios en los bordes, dado que el Pb(II) se espera ocupe una mayor proporción de éstos que el Zn(II). Sin embargo, si parte del As(V) formado está reaccionando con el Pb(II) presente para formar arseniatos de Pb sólidos, como lo predicen los cálculos del equilibrio para el total de Pb(II) agregado, esta reacción favorecería la oxidación del As(III) al remover As(V) del medio acuoso en equilibrio. El resultado neto sería aún una disminución de la oxidación con respecto al sistema sin Pb(II), pero menos que en el sistema con Zn(II), en el cual no se predice formación de sólidos con As(V).

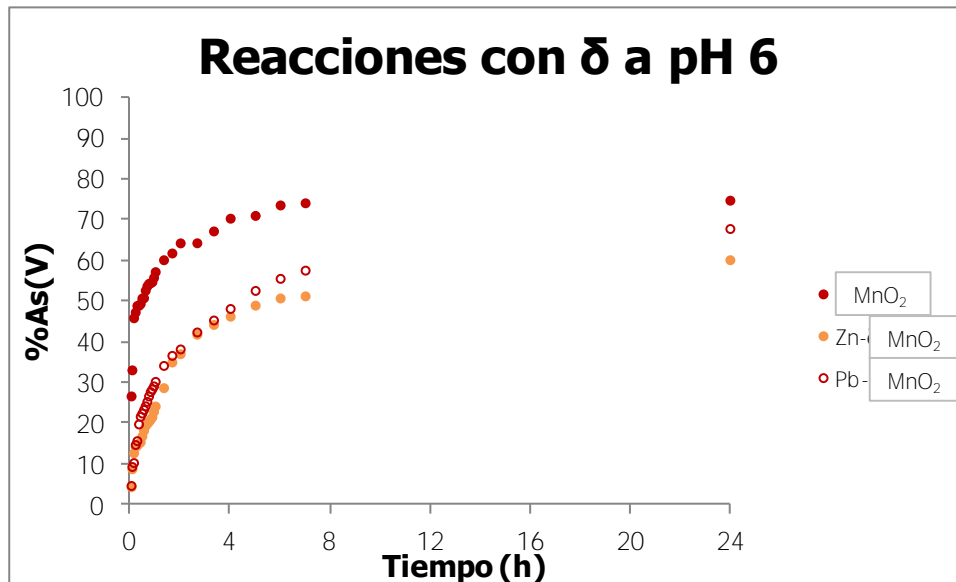


Figura 33. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con δ -MnO₂ a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

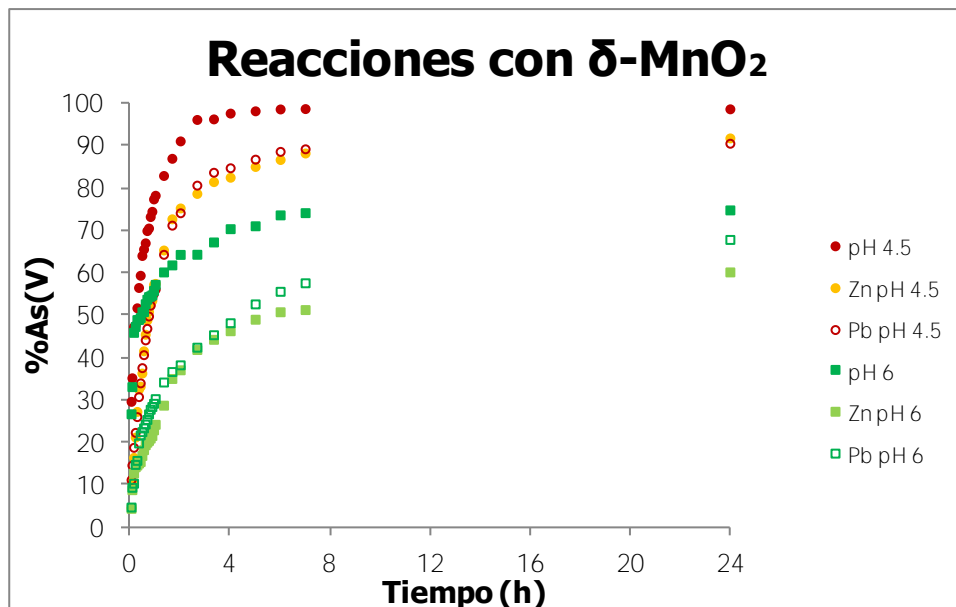


Figura 34. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con δ -MnO₂ a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

4.2.3.6 Reacciones de Oxidación de As(III) con M(II) adsorbido en H-MnO₂.

En H-MnO₂ a pH 4.5 también se observa la disminución en la rapidez de reacción cuando se adsorben metales divalentes en la superficie (Figura 35), pero en mayor proporción que con δ -MnO₂ (Figura 36) a masas iguales del óxido.

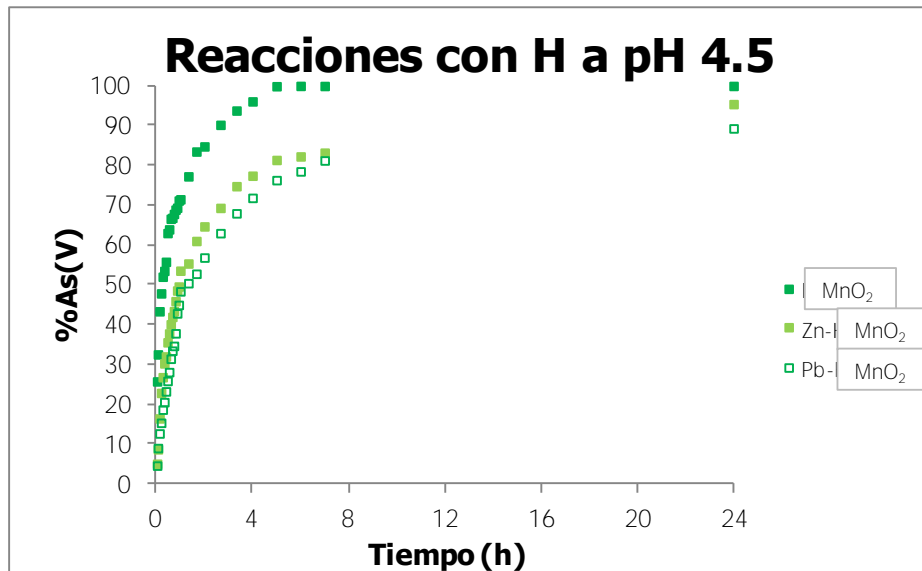


Figura 35. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con H-MnO₂ a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

En dichas condiciones la H-MnO₂ posee menor área disponible para la reacción de oxidación del As(III), y esta área podría estar ocupada en mayor proporción por los M(II) adsorbidos, que se encuentran en la misma concentración total. Aunque la H-MnO₂ también posee mayor proporción de sitios vacantes [12% vs. 6% para δ -MnO₂]⁶², lo cual compensaría el efecto anterior. No es muy claro, entonces la razón de este comportamiento, pero las diferencias entre óxidos tampoco son muy grandes.

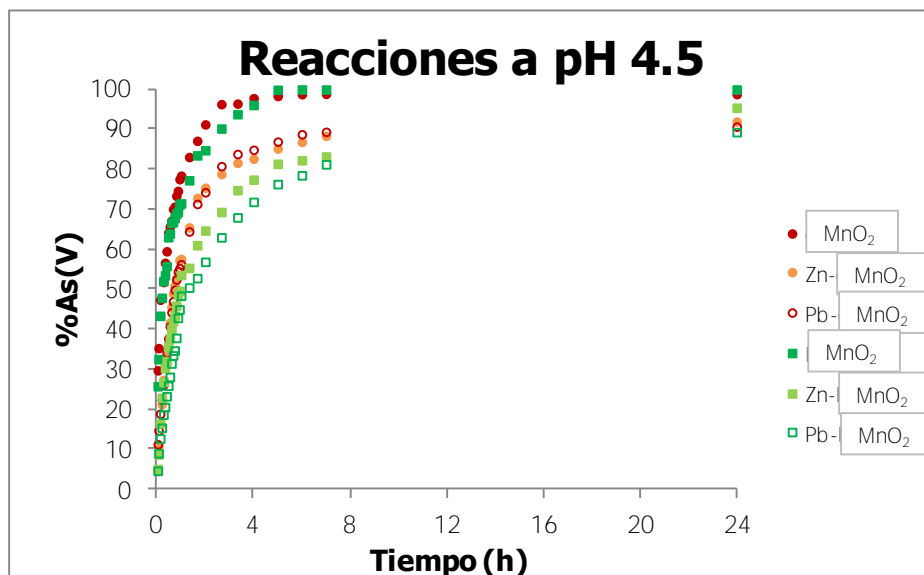


Figura 36. Gráfico de tiempo vs %As(V). Todas las reacciones con H-MnO₂ a pH 4.5 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

A pH 6 la disminución de la rapidez de reacción es bastante menor en comparación con los casos anteriores; la rapidez de reacción para Pb(II) y Zn(II) son casi las mismas, lo cual se nota gráficamente en el intervalo de tiempo de la primera hora; mientras los $t_{1/2}$ (Tabla 12 en página 110) del As(III) en disolución son muy diferentes al presentar mayor variación en la capacidad máxima oxidativa, los cuales son menores para el caso con Pb(II).

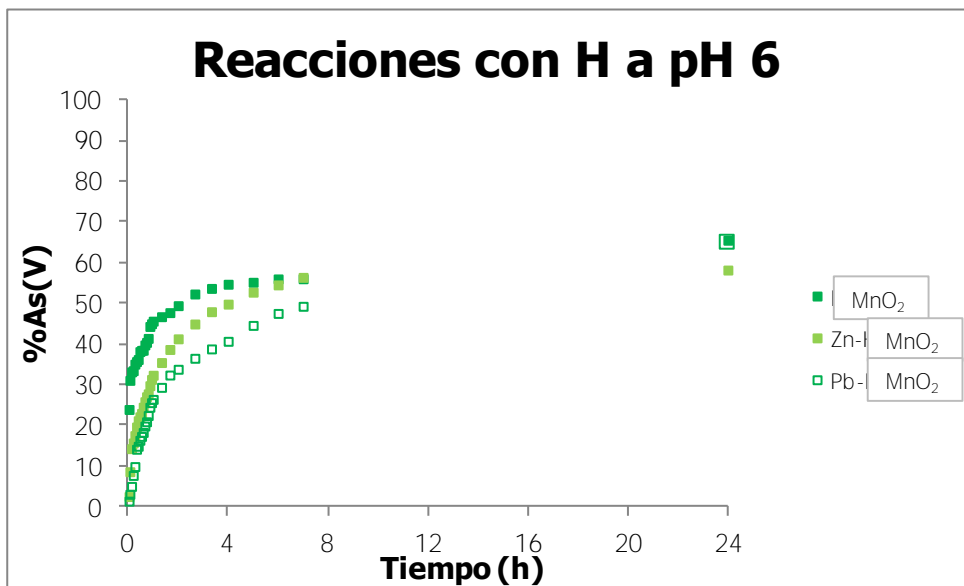


Figura 37. Gráfico de tiempo vs %As(V). Reacciones con H-MnO₂ a pH 6 para el sistema simple y los sistemas con M(II).

Considerando que H-MnO₂ presenta mayor número de sitios vacantes, es de esperar que a pH 6, donde los H⁺ están siendo limitantes de reacción y el número de sitios reactivos es dominante, se observe una menor disminución en la rapidez y capacidad máxima de oxidación, puesto que se espera menor cantidad de M(II) adsorbidos en los bordes o cerca de ellos, lo cual no bloquea los sitios reactivos o los impide estéricamente.

Además, se puede pensar en la formación de nuevos sitios reactivos a la oxidación de As(III) al llevarse a cabo la disolución reductiva en los bordes.

En síntesis podemos mostrar las siguientes figuras (Figuras 38 y 39) que muestran la relación entre el ASE y el tamaño de partícula para estos dos óxidos y la influencia del tamaño de partícula con la reactividad que presentan a pH 4.5 y 6.

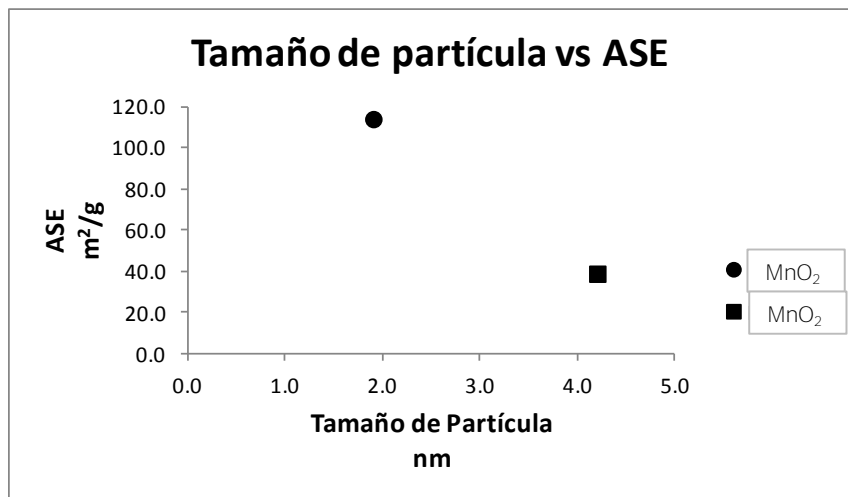


Figura 38. Gráfica que muestra como el tamaño de partícula es inversamente proporcional al ASE.

En la Figura 39 se observa claramente la baja diferencia de reactividad (cualitativamente determinada en base a porcentaje de conversión de As(III) a As(V) y la velocidad de reacción) entre ambos sólidos a pH 4.5, mientras que a pH 6 ambos sólidos muestran menor reactividad, y el H-MnO₂ a pH 6 es la que muestra menor reactividad.

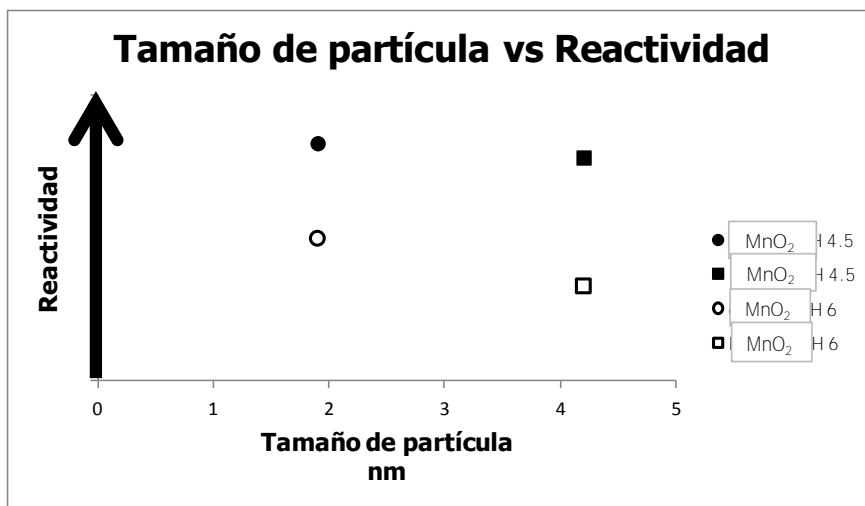


Figura 39. Gráfica que muestra como el tamaño de partícula es inversamente proporcional a la reactividad.

4.2.3.7 Cálculos de estabilidad de sitios reactivos en birnesitas.

Haciendo un resumen de los comportamientos de las dos birnesitas estudiadas hacia la oxidación de As(III) en presencia de M(II), en función del pH, vemos una **tendencia opuesta para cada óxido: En el δ -MnO₂ los M(II) muestran una interferencia considerable a pH 6, la cual disminuye cuando se baja a pH 4.5. En la H-MnO₂ los M(II) muestran poca interferencia a pH 6, la cual aumenta considerablemente a pH 4.5, la cual es mayor a este pH que para el δ -MnO₂.** Intentaremos dar una explicación especulativa de esto utilizando una combinación de cálculos de estabilidad teórica de los diferentes grupos reactivos en las birnesitas, utilizando las reglas de Pauling, combinado con la abundancia cualitativa que se espera de estos grupos, y otras reacciones.

Las Reglas de Pauling, específicamente la segunda, permiten realizar un análisis más específico sobre la reactividad que pueden presentar las distintas superficies de los óxidos.

Las cinco Reglas de Pauling para sólidos iónicos son:

- 1° Estabilidad geométrica. Un poliedro de aniones se forma alrededor de cada catión y la distancia anión-catión es la suma de radios respectivos.
- 2° Estabilidad eléctrica. En estructura de cristal estable, la suma de fuerza de enlace que alcanza un anión desde el catión adyacente es igual a la valencia absoluta del anión.
- 3° Preferencia energética. Los cationes tienen la mayor separación posible unos de otros y tienen aniones interpuestos entre ellos para apantallar las cargas. En términos geométricos, los poliedros tienden a no

compartir bordes o caras, pero si se comparten bordes, éstos se acortan comparados con los no compartidos, para alejar a los cationes.

4° En una estructura compuesta por diferentes cationes aquellos de mayor carga y menor número de coordinación tienden a no compartir elementos del poliedro uno con el otro. Esto explica la compartición de poliedro, por ejemplo, tetraédricos y octaédricos por los vértices para formar capas pero no hay compartición entre éstos dentro de la misma capa.

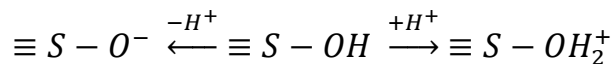
5° Principio de simplicidad. El número de diferentes tipos de iones esenciales en una estructura cristalina tiende a ser el más pequeño posible, por lo tanto el número de poliedros de coordinación en un arreglo cerrado tiende a ser el mínimo. Razón por la cual los minerales tienden a ser puros.

La regla 2 precisa el ordenamiento de los iones para conservar la electroneutralidad local. Para cada catión la suma de las fuerzas de enlace electrostática de los aniones que le rodean debe compensar la carga positiva sobre el catión y viceversa. Si S_0 es la fuerza de enlace, Z la carga del ión y NC el número de coordinación, matemáticamente se expresa:

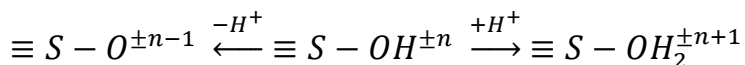
$$|S_{catión}| = \left| \frac{Z}{NC} \right| = |\Sigma S_{anión}| = \left| \Sigma \frac{Z}{NC} \right|$$

Las superficies de los óxidos presentan superficies hidroxiladas, las cuales pueden aceptar o donar protones según el pH. El MnO_2 es un mineral de carga variable, lo cual significa que depende del pH (por las superficies hidroxiladas) y de la fuerza iónica.

El modelo genérico simplificado para explicar la carga variable en superficies hidroxiladas (representado como $\equiv S-OH$):



Pero el modelo multisitios, donde se analiza cada mineral, es más pertinente para explicar reactividades de sitios específicos.



Dónde n puede ser un número entero o fraccionario.

El MnO_2 está compuesto por unidades octaédricas de $[MnO_6]$, en las cuales el O puede estar coordinado a un Mn (singularmente coordinado o monocoordinado), a dos Mn (doblemente coordinado o bicoordinado) o a tres Mn (triplemente coordinado o tricoordinado), con lo que los grupos superficiales $\equiv Mn-O$ presentan diferentes cargas. Para el Mn(IV) la fuerza de enlace es $+2/3$:

$$S_{Mn(IV)} = +\frac{4}{6} = +\frac{2}{3}$$

Esquemáticamente los cálculos para cada sitio son:

► Singularmente coordinado, sólo presente en borde (Figura 40 en página 122)

$$\begin{array}{l} \equiv Mn - O^{-4/3} \quad \Sigma S_{Mn} = 2/3 * 1 = 2/3 \\ \text{para } O^{2-}: -2 + 2/3 = -4/3 \end{array}$$

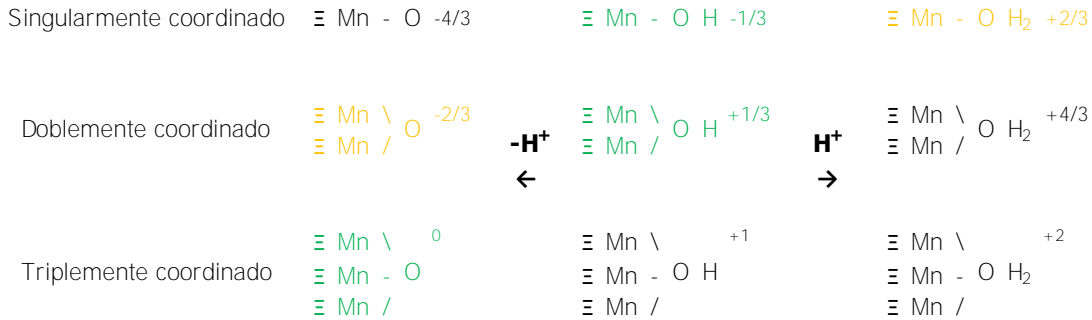
► Doblemente coordinado, en borde y vacancia

$$\begin{array}{l} \equiv Mn \setminus O^{-2/3} \quad \Sigma S_{Mn} = 2/3 * 2 = 4/3 \\ \equiv Mn / \quad \text{para } O^{2-}: -2 + 4/3 = -2/3 \end{array}$$

► Triplemente coordinado, estructura interior

$$\begin{array}{l} \equiv Mn \setminus \quad O^0 \quad \Sigma S_{Mn} = 2/3 * 3 = 2 \\ \equiv Mn - O \quad \text{para } O^{2-}: -2 + 2 = 0 \\ \equiv Mn / \end{array}$$

Al llevar a cabo el proceso de protonación/desprotonación del grupo $\equiv\text{Mn}-\text{OH}$:



Señalando en verde los grupos más estables de cada coordinación, cuya estabilidad varía con el pH y en amarillo los que siguen en estabilidad. Se puede ver claramente que los tricoordinados se predicen como no reactivos hacia protones pues su valencia está satisfecha. La $\text{H}-\text{MnO}_2$ presenta en su estructura más sitios vacantes (12%⁶², y se tiene evidencia de que esta preparación podría tener una abundancia aún mayor), y mayor número de capas (6) por partícula, por lo que presenta mayor área proporcional de bordes que de planos basales externos, **comparada con el δ - MnO_2** (6% de vacancias y 3 capas). Los sitios vacantes están conformados por sitios bicoordinados, y los bordes por sitios monocoordinados y bicoordinados en iguales proporciones.

