

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



PUCP

“DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO DE FIELTRO DE GRAFITO MODIFICADO CON ÓXIDO DE MANGANESO-COBALTO PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE As(III) A As(V) EN SISTEMAS ACUOSOS”

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR
CYNTHIA ROMAN CANCHARI

ASESOR
DR. MAYNARD JORGE KONG MORENO

LIMA-PERÚ
2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme llegar a este momento especial de mi vida, darme fuerza para superar las dificultades presentadas a lo largo de toda mi vida y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi madre, Ursula, por ser un ejemplo de constancia y perseverancia para salir adelante. A mi padre, Mario, por su constante apoyo en mi formación académica, por sus consejos y sus valores. A mi hermano, Bruno, por ser el motivo de mi afán de superarme cada día más y ser un gran amigo para mí.

A toda mi familia por sus, consejos, palabras de aliento y acompañarme en todas mis metas.

A mi asesor Dr. Maynard Kong Moreno por su guía, apoyo y tiempo dedicado en la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado, Dra. Patricia Morales y Dr. Luis Ortega por sus recomendaciones para la mejora de este trabajo.

A mis amigos Silvia, Stefany, Rosa y Fernando por apoyarme cuando más los necesito y ayudarme en cualquier momento. A Katherine y Kenjo por compartir su tiempo conmigo y estar siempre dispuestos a escucharme.

A los trabajadores de la Sección de Química, en especial a Milka Cajahuanca, por apoyarme en el manejo de los equipos requeridos.

A Ciencia Activa del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC). Programas de Maestría en Universidades Peruanas, por haber financiado mis estudios en el programa de Maestría en Química de la PUCP.

RESUMEN

Los procesos más eficientes de remoción de arsénico remueven en mayor cantidad el arsénico en forma de arseniato (As(V)) en comparación al arsenito (As(III)), debido a ello, el tratamiento de remoción de arsénico debe incluir una etapa de pre oxidación para convertir el arsenito en arseniato. Es por ello que en la presente tesis, se desarrolla y evalúa un electrodo de fieltro de grafito modificado con óxido de manganeso-cobalto para así aplicarlo en la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) en sistemas acuosos. La preparación de los electrodos se realiza mediante electrodeposición anódica evaluando parámetros como la relación molar Mn/Co, pH, potencial y tiempo de deposición. Se determinó que los parámetros de deposición más favorables para la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) son a 60 min, pH=3, 1,5 V y relación molar de Mn/Co de 5:1. El electrodo modificado es caracterizado mediante voltametría cíclica, espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada. En la evaluación de las condiciones experimentales (pH y potencial de trabajo) para favorecer la oxidación del As(III) a As(V) se determinó que en medios de pH ácidos se favorece la oxidación del As(III) y se encontró menores tiempos de oxidación del As(III) a potenciales de trabajo de 2,5 V. Además, el fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co mostró una mayor efectividad en la oxidación del As(III) a As(V) respecto al fieltro de grafito modificado solo con óxidos de manganeso.

CONTENIDO

RESUMEN	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ABREVIATURAS.....	x
1. Introducción.....	1
2. Formulación del problema.....	3
3. Objetivos.....	4
3.1. Objetivo general.....	4
3.2. Objetivos específicos.....	4
4. Marco teórico.....	5
4.1. Arsénico.....	5
4.1.1. Generalidades.....	5
4.1.2. Distribución y problemática.....	7
4.1.3. Toxicidad del arsénico.....	11
4.1.4. Oxidación de As(III) a As(V).....	11
4.2. Filtro de grafito.....	12
4.3. Electrodeposición.....	15
4.4. Óxidos de manganeso y cobalto.....	16
4.5. Métodos de caracterización.....	19
4.5.1. Técnica utilizada para el seguimiento de la oxidación As(III) a As(V) en sistemas acuosos.....	19
4.5.2. Espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa (DR UV-Vis).....	20
4.5.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	21
4.5.4. Voltametría cíclica (CV).....	22
4.5.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	24
4.5.6. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	26
4.5.7. Difracción de rayos X (DRX).....	26
5. Metodología.....	28
5.1. Reactivos, materiales, instrumentos y equipos.....	28

5.1.1.	Reactivos	28
5.1.2.	Materiales	28
5.1.3.	Instrumentos y equipos	28
5.2.	Métodos	29
5.2.1.	Desarrollo de los fieltros de grafito (GFs) modificados	29
5.2.2.	Caracterización de los fieltros de grafito (GFs) modificados.....	31
5.2.3.	Determinación de las condiciones óptimas para la oxidación de As(III) a As(V)	32
5.2.4.	Evaluación comparativa de las capacidades para la oxidación de As(III) de los electrodos modificados con óxidos de Mn y óxidos mixtos de Mn-Co	33
6.	Resultados y Discusión.....	34
6.1.	Optimización de los parámetros de electrodeposición para el desarrollo de fieltros de grafito (GFs) modificados.....	34
6.2.	Caracterización de los fieltros de grafito (GFs) modificados.....	40
6.2.1.	Espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa	40
6.2.2.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada.....	42
6.2.3.	Voltametría cíclica	45
6.2.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	50
6.2.5.	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	52
6.2.6.	Difracción de rayos X.....	55
6.3.	Determinación de las condiciones óptimas para la oxidación de As(III) a As(V) realizado por los electrodos modificados.	57
6.4.	Evaluación comparativa de las capacidades para la oxidación de As(III) a As(V) de los electrodos modificados.....	62
7.	Conclusiones.....	64
8.	Bibliografía	65
	ANEXOS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de algunos compuestos de arsénico relevantes.....	5
Figura 2. Diagrama pE_h - pH de las formas del arsénico en un sistema acuoso As-O ₂ -H ₂ O.....	6
Figura 3. Especiación del arsenito y arseniato en función de pH.....	6
Figura 4. Ocurrencia global de arsénico en el agua subterránea.....	7
Figura 5. Concentraciones de arsénico de acuerdo a los sitios de muestreo en el Perú en los años 2005 y 2012.....	10
Figura 6. Concentraciones de arsénico para los distritos de Taraco, Achaya, Caracoto, Ananea, Juliaca, Puno, Platería y San Antón en los años 2005 y 2012.....	10
Figura 7. (a) Informe de citas históricas de Web of Science™ sobre materiales precursores para la elaboración de fibras de carbono. (b) Costos de producción de los electrodos de fieltro de carbono en función a los costos de la fibra precursora.....	13
Figura 8. Imágen SEM de fibras GF.....	13
Figura 9. Imagen de una gota de agua sobre fieltro de grafito, tomada 30 s después de que la gota de agua fuera depositada en la superficie del fieltro.....	14
Figura 10. Curvas CV de diferentes fieltros de grafito en solución AQDS.....	15
Figura 11. Representación esquemática de la deposición catódica de metales.....	16
Figura 12. (a) Absorbancia para $[As(V)] = 2 \times 10^{-5} M$, $T = 20 \pm 1^\circ C$ formación del complejo en 1h. (b) Formación del complejo en función al tiempo, $[As(V)] = 2 \times 10^{-5} M$, $T = 20 \pm 1^\circ C$, $\lambda = 870 \text{ nm}$	20
Figura 13. Fenómenos producidos por la radiación incidente hacia la muestra.....	21
Figura 14. Reflexión total interna empleando un sistema ATR.....	22
Figura 15. Voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio por la IUPAC.....	23
Figura 16. Estructura básica de un SEM.....	25
Figura 17. (a) Imagen de electrones secundarios. (b) Imagen de electrones retrodispersados.....	25
Figura 18. La generación de rayos X se produce en dos fases, (a) la generación de vacantes internas, seguida del (b) llenado de la vacante de una capa superior con generación de rayos X. (c) Nomenclatura de rayos X basada en el número de la capa del hueco y el número de la capa sobre el que se encuentra el electrón que llenará la vacante. En el diagrama se muestra una transición K_β	26
Figura 19. Ley de Bragg.....	27
Figura 20. Electrodeposición de óxidos mixtos de manganeso-cobalto.....	30
Figura 21. Voltagrama del GF en una solución de sulfato de manganeso monohidratado 0,05 M.....	34
Figura 22. Voltagrama del GF en una solución de sulfato de cobalto heptahidratado 0,05 M.....	35
Figura 23. (a) Curva de calibración del As(V). (b) Espectros de absorbancia del As(V) a diferentes concentraciones.....	36
Figura 24. Concentración de As(V) en relación a (a) Relación molar Mn/Co, (b) Tiempo de deposición, (c) Potencial de deposición y (d) pH de deposición.....	37
Figura 25. % Oxidación de As(III) en relación a (a) Relación molar Mn/Co, (b) Tiempo de deposición, (c) Potencial de deposición y (d) pH de deposición.....	39
Figura 26. Espectros de Reflectancia difusa de los electrodos modificados.....	40
Figura 27. Espectro de (a) %Reflectancia difusa para GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co y (b) F(R) para GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co en relación a la longitud de onda respectiva.....	41

Figura 28. Determinación del valor de la brecha energética para GF modificado con óxidos de Mn-Co.	42
Figura 29. Espectros FTIR–ATR de los electrodos modificados.....	43
Figura 30. Espectro FTIR–ATR para un fieltro de grafito sin modificar y un fieltro de grafito pre-tratado con ácido.	44
Figura 31. Espectro FTIR–ATR para un fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso y un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.	45
Figura 32. Curva voltamperométrica del GF sin modificar.	46
Figura 33. Curva voltamperométrica del GF pretratado con ácido.	46
Figura 34. Curva voltamperométrica del GF sin modificar (ST), pretratado con ácido (TA) y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a valores de pH 9,0, 7,0 y 3,0.....	47
Figura 35. Efecto del pH en el comportamiento voltamétrico del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a valores de velocidad de exploración (a) 150 mV.s ⁻¹ , (b) 100 mV.s ⁻¹ (c) 50 mV.s ⁻¹ y (d) 10 mV.s ⁻¹	48
Figura 36. Efecto de la velocidad de exploración en el comportamiento electroquímico del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a pH (a) 9,0, (b) 7,0 y (c) 3,0.	49
Figura 37. Curva voltamperométrica del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.	50
Figura 38. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito con pre tratamiento ácido a magnificaciones de (a) 130x y (b) 2000x.....	51
Figura 39. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso a magnificaciones de (a) 130x, (b) 1000x y (c),(d) 4000x.	51
Figura 40. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a magnificaciones de (a) 130x, (b) 1000x y (c) 4000x.	52
Figura 41. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF pretratado con ácido.....	53
Figura 42. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF modificado con óxidos de Mn.	53
Figura 43. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.....	54
Figura 44. Difractograma de rayos X de un fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso y un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.	56
Figura 45. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación en un sistema utilizando potenciales de 1,5, 2,0 y 2,5 V, en una solución acuosa a pH (a) 3,0 (b) 7,0 y (c) 9,0.....	57
Figura 46. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación a pH 3,0, 7,0 y 9,0, en un sistema bajo un potencial de (a) 2,5V (b) 2,0V y (c) 1,5 V.	58
Figura 47. % Oxidación de As(III) en relación al tiempo de oxidación utilizando un sistema a pH (a) 9,0, (b) 7,0 y (c) 3,0 y potencial de oxidación de (d) 1,5, (e) 2,0 y (f) 2,5 V.	59
Figura 48. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación del As(III), en una solución [As(III)] de 20, 50, 100 y 200 ppm.....	60
Figura 49. Concentración de As(V) producido usando GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co vs. el tiempo de oxidación del As(III), en sistemas de [As(III)] de 20, 50, 100 y 200ppm.	61

Figura 50. Evaluación del As(V) producido usando los GF sin modificar, modificado con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co relacionado al tiempo de oxidación del As(III), en un sistema de [As(III)] de **(a)** 20 ppm y **(b)** 50 ppm.....62

Figura 51. % Oxidación de As(III) en relación a la modificación realizada del fieltro de grafito.....63