En el siguiente razonamiento se considerará que los grupos monocoordinados **poseen mayor afinidad por protones que los bicoordinados**. En el PIE (≈ 2.5 para ambos sólidos) el balance neto de cargas debe ser cero, la cual se logra por una combinación adecuada de los cuatro grupos cargados estables (en verde). Dado que la concentración de sitios bicoordinados es considerablemente mayor del doble que los monocoordinados (el doble en bordes, más los presentes en los sitios vacantes, Figura 40), se podría especular en una combinación tal en la que los grupos monocoordinados tengan una carga neta positiva (por su mayor afinidad hacia

protones), mientras que los bicoordinados una carga neta negativa que balancee exactamente la de los monocoordinados.

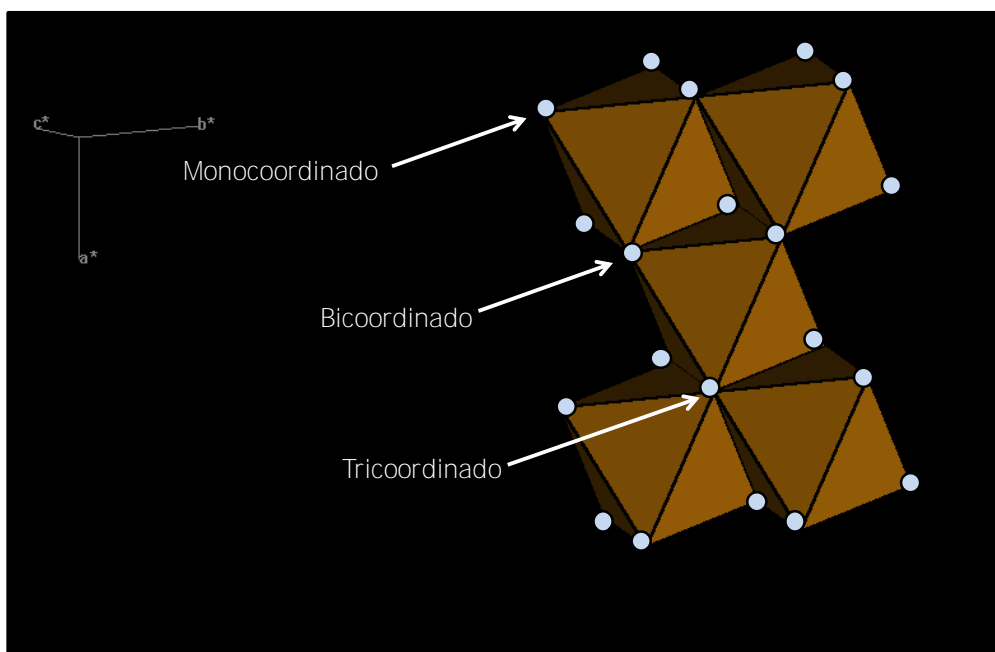


Figura 40. Ilustración de coordinación de oxígenos superficiales en capa de birnesita, octaedros de $[\text{MnO}_6]$ en marrón y oxígenos en azul.

A valores de pH por arriba del valor del PIE el balance neto se inclina por grupos negativos, pero esto no significa que no existan en un intervalo de pH por arriba del PIE (por ejemplo a pH 4.5) grupos monocoordinados cargados positivamente. De esta forma a pHs bajos la sorción de metales será proporcionalmente mayor sobre grupos vacantes (en grupos bicoordinados), y a medida que se sube el pH, los grupos superficiales de los bordes (conteniendo grupos monocoordinados) se volverán más accesibles para adsorción de metales.

En este último caso se espera mayor interferencia de sitios para oxidación de As(III) a pH alto. Esto ocurre claramente a pH 6 para el δ - MnO_2 (Figura 34), pero no para la H-MnO_2 (Figura 36). No está claro, sin embargo, por qué para la H-MnO_2 , mientras a pH 6 la interferencia de M(II) para oxidación de As(III) es muy baja, a pH 4.5 esta interferencia se vuelve muy alta (mayor que para δ - MnO_2). La explicación podría

estar relacionada con el hecho de que a pH 6 y sin M(II) la oxidación de As(III) por H-MnO₂ **es bastante más baja que por δ-MnO₂** (Figuras 37 y 33), y por tanto, la presencia de M(II) no la baja mucho más. Mientras que a pH 4.5 sin M(II) la oxidación de As(III) es total para los dos óxidos, por lo que la influencia de M(II) tiene mucho más potencial de interferencia negativa.

Otra explicación posible de estas diferencias en la interferencia de M(II) en función del pH para ambos óxidos radica en la abundancia de los sitios disponibles en los dos óxidos en ambas regiones: bordes *vs.* intercapas (vacancias).

Los sitios vacantes y de bordes presentan O doblemente coordinados, desde pH 4.5 **debe haber grupos del tipo $\Xi\text{Mn}_2\text{-O}^{-2/3}$** y a pH 6 la cantidad de estos grupos es mayor, por lo que la posibilidad de que los bordes presenten estos grupos es más alta; los grupos monocoordinados de los bordes también serán más negativos a pH 6.

Lo anterior explica por qué a pH 6 la diferencia de perfiles de reacción de H-MnO₂ no es tan amplia como a pH 4.5 cuando se comparan las reacciones sin y con M(II), pues a pH 4.5 los sitios monocoordinados de los bordes presentan carga negativa, mientras los bicoordinados se encuentran con carga positiva, por lo que los metales divalentes pueden coordinarse a los primeros sitios y de esta manera disminuye la oxidación (que ocurre en bordes) en presencia de M(II).

Mientras a pH 6 los sitios vacantes y los de bordes son negativos, los M(II) se adsorberán preferentemente en sitios vacantes y no afectarán tanto a los sitios de borde que son los responsables de la oxidación del As(III).

Para el caso de δ-MnO₂ que no posee tantas vacancias, los metales pueden adsorberse en mayor proporción en los bordes, y en mayor cantidad a pH 6 donde los grupos de borde presentan mayor carga negativa, y por tanto provocan mayor

interferencia para la oxidación de As(III) en comparación con la situación a pH 4.5. Por lo que a pH 6 no sólo está limitada la reacción por los H⁺, sino también por los M(II) adsorbidos, mientras a pH 4.5 sólo está limitada por los sitios.

Otra forma de explicar la reactividad de los óxidos de manganeso y el arsénico es por su configuración electrónica, apoyándonos en la teoría de los ácidos y bases duros y blandos podemos explicar la afinidad entre la superficie hidroxilada de los óxidos de Mn(IV) y el As(III) o As(V) que se encuentran como oxianiones, arsenito [(AsO₃)³⁻] y arseniato [(AsO₄)³⁻], respectivamente.

Según esta teoría de Ralph Pearson, el As(III) y As(V) con cationes con comportamientos intermedios que tienden a coordinarse con H₂O (base dura) en disolución, formando así sus respectivos oxianiones. Mientras el arsenito presenta una tendencia de base con comportamiento intermedio, el arseniato presenta un comportamiento de base que tiende a ser dura. **70, 71**

El Mn es un metal que tiende a coordinarse con OH⁻ o O₂ en disolución, los óxidos de manganeso tipo birnesitas presentan su superficie hidroxilada, el Mn(IV) y Mn(III) son cationes intermedios que poseen algunos electrones en su capa de valencia [Mn(IV) es un 3d¹ y el Mn(III) en un 3d²]**72** y son considerados ácidos con comportamiento intermedio, formando así los óxidos de cationes intermedios, por ser grandes y poseer un bajo estado de oxidación, mientras el Mn(VII) es un ácido duro. **70, 71**

La reactividad entre especies duras y blandas es muy definido, los ácidos blandos reaccionan más rápidamente y formando enlaces de mayor fuerza con bases blandas y lo mismo ocurre entre ácido duro y basa dura, siendo estas interacciones bastante estables. **70**

Gracias al entendimiento de las especies en duras o blandas podemos establecer que los óxidos de Mn(IV) tipo birnesitas son ácidos de comportamiento intermedio que tiene a ser más duro que los óxidos de Mn(III); confirmando el comportamiento experimental que se observa al realizar la oxidación de As(III) por óxidos tipo birnesitas, donde la superficie puede ser vista como el óxido de un catión de comportamiento intermedio que reaccionará más rápido con el arsenito que es una base de comportamiento intermedio, resultando en la transferencia electrónica que forma las especies Mn^{2+} (ácido duro) y AsO_4^{3-} , **73** siendo el arseniato una base con comportamiento intermedio que también puede reaccionar con la superficie del óxido de manganeso para adsorberse, aunque ambas especies estén cargadas negativamente, siendo el óxido de manganeso un óxido de un catión con comportamiento intermedio el que permite que ésta interacción se lleve a cabo.

CAPÍTULO 5.

5.1 CONCLUSIONES.

Se logró seguir detalladamente la reacción de oxidación de As(III) por óxidos de manganeso sintéticos tipo birnesitas con una modificación del método colorimétrico de azul de molibdeno, el cual permite la cuantificación y especiación del As [As(III) acuoso que desaparece, As(V) acuoso que se forma y As adsorbido o precipitado] en un amplio intervalo de concentración (0 – 10 ppm) con baja variabilidad (8-18 ppb).

Los óxidos investigados muestran gran similitud en sus EOP de Mn (**4.04 δ -MnO₂** y 3.93 para H-MnO₂) pero gran diferencia en sus ASE, 114 \pm 3 m²/g de **δ -MnO₂** (que implica un tamaño de partícula menor, \sim 1.9 \pm 0.4 nm) y 39 \pm 3 m²/g en H-MnO₂ (debido a un tamaño de partícula mayor, \sim 4.2 \pm 0.1 nm).

A la misma concentración de sólidos, el tamaño de partícula influye en la oxidación de As(III) por óxidos de manganeso laminares cuando los protones son limitantes en la reacción de oxidación. Es decir, cuando los sitios reactivos del óxidos son los factores determinantes, en este caso a pH 6, se observa la menor reactividad y capacidad oxidativa para el sólido de menor ASE.

Cuando los protones están presentes en suficiente abundancia, éstos se vuelven determinantes en la reacción de oxidación y desaparecen las diferencias de reactividad por cambios en el tamaño de partícula.

Al igualar el área superficial presente de ambos sólidos, la H-MnO₂ presenta mayor rapidez de reacción. Esto se debe, a que el área susceptible de oxidar As(III), en bordes de partícula, es proporcionalmente mayor para la H-MnO₂ al presentar mayor número de capas por partícula, siendo el área no reactiva la que corresponde a los

planos basales superficiales (0 0 1). Sin embargo a pH 6 la conversión a As(V) no es aún del 100% por la concentración limitada de protones.

No se observa una adsorción considerable del As(V) producido en la oxidación del As(III) sobre las birnesitas investigadas (con un máximo de 12%), probablemente debido a repulsión electrostática debido a la carga negativa de la superficie del óxido por tener un pH_{pcz} menor a los valores de pH trabajados en la presente tesis. Sin embargo, la desaparición de As(V) acuoso aumenta cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de Pb(II) y Zn(II), aproximadamente hasta un 18%. Este As(V) faltante puede atribuirse a la formación de precipitados del tipo arseniato del metal divalente o a la formación de complejos superficiales ternarios de estos compuestos.

En presencia de M(II) adsorbido a los óxidos en concentración menor a la de saturación [**100 μM en esta tesis y saturación $\approx 285 \mu\text{M}$ de Pb(II) y ≈ 160 con Zn(II)] la oxidación de As(III) disminuye en ambos sólidos a ambos valores de pH de **trabajo. Para δ -MnO₂** se observa una disminución mayor a pH 6 y en H-MnO₂ a pH 4.5. De hecho, para ésta última, la diferencia es muy pequeña a pH 6, pero para el δ -MnO₂ la diferencia de reactividad a ambos valores de pH es considerable. Se especula que la razón de este comportamiento inverso con el pH está relacionada con la participación variable de los sitios vacantes en la adsorción de los metales y no del As(III), dada la gran diferencia en su contenido de estas vacancias para cada óxidos.**

5.2 RECOMENDACIONES.

Cuantificar el Mn(II) en disolución que se va liberando por la disolución reductiva para verificar la adsorción de éste a la superficie de los óxidos y comprobar su influencia en la disminución de reactividad y capacidad oxidativa a pH 6.

Los estudios EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) permiten conocer información sobre el ambiente químico de un elemento simple en términos del número y tipo de sus vecinos (N), distancias interatómicas (R) y desordenes **estructurales (σ)**. Al determinar un espectro EXAFS de Pb para Pb sorbido en birnesitas, se puede observar, en primera instancia, los átomos vecinos más cercanos que son oxígenos, seguido por la primera interacción de Pb-Mn; donde se puede diferenciar si es Pb sorbido en bordes o vacancias al analizar el número de Mn vecinos, donde N es 2 para un Pb adsorbido en borde y 6 para uno adsorbido en vacancia, además, la altura de las señales de absorción de ambos tipos de Pb indican cual es el más abundante.

Para comprobar las teorías de diferencia de reactividad frente a la oxidación de As(III) a diferente pH de H-MnO₂ con Pb(II) adsorbido se podrían realizar EXAFS de Pb a los sólidos de las reacciones y se espera observar a pH 4.5 la mayor ocupación de éste metal en bordes y a pH 6 en vacancias.

La batería de reacciones realizadas en el trabajo presente pueden ser realizadas sobre óxidos de manganeso biogénicos, los cuales presentan características muy similares **al δ -MnO₂** y a la H-MnO₂ en estructura, EOP y ASE, para observar si su comportamiento ante la oxidación de As(III) verifica los resultados obtenidos en esta tesis.

Otro análisis para ahondar en la caracterización de los sólidos es la Espectroscopia Uv-Vis de sólidos, donde se puede obtener información sobre las bandas de conducción de semiconductores; la Espectroscopía de IR por Reflectancia Difusa para caracterizar la superficie de los óxidos de manganeso tipo birnesitas y la Espectroscopía Raman para complementar la caracterización por Espectroscopía de IR, obteniendo información sobre el modo vibracional de los óxidos.

CAPÍTULO 6.

REFERENCIAS.

1. MANCEAU, A.; Tommaseo, C.; Rhis, S.; *et al.* Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim Cosmochim Acta*, 69 (16, **2005**), 4007-4034. doi:10.1016/j.gca.2005.03.018.
2. ISLAM, F.S. *et al.* Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430 (6995, **2004**) 68–71. doi:10.1038/nature02638.
3. BARRACHINA, A. A. C.; Carbonell, F. M. B. y J. J. M. Beneyto. Arsénico en el sistema suelo-planta. Significado ambiental. Espagrafic, España, **1995**. publicaciones.ua.es/filespubli/pdf/LD8479081929819613.pdf.
4. RAZO, I. *et al.* Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, Soil Pollut*, 152 (1, **2004**), 129-152.
5. SCOTT, M. J. y J. J. Morgan. Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environ Sci Technol*, 29 (8, **1995**), 1898-1905. doi:10.1021/es00008a006.
6. OLIVOS S., A. I. Comportamiento de sorción del As(V) en óxidos laminares de manganeso (IV) análogos a birnesitas biogénicas de relevancia ambiental. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. **2008**, pp 103.
7. SALAZAR C., C. A. Caracterización y reactividad superficial de minerales de óxidos de hierro y manganeso, compuestos por nanopartículas, para su aplicación en remediación ambiental. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. **2012**, pp 178.
8. VILLALOBOS, M. *et al.* Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim Cosmochim Acta*, 67 (14, **2003**), 2249-2262. doi:10.1016/S0016-7037(03)00217-5.
9. <http://www.mindat.org/min-680.html> (Abril 2012).
10. LE GOFF, P. *et al.* Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllo-manganates of the birnessite group. *Mater Res Bull*, 31 (1, **1996**), 63-75. doi:10.1016/0025-5408(95)00170-0.
11. FRIEDL, G.; Wehrli, B. y Manceau, A. Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: New insights from EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 61 (2, **1997**), 275-290. doi:10.1016/S0016-7037(96)00316-X.
12. RIVES, V.; Del Arco, M. y O. Prieto. Birnesitas obtenidas mediante cambio iónico. Evolución estructural con la calcinación. *Bol Soc Esp Ceram V*, 43 (2, **2004**), 142-147. doi:10.3989/cyv.2004.v43.i2.487.
13. ABOU-EL-SHERBINI, Kh. S.; Askar, M. H. y R. Schöllhorn. Hydrated layered manganese dioxide. Part I. Synthesis and characterization of some hydrated layered manganese dioxides

- from α -NaMnO₂. *Solid State Ionics*, 150 (3-4, **2002**), 407-415. doi:10.1016/S0167-2738(02)00258-8.
14. SARATOVSKY, I., Gurr, S. J. y Michael A. H. The structure of manganese oxides formed by fungus *Acremonium* sp. Strain KR21-2. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (11, **2009**), 3291-3300. doi:10.1016/j.gca.2009.03.005.
 15. YAN, J.; Wei, T.; Cheng, J.; *et al.* Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors, *Mater Res Bull*, 45 (2, **2010**), 210-215. doi:10.1016/j.materresbull.2009.09.016.
 16. YANG, L. X.; Zhu, Y. J. y G. F. Cheng. Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent. *Mater Res Bull*, 42 (1, **2007**), 159-164. doi:10.1016/j.materresbull.2006.04.038.
 17. NAKAYAMA, M. *et al.* Electrochemical synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 179 (1, **2008**), 361-366. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.075.
 18. FRÍAS, D. *et al.* Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Mater Charact*, 50 (8-9, 2007), 776-781. doi:10.1016/j.matchar.2006.11.005.
 19. TONKIN, J. W.; Balistrieri, L. S. y J. W. Murray. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model *Appl Geochem*, 19 (1, **2004**), 29-53. doi:10.1016/S0883-2927(03)00115-X.
 20. CHENEY, M. A., *et al.* Abiotic degradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) on synthetic birnessite: a calorimetric method. *Colloid Surface A*, 107 (**1996**), 131-140. doi:10.1016/0927-7757(95)03385-8.
 21. KAMIMURA, A. *et al.* K-birnessite MnO₂: a new selective oxidant for benzylic and allylic alcohols. *Tetrahedron Lett*, 52 (4, **2011**), 538-540. doi:10.1016/j.tetlet.2010.11.114.
 22. CHENEY, M. A. *et al.* Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface. *Colloid Surface A*, 137 (1-3, **1998**), 267-273. doi:10.1016/S0927-7757(97)00368-3.
 23. AHN, M. Y.; *et al.* Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether. *Chemosphere*, 64 (11, **2006**), 1801-1807. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.005.
 24. NAIDJA, A.; Liu, C. y P. M. Huang. Formation of Protein–Birnessite Complex: XRD, FTIR, and AFM Analysis. *J Colloid Interf Sci*, 251 (1, **2002**), 46-56. doi:10.1006/jcis.2002.8349.
 25. ATRIBAK, I. *et al.* Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane. *Appl Catal B-Environ*, 93 (3-4, **2010**), 267-273. doi:10.1016/j.apcatb.2009.09.038.
 26. CROWTHER, D. L. y J. G. Dillard. The mechanisms of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochim Cosmochim Acta*, 47 (8, **1983**), 1399-1403. doi:10.1016/0016-7037(83)90298-3.

27. SCOTT, M. J. y J. J. Morgan. Reactions at Oxide Surfaces. 2. Oxidation of Se(IV) by Synthetic Birnessite. *Environ Sci Technol*, 30 (6, **1996**), 1990-1996. doi:10.1021/es950741d.
28. ALLARD, S. *et al.* Oxidation of iodide and iodine on birnessite (d-MnO₂) in the pH range 4–8. *Water Res*, 43 (14, **2009**), 3417-3426. doi:10.1016/j.watres.2009.05.018.
29. FOX, P. M; Davis, J. A. y G. W. Luther III. The kinetics of iodide oxidation by the manganese oxide mineral birnessite. *Geochim Cosmochim Ac*, 73 (10, **2009**), 2850-2861. doi:10.1016/j.gca.2009.02.016.
30. POSTMA, D. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments – 1. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10 °C. *Geochim Cosmochim Ac*, 49 (4, **1985**), 1023-1033. doi:10.1016/0016-7037(85)90316-3.
31. BANERJEE, D. y H. W. Nesbitt. Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces: Constraints on reaction mechanism. *Geochim Cosmochim Ac*, 63 (11-12, **1999**), 1671-1687. doi:10.1016/S0016-7037(99)00003-4.
32. <http://ascii.periodni.com/es/as.html> (Abril 2012).
33. LIÈVREMONT, D.; Bertin, P. N. y M. C. Lett. Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91 (10, **2009**) 1229-1237. doi:10.1016/j.biochi.2009.06.016.
34. LU, P. y C. Zhu. Arsenic Eh–pH diagrams at 25 °C and 1 bar. *Environ Earth Sci*, 62 (8, **2011**), 1673-1683. doi:10.1007/s12665-010-0652-x.
35. www.epa.gov/tio/tsp/download/issue14.pdf (Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils) (Abril 2012).
36. CENTENO, J.A. *et al.* Pathology related to chronic arsenic exposure. *Environ Health Perspect*, 110 (5, **2002**) 883–886.
37. ABERNATHY, C.O. *et al.* Meeting on arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environ Health Perspect*, 107 (7, **1999**) 593–597.
38. WAKAO, N. *et al.* Microbial oxidation of arsenite and occurrence of arsenite-oxidizing bacteria in acid mine water from a sulfur-pyrite mine. *Geomicrobiol J*, 6 (1, **1988**) 11–24. doi:10.1080/01490458809377818.
39. CULLEN, W.R. y K.J. Reimer. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89 (4, **1989**) 713–764. doi:10.1021/cr00094a002.
40. AMIRBAHMAN, A. *et al.* Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials. *Geochimica*, 70 (3, **2006**), 533-547. doi:10.1016/j.gca.2005.10.036.
41. STOLLENWERK, K. G. *et al.* Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Sci Total Environ*, 379 (2-3, **2007**), 133-150. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.11.029.
42. ZHU, M. *et al.* Quantum chemical study of arsenic (III, V) adsorption on Mn-oxides: Implications for arsenic(III) oxidation. *Environ Sci Technol*, 43 (17, **2009**), 6655–6661. doi:10.1021/es900537e.

43. TOURNASSAT, C. *et al.* Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environ Sci Technol*, 36 (3, **2002**), 493-500. doi: 10.1021/es0109500.
44. MOHAN, D. y C. U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater*, 142 (1-2, **2007**), 1-53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
45. NESBITT, H. W.; CANNING, G. W. y G. M. Bancroft. XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism. *Geochim Cosmochim Acta*, 62 (12, **1998**), 2097-2110. doi:10.1016/S0016-7037(98)00146-X.
46. LAFFERTY, B. J.; Ginder-Vogel, M. y Sparks, D. L. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments. *Environ Sci Technol*, 44 (22, **2010**), 8460-8466. doi:10.1021/es102013p.
47. MANNING, B. A. *et al.* Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reaction on synthetic birnessite. *Environ Sci Technol*, 36 (5, **2002**), 976-981. doi:10.1021/es0110170.
48. POWER, L. E.; Arai, Y. y D. L. Sparks. Zinc adsorption effects on arsenite oxidation kinetics at the birnessite-water interface. *Environ Sci Technol*, 39 (1, **2005**), 181-187. doi:10.1021/es049922i.
49. SCOTT, M. J. Kinetics adsorption and redox processes on iron and manganese oxide: Reactions of As(III) and Se(IV) at goethite and birnessite surface. Tesis de Doctorado. California Institute of Technology. **1993**, pp 241.
50. PARIKH, S. J. *et al.* Evaluating environmental influences on As(III) oxidation kinetics by a poorly crystalline Mn-oxide. *Environ Sci Technol*, 44 (10, **2010**), 3772-3778. doi:10.1021/es903408g.
51. TANI, Y. *et al.* Interaction of Inorganic Arsenic with Biogenic Manganese Oxide Produced by a Mn-Oxidizing Fungus, Strain KR21-2. *Environ Sci Technol*, 38 (24, **2004**), 6618-6624. doi: 10.1021/es049226i.
52. YING, S. C. *et al.* Competitive Microbially and Mn Oxide Mediated Redox Processes Controlling Arsenic Speciation and Partitioning. *Environ Sci Technol*, 45 (13, **2011**), 5572–5579. doi:10.1021/es200351m.
53. KATSOYIANNIS, I. A.; Zouboulis, A. I. y M. Jekel. Kinetics of Bacterial As(III) Oxidation and Subsequent As(V) Removal by Sorption onto Biogenic Manganese Oxides during Groundwater Treatment. *Ind Eng Chem Res*, 43 (2, **2004**), 486-493. doi:10.1021/ie030525a.
54. DHAR, R. K. *et al.* A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater. *Anal Chim Acta*, 256 (2, **2004**), 203-209. doi:10.1016/j.aca.2004.09.045.
55. LENOBLE, V. *et al.* Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta*, 61 (3, **2003**), 267-276. doi:10.1016/S0039-9140(03)00274-1.
56. JOHNSON, D. L. Simultaneous Determination of Arsenate and Phosphate in Natural Waters. *Environ Sci Technol*, 5 (5, **1971**), 411-414. doi:10.1021/es60052a005.

57. MERCK. *Rapid Test Handbook*, E. Merck. Federal republic of Germany, **1987**.
58. http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9068/pg9-32_Cap2_.PDF?sequence=21 (Abril 2012).
59. HARNOLD, F. W.; Walton, H. F. y J. Reyes. Análisis químico e instrumental moderno. Reverté, España, **1978**, pp 391.
60. <http://www.marcossegura.info/cfa.htm> (Abril 2012).
61. BOQUÉ M., R. Límite de detección de un método analítico. <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/lod.pdf> (Octubre 2012).
62. VILLALOBOS, M. *et al.* Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am Mineral*, 91 (4, **2006**), 489-502. doi:10.2138/am.2006.1925.
63. VARGAS R., Y. M. y A. E. Obaya V. Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química y enzimática. UNAM, México, **2005**, pp 154.
64. ZHAO, W. *et al.* XAFS studies on surface coordination of Pb²⁺ on birnessites with different average oxidation states. *Colloid Surface A*, 379 (1-3, **2011**), 86-92. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.040.
65. LITTER, M. I.; Armienta, M. A. y S. S. Farías. IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED, Argentina, **2009**.
66. MONROY, M. *et al.* Evaluación de la Contaminación por Arsénico y Metales Pesados (Pb, Cu, Zn) y Análisis de Riesgo en Salud en Villa de la Paz-Matehuala, SLP. Nota Informativa (**2002**). <http://ambiental.uaslp.mx/docs/FDByMMF-020701-NotaContVPMat.pdf>.
67. LAFFERTY, B. J.; Vogel, M. G. y D. L. Sparks. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide. 3. Arsenic and Manganese Desorption. *Environ Sci Technol*, 45 (21, **2011**), 9218-9223. doi:10.1021/es201281u.
68. WANG, S. y C. N. Mulligan. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *ENVIRON INT*, 34 (**2008**), 867-879. doi:10.1016/j.envint.2007.11.005.
69. LAFFERTY, B. J. *et al.* Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environ Sci Technol*, 44 (22, **2010**), 8467-8472. doi:10.1021/es102016c.
70. HUHEEY, J.; E. Keiter y R. Keiter. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4ª, Oxford University Press, México, 1997.
71. [http://satori.geociencias.unam.mx/25-2/\(04\)Bernal.pdf](http://satori.geociencias.unam.mx/25-2/(04)Bernal.pdf) (Septiembre 2012).
72. HENRICH, V. E. y P. A. Cox. The surface science of metal oxide. Cambridge University Press, USA, **1994**.
73. NORMAN, N. C. Chemistry of Arsenic Antimony and Bismuth. Thomson Sciente, UK, **1998**.

Las estructuras cristalinas fueron modeladas en el programa de acceso libre XtalDraw Version Aug 1, 2003.

APÉNDICES.

1 Determinación del estado de oxidación promedio.

Muestra	Elemento	Mn (mg/L)	Mn	Dilución	Aforo	Mn	MnO ₂	Aforo	Normalizado
	L.D.	0.05	M	mL	mL	M	g	mL	g/L
δ-1	Ingrid-S1	20.98	0.0004	25	1.037	0.009	0.047	50	0.946
δ-2	Ingrid-S2	20.44	0.0004	25	1.043	0.009	0.048	50	0.954
B-1	Ingrid-B1	19.63	0.0004	25	1.044	0.009	0.049	50	0.983
B-2	Ingrid-B2	20.84	0.0004	25	1.029	0.009	0.049	50	0.980

PA Mn = 54.938 g/mol

Muestra	mol Mn/g óxido	Promedio mol Mn/g óxido	mol e ⁻ /g óxido	e ⁻	Edo. Ox
δ-1	0.010	0.010	0.019	0.020	4.04
δ-2	0.009		0.020		
B-1	0.009	0.009	0.017	0.017	3.93
B-2	0.009		0.018		

2 Interferencia por As(III).

Curva As(V)	
ppb	Abs
1246.4673	0.3536
819.5469	0.2355
502.8776	0.1439
253.3302	0.0710
85.1488	0.0277
0.0000	0.0034

La ecuación de linealidad presenta los siguientes valores:

$$r^2 = 0.9998$$

$$b = 0.0025$$

$$m = 0.0003 \text{ ppb}^{-1}$$

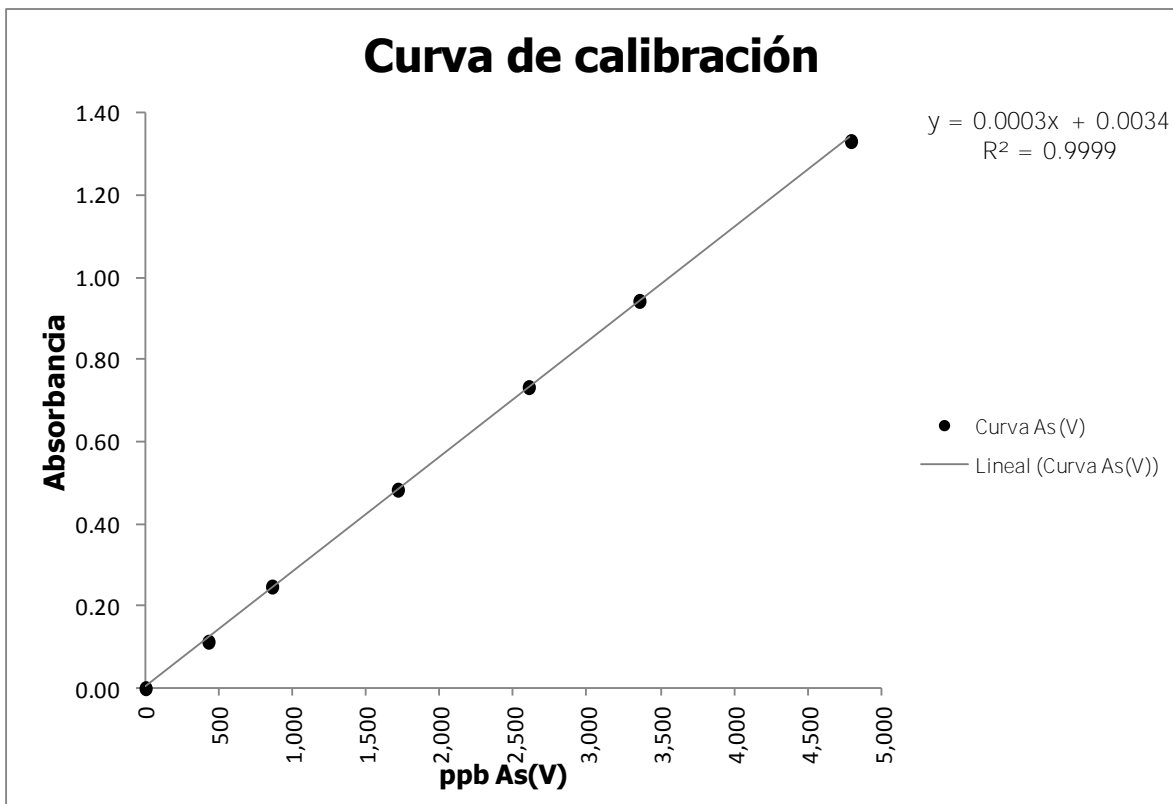
Los valores de las mezclas son:

As(V)-HCl			As(V)-KIO ₃ = As _T		
ppb	Abs	Determinada ppb	ppb	Abs	Determinada ppb
89.5549	0.0301	97.8451	838.6019	0.2432	853.3164
409.8226	0.1197	415.4905	821.8062	0.2384	836.2997
734.3256	0.2122	743.4168	824.8204	0.2354	825.6642

3 Cálculo de variabilidad.

Datos, gráfica de la Curva de Calibración y parámetros de la ecuación de linealidad:

Curva	
As(V)	
ppb	Abs
4788.087	1.3326
3352.075	0.9437
2601.050	0.7339
1712.344	0.4842
858.611	0.2485
426.817	0.1142
0.000	0.0011



$$r^2 = 0.9999$$
$$b = 0.0034$$
$$m = 0.0003 \text{ ppb}^{-1}$$

Los datos leídos son:

Blanco		500		1000		2000	
Teórico ppb	Abs	Teórico ppb	Abs	Teórico ppb	Abs	Teórico ppb	Abs
0.000	0.0178	426.817	0.1298	858.611	0.2565	1712.344	0.4876
0.000	0.0172	426.817	0.1315	858.611	0.2618	1712.344	0.4856
0.000	0.0197	426.817	0.1322	858.611	0.2601	1712.344	0.4821
0.000	0.0219	426.817	0.1343	858.611	0.2576	1712.344	0.4847
0.000	0.0235	426.817	0.1358	858.611	0.2665	1712.344	0.4886
0.000	0.0224	426.817	0.1361	858.611	0.2675	1712.344	0.4908

3000		4000		5000	
Teórico ppb	Abs	Teórico ppb	Abs	Teórico ppb	Abs
2601.050	0.7247	3352.075	0.9411	4788.087	1.3288
2601.050	0.7278	3352.075	0.9425	4788.087	1.3363
2601.050	0.7378	3352.075	0.9402	4788.087	1.3345
2601.050	0.7355	3352.075	0.9446	4788.087	1.3397
2601.050	0.7337	3352.075	0.9446	4788.087	1.3441
2601.050	0.7360	3352.075	0.9457	4788.087	1.3360

Para calcular el error:

$$Error = \left[\frac{(Desviación\ estandar\ de\ las\ mediciones\ de\ la\ misma\ concentración)}{Pendiente\ de\ la\ curva\ de\ calibración} \right]$$

Ejemplo del cálculo para el blanco:

$$\text{Blanco DESVE} = \frac{0.0026}{0.0003} = 9.254$$

Datos para cada concentración:

ppb As(V)	Desviación estándar	Error ± ppb
0	0.0026	9.3
500	0.0025	9.0
1,000	0.0045	16.3
2,000	0.0031	11.0
3,000	0.0052	18.5
4,000	0.0022	7.9
5,000	0.0051	18.4

4 Estabilidad en el tiempo de disoluciones de As(III) a diferentes valores de pH.

En la siguiente tabla se observa la concentración real en los sistemas (identificada como [As(V)]), la concentración determinada por el método azul de molibdeno y el tiempo al que se realizaron las lecturas.

pH 4	[] ppb	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]
		h	ppb	ppb	h	ppb	ppb	h	ppb	ppb
As(III)	90	0.33	15.36	0.00	20.00	29.36	0.00	45.83	14.18	0.00
As(III)	900	1.50	2.41	0.00	23.00	26.12	0.00	48.83	10.73	0.00
pH 6	[] ppb	1.67 [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]	44.83 [Determinada]		[As(V)]
		h	ppb	ppb	h	ppb	ppb	h	ppb	ppb
As(III)	90	0.42	62.55	0.00	24.33	67.67	0.00	47.83	64.76	0.00
As(III)	900	0.45	77.18	0.00	24.61	90.83	0.00	48.11	95.10	0.00

5 Estabilidad de mezclas As(III)/As(V) con el tiempo a diferentes valores de pH.

En la siguiente tabla se observa la concentración real en los sistemas (identificada como [As(V)]), la concentración determinada por el método azul de molibdeno y el tiempo al que se realizaron las lecturas.

pH 4	[] ppb	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]
		h	ppb	ppb	h	ppb	ppb	h	ppb	ppb
As(III)/(V)	90/90	0.75	89.34	80.78	19.00	111.21	80.33	44.83	74.08	80.33
As(III)/(V)	90/900	0.58	862.82	876.18	18.00	868.64	877.70	43.83	897.82	883.00
As(III)/(V)	900/900	0.72	871.68	887.14	17.00	886.94	884.12	42.83	906.16	885.37
pH 6	[] ppb	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]	Lectura [Determinada]		[As(V)]
		h	ppb	ppb	h	ppb	ppb	h	ppb	ppb
As(III)/(V)	90/90	0.42	113.75	88.85	24.00	112.21	86.15	47.50	103.92	85.79
As(III)/(V)	90/900	0.33	891.16	839.52	23.47	893.21	842.60	46.97	871.17	841.14
As(III)/(V)	900/900	0.38	880.50	800.87	23.83	871.97	801.90	47.33	870.82	800.27

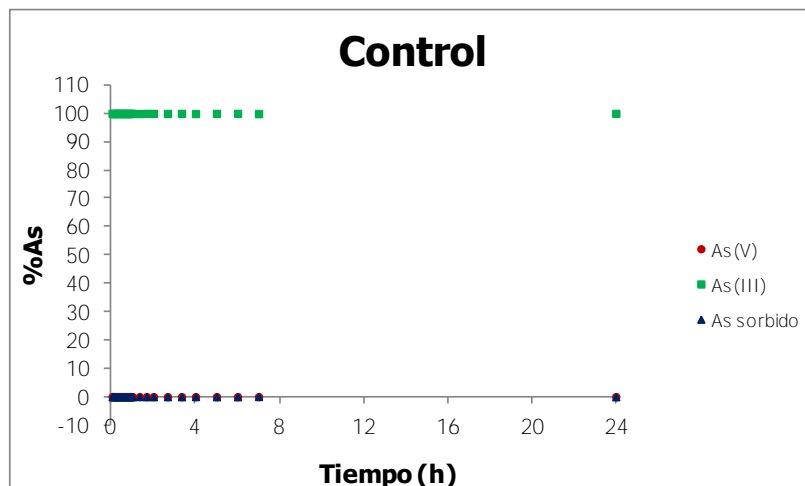
Se observa que no existe aumento de la concentración de As(V) en las mezclas, por lo que se concluye que la disoluciones con ambas especies de As [As(III) y As(V)] en solución no favorece la oxidación de As(III) a As(V).

6 Reacciones de oxidación de As(III).

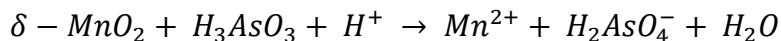
A continuación se mostraran condiciones de reacción, datos obtenidos y gráfica para cada reacción.

Reacción control, se muestra sólo los resultados a pH 4.5, siendo guales para pH 6.

Lectura min	Lectura h	%As		
		(V)	(III)	Sorbido
2	0.03	0.00	100.04	-0.04
4	0.07	0.00	99.99	0.01
8	0.13	0.00	100.02	-0.02
12	0.20	0.00	100.04	-0.04
16	0.27	0.00	100.05	-0.05
20	0.33	0.00	100.01	-0.01
24	0.40	0.00	100.04	-0.04
28	0.47	0.00	100.03	-0.03
32	0.53	0.00	100.02	-0.02
36	0.60	0.00	100.03	-0.03
40	0.67	0.00	100.02	-0.02
44	0.73	0.00	100.02	-0.02
48	0.80	0.00	100.01	-0.01
52	0.87	0.00	100.01	-0.01
56	0.93	0.00	100.03	-0.03
60	1.00	0.00	100.05	-0.05
80	1.33	0.00	99.99	0.01
100	1.67	0.00	100.04	-0.04
120	2.00	0.00	100.04	-0.04
160	2.67	0.00	100.03	-0.03
200	3.33	0.00	100.04	-0.04
240	4.00	0.00	100.00	0.00
300	5.00	0.00	100.05	-0.05
360	6.00	0.00	100.05	-0.05
420	7.00	0.00	99.98	0.02
1440	24.00	0.00	100.06	-0.06

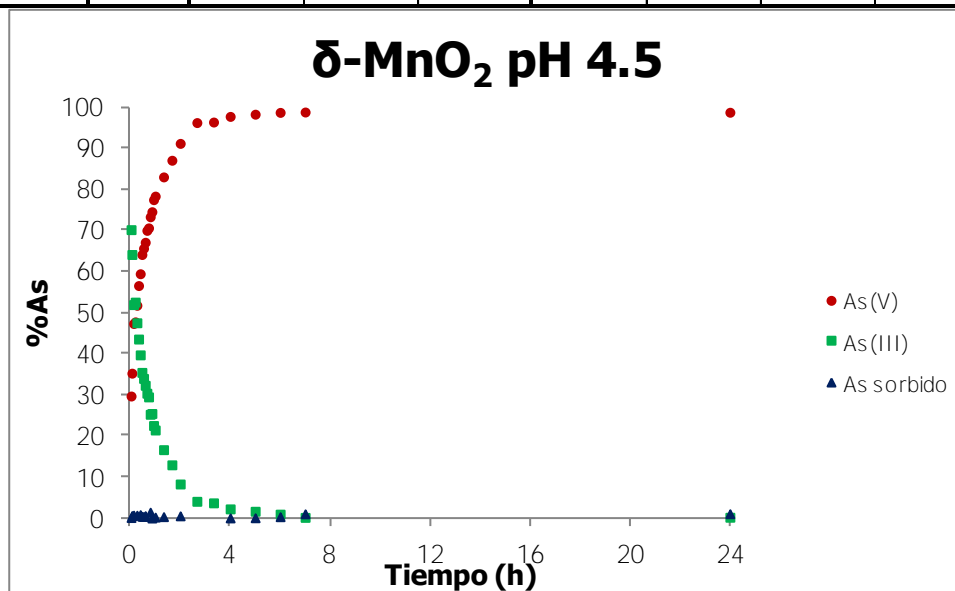


Reacción 1. Oxidación de 300 µM de As(III) con δ-MnO₂ a pH 4.5.

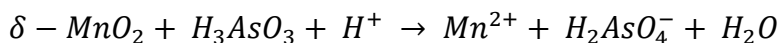


δ-MnO ₂	
ppb As(III)	21,862.46
µM As(III)	291.80
ÓMn	0.100
mM NaCl	10.05
Densidad	0.999

Lectura min	Lectura h	%As			µM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	29.69	70.18	0.12	86.65	291.5	204.8	0.35
4	0.07	35.26	64.14	0.61	102.88	290.0	187.2	1.77
8	0.13	47.34	51.95	0.71	138.15	289.7	151.6	2.07
12	0.20	47.74	52.55	-0.29	139.31	292.7	153.3	-0.86
16	0.27	51.78	47.52	0.69	151.10	289.8	138.7	2.02
20	0.33	56.58	43.56	-0.14	165.10	292.2	127.1	-0.41
24	0.40	59.45	39.71	0.83	173.49	289.4	115.9	2.43
28	0.47	64.13	35.45	0.42	187.14	290.6	103.4	1.23
32	0.53	65.65	33.98	0.37	191.57	290.7	99.1	1.09
36	0.60	67.12	32.30	0.58	195.85	290.1	94.3	1.69
40	0.67	70.01	30.38	-0.39	204.29	292.9	88.6	-1.13
44	0.73	70.62	29.48	-0.10	206.06	292.1	86.0	-0.28
48	0.80	73.32	25.25	1.43	213.95	287.6	73.7	4.17
52	0.87	74.55	25.44	0.00	217.55	291.8	74.2	0.01
56	0.93	77.49	22.52	0.00	226.11	291.8	65.7	-0.01
60	1.00	78.35	21.43	0.22	228.62	291.2	62.5	0.65
80	1.33	83.02	16.64	0.34	242.25	290.8	48.6	0.99
100	1.67	87.07	12.95	-0.02	254.08	291.9	37.8	-0.07
120	2.00	91.18	8.29	0.53	266.07	290.2	24.2	1.56
160	2.67	96.25	4.07	-0.32	280.86	292.7	11.9	-0.94
200	3.33	96.38	3.70	-0.08	281.24	292.0	10.8	-0.22
240	4.00	97.75	2.23	0.03	285.23	291.7	6.5	0.07
300	5.00	98.29	1.65	0.07	286.80	291.6	4.8	0.19
360	6.00	98.73	0.95	0.32	288.09	290.9	2.8	0.94
420	7.00	98.81	0.16	1.03	288.34	288.8	0.5	2.99
1440	24.00	98.75	0.19	1.05	288.17	288.7	0.6	3.07

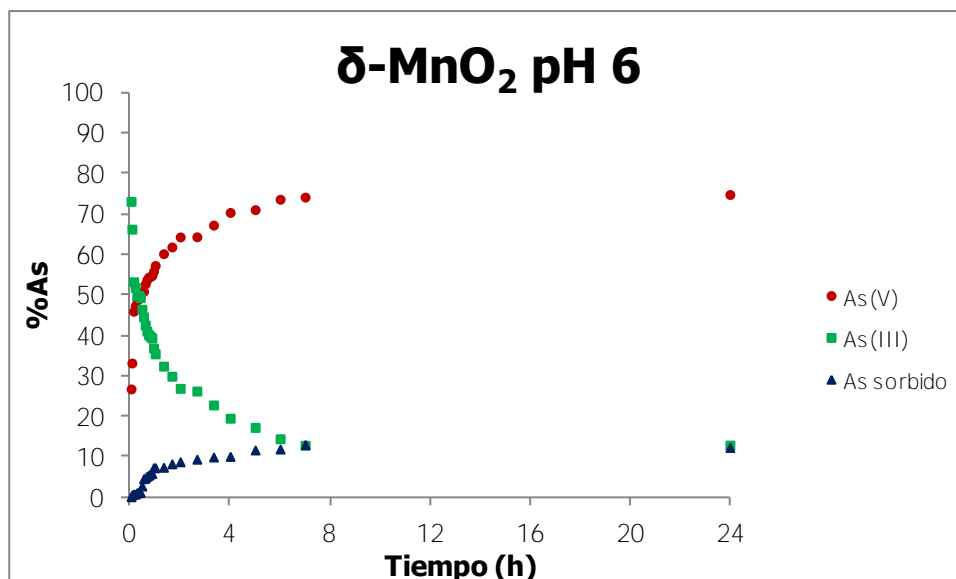


Reacción 2. Oxidación de 300 μM de As(III) con $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 6.