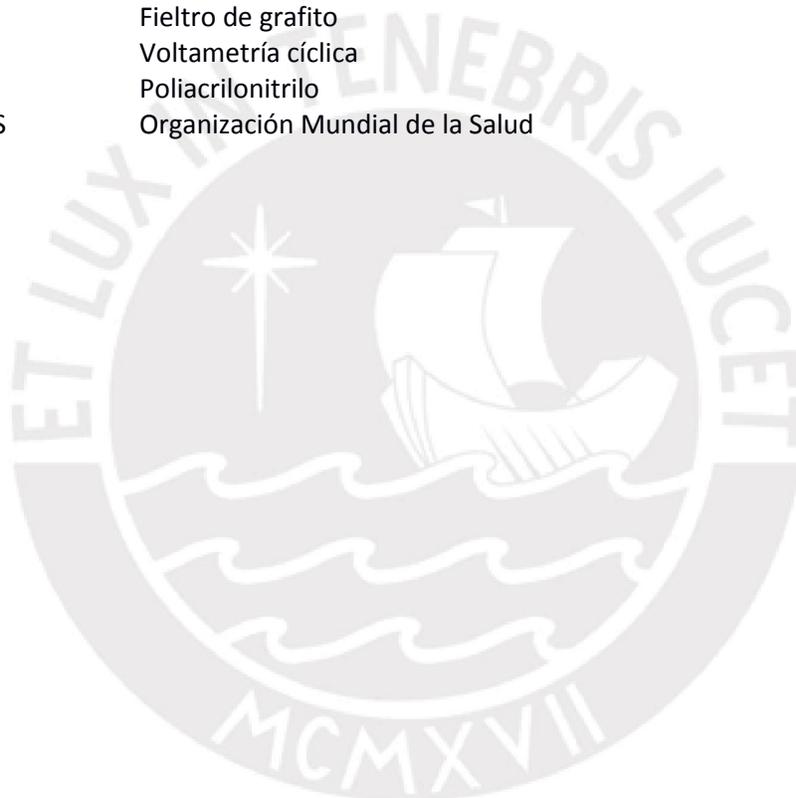


ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aguas subterráneas de países afectadas por arsénico.	7
Tabla 2. Cantidades de arsénico presentes en diferentes distritos de Perú (2012).	9
Tabla 3. Métodos para la oxidación de As(III).....	12
Tabla 4. Regiones del espectro IR.	21
Tabla 5. Criterios de diagnóstico para reacciones reversibles y cuasi-reversibles.	24
Tabla 6. Composición elemental del fieltro de grafito pre tratado con ácido.....	54
Tabla 7. Composición elemental del fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso.....	54
Tabla 8. Composición elemental del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.....	55
Tabla 9. Estudio del efecto de la relación molar.....	72
Tabla 10. Estudio del efecto del tiempo de deposición.....	72
Tabla 11. Estudio del efecto del pH de deposición.....	72
Tabla 12. Estudio del efecto del potencial de deposición.	72
Tabla 13. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 2,5 V.....	73
Tabla 14. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 2,0 V.....	74
Tabla 15. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 1,5 V.....	75
Tabla 16. Oxidación de As(III) a diferentes concentraciones, a potencial de trabajo de 1,5 V y pH=3.	76
Tabla 17. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro sin modificar.	77
Tabla 18. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro modificado con óxidos de manganeso.	77
Tabla 19. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro modificado con óxidos de manganeso-cobalto.....	78

ABREVIATURAS

Abreviatura	Nombre completo
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
ATR-FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
UV-vis DRS	Espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa
GF	Filtro de grafito
CV	Voltametría cíclica
PAN	Poliacrilonitrilo
OMS	Organización Mundial de la Salud



1. Introducción

El arsénico se encuentra en la naturaleza en forma de As(III) y As(V), y su presencia depende de las condiciones redox de su entorno siendo así que en entornos oxidantes, el As(V) es predominante mientras el As(III) se encuentra en condiciones reductoras¹. La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación. El As(III) es de 25 a 60 veces más tóxico y móvil que el As(V)^{2,3}. Existe evidencia suficiente que llevó a organismos como la Agencia Internacional de investigación sobre el cáncer (IARC) a concluir que la ingesta crónica de arsénico se asocia con el cáncer de piel, además de que algunos estudios indican una posible relación entre la ingesta de arsénico inorgánico con el cáncer de otros órganos internos como el pulmón y riñón, diabetes mellitus, anemia, desórdenes del sistema nervioso y enfermedades vasculares⁴. Los casos más serios de arsénico presente en fuentes de agua potable se ha dado en países como India, Bangladesh, Taiwán, Vietnam y Estados Unidos⁵⁻⁷, además de varios países de América Latina como Perú, Argentina, Chile, México, Bolivia, El Salvador y Nicaragua⁸.

La existencia de arsénico en fuentes de agua en América Latina es principalmente a causa de factores relacionados con la actividad humana, asociadas a las actividades minero-metalúrgicas, y naturales de origen geológico asociados a la actividad volcánica de la cordillera de los Andes⁹. En varias regiones del Perú se presentaron incidentes de contaminación por arsénico asociadas con la actividad volcánica de la zona, los ríos de los departamentos del sur del país se presentaron entre los casos más destacados. En los que se han reportado trazas de arsénico de 0,2-0,5 mg As/L. Estos ríos están en los departamentos de Moquegua (especialmente Ilo, que es abastecida por la laguna Aricota), Puno (río Callacame y algunos pozos) y Tacna (laguna Aricota y ríos Caplina, Aruma, Callazas, Toquela, Locumba, Sama, Ancoma y Salado). Esta cantidad de As representa un gran riesgo a la salud pública pues sobrepasa los 10 µg/L de arsénico que la OMS y la normatividad nacional recomienda (D.S. Nº 031-2010-SA)¹⁰. Por otro lado, el reporte publicado en 2004 de los análisis de calidad de agua potable de empresas prestadoras del Perú indican la presencia de arsénico mayor a los 10 µg/L: SEDAJULIACA (Juliaca), SEDAPAR (Arequipa), SEDAPAL (Lima), EPS Tacna (Tacna) y EPS Ilo (Moquegua)¹¹. Debido a eso, se requieren métodos de tratamiento eficientes para la eliminación del arsénico para cumplir con la norma.

Los materiales de óxido de manganeso han sido ampliamente investigados en el pasado y fueron aplicados en una amplia gama de campos, como la de súper-condensadores electroquímicos, biosensores, las baterías de iones de litio, etc. Es debido a su abundancia natural y el bajo costo de los óxidos de Mn, además de ser oxidantes relativamente fuertes en el medio ambiente, que son reconocidos entre los materiales de electrodos más prometedores¹². Además, pueden controlar la movilidad del hierro, el cobalto, el cromo y el arsénico, así como de los compuestos orgánicos naturales y antropogénicos¹³⁻¹⁶. Sin embargo, la capacitancia de los electrodos de óxidos de manganeso, en última instancia, está limitada debido a su baja conductividad eléctrica. Para superar este inconveniente es necesario depositarlo en la superficie de materiales conductores.