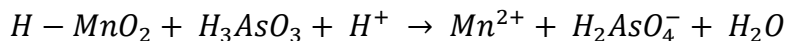


$\delta\text{-MnO}_2$	
ppb As(III)	22,017.40
μM As(III)	293.87
ÓMn	0.101
mM NaCl	10.07
Densidad	0.999

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	26.76	73.20	0.04	76.96	261.3	184.4	0.03
4	0.07	33.17	66.32	0.51	91.28	260.8	169.5	0.57
8	0.13	45.98	53.30	0.72	100.64	260.3	159.7	1.05
12	0.20	47.39	51.91	0.70	108.71	260.2	151.5	1.17
16	0.27	49.00	49.95	1.05	111.88	259.7	147.8	1.68
20	0.33	49.03	49.91	1.06	118.96	259.5	140.6	1.81
24	0.40	49.47	49.38	1.14	123.39	259.5	136.1	1.87
28	0.47	50.82	46.48	2.70	127.12	259.3	132.2	2.06
32	0.53	50.89	44.59	4.52	130.31	259.2	128.9	2.13
36	0.60	52.75	42.56	4.69	131.74	258.4	126.7	2.92
40	0.67	53.81	41.07	5.11	137.42	258.2	120.8	3.11
44	0.73	54.43	40.19	5.38	137.81	258.0	120.2	3.33
48	0.80	54.58	39.75	5.67	142.79	258.0	115.3	3.32
52	0.87	54.83	39.35	5.81	145.14	257.2	112.0	4.18
56	0.93	55.90	36.86	7.24	146.51	256.7	110.2	4.61
60	1.00	57.32	35.44	7.25	148.90	255.9	107.0	5.46
80	1.33	60.25	32.40	7.36	154.86	255.1	100.3	6.22
100	1.67	61.91	29.90	8.19	166.87	254.7	87.8	6.69
120	2.00	64.39	26.91	8.70	168.24	254.1	85.9	7.25
160	2.67	64.42	26.23	9.35	176.61	253.8	77.2	7.56
200	3.33	67.32	22.79	9.89	189.35	253.7	64.4	7.61
240	4.00	70.46	19.50	10.04	194.42	253.2	58.8	8.16
300	5.00	71.15	17.22	11.63	202.70	251.2	48.5	10.15
360	6.00	73.72	14.41	11.87	206.81	250.6	43.8	10.71
420	7.00	74.24	12.80	12.96	211.89	249.2	37.3	12.15
1440	24.00	74.90	12.85	12.26	231.57	239.7	8.1	21.66

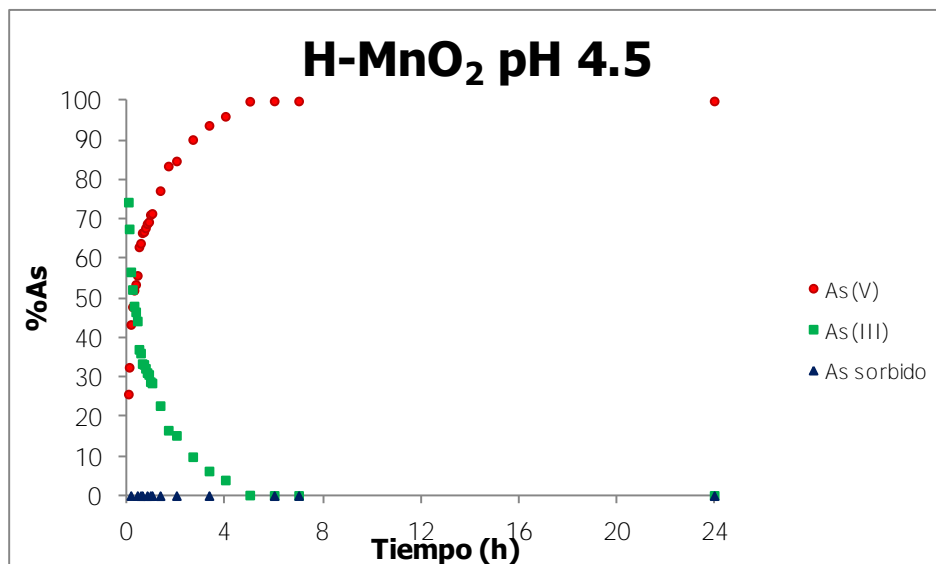


Reacción 3. Oxidación de 300 μM de As(III) con H-MnO₂ a pH 4.5.

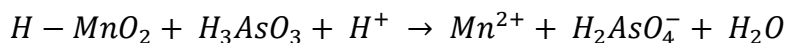


H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,271.42
μM As(III)	297.26
ÓMn	0.100
mM NaCl	10.02
Densidad	1.002

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	25.72	74.31	-0.03	76.46	297.3	220.9	-0.09
4	0.07	32.50	67.53	-0.03	96.61	297.3	200.7	-0.08
8	0.13	43.33	56.65	0.02	128.80	297.2	168.4	0.07
12	0.20	47.83	52.19	-0.01	142.17	297.3	155.1	-0.03
16	0.27	52.00	48.00	-0.01	154.59	297.3	142.7	-0.02
20	0.33	53.48	46.53	-0.01	158.96	297.3	138.3	-0.02
24	0.40	55.75	44.22	0.03	165.73	297.2	131.5	0.08
28	0.47	62.97	37.05	-0.02	187.19	297.3	110.1	-0.06
32	0.53	63.90	36.10	0.01	189.95	297.2	107.3	0.02
36	0.60	66.55	33.43	0.01	197.84	297.2	99.4	0.04
40	0.67	66.80	33.23	-0.03	198.58	297.4	98.8	-0.09
44	0.73	67.77	32.23	0.00	201.45	297.3	95.8	0.00
48	0.80	68.84	31.15	0.01	204.64	297.2	92.6	0.02
52	0.87	69.32	30.68	0.00	206.08	297.3	91.2	-0.01
56	0.93	71.13	28.86	0.01	211.46	297.2	85.8	0.03
60	1.00	71.45	28.53	0.03	212.38	297.2	84.8	0.08
80	1.33	77.21	22.79	0.00	229.50	297.3	67.8	0.00
100	1.67	83.44	16.57	-0.01	248.03	297.3	49.3	-0.02
120	2.00	84.72	15.26	0.01	251.85	297.2	45.4	0.04
160	2.67	90.14	9.86	0.00	267.96	297.3	29.3	-0.01
200	3.33	93.73	6.25	0.02	278.63	297.2	18.6	0.04
240	4.00	96.03	3.97	0.00	285.45	297.3	11.8	0.00
300	5.00	99.84	0.16	0.00	296.78	297.3	0.5	0.00
360	6.00	99.91	0.08	0.01	297.00	297.2	0.2	0.03
420	7.00	99.90	0.07	0.03	296.96	297.2	0.2	0.09
1440	24.00	99.91	0.08	0.01	296.99	297.2	0.2	0.03

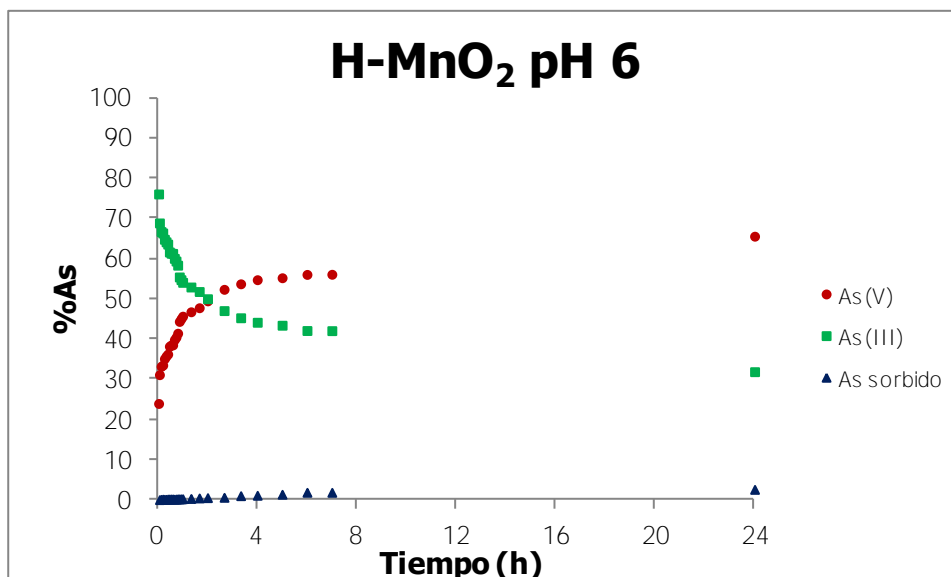


Reacción 4. Oxidación de 300 μM de As(III) con H-MnO₂ a pH 6.

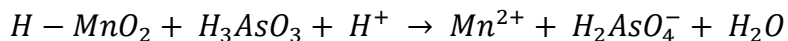


H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,257.88
μM As(III)	297.08
ÓMn	0.101
mM NaCl	8.86
Densidad	1.000

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	23.95	76.08	-0.03	37.19	275.0	237.8	0.04
4	0.07	31.11	68.87	0.02	51.43	275.0	223.5	0.04
8	0.13	33.19	66.72	0.09	60.79	275.0	214.2	0.01
12	0.20	33.49	66.36	0.15	66.93	275.0	208.0	0.05
16	0.27	35.09	64.79	0.11	74.42	275.0	200.6	0.01
20	0.33	35.73	64.16	0.10	78.96	275.0	196.0	0.05
24	0.40	36.24	63.60	0.17	84.79	275.0	190.2	0.04
28	0.47	38.18	61.64	0.18	89.16	275.0	185.8	0.03
32	0.53	38.49	61.33	0.18	90.46	274.9	184.5	0.07
36	0.60	38.52	61.29	0.19	94.67	274.9	180.2	0.09
40	0.67	39.82	60.04	0.14	96.68	275.0	178.3	0.06
44	0.73	40.44	59.39	0.17	100.75	275.0	174.3	-0.01
48	0.80	41.43	58.35	0.22	104.13	275.0	170.8	0.06
52	0.87	44.36	55.42	0.21	106.25	275.0	168.7	0.04
56	0.93	45.03	54.75	0.22	113.27	274.8	161.5	0.23
60	1.00	45.67	54.09	0.24	113.55	274.8	161.2	0.24
80	1.33	46.76	52.93	0.31	117.36	274.9	157.5	0.13
100	1.67	47.76	51.80	0.43	128.07	274.9	146.8	0.14
120	2.00	49.48	50.01	0.51	133.67	274.9	141.2	0.13
160	2.67	52.35	47.06	0.60	144.55	274.7	130.2	0.28
200	3.33	53.72	45.27	1.00	150.46	274.8	124.3	0.24
240	4.00	54.74	44.15	1.10	154.80	274.7	119.9	0.33
300	5.00	55.23	43.42	1.35	162.49	274.6	112.1	0.37
360	6.00	56.06	42.10	1.84	169.46	274.7	105.2	0.34
420	7.00	56.09	42.07	1.84	174.10	274.7	100.6	0.31
1440	24.00	65.56	31.86	2.58	210.34	264.8	54.5	10.18

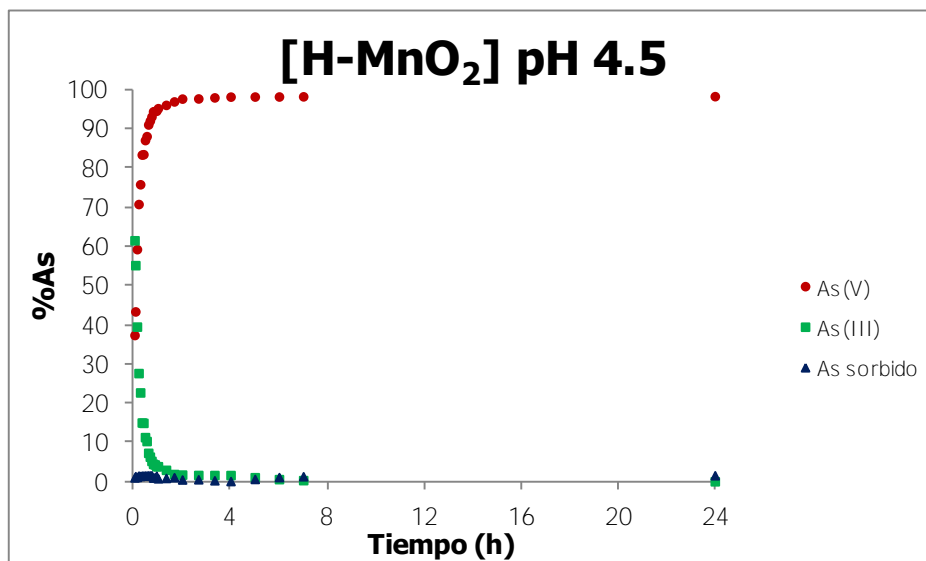


Reacción 5. Oxidación de 300 µM de As(III) con H-MnO₂ a pH 4.5.

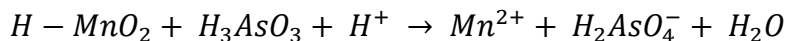


H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,347.07
µM As(III)	298.27
ÓMn	0.288
mM NaCl	10.09
Densidad	1.000

Lectura min	Lectura h	%As			µM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	37.39	61.60	1.01	111.53	295.3	183.7	3.01
4	0.07	43.42	55.25	1.33	129.51	294.3	164.8	3.98
8	0.13	59.33	39.54	1.13	176.97	294.9	117.9	3.37
12	0.20	70.87	27.67	1.47	211.37	293.9	82.5	4.37
16	0.27	75.91	22.72	1.37	226.42	294.2	67.8	4.08
20	0.33	83.49	15.04	1.47	249.04	293.9	44.9	4.37
24	0.40	83.59	14.95	1.46	249.33	293.9	44.6	4.36
28	0.47	87.21	11.30	1.49	260.13	293.8	33.7	4.44
32	0.53	88.21	10.30	1.49	263.10	293.8	30.7	4.45
36	0.60	91.19	7.28	1.53	271.99	293.7	21.7	4.55
40	0.67	92.18	6.30	1.52	274.96	293.7	18.8	4.53
44	0.73	93.23	5.22	1.55	278.08	293.6	15.6	4.62
48	0.80	94.55	4.48	0.97	282.01	295.4	13.4	2.91
52	0.87	94.65	4.32	1.04	282.31	295.2	12.9	3.09
56	0.93	94.70	3.88	1.43	282.46	294.0	11.6	4.25
60	1.00	95.36	3.87	0.77	284.43	296.0	11.5	2.31
80	1.33	96.20	2.94	0.86	286.93	295.7	8.8	2.57
100	1.67	97.08	1.87	1.05	289.55	295.1	5.6	3.14
120	2.00	97.80	1.73	0.47	291.71	296.9	5.1	1.41
160	2.67	97.84	1.63	0.53	291.83	296.7	4.9	1.57
200	3.33	98.11	1.62	0.27	292.64	297.5	4.8	0.81
240	4.00	98.31	1.61	0.08	293.24	298.0	4.8	0.23
300	5.00	98.33	1.06	0.61	293.29	296.4	3.2	1.83
360	6.00	98.34	0.57	1.09	293.32	295.0	1.7	3.25
420	7.00	98.38	0.31	1.30	293.45	294.4	0.9	3.89
1440	24.00	98.43	0.02	1.55	293.58	293.6	0.1	4.63

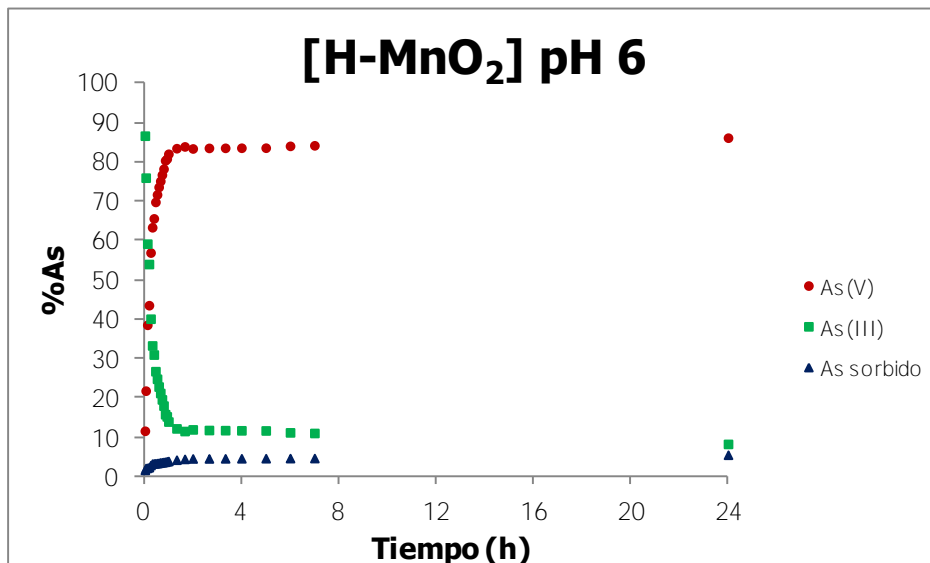


Reacción 6. Oxidación de 300 µM de As(III) con H-MnO₂ a pH 6.



H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,329.61
µM As(III)	298.04
ÓMn	0.290
mM NaCl	10.13
Densidad	1.003

Lectura min	Lectura h	%As			µM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	11.64	86.67	1.70	34.68	293.0	258.3	5.06
4	0.07	21.84	76.00	2.17	65.08	291.6	226.5	6.46
8	0.13	38.58	59.21	2.21	114.99	291.4	176.5	6.59
12	0.20	43.57	54.04	2.40	129.85	290.9	161.1	7.14
16	0.27	56.96	40.13	2.92	169.75	289.4	119.6	8.69
20	0.33	63.38	33.33	3.29	188.89	288.2	99.3	9.80
24	0.40	65.64	31.02	3.34	195.63	288.1	92.4	9.97
28	0.47	69.83	26.79	3.38	208.12	288.0	79.8	10.08
32	0.53	71.73	24.85	3.42	213.77	287.8	74.1	10.20
36	0.60	73.63	22.88	3.49	219.45	287.6	68.2	10.40
40	0.67	75.17	21.24	3.59	224.03	287.3	63.3	10.70
44	0.73	76.76	19.61	3.63	228.76	287.2	58.5	10.82
48	0.80	78.26	18.04	3.71	233.24	287.0	53.8	11.05
52	0.87	80.39	15.85	3.76	239.60	286.8	47.2	11.19
56	0.93	80.82	15.29	3.88	240.88	286.5	45.6	11.58
60	1.00	82.07	13.98	3.95	244.61	286.3	41.7	11.76
80	1.33	83.48	12.24	4.28	248.81	285.3	36.5	12.74
100	1.67	83.94	11.57	4.49	250.18	284.7	34.5	13.37
120	2.00	83.42	11.99	4.60	248.62	284.3	35.7	13.70
160	2.67	83.56	11.83	4.61	249.06	284.3	35.3	13.73
200	3.33	83.58	11.79	4.63	249.11	284.2	35.1	13.79
240	4.00	83.60	11.75	4.64	249.17	284.2	35.0	13.84
300	5.00	83.62	11.72	4.66	249.21	284.1	34.9	13.90
360	6.00	84.08	11.23	4.69	250.60	284.1	33.5	13.96
420	7.00	84.23	11.08	4.70	251.02	284.0	33.0	14.00
1440	24.00	86.16	8.29	5.54	256.80	281.5	24.7	16.51



Las reacciones control para 300 μM de As(III) con 100 μM de Pb(II) y 300 μM de As(III) con 100 μM de Zn(II) se realizaron tomando lectura inicial y final, así como 300 μM de As(V) con 100 μM de Pb(II) y 300 μM de As(V) con 100 μM de Zn(II).

As(III)-Pb(II) pH 4.5				As(III)-Pb(II) pH 6			
Lectura	(V)	(III)	Falta	Lectura	(V)	(III)	Falta
min	% As		%As(III)	min	% As		%As(III)
2	0.00	99.93	0.07	2	0.00	99.91	0.09
1440	0.00	99.93	0.07	1440	0.00	99.96	0.04

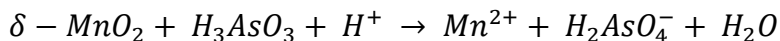
As(V)-Pb(II) pH 4.5				As(V)-Pb(II) pH 6			
Lectura	(V)	(III)	Falta	Lectura	(V)	(III)	Falta
min	% As		%As(V)	min	% As		%As(V)
2	84.91	0.00	15.09	2	83.49	0.00	16.51
1440	72.51	0.00	27.49	1440	80.92	0.00	19.08

As(III)-Zn(II) pH 4.5				As(III)-Zn(II) pH 6			
Lectura	(V)	(III)	Falta	Lectura	(V)	(III)	Falta
min	% As		%As(III)	min	% As		%As(III)
2	-1.17	101.18	-1.18	2	-1.29	101.30	-1.30
1440	-0.52	95.52	4.48	1440	-0.79	100.83	-0.83

As(V)-Zn(II) pH 4.5				As(V)-Zn(II) pH 6			
Lectura	(V)	(III)	Falta	Lectura	(V)	(III)	Falta
min	% As		%As(V)	min	% As		%As(V)
2	100.00	0.00	0.00	2	99.99	0.00	0.01
1440	100.02	0.00	-0.02	1440	99.99	-0.01	0.01

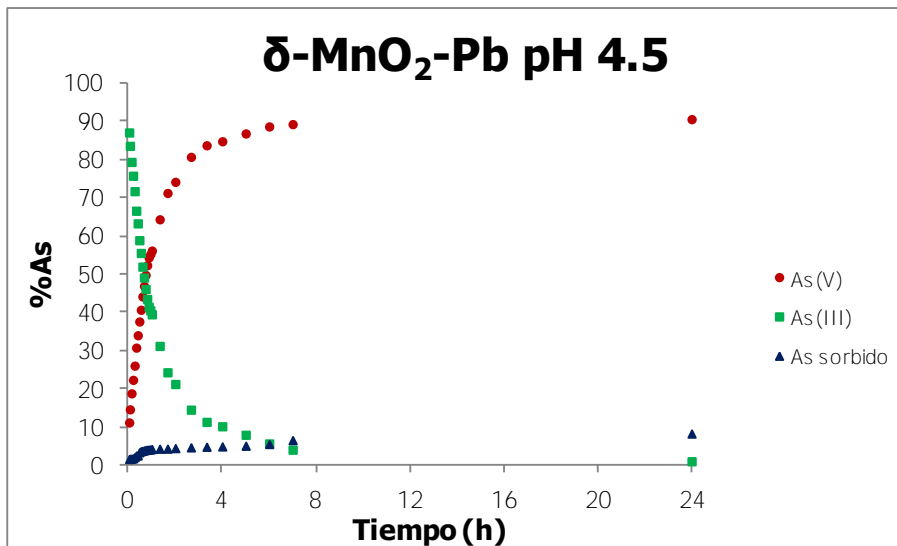
Los valores anteriores muestran que el As(III) se mantiene estable en presencia de Pb(II) y Zn(II) y no se oxida en los valores de pH 4.5 y 6 a 24 horas, lo que indica que los resultados obtenidos en las reacciones de oxidación de As(III) en presencia de los óxidos de manganeso se debe únicamente a la interacción entre estas dos especies y no por la presencia de Pb(II) o Zn(II).