El fieltro de grafito (GF) se utiliza comúnmente como electrodo debido a su buena conducción electrónica. Además, posee elevada área superficial y porosidad capaz de proporcionar abundantes sitios de reacción redox a un costo relativamente bajo. Sin embargo, presenta algunas desventajas relevantes

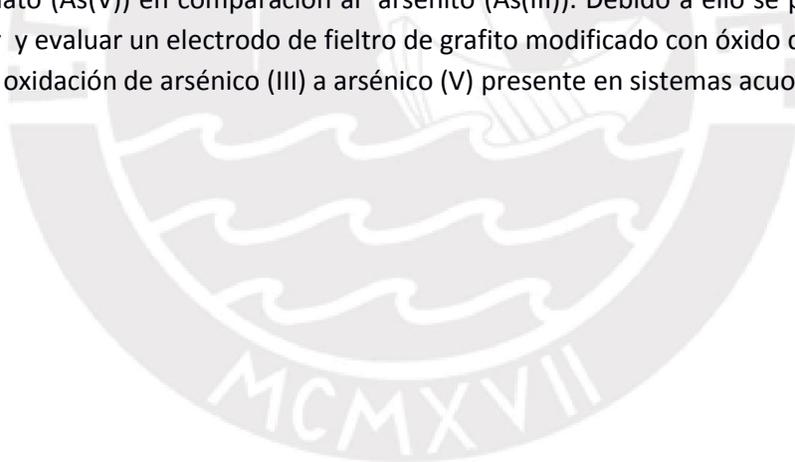
como su humectabilidad y actividad electroquímica en soluciones acuosas, debido a su naturaleza de superficie hidrófoba y cinética pobre para reacciones redox¹⁷. Para ello, se adoptarán varios métodos de modificación para que la actividad electroquímica del fieltro de grafito pueda ser mejorada notablemente.

Por otro lado, el Co_3O_4 y otros óxidos a base de cobalto están atrayendo un interés considerable, principalmente, debido a su excelente actividad electrocatalítica hacia diversos compuestos¹⁸⁻²¹. La propiedad electrocatalítica de la película de óxido de cobalto depende en gran medida del método de deposición. Estos métodos incluyen la descomposición térmica, coprecipitación, procesos sol-gel, la deposición física de vapor y la deposición anódica. La electrodeposición ofrece muchas ventajas favorables de deposición; son relativamente más rápidas y de bajo coste, y sus parámetros de deposición son controlables. Las propiedades de las películas pueden verse afectadas por muchos parámetros de deposición, tales como el pH del electrolito, el potencial de deposición, el grosor de la película y la concentración de electrolitos.



2. Formulación del problema

El arsénico es un elemento traza cuya presencia en aguas naturales es considerada como una de las amenazas ambientales más graves a nivel mundial debido a su alta toxicidad sobre la salud humana. Algunos tratamientos disponibles para remover al arsénico del agua son: la adsorción, el intercambio de iones, la precipitación, y la filtración de membrana²²⁻²⁶. No obstante, los procesos de remoción de arsénico más eficientes remueven el arsénico en mayor proporción en su forma de arseniato (As(V)) en comparación a la del arsenito (As(III)), debido a que las especies de As(III) se presentan eléctricamente neutras y el As(V) se encuentran cargadas negativamente en condiciones de pH natural del agua²⁷. Debido a ello, se debe incluir una etapa de pre oxidación para convertir el arsenito en arseniato en el proceso de remoción de arsénico, y así proporcionar resultados aceptables en la eliminación del arsénico. La oxidación del arsénico puede realizarse mediante aireación simple (posiblemente tarde varios días) o agentes oxidantes como: ozono, hipoclorito, cloro, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, etc. Al momento de evaluar de qué forma se llevará a cabo la oxidación del arsénico debe tenerse en cuenta las cantidades de los productos requeridos, los costos, los lodos generados y los riesgos presentes para la salud²⁸. Por ello, es necesario desarrollar nuevos procesos de oxidación del arsenito a arseniato en sistemas acuosos que sean amigables con el ambiente y de bajo costo como una etapa previa para el tratamiento de eliminación del arsénico, para así proporcionar resultados favorables. Esto es debido a la problemática que presentan los procesos más utilizados y eficientes de eliminación de arsénico en sistemas acuosos ya que estos remueven en mayor cantidad el arsénico en forma de arseniato (As(V)) en comparación al arsenito (As(III)). Debido a ello se plantea en la presente tesis desarrollar y evaluar un electrodo de fieltro de grafito modificado con óxido de manganeso-cobalto y aplicarlo en la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) presente en sistemas acuosos.



3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Desarrollar y evaluar un electrodo de fieltro de grafito modificado con óxido de manganeso-cobalto y aplicarlo en la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) presente sistemas acuosos.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar electrodos de fieltro de grafito modificados con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co, mediante electrodeposición anódica teniendo en cuenta parámetros como la relación molar Mn/Co, el pH, el potencial y el tiempo de deposición.
- Caracterizar los electrodos modificados mediante técnicas de voltametría cíclica, Espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).
- Evaluar las condiciones experimentales (pH y potencial de trabajo) que favorecen la oxidación del As(III) a As(V).
- Determinar y comparar la concentración de As(III) oxidado haciendo uso de los fieltros de grafito modificados con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co.

4. Marco teórico

4.1. Arsénico

4.1.1. Generalidades

El arsénico (As) es un metal tóxico y su aparición, distribución, movilidad y formas dependen de la interacción de varios factores geoquímicos como las condiciones de pH, las reacciones de reducción-oxidación, la distribución de otras especies iónicas y la actividad microbiana²⁹.

El arsénico total es la suma de arsénico particulado y arsénico soluble. El arsénico soluble se presenta en dos formas: inorgánica y orgánica. El arsénico inorgánico puede presentarse en el medio ambiente en varias formas y estados de oxidación (+5, +3, -3 y 0) pero se encuentra principalmente como arsenito (As(III)) o arseniato (As(V)). Las especies de arsénico orgánico incluyen formas como el ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) y óxido de trimetilarsina (TMAO)³⁰. La estructura química de algunos compuestos de arsénico está representada en la **Figura 1**.