Reacción 7. Oxidación de 300 µM de As(III) con δ-MnO₂ y 100 µM Pb(II) a pH 4.5.

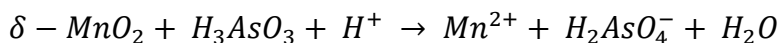


δ-MnO ₂	
ppb As(III)	21,851.42
µM As(III)	291.66
ÓMn	0.098
mM NaCl	9.87
Densidad	1.000
MCl ₂	98.69

Lectura min	Lectura h	%As			µM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	11.22	87.13	1.65	32.71	286.8	254.1	4.82
4	0.07	14.65	83.63	1.72	42.73	286.6	243.9	5.02
8	0.13	18.84	79.42	1.74	54.95	286.6	231.6	5.07
12	0.20	22.37	75.81	1.82	65.24	286.3	221.1	5.32
16	0.27	26.09	71.77	2.14	76.10	285.4	209.3	6.24
20	0.33	30.81	66.65	2.54	89.85	284.2	194.4	7.41
24	0.40	34.05	63.34	2.60	99.32	284.1	184.7	7.59
28	0.47	37.65	58.94	3.41	109.81	281.7	171.9	9.95
32	0.53	40.71	55.59	3.70	118.74	280.9	162.1	10.79
36	0.60	44.21	52.01	3.78	128.93	280.6	151.7	11.03
40	0.67	46.94	49.16	3.91	136.89	280.3	143.4	11.39
44	0.73	49.83	46.15	4.02	145.34	279.9	134.6	11.72
48	0.80	52.40	43.53	4.08	152.82	279.8	126.9	11.89
52	0.87	54.40	41.48	4.12	158.66	279.6	121.0	12.01
56	0.93	55.25	40.58	4.17	161.14	279.5	118.3	12.17
60	1.00	56.21	39.53	4.26	163.95	279.2	115.3	12.41
80	1.33	64.40	31.25	4.34	187.84	279.0	91.1	12.67
100	1.67	71.29	24.35	4.36	207.93	278.9	71.0	12.72
120	2.00	74.21	21.29	4.50	216.45	278.5	62.1	13.12
160	2.67	80.74	14.56	4.70	235.49	278.0	42.5	13.69
200	3.33	83.78	11.37	4.85	244.35	277.5	33.2	14.16
240	4.00	84.84	10.22	4.94	247.44	277.2	29.8	14.42
300	5.00	86.87	8.00	5.13	253.37	276.7	23.3	14.96
360	6.00	88.71	5.72	5.57	258.72	275.4	16.7	16.26
420	7.00	89.32	4.09	6.59	260.50	272.4	11.9	19.23
1440	24.00	90.63	1.06	8.31	264.32	267.4	3.1	24.24

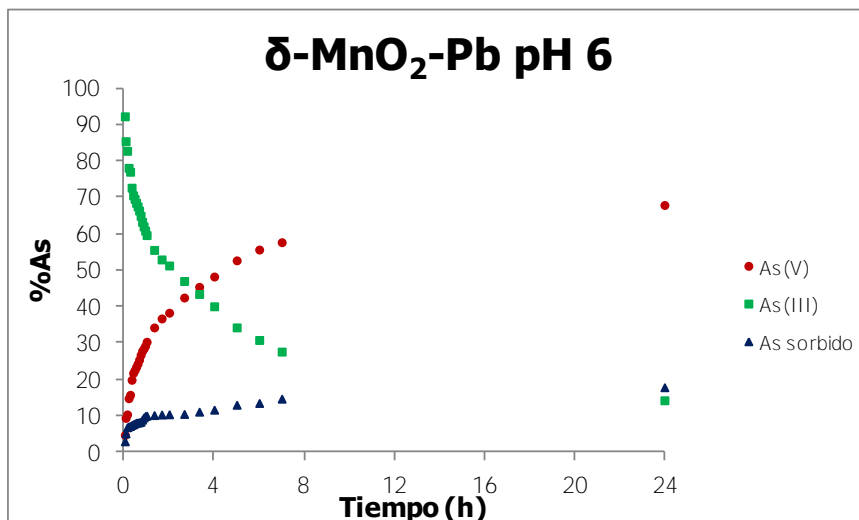


Reacción 8. Oxidación de 300 μM de As(III) con $\delta\text{-MnO}_2$ y 100 μM Pb(II) a pH 6.

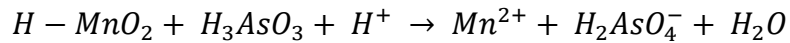


$\delta\text{-MnO}_2$	
ppb As(III)	21,765.74
μM As(III)	290.51
OMn	0.096
mM NaCl	9.70
Densidad	1.000
MCl_2	96.98

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	4.74	92.29	2.97	13.77	281.9	268.1	8.62
4	0.07	9.40	85.45	5.15	27.31	275.6	248.3	14.95
8	0.13	10.36	82.81	6.83	30.11	270.7	240.6	19.85
12	0.20	14.81	78.13	7.06	43.02	270.0	227.0	20.51
16	0.27	15.76	77.05	7.20	45.77	269.6	223.8	20.91
20	0.33	19.87	72.67	7.46	57.72	268.8	211.1	21.69
24	0.40	21.76	70.58	7.67	63.21	268.2	205.0	22.27
28	0.47	22.55	69.58	7.87	65.50	267.6	202.1	22.88
32	0.53	23.42	68.49	8.10	68.03	267.0	199.0	23.52
36	0.60	24.33	67.52	8.15	70.67	266.8	196.2	23.69
40	0.67	25.42	66.37	8.21	73.84	266.7	192.8	23.85
44	0.73	26.74	64.93	8.33	77.68	266.3	188.6	24.21
48	0.80	27.82	63.25	8.92	80.83	264.6	183.8	25.92
52	0.87	28.47	62.03	9.50	82.71	262.9	180.2	27.61
56	0.93	29.23	60.87	9.90	84.90	261.7	176.8	28.77
60	1.00	30.33	59.65	10.02	88.12	261.4	173.3	29.11
80	1.33	34.26	55.56	10.18	99.52	260.9	161.4	29.57
100	1.67	36.73	52.95	10.32	106.71	260.5	153.8	29.97
120	2.00	38.31	51.29	10.40	111.31	260.3	149.0	30.21
160	2.67	42.48	47.03	10.49	123.42	260.0	136.6	30.47
200	3.33	45.43	43.46	11.12	131.97	258.2	126.3	32.29
240	4.00	48.26	40.08	11.66	140.19	256.6	116.4	33.87
300	5.00	52.70	34.28	13.01	153.11	252.7	99.6	37.81
360	6.00	55.67	30.82	13.51	161.73	251.3	89.5	39.25
420	7.00	57.69	27.63	14.69	167.59	247.8	80.3	42.67
1440	24.00	67.92	14.25	17.83	197.31	238.7	41.4	51.81

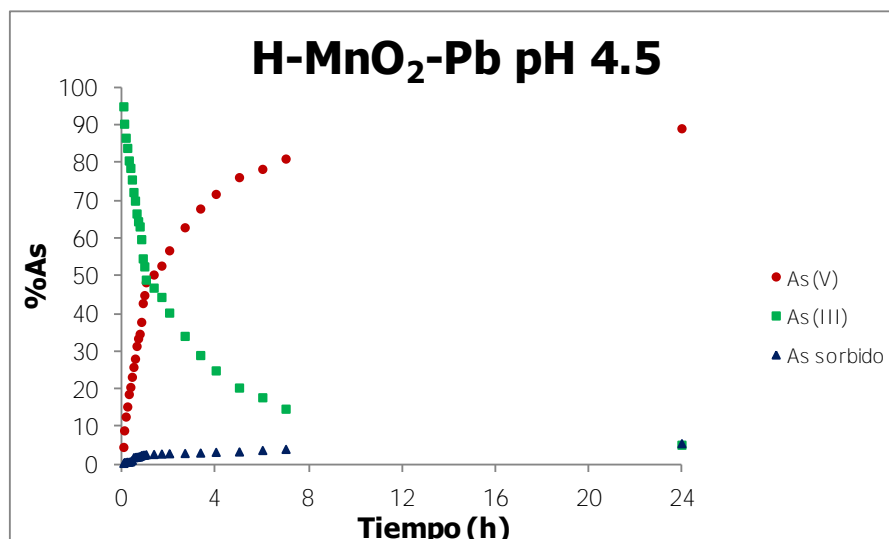


Reacción 9. Oxidación de 300 µM de As(III) con H-MnO₂ y 100 µM Pb(II) a pH 4.5.

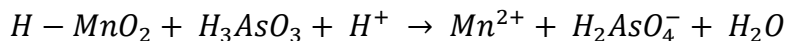


H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,044.95
µM As(III)	294.24
ÓMn	0.098
mM NaCl	9.72
Densidad	1.004
MCl ₂	102.78

Lectura min	Lectura h	%As			µM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	4.58	95.08	0.34	13.48	293.2	279.8	1.00
4	0.07	8.99	90.46	0.55	26.44	292.6	266.2	1.63
8	0.13	12.65	86.74	0.61	37.23	292.4	255.2	1.80
12	0.20	15.33	84.03	0.64	45.10	292.3	247.2	1.89
16	0.27	18.64	80.70	0.67	54.84	292.3	237.4	1.96
20	0.33	20.52	78.71	0.77	60.37	292.0	231.6	2.27
24	0.40	23.22	75.64	1.14	68.31	290.9	222.6	3.36
28	0.47	25.84	72.30	1.86	76.03	288.8	212.7	5.49
32	0.53	28.05	70.02	1.92	82.55	288.6	206.0	5.66
36	0.60	31.41	66.60	1.98	92.43	288.4	196.0	5.83
40	0.67	33.43	64.54	2.03	98.37	288.3	189.9	5.98
44	0.73	34.64	63.16	2.20	101.92	287.8	185.9	6.46
48	0.80	37.80	59.78	2.42	111.23	287.1	175.9	7.11
52	0.87	42.80	54.69	2.51	125.95	286.9	160.9	7.39
56	0.93	44.92	52.55	2.53	132.18	286.8	154.6	7.43
60	1.00	48.33	49.03	2.63	142.22	286.5	144.3	7.75
80	1.33	50.39	46.91	2.71	148.25	286.3	138.0	7.97
100	1.67	52.75	44.43	2.82	155.22	285.9	130.7	8.29
120	2.00	56.82	40.27	2.90	167.20	285.7	118.5	8.54
160	2.67	62.94	34.09	2.97	185.20	285.5	100.3	8.74
200	3.33	67.92	28.99	3.08	199.86	285.2	85.3	9.07
240	4.00	71.81	24.92	3.27	211.29	284.6	73.3	9.63
300	5.00	76.26	20.36	3.38	224.39	284.3	59.9	9.94
360	6.00	78.46	17.78	3.77	230.85	283.2	52.3	11.09
420	7.00	81.20	14.74	4.06	238.91	282.3	43.4	11.95
1440	24.00	89.25	5.17	5.58	262.60	277.8	15.2	16.42

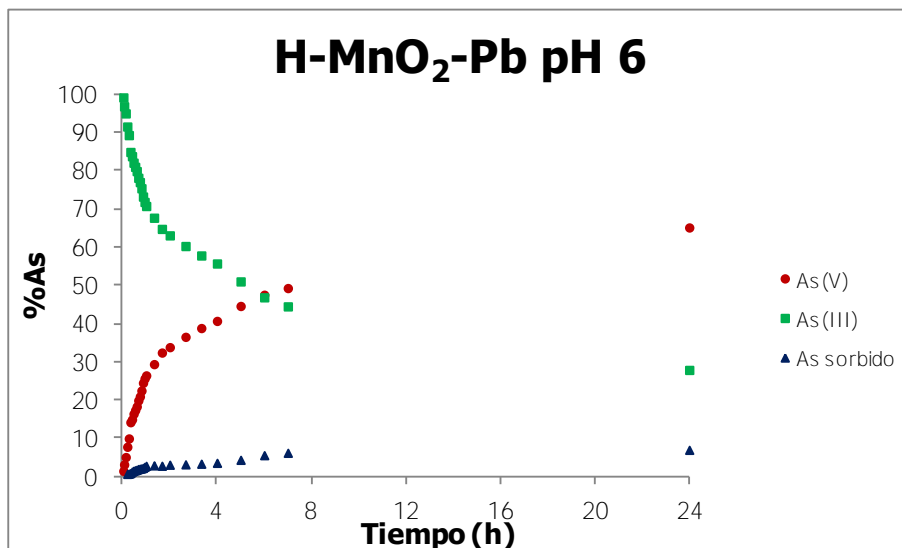


Reacción 10. Oxidación de 300 μM de As(III) con H-MnO₂ y 100 μM Pb(II) a pH 6.

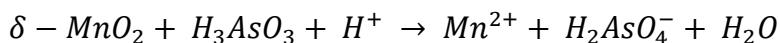


H-MnO ₂	
ppb As(III)	21,949.52
μM As(III)	292.97
OMn	0.097
mM NaCl	9.59
Densidad	0.993
MCl ₂	101.40

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	1.42	99.28	-0.69	4.15	295.0	290.8	-2.02
4	0.07	3.10	96.95	-0.04	9.08	293.1	284.0	-0.13
8	0.13	5.03	95.10	-0.13	14.75	293.3	278.6	-0.38
12	0.20	7.73	91.65	0.62	22.65	291.1	268.5	1.82
16	0.27	9.91	89.40	0.69	29.04	291.0	261.9	2.01
20	0.33	14.17	84.98	0.85	41.52	290.5	249.0	2.48
24	0.40	14.91	83.88	1.22	43.67	289.4	245.7	3.57
28	0.47	16.38	82.17	1.45	47.98	288.7	240.7	4.25
32	0.53	17.33	81.08	1.59	50.76	288.3	237.5	4.66
36	0.60	18.30	79.97	1.72	53.63	287.9	234.3	5.05
40	0.67	19.88	78.22	1.91	58.24	287.4	229.1	5.58
44	0.73	20.93	77.09	1.98	61.32	287.2	225.8	5.81
48	0.80	22.46	75.47	2.07	65.81	286.9	221.1	6.06
52	0.87	24.50	73.29	2.21	71.77	286.5	214.7	6.47
56	0.93	25.63	71.89	2.48	75.09	285.7	210.6	7.28
60	1.00	26.43	70.82	2.74	77.44	284.9	207.5	8.03
80	1.33	29.39	67.75	2.86	86.10	284.6	198.5	8.37
100	1.67	32.42	64.82	2.76	94.97	284.9	189.9	8.08
120	2.00	33.84	63.13	3.03	99.13	284.1	185.0	8.88
160	2.67	36.54	60.33	3.13	107.05	283.8	176.8	9.17
200	3.33	38.84	57.86	3.29	113.79	283.3	169.5	9.65
240	4.00	40.71	55.76	3.52	119.28	282.6	163.4	10.32
300	5.00	44.63	51.06	4.31	130.74	280.3	149.6	12.63
360	6.00	47.57	46.90	5.53	139.36	276.8	137.4	16.20
420	7.00	49.32	44.52	6.15	144.50	274.9	130.4	18.03
1440	24.00	65.20	27.87	6.93	191.02	272.7	81.6	20.30

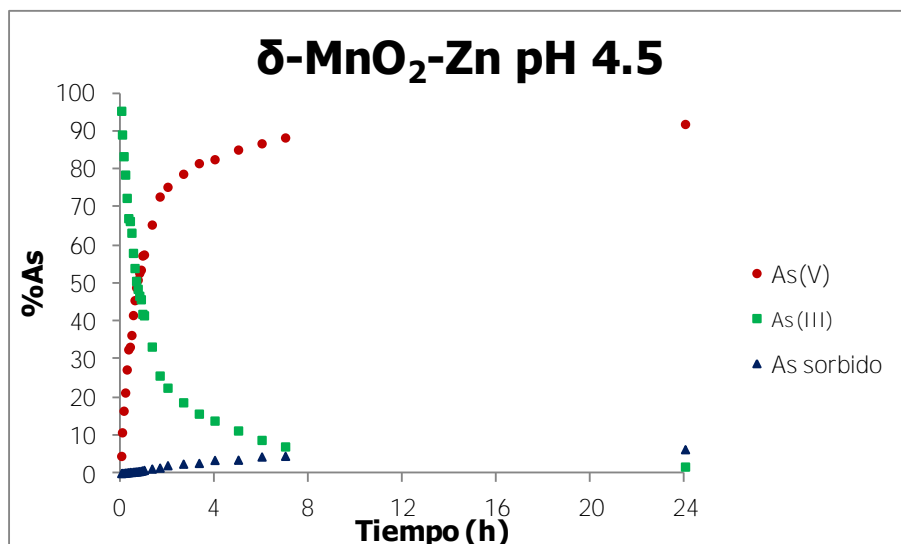


Reacción 11. Oxidación de 300 μM de As(III) con $\delta\text{-MnO}_2$ y 100 μM Zn(II) a pH 4.5.

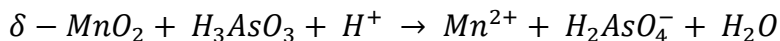


$\delta\text{-MnO}_2$	
ppb As(III)	22,591.41
μM As(III)	301.53
ÓMn	0.099
mM NaCl	9.84
Densidad	1.000
MCl_2	103.85

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	4.57	95.35	0.08	13.79	301.3	287.5	0.23
4	0.07	10.78	89.11	0.11	32.52	301.2	268.7	0.33
8	0.13	16.47	83.40	0.13	49.65	301.1	251.5	0.40
12	0.20	21.25	78.56	0.19	64.07	301.0	236.9	0.57
16	0.27	27.31	72.44	0.24	82.36	300.8	218.4	0.73
20	0.33	32.60	67.10	0.30	98.29	300.6	202.3	0.91
24	0.40	33.28	66.36	0.36	100.35	300.4	200.1	1.10
28	0.47	36.37	63.28	0.35	109.67	300.5	190.8	1.05
32	0.53	41.62	57.97	0.40	125.51	300.3	174.8	1.22
36	0.60	45.54	53.99	0.47	137.32	300.1	162.8	1.41
40	0.67	48.90	50.61	0.49	147.44	300.1	152.6	1.48
44	0.73	50.91	48.53	0.56	153.50	299.8	146.3	1.69
48	0.80	52.71	46.70	0.59	158.93	299.7	140.8	1.79
52	0.87	53.55	45.78	0.67	161.46	299.5	138.0	2.02
56	0.93	57.28	41.93	0.79	172.72	299.2	126.4	2.38
60	1.00	57.54	41.56	0.90	173.51	298.8	125.3	2.72
80	1.33	65.42	33.33	1.25	197.26	297.8	100.5	3.77
100	1.67	72.79	25.71	1.50	219.49	297.0	77.5	4.52
120	2.00	75.35	22.52	2.13	227.20	295.1	67.9	6.42
160	2.67	78.78	18.68	2.54	237.55	293.9	56.3	7.66
200	3.33	81.57	15.70	2.74	245.96	293.3	47.3	8.25
240	4.00	82.61	13.87	3.52	249.09	290.9	41.8	10.63
300	5.00	85.14	11.27	3.59	256.74	290.7	34.0	10.82
360	6.00	86.79	8.79	4.42	261.71	288.2	26.5	13.33
420	7.00	88.33	7.07	4.60	266.33	287.7	21.3	13.88
1440	24.00	91.88	1.77	6.35	277.06	282.4	5.3	19.13

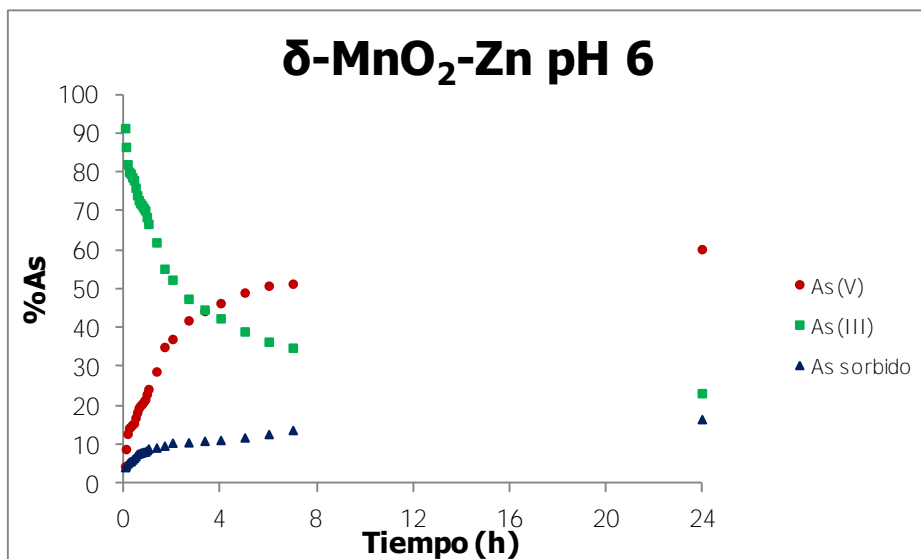


Reacción 12. Oxidación de 300 μM de As(III) con δ-MnO₂ y 100 μM Zn(II) a pH 6.