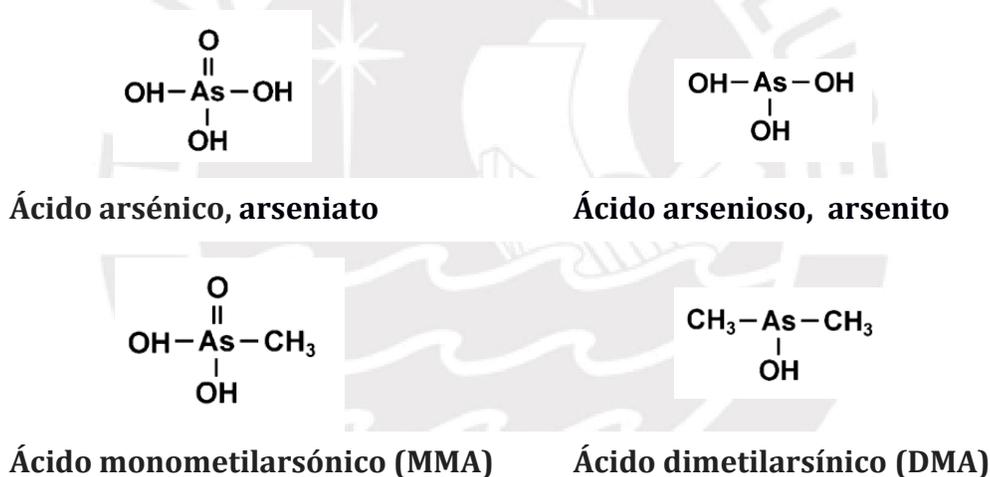


Figura 1. Estructura química de algunos compuestos de arsénico relevantes³¹.

El estado de oxidación y la forma en que se encuentra el arsénico inorgánico dependen de las condiciones redox y del pH del agua (**Figura 2**). En la química ambiental se usa pE en lugar de E_h. El pE es un número adimensional que mide la tendencia de una especie química a adquirir electrones y se puede relacionar fácilmente con el E_h por pE=E_h/0,0591V.

En general, el arsenito, la forma trivalente reducida [As(III)], se encuentra normalmente en las aguas subterráneas (condiciones anaeróbicas) y el arseniato, la forma pentavalente oxidada [As(V)] se encuentra en las aguas superficiales (condiciones aeróbicas). Como As(V) se encuentra en cuatro formas en solución acuosa, dependiendo del pH: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} . Del mismo modo, el

As(III) existe en las formas: H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} . Las formas iónicas del As(V) dominan a $pH > 3$, y las del As(III) son neutras a $pH < 9$ e iónicas a $pH > 9$ (Figura 3)³²⁻³⁴.

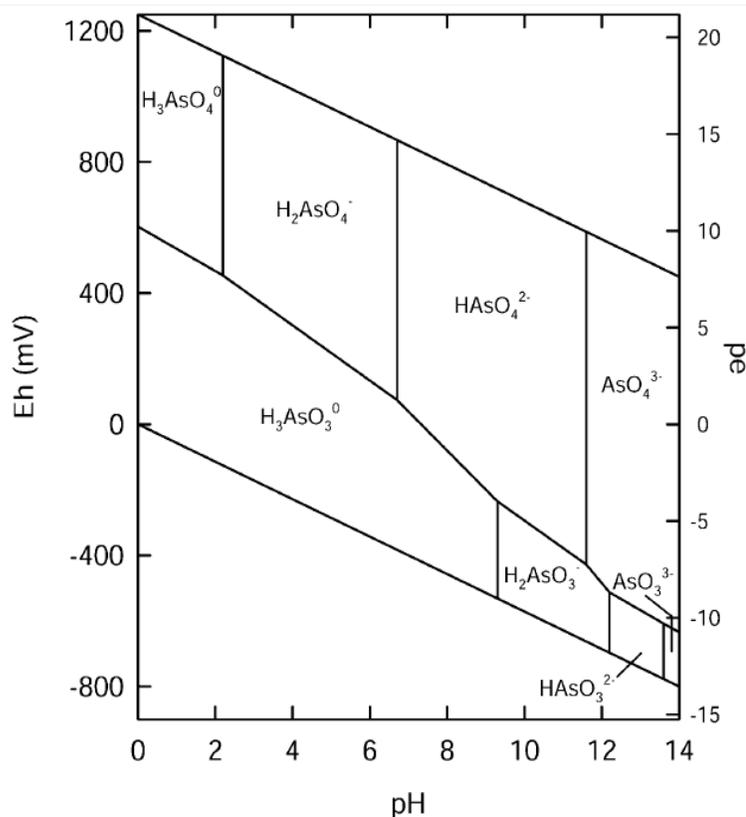


Figura 2. Diagrama pE_h - pH de las formas del arsénico en un sistema acuoso $As-O_2-H_2O$ ³⁵.