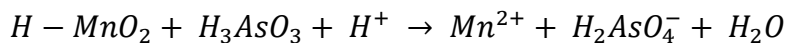


δ-MnO ₂	
ppb As(III)	21,687.09
μM As(III)	289.46
ÓMn	0.099
mM NaCl	9.87
Densidad	0.999
MCl ₂	104.21

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	4.44	91.37	4.20	12.84	277.3	264.5	12.15
4	0.07	8.84	86.53	4.63	25.59	276.1	250.5	13.40
8	0.13	12.77	82.06	5.17	36.97	274.5	237.5	14.96
12	0.20	14.24	80.14	5.62	41.23	273.2	232.0	16.26
16	0.27	14.65	79.61	5.74	42.42	272.9	230.4	16.61
20	0.33	15.12	78.72	6.16	43.76	271.6	227.9	17.84
24	0.40	15.48	77.95	6.57	44.81	270.5	225.6	19.01
28	0.47	16.91	76.05	7.04	48.94	269.1	220.1	20.38
32	0.53	18.28	74.12	7.60	52.92	267.5	214.6	21.99
36	0.60	19.45	72.82	7.74	56.29	267.1	210.8	22.40
40	0.67	20.05	72.05	7.91	58.02	266.6	208.6	22.88
44	0.73	20.46	71.52	8.02	59.24	266.2	207.0	23.22
48	0.80	21.02	70.83	8.16	60.84	265.9	205.0	23.61
52	0.87	21.61	70.20	8.19	62.56	265.8	203.2	23.70
56	0.93	22.96	68.48	8.56	66.46	264.7	198.2	24.78
60	1.00	24.27	66.74	8.99	70.24	263.4	193.2	26.04
80	1.33	28.79	61.98	9.23	83.34	262.7	179.4	26.72
100	1.67	35.09	55.19	9.71	101.58	261.3	159.8	28.11
120	2.00	37.14	52.38	10.47	107.51	259.1	151.6	30.32
160	2.67	41.93	47.49	10.58	121.37	258.8	137.5	30.61
200	3.33	44.34	44.70	10.96	128.34	257.7	129.4	31.74
240	4.00	46.37	42.45	11.18	134.21	257.1	122.9	32.36
300	5.00	49.08	39.08	11.83	142.07	255.2	113.1	34.26
360	6.00	50.85	36.44	12.71	147.18	252.7	105.5	36.78
420	7.00	51.36	34.90	13.74	148.67	249.7	101.0	39.77
1440	24.00	60.25	23.21	16.54	174.41	241.6	67.2	47.87

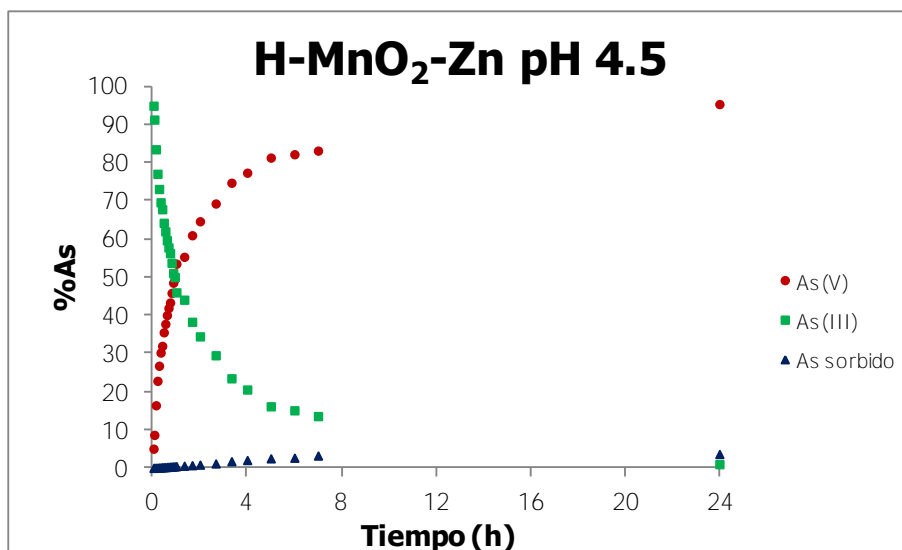


Reacción 13. Oxidación de 300 μM de As(III) con H-MnO₂ y 100 μM Zn(II) a pH 4.5.

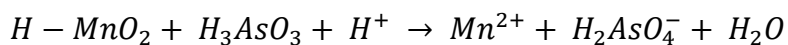


H-MnO ₂	
ppb As(III)	22,444.48
μM As(III)	299.57
OMn	0.099
mM NaCl	7.27
Densidad	0.996
MCl ₂	93.81

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	5.05	94.92	0.03	15.12	299.5	284.4	0.09
4	0.07	8.66	91.29	0.04	25.96	299.4	273.5	0.13
8	0.13	16.43	83.51	0.06	49.21	299.4	250.2	0.18
12	0.20	22.83	77.08	0.09	68.39	299.3	230.9	0.27
16	0.27	26.78	73.10	0.12	80.23	299.2	219.0	0.35
20	0.33	30.24	69.61	0.15	90.60	299.1	208.5	0.44
24	0.40	31.99	67.80	0.21	95.84	299.0	203.1	0.62
28	0.47	35.54	64.24	0.22	106.47	298.9	192.4	0.66
32	0.53	37.76	62.00	0.24	113.11	298.9	185.7	0.72
36	0.60	40.06	59.67	0.27	120.01	298.8	178.8	0.80
40	0.67	41.92	57.79	0.30	125.58	298.7	173.1	0.89
44	0.73	43.36	56.29	0.35	129.89	298.5	168.6	1.04
48	0.80	45.87	53.76	0.37	137.41	298.5	161.0	1.12
52	0.87	48.55	51.05	0.40	145.43	298.4	152.9	1.21
56	0.93	49.55	50.01	0.44	148.43	298.3	149.8	1.32
60	1.00	53.52	46.01	0.47	160.34	298.2	137.8	1.41
80	1.33	55.33	44.09	0.58	165.75	297.8	132.1	1.74
100	1.67	60.98	38.30	0.72	182.68	297.4	114.7	2.16
120	2.00	64.64	34.48	0.87	193.65	297.0	103.3	2.61
160	2.67	69.29	29.53	1.18	207.57	296.0	88.5	3.54
200	3.33	74.74	23.49	1.77	223.90	294.3	70.4	5.29
240	4.00	77.37	20.56	2.08	231.77	293.4	61.6	6.22
300	5.00	81.32	16.16	2.52	243.62	292.0	48.4	7.54
360	6.00	82.21	15.11	2.68	246.28	291.5	45.3	8.03
420	7.00	83.16	13.59	3.25	249.12	289.8	40.7	9.74
1440	24.00	95.35	1.00	3.66	285.63	288.6	3.0	10.96

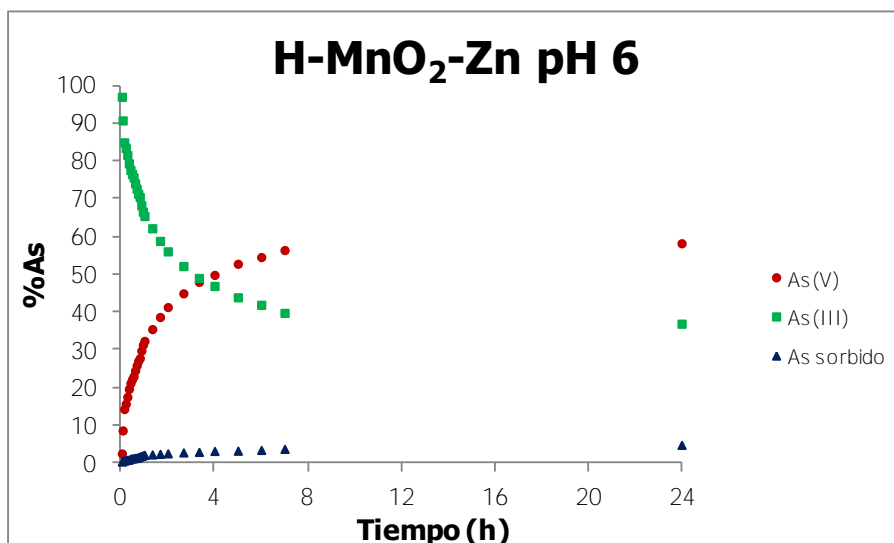


Reacción 14. Oxidación de 300 μM de As(III) con H-MnO₂ y 100 μM Zn(II) a pH 6.



H-MnO ₂	
ppb As(III)	21,678.80
μM As(III)	289.35
ÓMn	0.100
mM NaCl	7.39
Densidad	0.996
MCl ₂	95.24

Lectura min	Lectura h	%As			μM			
		(V)	(III)	Sorbido	(V)	(T)	(III)	Sorbido
2	0.03	2.55	97.04	0.41	7.37	288.2	280.8	1.20
4	0.07	8.65	90.78	0.58	25.01	287.7	262.7	1.67
8	0.13	14.32	84.98	0.70	41.44	287.3	245.9	2.03
12	0.20	15.72	83.49	0.79	45.49	287.1	241.6	2.29
16	0.27	17.53	81.60	0.87	50.72	286.8	236.1	2.51
20	0.33	19.65	79.41	0.94	56.85	286.6	229.8	2.72
24	0.40	21.19	77.66	1.15	61.31	286.0	224.7	3.32
28	0.47	22.16	76.58	1.26	64.13	285.7	221.6	3.63
32	0.53	22.99	75.71	1.30	66.52	285.6	219.1	3.77
36	0.60	24.52	74.11	1.37	70.94	285.4	214.5	3.97
40	0.67	25.87	72.70	1.43	74.86	285.2	210.4	4.13
44	0.73	27.09	71.33	1.58	78.38	284.8	206.4	4.58
48	0.80	27.80	70.46	1.74	80.44	284.3	203.9	5.05
52	0.87	29.80	68.29	1.90	86.23	283.8	197.6	5.51
56	0.93	31.33	66.60	2.07	90.66	283.4	192.7	5.99
60	1.00	32.37	65.45	2.18	93.67	283.0	189.4	6.30
80	1.33	35.49	62.21	2.29	102.70	282.7	180.0	6.64
100	1.67	38.70	58.86	2.44	111.99	282.3	170.3	7.06
120	2.00	41.32	56.10	2.58	119.57	281.9	162.3	7.46
160	2.67	44.97	52.21	2.82	130.12	281.2	151.1	8.17
200	3.33	48.00	49.04	2.97	138.88	280.8	141.9	8.58
240	4.00	49.86	46.92	3.22	144.26	280.0	135.8	9.32
300	5.00	52.79	43.92	3.29	152.76	279.8	127.1	9.52
360	6.00	54.58	41.94	3.48	157.93	279.3	121.3	10.08
420	7.00	56.44	39.79	3.77	163.30	278.4	115.1	10.92
1440	24.00	58.24	36.93	4.83	168.51	275.4	106.9	13.98



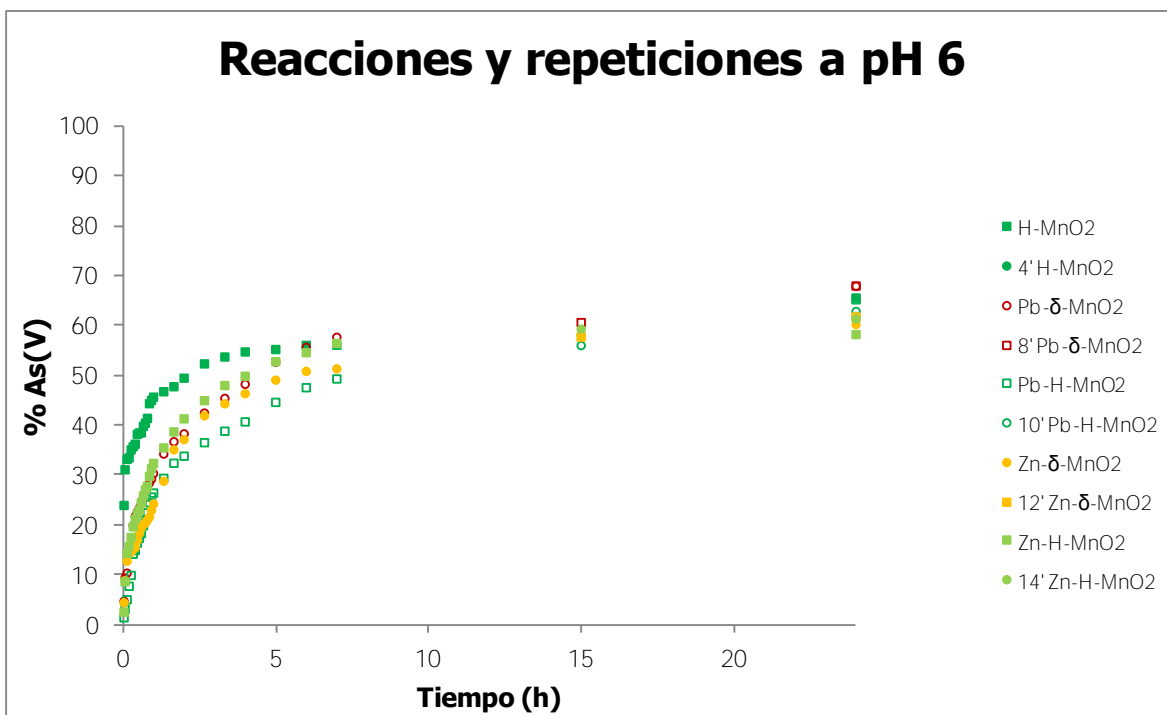
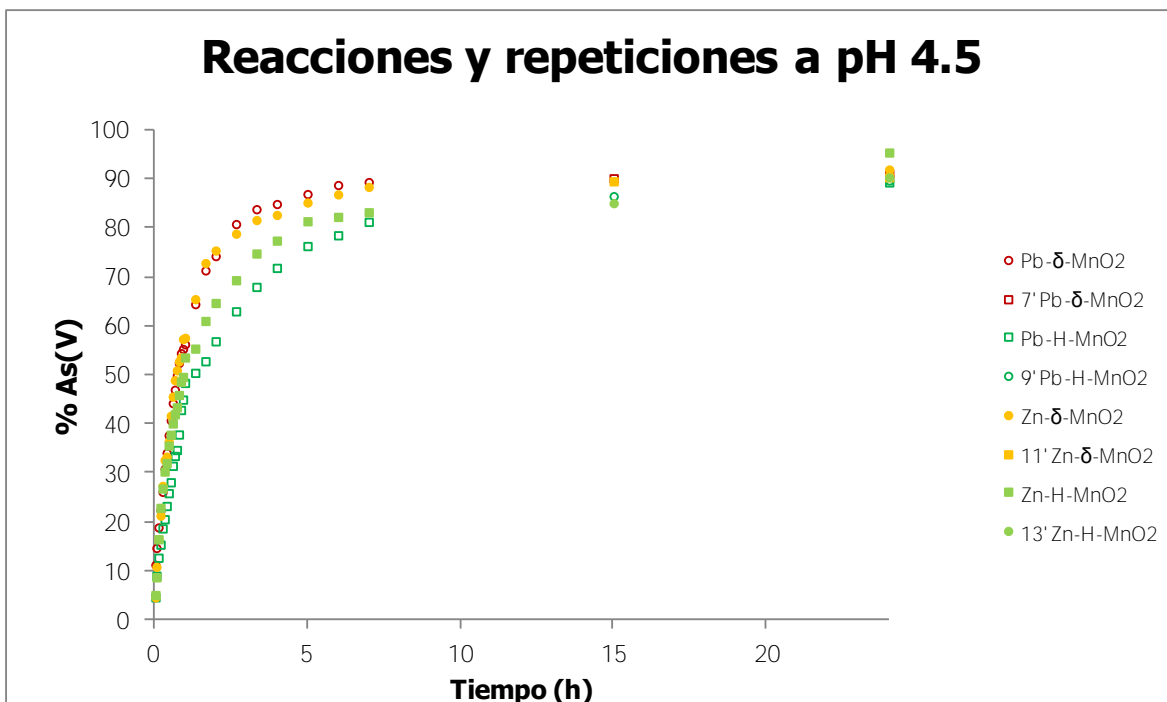
Los detalles para las repeticiones de las reacciones con Pb y Zn par realizar lectura a las 900 y 1440 h se presentan a continuación en forma resumida:

Reacción	MnO ₂	As(III) (μM)	NaCl (μM)	M ²⁺ (μM)	Concentración de sólidos (g/L)	pH
4'	H-Birnesita	299.88	8.74	0.00	0.099	6.0 ± 0.1
7'	Pb-δ-MnO ₂	294.06	9.27	98.44	0.097	4.5 ± 0.1
8'	Pb-δ-MnO ₂	299.88	9.53	101.17	0.100	6.0 ± 0.1
9'	Pb-H-Birnesita	300.15	9.49	103.46	0.103	4.5 ± 0.1
10'	Pb-H-Birnesita	300.70	9.29	101.28	0.096	6.0 ± 0.1
11'	Zn-δ-MnO ₂	288.35	9.11	98.69	0.096	4.5 ± 0.1
12'	Zn-δ-MnO ₂	299.64	9.53	103.33	0.101	6.0 ± 0.1
13'	Zn-H-Birnesita	300.51	7.30	96.70	0.102	4.5 ± 0.1
14'	Zn-H-Birnesita	298.88	7.26	96.10	0.101	6.0 ± 0.1

Los apóstrofes (') después de cada número se colocan para denotar que son la repetición de la reacción numerada.

En la siguiente tabla se pueden observar los resultados de las reacciones repetidas y en las gráficas, una para resultados a pH 4.5 y otra para pH 6, se muestran los resultados de las primeras reacciones (viñetas esféricas o cuadradas) y sus repeticiones (viñetas cuadradas o esféricas, son la forma contraria a las primeras reacciones, en mismo color y siendo igual en figuras abiertas o cerradas).

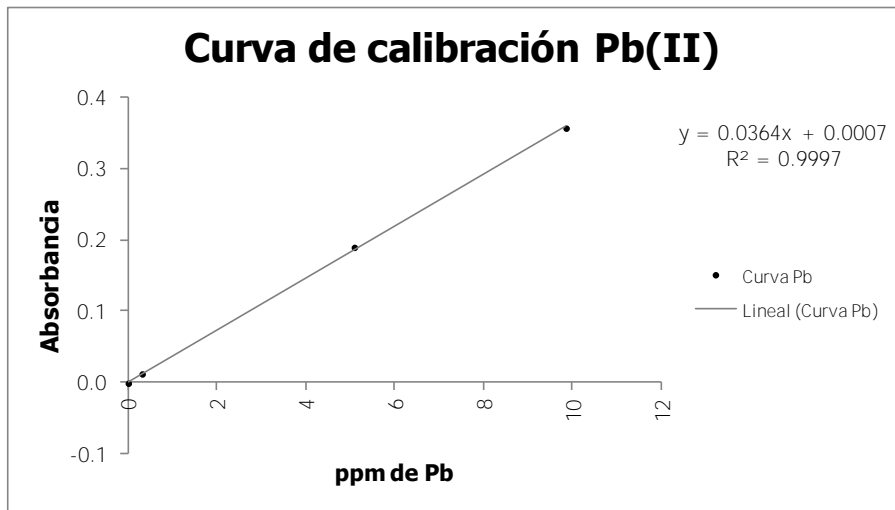
Reacción	Lectura min	(V)	(III)	Sorbido
		% As		
4'	15	58.14	41.86	85.94
	24	61.76	38.24	159.49
7'	15	90.09	9.91	108.01
	24	91.02	8.98	114.66
8'	15	60.63	39.37	133.04
	24	67.97	32.03	86.63
9'	15	86.44	13.56	146.13
	24	89.65	10.35	86.58
10'	15	56.02	43.98	52.39
	24	62.86	37.14	118.53
11'	15	89.47	10.53	79.55
	24	90.29	9.71	134.14
12'	15	57.72	42.28	122.89
	24	61.73	38.27	131.58
13'	15	85.02	14.98	97.07
	24	90.27	9.73	92.33
14'	15	59.32	40.68	111.17
	24	61.31	38.69	140.54



Los datos de la cuantificación de Zn y Pb en disolución también se realizaron con los experimentos repetidos para la lectura de los puntos a 900 y 1440 min.

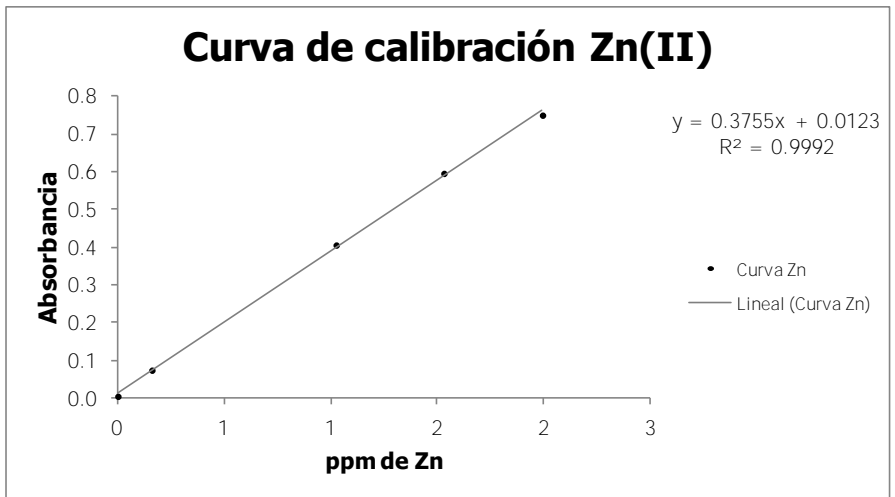
Las curvas de calibración y parámetros de linealidad para cada metal son:

Curva Pb ²⁺	
ppm	Abs
9.86	0.3571
5.09	0.1897
0.31	0.0120
0.00	-0.0011



$r^2 = 0.9997$
 $b = 0.0007$
 $m = 0.0364 \text{ ppb}^{-1}$

Curva Zn ²⁺	
ppm	Abs
1.99	0.7499
1.53	0.5956
1.02	0.4056
0.16	0.0739
0.00	0.0046



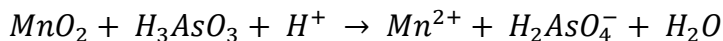
$r^2 = 0.9992$
 $b = 0.0123$
 $m = 0.3755 \text{ ppb}^{-1}$

Los detalles de cada reacción son los siguientes:

Reacción	M ²⁺	ppm Añadido	ppm t _{0 min}	ppm sorbidos t _{0 min}	%M(II) Adsorbido	ppm t _{1440 min}	ppm sorbidos t _{1440 min}	%M(II) Adsorbido
4		0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-
7	Pb	98.69	0.13	98.57	99.87	0.14	98.55	99.86
8	Pb	96.98	0.12	96.86	99.87	0.12	96.86	99.87
9	Pb	102.78	0.19	102.58	99.81	0.19	102.58	99.81
10	Pb	101.40	0.14	101.26	99.86	0.16	101.24	99.84
4		0.00	-0.03	0.03	-	-0.03	0.03	-
11	Zn	103.85	0.00	103.85	100.00	0.00	103.84	100.00
12	Zn	104.21	0.02	104.19	99.98	0.01	104.19	99.99
13	Zn	93.81	0.01	93.80	99.99	0.00	93.80	100.00
14	Zn	95.24	0.01	95.23	99.99	0.01	95.23	99.99

7 Cálculo de parámetros cinéticos.

La reacción de oxidación de As(III) con MnO_2 se efectúa con la siguiente estequiometria:



Y siguiendo la ecuación cinética correspondiente:

$$\frac{d[As(III)]_t}{dt} = k [As(III)]_t [H^+] [sitios] = k_{obs} [As(III)]_t$$

Donde $k_{obs} = k [H^+] [sitios]$, siendo una ecuación de rapidez de pseudo primer orden, siguiendo la desaparición de As(III):

$$\ln \left(\frac{[As(III)]_t}{[As(III)]_0} \right) = -k t$$

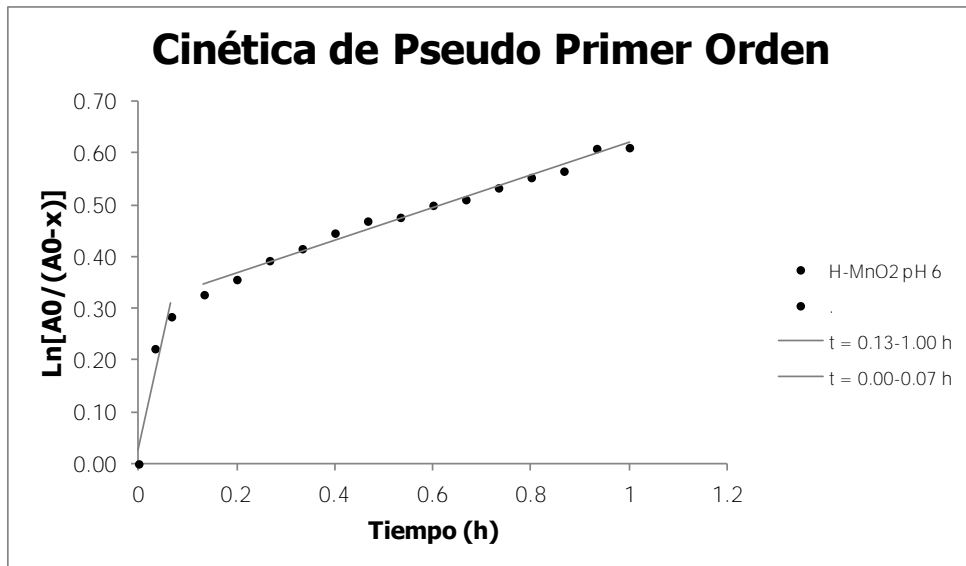
Comparando con la ecuación de una recta con $b=0$, tenemos:

$$y = b + mx \equiv \ln \left(\frac{[As(III)]_0}{[As(III)]_t} \right) = k t$$

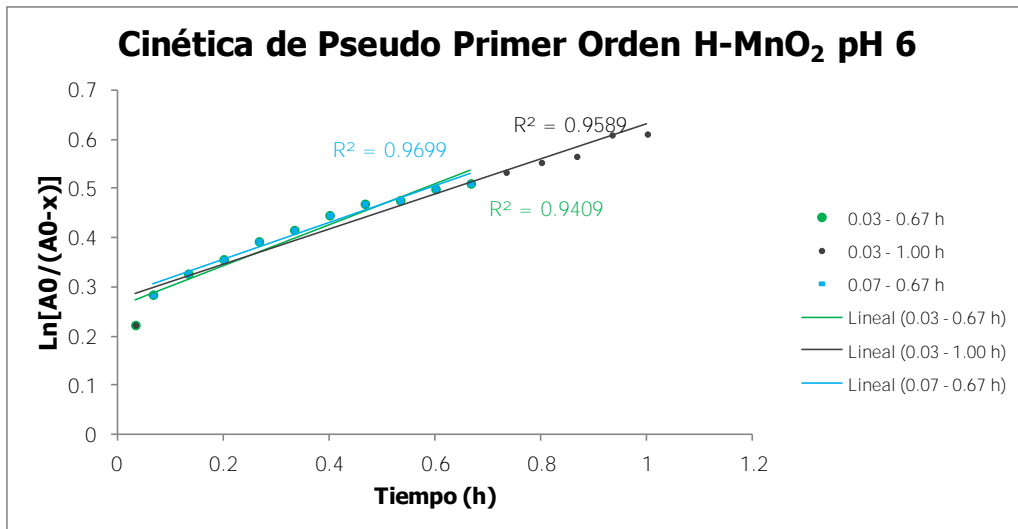
El tiempo de vida media se determina con la formula:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Al realizar los cálculos para el modelo anterior, deberíamos tener un origen que coincide en el 0, sin embargo los coeficientes de correlación disminuyen notablemente, pues la primera lectura para las reacciones con sistemas sin Pb(II) y Zn(II) dan un porcentaje de conversión de mínimo el 33.2 % en el caso de pH 6 con H- MnO_2 y valor máximo de conversión de 59.3% para pH 4.5 para la reacción con [H- MnO_2], lo cual hace que la recta presente una zona lineal de tiempo 0 a 0.3 y otra de 0.3 en adelante (como se muestra en el siguiente gráfico para H- MnO_2 pH 6) razón por la cual se decide no iniciar el análisis en $t= 0$ h.



Adicionalmente, se determinó el intervalo de tiempo 0.07 a 0.67 h (de 4 a 40 min) para realizar los cálculos cinéticos por la mejor correlación de datos para la mayoría de las reacciones, mostrando los datos en la siguiente gráfica.

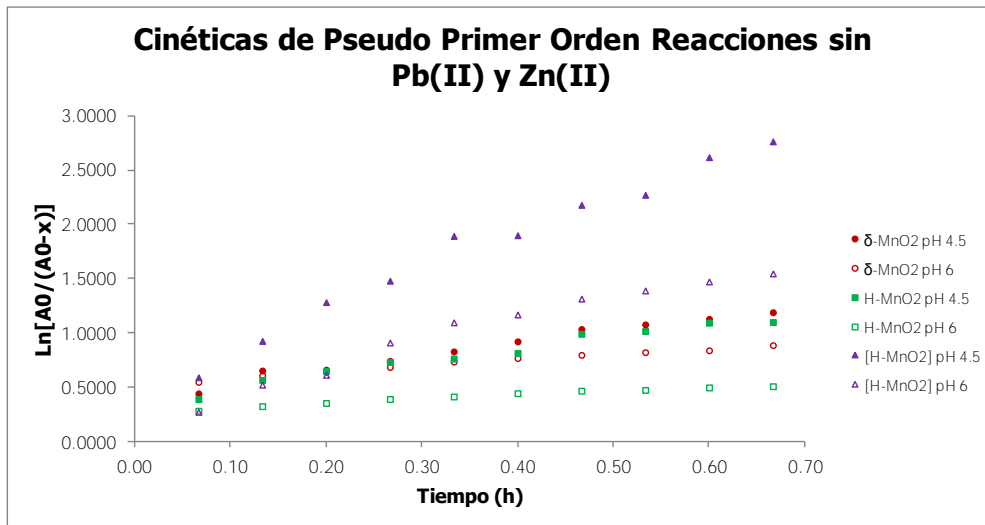


Se mostraran los datos seguidos por el gráfico correspondiente, utilizando sólo tres gráficos, uno para las reacciones de As(III) con los óxidos de manganeso, un segundo gráfico para las reacciones en presencia de Pb(II) y un último para las reacciones con Zn(II).

El análisis de datos completos para las reacciones de Pb(II) y Zn(II).

t	As(V)	$\delta\text{-MnO}_2$ pH 4.5			As(V)	$\delta\text{-MnO}_2$ pH 6			As(V)	H-MnO ₂ pH 4.5			As(V)	H-MnO ₂ pH 6		
		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]
h	%	μM	μM		%	μM	μM		%	μM	μM		%	μM	μM	
0.07	35.3	291.8	187.2	0.4441	33.2	293.9	169.5	0.5503	32.5	297.3	200.7	0.3926	31.1	297.1	223.5	0.2844
0.13	47.3	291.8	151.6	0.6549	46.0	293.9	159.7	0.6101	43.3	297.3	168.4	0.5683	33.2	297.1	214.2	0.3270
0.20	47.7	291.8	153.3	0.6434	47.4	293.9	151.5	0.6627	47.8	297.3	155.1	0.6504	33.5	297.1	208.0	0.3563
0.27	51.8	291.8	138.7	0.7439	49.0	293.9	147.8	0.6873	52.0	297.3	142.7	0.7339	35.1	297.1	200.6	0.3928
0.33	56.6	291.8	127.1	0.8310	49.0	293.9	140.6	0.7373	53.5	297.3	138.3	0.7650	35.7	297.1	196.0	0.4159
0.40	59.5	291.8	115.9	0.9235	49.5	293.9	136.1	0.7698	55.8	297.3	131.5	0.8160	36.2	297.1	190.2	0.4460
0.47	64.1	291.8	103.4	1.0371	50.8	293.9	132.2	0.7991	63.0	297.3	110.1	0.9930	38.2	297.1	185.8	0.4692
0.53	65.7	291.8	99.1	1.0795	50.9	293.9	128.9	0.8239	63.9	297.3	107.3	1.0190	38.5	297.1	184.5	0.4764
0.60	67.1	291.8	94.3	1.1300	52.7	293.9	126.7	0.8413	66.6	297.3	99.4	1.0957	38.5	297.1	180.2	0.4997
0.67	70.0	291.8	88.6	1.1915	53.8	293.9	120.8	0.8888	66.8	297.3	98.8	1.1018	39.8	297.1	178.3	0.5107

t	As(V)	[H-MnO ₂] pH 4.5			As(V)	[H-MnO ₂] pH 6		
		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]
h	%	μM	μM		%	μM	μM	
0.07	43.4	298.3	164.8	0.5934	21.8	298.0	226.5	0.2745
0.13	59.3	298.3	117.9	0.9279	38.6	298.0	176.5	0.5241
0.20	70.9	298.3	82.5	1.2849	43.6	298.0	161.1	0.6155
0.27	75.9	298.3	67.8	1.4818	57.0	298.0	119.6	0.9131
0.33	83.5	298.3	44.9	1.8945	63.4	298.0	99.3	1.0987
0.40	83.6	298.3	44.6	1.9006	65.6	298.0	92.4	1.1706
0.47	87.2	298.3	33.7	2.1804	69.8	298.0	79.8	1.3172
0.53	88.2	298.3	30.7	2.2729	71.7	298.0	74.1	1.3922
0.60	91.2	298.3	21.7	2.6194	73.6	298.0	68.2	1.4749
0.67	92.2	298.3	18.8	2.7650	75.2	298.0	63.3	1.5492



δ-MnO₂ pH 4.5						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,150.26	4 - 40	0.428	0.020	1.200	0.578	0.975
%As(V) 47.3					min 34.66	

δ-MnO₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,161.76	4 - 40	0.542	0.009	0.531	1.305	0.981
%As(V) 46.0					min 78.32	

H-MnO₂ pH 4.5						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,150.26	4 - 40	0.389	0.019	1.159	0.598	0.966
%As(V) 43.3					min 35.88	

H-MnO₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,161.76	4 - 40	0.281	0.006	0.373	1.858	0.970
%As(V) 33.2					min 111.50	

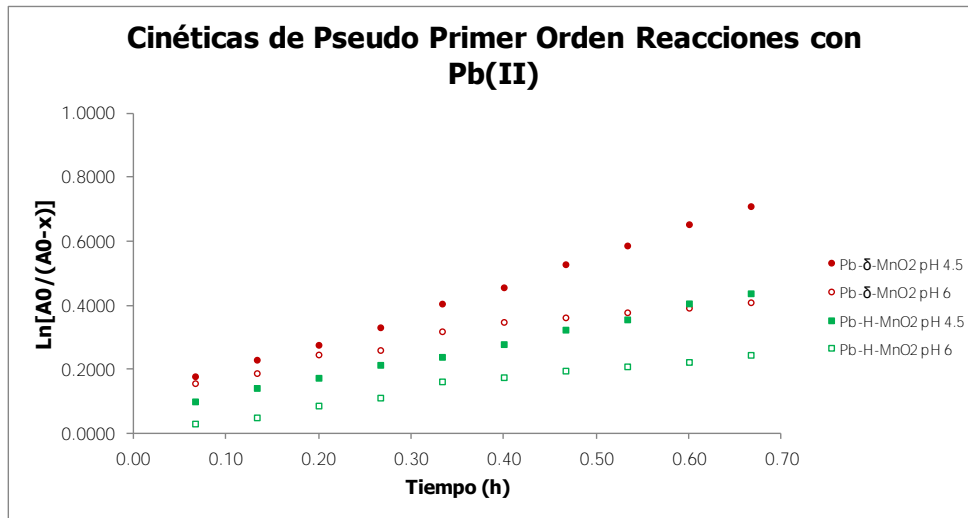
[H-MnO₂] pH 4.5						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
3,333.45	4 - 40	0.511	0.058	3.493	0.198	0.979
%As(V) 59.3					min 11.90	

[H-MnO₂] pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
3,220.73	4 - 40	0.256	0.035	2.118	0.327	0.957
%As(V) 38.6					min 19.64	

Los números correspondientes a %As(V) se refieren a la cantidad porcentual de As(V) cuantificado a los 4 min de reacción.

Ahora las reacciones con Pb(II).

t	As(V)	Pb-δ-MnO ₂ pH 4.5				As(V)	Pb-δ-MnO ₂ pH 6				As(V)	Pb-H-MnO ₂ pH 4.5				As(V)	Pb-H-MnO ₂ pH 6			
		A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]			A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]			A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]			A ₀	A _{0-x}	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]	
h	%	μM	μM		%	μM	μM		%	μM	μM		%	μM	μM		%	μM	μM	
0.07	14.7	291.7	243.9	0.1788	9.4	290.5	248.3	0.1572	9.0	294.2	266.2	0.1003	3.1	293.0	284.0	0.0310				
0.13	18.8	291.7	231.6	0.2304	10.4	290.5	240.6	0.1887	12.7	294.2	255.2	0.1423	5.0	293.0	278.6	0.0503				
0.20	22.4	291.7	221.1	0.2770	14.8	290.5	227.0	0.2468	15.3	294.2	247.2	0.1740	7.7	293.0	268.5	0.0872				
0.27	26.1	291.7	209.3	0.3317	15.8	290.5	223.8	0.2607	18.6	294.2	237.4	0.2145	9.9	293.0	261.9	0.1120				
0.33	30.8	291.7	194.4	0.4057	19.9	290.5	211.1	0.3193	20.5	294.2	231.6	0.2394	14.2	293.0	249.0	0.1627				
0.40	34.1	291.7	184.7	0.4566	21.8	290.5	205.0	0.3485	23.2	294.2	222.6	0.2792	14.9	293.0	245.7	0.1758				
0.47	37.7	291.7	171.9	0.5287	22.5	290.5	202.1	0.3627	25.8	294.2	212.7	0.3244	16.4	293.0	240.7	0.1964				
0.53	40.7	291.7	162.1	0.5872	23.4	290.5	199.0	0.3786	28.1	294.2	206.0	0.3564	17.3	293.0	237.5	0.2097				
0.60	44.2	291.7	151.7	0.6537	24.3	290.5	196.2	0.3927	31.4	294.2	196.0	0.4064	18.3	293.0	234.3	0.2235				
0.67	46.9	291.7	143.4	0.7101	25.4	290.5	192.8	0.4099	33.4	294.2	189.9	0.4379	19.9	293.0	229.1	0.2457				



Pb-δ-MnO ₂ pH 4.5						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,122.65	4 - 40	0.105	0.015	0.903	0.768	0.998
%As(V) 18.8					min 46.06	

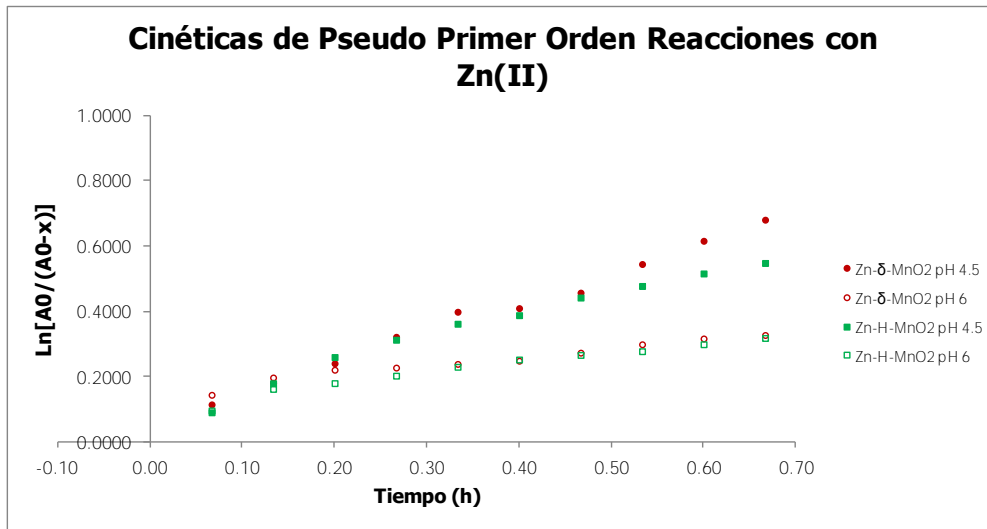
Pb-δ-MnO ₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,103.10	4 - 40	0.150	0.007	0.427	1.623	0.952
%As(V) 10.4					min 97.40	

Pb-H-MnO ₂ pH 4.5						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,128.40	4 - 40	0.062	0.009	0.561	1.236	0.998
%As(V) 12.7					min 74.13	

Pb-H-MnO ₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,113.45	4 - 40	0.015	0.006	0.366	1.894	0.970
%As(V) 5.0					min 113.63	

Finalmente, los datos para las reacciones con Zn(II).

t h	Zn-δ-MnO ₂ pH 4.5				Zn-δ-MnO ₂ pH 6				Zn-H-MnO ₂ pH 4.5				Zn-H-MnO ₂ pH 6			
	As(V) %	A ₀ μM	A _{0-x} μM	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]	As(V) %	A ₀ μM	A _{0-x} μM	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]	As(V) %	A ₀ μM	A _{0-x} μM	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]	As(V) %	A ₀ μM	A _{0-x} μM	Ln[A ₀ /(A _{0-x})]
0.07	10.8	301.5	268.7	0.1153	8.8	289.5	250.5	0.1447	8.7	299.6	273.5	0.0911	8.6	289.4	262.7	0.0967
0.13	16.5	301.5	251.5	0.1815	12.8	289.5	237.5	0.1977	16.4	299.6	250.2	0.1802	14.3	289.4	245.9	0.1628
0.20	21.2	301.5	236.9	0.2413	14.2	289.5	232.0	0.2214	22.8	299.6	230.9	0.2603	15.7	289.4	241.6	0.1805
0.27	27.3	301.5	218.4	0.3223	14.7	289.5	230.4	0.2281	26.8	299.6	219.0	0.3133	17.5	289.4	236.1	0.2033
0.33	32.6	301.5	202.3	0.3990	15.1	289.5	227.9	0.2393	30.2	299.6	208.5	0.3623	19.6	289.4	229.8	0.2305
0.40	33.3	301.5	200.1	0.4101	15.5	289.5	225.6	0.2491	32.0	299.6	203.1	0.3886	21.2	289.4	224.7	0.2528
0.47	36.4	301.5	190.8	0.4576	16.9	289.5	220.1	0.2738	35.5	299.6	192.4	0.4425	22.2	289.4	221.6	0.2668
0.53	41.6	301.5	174.8	0.5452	18.3	289.5	214.6	0.2994	37.8	299.6	185.7	0.4780	23.0	289.4	219.1	0.2783
0.60	45.5	301.5	162.8	0.6163	19.4	289.5	210.8	0.3172	40.1	299.6	178.8	0.5163	24.5	289.4	214.5	0.2996
0.67	48.9	301.5	152.6	0.6810	20.0	289.5	208.6	0.3278	41.9	299.6	173.1	0.5484	25.9	289.4	210.4	0.3188



Zn-δ-MnO ₂ pH 4.5							Zn-δ-MnO ₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²	[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,139.91	4 - 40	0.061	0.015	0.916	0.757	0.991	1,144.51	4 - 40	0.149	0.005	0.275	2.521	0.960
%As(V)					min		%As(V)					min	
10.8					45.40		8.8					151.23	
Zn-H-MnO ₂ pH 4.5							Zn-H-MnO ₂ pH 6						
[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²	[s] μM	t min	b	k _{obs} min ⁻¹	k _{obs} h ⁻¹	t _{1/2} h	r ²
1,135.31	4 - 40	0.092	0.012	0.725	0.956	0.971	1,152.56	4 - 40	0.11	0.01	0.33	2.10	0.96
%As(V)					min		%As(V)					min	
8.7					57.36		8.6					126.03	

8 Datos de difracción de Rayos X.

A continuación se muestra el reporte generado de la difracción de Rayos X de δ -MnO₂ con 100 μ M de Pb(II) preadsorbido a 24 h de reacción con 300 μ M de As(III) a pH 6.

```

*** Basic Data Process ***

Group      : Minerale20120426
Data       : MarioVillalobos120827  B4  24-6

# Strongest 3 peaks
no. peak  2Theta      d      I/I1  FWHM  Intensity  Integrated Int
no.      (deg)      (A)
  1      1      4.4200    19.97551  100  0.52800      81      2997
  2      2      5.0000    17.65958   68  0.00000      55         0
  3      3      5.7200    15.43821   48  2.24000      39      3620

# Peak Data List
peak      2Theta      d      I/I1  FWHM  Intensity  Integrated Int
no.      (deg)      (A)
  1      4.4200    19.97551  100  0.52800      81      2997
  2      5.0000    17.65958   68  0.00000      55         0
  3      5.7200    15.43821   48  2.24000      39      3620
  4      7.1000    12.44034   26  0.00000      21         0
  5      8.0400    10.98785   16  0.96000      13      1069
  6      9.2300     9.57372   10  0.70000       8       380
  7     10.0400     8.80308    6  0.00000       5         0
  8     12.1950 7.25188 19 0.57000      15       470
  9     15.7150     5.63456    2  0.03000       2         3
 10     16.3100     5.43033    2  0.06000       2        18
 11     18.1750 4.87709 10 0.49000       8       221
 12     19.2100     4.61659    4  0.06000       3        16
 13     20.0700     4.42067    2  0.06000       2        17
 14     22.7850 3.89968 14 0.57000      11       459
 15     24.6600 3.60725 27 1.16000      22      1495
 16     25.5400     3.48492   22  0.00000      18         0
 17     26.3600     3.37835   21  0.00000      17         0
 18     27.1000     3.28775   25  0.00000      20         0
 19     28.2000     3.16196   30  0.00000      24         0
 20     29.3400 3.04164 28 0.00000      23         0
 21     30.3200     2.94552   22  0.00000      18         0
 22     31.3000     2.85550   21  1.16000      17      1358
 23     32.3900     2.76185    9  0.14000       7         82
 24     33.1550     2.69985    7  0.47000       6       202
 25     35.3700     2.53569    6  0.22000       5       104
 26     36.0200     2.49140   10  0.48000       8       177
 27     36.2200     2.47811   16  0.32000      13       193
 28     37.1350     2.41912   48  0.95000      39      1529
 29     37.9200     2.37083   25  0.70660      20       710
 30     38.9200     2.31218    7  0.16000       6         99
 31     39.8800     2.25871    2  0.04000       2         11
 32     41.5050     2.17395   14  0.21000      11       256
 33     42.1700     2.14119    9  0.34000       7       221
 34     43.1600     2.09434    5  0.42000       4       148
 35     45.6800     1.98450    2  0.16000       2         24
 36     46.9750     1.93276    7  0.31000       6       102
 37     48.8400     1.86323    4  0.04000       3         20
 38     49.8800     1.82679    6  0.28000       5       113

```

La hoja de datos de difracción para birnesita es:

00-018-0802

May 31, 2012 9:44 AM (Tersa Pi Puig)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mn O2
Empirical Formula: Mn O2 Weight %: Mn63.19 O36.81 Atomic %: Mn33.33 O66.67
Compound Name: Manganese Oxide Mineral Name: Birnesite, syn

Radiation: FeK α λ : 1.9373Å Camera Diameter: 114.60

SYS: Hexagonal

Author's Cell [AuthCell a: 5.82Å AuthCell c: 14.62Å AuthCell Vol: 428.87Å³ AuthCell Z: 15.00
AuthCell MolVol: 28.59] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.512] Dcalc: 5.049g/cm³
SS/FOM: F(5) = 0.8(0.108, 55)

Molecular Weight: 86.94

Crystal Data [XtlCell a: 5.820Å XtlCell b: 5.820Å XtlCell c: 14.620Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°

XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 428.87Å³ XtlCell Z: 15.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.512 a/b: 1.000 c/b: 2.512]

Reduced Cell [RedCell a: 5.820Å RedCell b: 5.820Å RedCell c: 14.620Å RedCell α : 90.00°

RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 428.87Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: h?45.00 Subfile(s): Mineral Related (Mineral , Synthetic), Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys
Last Modification Date: 01/15/2010 Cross-Ref PDF #'s: 00-023-1046 (Primary)

Experimental Data Reference: Bricker. Am. Mineral. 50, 1296 (1965). Physical Data Reference(s): Ibid.