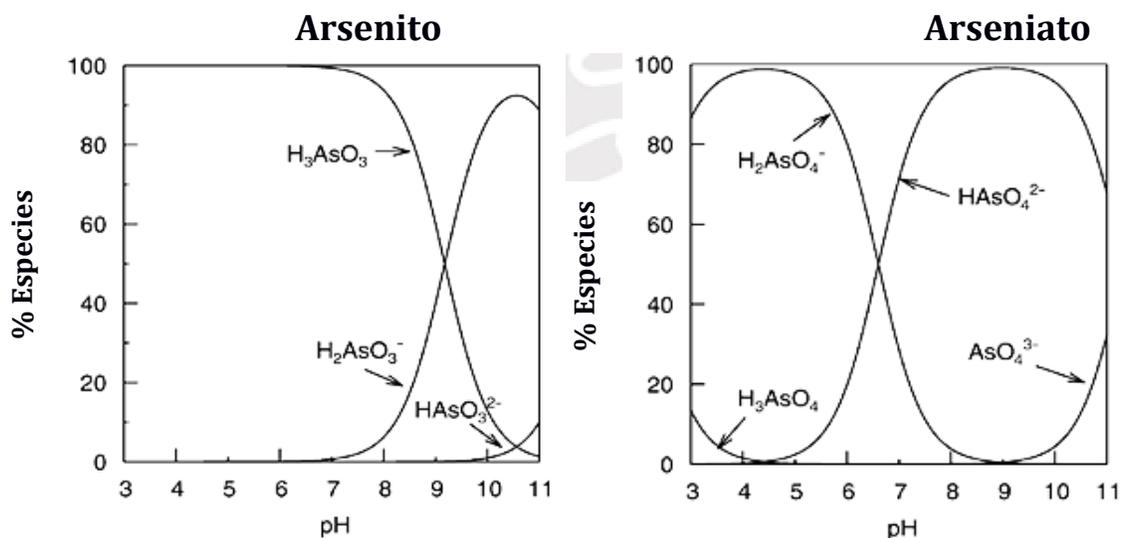


Figura 3. Especiación del arsenito y arseniato en función de pH ³⁵.

La carga molecular neta del As(V) es negativa (-1 o -2) a niveles de pH naturales, lo que permite su eliminación con mayor eficiencia. Sin embargo, la carga neta del As(III) es neutra a niveles de pH naturales (6 a 9), esta forma no se elimina fácilmente, por lo que la conversión del As(III) a As(V) es un elemento crítico para cualquier proceso de tratamiento del arsénico.

4.1.2. Distribución y problemática

El arsénico se encuentra frecuentemente en las aguas naturales. Tanto en las aguas superficiales como en las aguas subterráneas, el arsénico inorgánico es el mayormente encontrado y este proviene de la disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas, y de la deposición atmosférica en forma de aerosoles⁸. En diferentes regiones del mundo se han reportado concentraciones de arsénico superiores a las normas aceptadas para el agua potable (**Tabla 1** y **Figura 4**).

Tabla 1. Aguas subterráneas de países afectadas por arsénico³⁶.

Continente	País
Asia	Malasia, Arabia Saudita, Camboya, China, India, Filipinas, Irán, Kazajstán, Japón, Laos, Afganistán, Nepal, Myanmar, Mongolia, Bangladesh, Tailandia, Sri Lanka, Pakistán, Taiwán, Vietnam y Turquía.
América	Perú, Argentina, Chile, Dominica, México, Estados Unidos de América, Honduras, El Salvador, Nicaragua, Canadá y Alaska
Europa	Rumania, Bélgica, Alemania, España, Austria, Croacia, Dinamarca, Hungría, Finlandia, Francia, Rusia, Grecia, Italia, Suecia, Reino Unido, Serbia, Suiza y Republica Checa
África	Nigeria Camerún, Ghana, Zimbabue, Sudáfrica y Etiopía
Oceanía	Nueva Zelanda y Australia



Figura 4. Ocurrencia global de arsénico en el agua subterránea³⁶.

La exposición prolongada de grandes cantidades de arsénico se ha transformado en un problema global, dado que puede causar daños permanentes a la salud. Aquel escenario es concretamente esencial en países como Bangladesh, India, Taiwán, China, Finlandia, Japón, Vietnam, Mongolia, Cambodia, Filipinas, Nueva Zelanda, Nepal, Estados Unidos, México, Chile y Argentina, donde se sabe puede encontrarse dicha exposición³⁷⁻³⁹.

La problemática del arsénico es más grave en los acuíferos aluviales y deltaicos de Bangladesh y el occidente de Bengala, donde millones de personas beben agua con altos niveles de arsénico. UNICEF reportó en 2006 que 1.6 millones (32%) de los 5 millones de pozos entubados probados hasta ese momento presentan niveles de arsénico por encima de 50 µg/L. La mayoría de la población afectada vive en zonas rurales caracterizadas por una ausencia de sistemas centralizados de suministro de agua⁴⁰. La Oficina de Asia del Sur del Programa de Agua y Saneamiento (WSP-SA) estima que entre 20 y 40 millones de personas en Bangladesh ingieren niveles inseguros de arsénico en su agua diariamente; miles ya han sido identificados con síntomas relacionados con el arsénico, y teme que su número pueda crecer exponencialmente⁴¹.

Cantidades excesivamente altas de arsénico fueron halladas en algunos pozos en América Latina. La presencia del arsénico, particularmente en las fuentes de agua dirigidas para el consumo humano, es principalmente a causa de las actividades humanas que incluyen la refinación de metales por fundición y explotación minera (Perú, Bolivia y Chile), factores naturales de origen geológico (Perú, Argentina, Chile y México), procesos electrolíticos para la obtención de metales como cadmio y cinc (Brasil) y, en menor proporción, en la agricultura por el uso de plaguicidas arsenicales orgánicos (México)⁴². El volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes es asociado como causa de la concurrencia natural de arsénico en aguas subterráneas y superficiales en América Latina, proceso que aún persiste y que se evidencia en aguas termales, géiseres, fumarolas, flujos de lava, y fenómenos geotérmicos vinculados con el volcanismo Circumpacífico del llamado "Círculo de Fuego del Pacífico"⁸.

En un estudio realizado en 2012, se demostró que el contenido de arsénico es mayor al límite de 10 mg/L, establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), en el agua potable en ciertos distritos de Perú (**Tabla 2**) en el 86% (96 de 111 casos) de las muestras de agua subterránea (**Figura 5**). El 56% (62 de 111 casos) de las muestras el límite fue mayor al de Bangladesh de 50 mg/L, donde la concentración media era de 54,5 mg/L (rango de 0,1 a 93,1 mg/L). En los distritos de Caracoto y Juliaca, en el 96% (27 de 28 casos) de las muestras de agua subterránea el contenido de arsénico rebasaban al límite de la OMS (**Figura 6**). De igual modo, todas las muestras de agua recolectadas en el tramo del río Rímac, que recorre la ciudad de Lima, presentaban contenidos de arsénico mayor al límite de la OMS⁴³.

Tabla 2. Cantidades de arsénico presentes en diferentes distritos de Perú (2012)⁴³.