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-023-1046. Sample Preparation: Prepared from suspensions of "Mn3 O4" by mild acidification, composition "Mn O 1.75-1.81. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-018-0802 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
12.2829	7.200000	80	0	0	2		42.6109	2.120000	40					74.6766	1.270000	10				
18.6651	4.750000	90	1	0	1		54.9350	1.670000	10	3	0	1								
36.8048	2.440000	100	0	0	6		65.7013	1.420000	80	1	1	9								

La hoja de datos de difracción para schultenita es:

00-029-0772

May 31, 2012 9:40 AM (Tersa Pi Puig)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Pb H As O4
 Empirical Formula: As H O4 Pb Weight %: As21.58 H0.29 O18.44 Pb59.69
 Atomic %: As14.29 H14.29 O57.14 Pb14.29 Compound Name: Lead Hydrogen Arsenate
 Mineral Name: Schultenite, syn

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Intensity: Diffractometer I/Ic: 7.6

SYS: Monoclinic SPGR: P2/a (13)

Author's Cell [AuthCell a: 5.8421(6)Å AuthCell b: 6.7545(6)Å AuthCell c: 4.8575(6)Å
 AuthCell β: 95.40(1)° AuthCell Vol: 190.83Å³ AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 95.42]

Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.831 a/b: 0.865 c/b: 0.719] Dcalc: 6.041g/cm³ Dmeas: 6.07g/cm³
 SS/FOM: F(30) = 78.2(0.0101, 38)

Space Group: P2/a (13) Molecular Weight: 347.13

Crystal Data [XtlCell a: 5.842Å XtlCell b: 6.754Å XtlCell c: 4.858Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 95.40°
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 190.83Å³ XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.832 a/b: 0.865 c/b: 0.719]

Reduced Cell [RedCell a: 4.858Å RedCell b: 5.842Å RedCell c: 6.754Å RedCell α: 90.00°

RedCell β: 90.00° RedCell γ: 95.40° RedCell Vol: 190.83Å³]

εα: =1.890 πωβ: =1.910 εγ: =1.976 Sign: =+ 2V: =40(15)°

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mP14.00 Pearson w/o H: mP12

Subfile(s): Inorganic, NBS Pattern, Common Phase, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Primary Pattern

Last Modification Date: 01/15/2010 Cross-Ref PDF #'s: 00-011-0141 (Deleted), □ 04-010-7088 (Primary)

Experimental Data Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 14, 18 (1977). Physical Data Reference(s): Ibid.

Optical Data Reference(s): Ibid.

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-011-0141. See PDF 01-075-0756. Color: Colorless. General Comments: Precipitated by adding a "Pb (N O3)2" solution to an "As2 O5" solution. Measured density given by Falls, R. et al., Mineral. Mag., 49 65-69 (1985). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

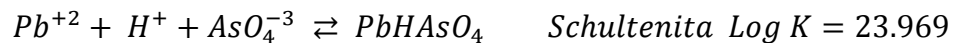
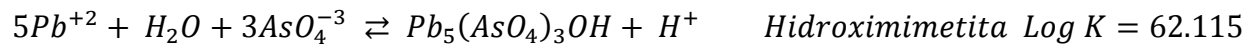
00-029-0772 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
13.1248	6.740000	25	0	1	0		47.7696	1.902400	6	1	3	1		64.6564	1.440400	2	-1	2	3	
18.3532	4.830000	12	0	0	1		48.5095	1.875100	2	-2	1	2		64.9498	1.434600	2	-3	3	1	
20.1185	4.410000	18	1	1	0		48.8283	1.863600	4	3	1	0		65.9281	1.415700	1	3	1	2	
22.6063	3.930000	4	0	1	1		50.0686	1.820300	2	1	2	2		67.0106	1.395400	2	2	3	2	
26.3462	3.380000	100	-1	1	1		50.8575	1.793900	10	-3	1	1		67.6255	1.384200	2	0	4	2	
28.3085	3.150000	70	1	1	1		51.2772	1.780200	14	2	3	0		67.9263	1.378800	2	3	3	1	
30.6014	2.919000	13	1	2	0		53.2100	1.720000	1	2	1	2		68.8004	1.363400	<1	-1	4	2	
30.7092	2.909000	25	2	0	0		53.7871	1.702900	1	-2	3	1		69.5398	1.350700	2	0	5	0	
32.3032	2.769000	6	0	2	1		54.2798	1.688600	11	0	4	0		70.4599	1.335300	2	4	2	0	
33.5228	2.671000	5	2	1	0		54.5104	1.682000	6	3	2	0		71.6071	1.316700	1	-4	2	1	
34.4254	2.603000	4	-2	0	1		55.7170	1.648400	5	0	3	2		72.0177	1.310200	<1	0	3	3	
35.0930	2.555000	16	-1	2	1		55.9903	1.641000	2	2	3	1		72.6077	1.301000	3	0	5	1	
36.6492	2.450000	5	1	2	1		56.4093	1.629800	3	-3	2	1		74.1710	1.277400	3	-3	1	3	
37.1359	2.419000	11	0	0	2		56.7165	1.621700	2	1	4	0		75.4282	1.259200	1	2	2	3	
37.5219	2.395000	5	2	0	1		57.0774	1.612300	2	0	0	3		76.0603	1.250300	2	-3	4	1	
39.5632	2.276000	1	0	1	2		57.7980	1.593900	<1	0	4	1		77.9157	1.225100	3	2	5	0	
40.0027	2.252000	6	0	3	0		58.5993	1.574000	5	2	2	2		78.8275	1.213200	4	3	4	1	
40.9125	2.204000	16	2	2	0		59.2190	1.559000	3	1	3	2		79.9473	1.199000	2	-2	5	1	
41.2449	2.187000	7	-1	1	2		59.6102	1.549700	10	-1	4	1		80.0918	1.197200	1	4	0	2	
43.0368	2.100000	3	1	3	0		60.6586	1.525400	5	1	4	1		81.5784	1.179100	2	4	1	2	
43.8930	2.061000	6	-2	2	1		62.6979	1.480600	5	1	1	3		81.7887	1.176600	2	2	5	1	
44.3459	2.041000	3	0	3	1		62.9678	1.474900	5	-2	3	2		82.5300	1.167900	2	3	1	3	
46.1084	1.967000	11	0	2	2		63.6562	1.460600	2	2	4	0		83.3396	1.158600	2	-1	4	3	
46.5086	1.951000	12	-1	3	1		63.9695	1.454200	3	4	0	0		83.5338	1.156400	2	-3	4	2	

9 Modelación en Visual MINTEQ version 3.0.

El programa Visual MINTEQ version 3.0 puede ser descargado de manera gratuita de la página <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/download.html>.

Se elimina de la base de datos del programa el sólido $Pb_3(AsO_4)_2$ y se agregan los minerales hidroximimetita y schultenita:



Para el Pb(II) se utilizan los siguientes sólidos en la modelación:

Possible species in the present problem		
<i>Species name</i>	<i>Specified fixed log Activity*</i>	<i>ΔH of reaction</i>
Hidroximimetita	-62.115	0
Schultenita	-23.969	0
Cerrusite	-13.2	24.79
Cotunnite	-4.78	26.166
Hydrocerrusite	-18.76	0
Laurionite	.623	0
Litharge	12.69	-65.501
Massicot	12.89	-66.848
Natron	-1.311	65.8771
Pb(OH)2(s)	8.15	-58.5342
Pb10(OH)6O(CO3)6(s)	-8.76	0
Pb2(OH)3Cl(s)	8.793	0
Pb2O(OH)2(s)	26.19	0
Pb2OCO3(s)	-.5578	-40.8199
Pb3O2CO3(s)	11.02	-110.5831
PbO·0.3H2O(s)	12.98	0
Phosgenite	-19.81	0
Thermonatrite	.637	-10.4799
As2O5(s)	-34.69	3.16
Halite	1.55	3.7

Para las condiciones 300 μM As(V) y 100 μM Pb(II) en sistema abierto a la atmósfera y con I de 10 mM NaCl:

Component name	Total concentration* Molal	Act guess?*
H+1	0	<input checked="" type="checkbox"/>
Pb+2	0.0001	<input checked="" type="checkbox"/>
AsO4-3	0.0003	<input checked="" type="checkbox"/>
Cl-1	0.0102	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	0.01	<input checked="" type="checkbox"/>
CO3-2	0	<input checked="" type="checkbox"/>

Los resultados a pH 4.5 son:

		No. of iterations	4
pH	4.500	Sum of cations (eq/kg)	9.9983E-03
Ionic strength	1.00e-02	Sum of anions (eq/kg)	1.0361E-02
		Charge difference (%)	1.781372

Mineral	log PAI	Índice Sat.	Estequiometría			
Cerusita	-18.505	-5.305	1 Pb ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
Cotunita	-10.012	-5.232	1 Pb ⁺²	2 Cl ⁻		
Halita	-4.085	-5.635	1 Na ⁺	1 Cl ⁻		
Hidroximetita	-70.278	-8.163	5 Pb ⁺²	3 AsO ₄ ⁻³	1 H ₂ O	
Hidrocerrusita	-33.945	-15.185	3 Pb ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	2 CO ₃ ⁻²
Laurionita	-3.474	-4.097	-1 H ⁺	1 Pb ⁺²	1 Cl ⁻	1 H ₂ O
Litargirio	3.064	-9.626	1 Pb ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Masicot	3.064	-9.826	1 Pb ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Natrón	-16.664	-15.353	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	10 H ₂ O	
Pb(OH)₂(s)	3.064	-5.086	-2 H ⁺	1 Pb ⁺²	2 H ₂ O	
Pb₁₀(OH)₆O(CO₃)₆(s)	-98.772	-90.012	10 Pb ⁺²	6 CO ₃ ⁻²	7 H ₂ O	-8 H ⁺
Pb₂(OH)₃Cl(s)	-0.409	-9.202	-3 H ⁺	2 Pb ⁺²	3 H ₂ O	1 Cl ⁻
Pb₂O(OH)₂(s)	6.129	-20.061	2 Pb ⁺²	3 H ₂ O	-4 H ⁺	
Pb₂OCO₃(s)	-15.440	-14.883	-2 H ⁺	2 Pb ⁺²	1 H ₂ O	1 CO ₃ ⁻²
Pb₃O₂CO₃(s)	-12.376	-23.396	-4 H ⁺	3 Pb ⁺²	1 CO ₃ ⁻²	2 H ₂ O
PbO·0.3H₂O(s)	3.064	-9.916	-2 H ⁺	1 Pb ⁺²	1.33 H ₂ O	
Fosgenita	-28.516	-8.706	2 Pb ⁺²	2 Cl ⁻	1 CO ₃ ⁻²	
Schultenita	-23.969	0.000	1 Pb⁺²	1 H⁺	1 AsO₄⁻³	
Termonatrita	-16.663	-17.300	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	

Aparente equilibrio Í.S. = 0

Componente	Total disuelto	%Disuelto	Total precipitado	%Precipitado
AsO₄⁻³	2.0E-04	67.4	9.8E-05	32.6
Cl⁻	1.0E-02	100.0	0.0E+00	0.0
CO₃⁻²	1.3E-05	100.0	0.0E+00	0.0
H⁺	4.7E-04	100.0	0.0E+00	0.0
Na⁺	1.0E-02	100.0	0.0E+00	0.0
Pb⁺²	2.2E-06	2.2	9.8E-05	97.8

Los cálculos indican que la Schultenita es el mineral que podría precipitar debido a las concentraciones de las especies en disolución.

A pH 6:

		No. of iterations	11
pH	6.000	Sum of cations (eq/kg)	9.9601E-03
Ionic strength	1.00e-02	Sum of anions (eq/kg)	1.0390E-02
		Charge difference (%)	2.111524

Mineral	log PAI	Índice Sat.	Estequiometría			
Cerusita	-16.948	-3.748	1 Pb ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
Cotunita	-11.455	-6.675	1 Pb ⁺²	2 Cl ⁻		
Halita	-4.085	-5.635	1 Na ⁺	1 Cl ⁻		
Hidroximimetita	-68.664	-6.549	5 Pb ⁺²	3 AsO ₄ ⁻³	1 H ₂ O	
Hidrocerrusita	-29.275	-10.515	3 Pb ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	2 CO ₃ ⁻²
Laurionita	-3.417	-4.040	-1 H ⁺	1 Pb ⁺²	1 Cl ⁻	1 H ₂ O
Litargirio	4.621	-8.069	1 Pb ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Masicot	4.621	-8.269	1 Pb ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Natrón	-13.664	-12.353	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	10 H ₂ O	
Pb(OH)₂(s)	4.621	-3.529	-2 H ⁺	1 Pb ⁺²	2 H ₂ O	
Pb₁₀(OH)₆O(CO₃)₆(s)	-83.202	-74.442	10 Pb ⁺²	6 CO ₃ ⁻²	7 H ₂ O	-8 H ⁺
Pb₂(OH)₃Cl(s)	1.204	-7.589	-3 H ⁺	2 Pb ⁺²	3 H ₂ O	1 Cl ⁻
Pb₂O(OH)₂(s)	9.243	-16.947	2 Pb ⁺²	3 H ₂ O	-4 H ⁺	
Pb₂OCO₃(s)	-12.327	-11.769	-2 H ⁺	2 Pb ⁺²	1 H ₂ O	1 CO ₃ ⁻²
Pb₃O₂CO₃(s)	-7.705	-18.725	-4 H ⁺	3 Pb ⁺²	1 CO ₃ ⁻²	2 H ₂ O
PbO·0.3H₂O(s)	4.621	-8.359	-2 H ⁺	1 Pb ⁺²	1.33 H ₂ O	
Fosgenita	-28.402	-8.592	2 Pb ⁺²	2 Cl ⁻	1 CO ₃ ⁻²	
Schultenita	-23.969	0.000	1 Pb⁺²	1 H⁺	1 AsO₄⁻³	
Termonatrita	-13.663	-14.300	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	

Componente	Total disuelto	%Disuelto	Total precipitado	%Precipitado
AsO₄⁻³	2.0E-04	66.7	1.0E-04	33.3
Cl⁻	1.0E-02	100.0	0.0E+00	0.0
CO₃⁻²	1.9E-05	100.0	0.0E+00	0.0
H⁺	4.1E-04	100.0	0.0E+00	0.0
Na⁺	1.0E-02	100.0	0.0E+00	0.0
Pb⁺²	8.0E-08	0.1	1.0E-04	99.9

En cualquiera de los sistemas propuestos para Pb(II) se espera la precipitación de éste en forma de arseniato dibásico de plomo (schultenita, PbHAsO₄) al presentar un Índice de Saturación de 0, lo que indica un equilibrio aparente entre disolución y precipitación.

Las concentraciones utilizadas para Zn(II) son:

Component name	Total concentration* Molal	Act guess?*
H+1	0	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	0.01	<input checked="" type="checkbox"/>
Cl-1	0.0102	<input checked="" type="checkbox"/>
AsO4-3	0.0003	<input checked="" type="checkbox"/>
Zn+2	0.0001	<input checked="" type="checkbox"/>
CO3-2	0	<input checked="" type="checkbox"/>

Y las especies sólidas posibles en el sistema:

Species name	Specified fixed log Acitivity*	ΔH of reaction
As2O5(s)	-34.69	3.16
Halite	1.55	3.7
Hydrozincite	8.7	-236.5
Natron	-1.311	65.8771
Smithsonite	-10.9	-3.8
Thermonatrite	.637	-10.4799
Zincite	11.23	-89.62
Zn(OH)2 (am)	12.474	-85.62
Zn(OH)2 (beta)	11.754	-83.14
Zn(OH)2 (epsilon)	11.534	-78.62
Zn(OH)2 (delta)	11.844	0
Zn(OH)2 (gamma)	11.734	-81.8
Zn2(OH)3Cl(s)	15.191	0
Zn3AsO4·2.5H2O(s)	-27.5	0
Zn5(OH)8Cl2(s)	38.5	0
ZnCl2(s)	7.05	-72.5
ZnCO3(s)	-10.8	0
ZnCO3·1H2O(s)	-10.26	0

Obteniendo a pH 4.5:

		No. of iterations	2
pH	4.500	Sum of cations (eq/kg)	1.0192E-02
Ionic strength	1.00e-02	Sum of anions (eq/kg)	1.0357E-02
		Charge difference (%)	0.801779

Mineral	log PAI	Índice Sat.	Estrequiometría			
Halita	-4.089	-5.639	1 Na ⁺	1 Cl ⁻		
Hidrozinca	-19.078	-27.778	5 Zn ⁺²	2 CO ₃ ⁻²	-6 H ⁺	6 H ₂ O
Natrón	-16.663	-15.352	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	10 H ₂ O	
Smithsonita	-16.757	-5.857	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
Termonatrita	-16.663	-17.3	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	
Zincita	4.812	-6.418	1 Zn ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH) ₂ (am)	4.812	-7.662	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH) ₂ (beta)	4.812	-6.942	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH) ₂ (delta)	4.812	-7.032	1 Zn ⁺²	-2 H ⁺	2 H ₂ O	
Zn(OH) ₂ (epsilon)	4.812	-6.722	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH) ₂ (gamma)	4.812	-6.922	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn ₂ (OH) ₃ Cl(s)	3.082	-12.109	2 Zn ⁺²	3 H ₂ O	-3 H ⁺	1 Cl ⁻
Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.5H ₂ O(s)	-39.288	-11.788	3 Zn ⁺²	2 AsO ₄ ⁻³	2.5 H ₂ O	
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ (s)	10.975	-27.525	-8 H ⁺	5 Zn ⁺²	8 H ₂ O	2 Cl ⁻
ZnCl ₂ (s)	-8.273	-15.323	1 Zn ⁺²	2 Cl ⁻		
ZnCO ₃ (s)	-16.757	-5.957	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
ZnCO ₃ ·H ₂ O(s)	-16.757	-6.497	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	

A pH 6:

		No. of iterations	2
pH	6.000	Sum of cations (eq/kg)	1.0158E-02
Ionic strength	1.00e-02	Sum of anions (eq/kg)	1.0400E-02
		Charge difference (%)	1.177506

Mineral	log PAI	Índice Sat.	Estrequiometría			
Halita	-4.089	-5.639	1 Na ⁺	1 Cl ⁻		
Hidrozinca	-4.080	-12.780	5 Zn ⁺²	2 CO ₃ ⁻²	-6 H ⁺	6 H ₂ O
Natrón	-13.663	-12.352	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	10 H ₂ O	
Smithsonita	-13.758	-2.858	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
Termonatríta	-13.663	-14.300	2 Na ⁺	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	
Zincita	7.812	-3.418	1 Zn ⁺²	1 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH)₂ (am)	7.812	-4.662	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH)₂ (beta)	7.812	-3.942	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH)₂ (delta)	7.812	-4.032	1 Zn ⁺²	-2 H ⁺	2 H ₂ O	
Zn(OH)₂ (epsilon)	7.812	-3.722	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn(OH)₂ (gamma)	7.812	-3.922	1 Zn ⁺²	2 H ₂ O	-2 H ⁺	
Zn₂(OH)₃Cl(s)	7.581	-7.610	2 Zn ⁺²	3 H ₂ O	-3 H ⁺	1 Cl ⁻
Zn₃(AsO₄)₂·2.5H₂O(s)	-33.394	-5.894	3 Zn ⁺²	2 AsO ₄ ⁻³	2.5 H ₂ O	
Zn₅(OH)₈Cl₂(s)	22.974	-15.526	-8 H ⁺	5 Zn ⁺²	8 H ₂ O	2 Cl ⁻
ZnCl₂(s)	-8.273	-15.323	1 Zn ⁺²	2 Cl ⁻		
ZnCO₃(s)	-13.758	-2.958	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²		
ZnCO₃·H₂O(s)	-13.758	-3.498	1 Zn ⁺²	1 CO ₃ ⁻²	1 H ₂ O	

Con lo que no se espera precipitado en las reacciones con Zn(II), puesto que los sólidos de la modelación presentan índices de saturación sólo negativos, correspondiendo a la situación no sobresaturada.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE QUÍMICA



**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ÓXIDOS
LAMINARES DE Mn(IV) (BIRNESITAS) EN LA
OXIDACIÓN DEL As(III)**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A :
Q. INGRID NAYELI ESCOBAR QUIROZ

TUTOR:

DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

CIUDAD UNIVERSITARIA, DISTRITO FEDERAL

2012