Distrito	Comunidad	Tipo de Fuente	N° De muestras	Concentración de arsénico, µg/L
Achaya	Achaya	Agua subterránea	1	4.6
	Río Calapuja	Río	1	34
	Ramis river	Río	3	16.9 (7.1–31.5)
	Chuquillana	Agua subterránea	2	2.9 (2.1–3.8)
	Lluncha	Agua subterránea	2	1.7 (0.1–3.4)
Ananea	Ananea	Agua subterránea	1	0.1
Caracoto	Caracoto	Agua subterránea	20	67.0 (31.9–113.1)
	Caracoto	Abastecimiento de agua municipal	1	4.25
Chucuito	La Raya	Abastecimiento de agua municipal	1	0.1
Crucero	Crucero	Abastecimiento de agua municipal	1	0.1
Juliaca	Néstor Cáceres Velázquez	Agua subterránea	27	51.7 (1.6–154.8)
	Sector Palca Pampa	Agua subterránea	1	150
	Taparachi	Agua subterránea	48	62.0 (1.2–193.1)
La Oroya	La Oroya	Abastecimiento de agua municipal	1	7.1
	La Oroya	Río	5	7.7 (2.2–13.3)
	Yauli	Abastecimiento de agua municipal	2	7.2 (4.3–10.1)
	Yauli	Corriente	1	0.1
Lima	Oasis	Abastecimiento de agua municipal	3	2.5 (0.9–4.2)
	Pampas	Abastecimiento de agua municipal	2	3.5 (3.3–3.6)
	Río Rímac	Río	14	21.7 (14.6–42.5)
Platería	Potojani Chico	Agua subterránea	1	0.1
Puno	Collacachi	Manantial	1	0.9
	Collacachi	Río	1	5.8
	Collacachi	Agua subterránea	2	1.65 (0.3–3.0)
	Mi Perú	Spring	1	0.1
	Mi Perú	Agua subterránea	1	0.82
San Antón	San Antón	Agua subterránea	2	52.5 (45.6–59.4)
Taraco	Ramis	Agua subterránea	3	29.6 (9.6–63.0)
	Ramis	Río	2	7.5 (1.4–13.6)

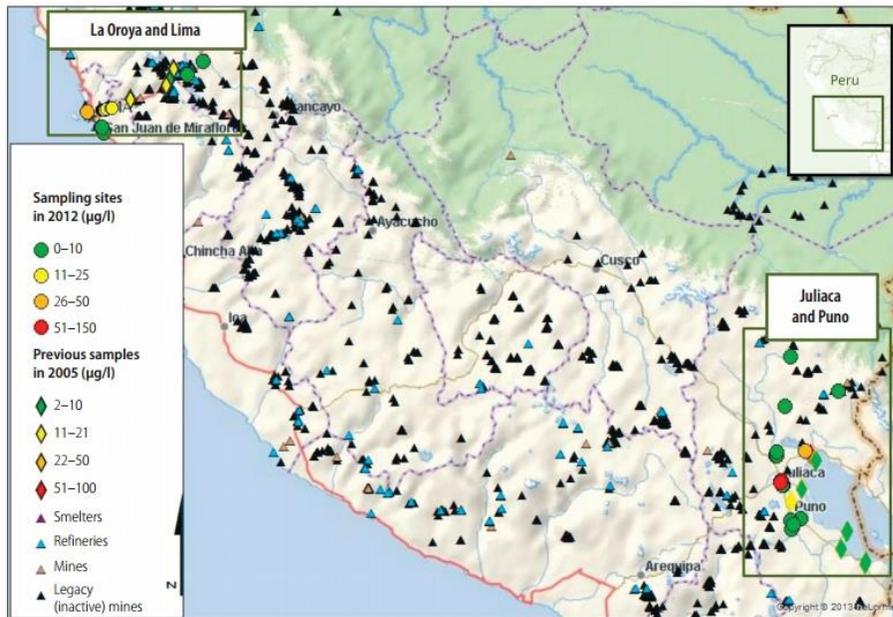


Figura 5. Concentraciones de arsénico de acuerdo a los sitios de muestreo en el Perú en los años 2005 y 2012⁴³.

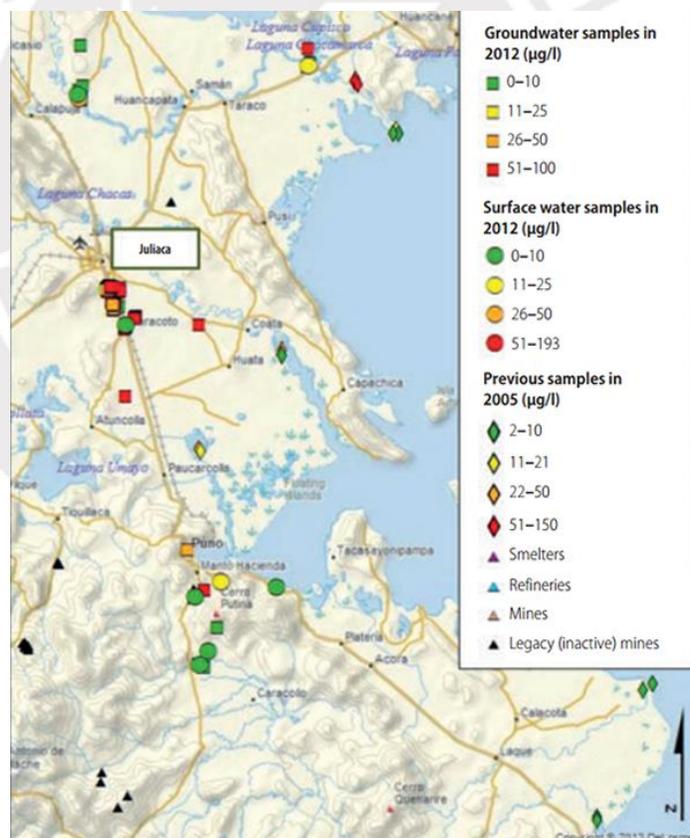


Figura 6. Concentraciones de arsénico para los distritos de Taraco, Achaya, Caracoto, Ananea, Juliaca, Puno, Platería y San Antón en los años 2005 y 2012⁴³.

4.1.3. Toxicidad del arsénico

La toxicidad a causa de un compuesto con arsénico para los humanos se relaciona en mayor parte a su forma química en la que se encuentra presente, distinguiéndose dos grupos de compuestos: orgánicos e inorgánicos. El riesgo en la salud humana por arsénico se relaciona principalmente con la exposición a arsénico inorgánico primordialmente en su forma de trióxido de arsénico (As_2O_3) o pentóxido de arsénico (As_2O_5). La exposición a compuestos de arsénico inorgánico puede originar enfermedades como lesiones y alteraciones dérmicas (relajamiento y dilatación de los capilares cutáneos), vasculopatías periféricas ("enfermedad del pie negro"), enfermedades respiratorias, cardiovasculares, neurológicas (neuropatías periféricas) y diversas formas de cáncer (hígado, vejiga, riñón, pulmón y piel). Los compuestos de As(III) son, por lo general, los más tóxicos para los humanos, ya que presentan una solubilidad en el agua de cuatro a diez veces mayor que los compuestos de As(V). Además de depender del estado de oxidación y la solubilidad en el medio biológico, la toxicidad de los compuestos de arsénico se relacionan también con la velocidad de absorción en las células, el estado físico en el que se encuentran, el tamaño presente y la velocidad de eliminación. La escala de toxicidad del arsénico, entonces, decrece en el siguiente orden: $\text{AsH}_3 > \text{As}^{3+} \text{ orgánico} > \text{As}^{3+} \text{ inorgánico} > \text{As}^{5+} \text{ inorgánico} > \text{As}^{5+} \text{ orgánico} > \text{compuestos arsenicales y arsénico elemental}$ ⁴⁴. Dentro de esta escala se puede observar que la forma considerada como la más tóxica es la arsina, seguida del arsenito, arsenatos y en menor medida los compuestos orgánicos que contienen este elemento⁴⁵.

La toxicidad del As(III) se debe en su mayor parte a su afinidad para unirse a los grupos sulfhidrilo de los residuos de cisteína localizadas en las proteínas para posteriormente inactivarlas, haciendo de esta una de las causas de mayor riesgo. Además, los compuestos del As(III) interfieren con la señalización de las células y proceden como irruptores endócrinos a través de su unión a receptores hormonales⁴⁶⁻⁴⁸. Por otro lado, la toxicidad del As(V) es causada esencialmente a que el arsenato es capaz de sustituir al grupo fosfato, ya que ambos presentan estructuras análogas diferenciándose en su estabilidad con sus ésteres. Debido a ello, las enzimas son capaces de aceptar al arsenato e incluirlo en compuestos esenciales como el ATP y, en consecuencia, entrar a las células mediante el sistema de transporte del fosfato para posteriormente inhibir el proceso metabólico de fosforilación oxidativa^{46,48,49}.

4.1.4. Oxidación de As(III) a As(V)

La valencia y el tipo de especie de arsénico soluble tienen un efecto significativo en la remoción del arsénico. Los compuestos de As(III) son eléctricamente neutros, mientras que los de As(V) se encuentran cargados negativamente a condiciones de pH natural del agua. Debido a estas diferencias en sus propiedades eléctricas las eficiencias de remoción para los compuestos de As(V) son en gran medida mejor que las eficiencias de remoción de As(III)⁵⁰. La carga neta negativa favorece la remoción de As(V) por procesos de coprecipitación, adsorción e intercambio aniónico. Debido a ello, para incrementar la eficiencia de remoción cuando está presente el As(III) se debe incluir una etapa de pre-oxidación a formas de As(V) en el proceso de remoción de arsénico del agua por técnicas convencionales como la coagulación, adsorción, coprecipitación, ósmosis inversa, sedimentación e intercambio iónico⁵¹.

Los métodos para la oxidación de As(III) y las tecnologías aplicables para la eliminación de arsénico en el tratamiento del agua potable son diversos. La oxidación en presencia de aire u oxígeno puro ocurre lentamente pero esta tasa de oxidación puede incrementar con la presencia de ozono, cloro, hipoclorito, H₂O₂, etc. (Tabla 3)⁵².

Tabla 3. Métodos para la oxidación de As(III).

Oxidante	Resultados	Referencia
Aire	25% de As(III) se oxidó en 5 días al purgar una solución que inicialmente contenía 200 µg/L de As(III) con aire.	Clifford et al. ⁵³
Oxígeno puro	19% de As(III) se oxidó en 15 minutos en presencia de oxígeno puro en un agua que inicialmente contenía 69 µg/L de As(III).	Böckelen y Niessner. ⁵⁴
Aire y oxígeno puro	Purgaron un agua subterránea que contenía As(III) con aire y oxígeno puro y observaron que entre 54% y 57% de As(III) se oxidó en 5 días.	Kim y Nriagu. ⁵⁵
Ozono	En un agua subterránea que inicialmente contenía aproximadamente 40 µg/L de As(III) es completamente oxidado en presencia de O ₃ en 20 min. Sin embargo la oxidación de As(III) con O ₃ es demasiado costosa para su uso en países en desarrollo debido al alto aporte de energía.	Kim y Nriagu. ⁵⁵
H ₂ O ₂	En una concentración inicial de As(III) 40 mg/L y una relación molar de As a H ₂ O ₂ de 1 a 4 la oxidación total ocurrió dentro de los 10 minutos. Debido al exceso necesario, el H ₂ O ₂ no es considerado como un oxidante efectivo.	Yang et al. ⁵⁶

La oxidación de As(III) también es posible en presencia de arenas recubiertas con óxido de manganeso o mediante procesos de oxidación avanzados. El KMnO₄ también se puede utilizar para la oxidación de As(III). Se sugirió el tratamiento de aguas subterráneas anaerobias contaminadas de As(III) con el uso de KMnO₄ y arena de cuarzo recubierta con MnO₂, ya que parecen ser los oxidantes más prometedores, pues permiten la oxidación casi completa con un factor estequiométrico de reacción menor a 1, pero presenta el inconveniente de la producción de lodos⁵². También se realizaron experimentos sobre el uso de Fe (III) para la oxidación de As(III). La tasa de oxidación de As(III) en presencia de Fe(OH)₃ es mucho menor que la tasa de oxidación medida en presencia de MnO₂⁵⁷.

4.2. Filtro de grafito

El filtro de grafito es un material que se obtiene a partir de la carbonización y posterior grafitización de un conglomerado de fibras poliméricas, sean sintéticas o naturales. Las fibras más utilizadas como material de partida para los diferentes estudios científicos son la de poliacrilonitrilo (PAN) y rayón (Figura 7)⁵⁸.

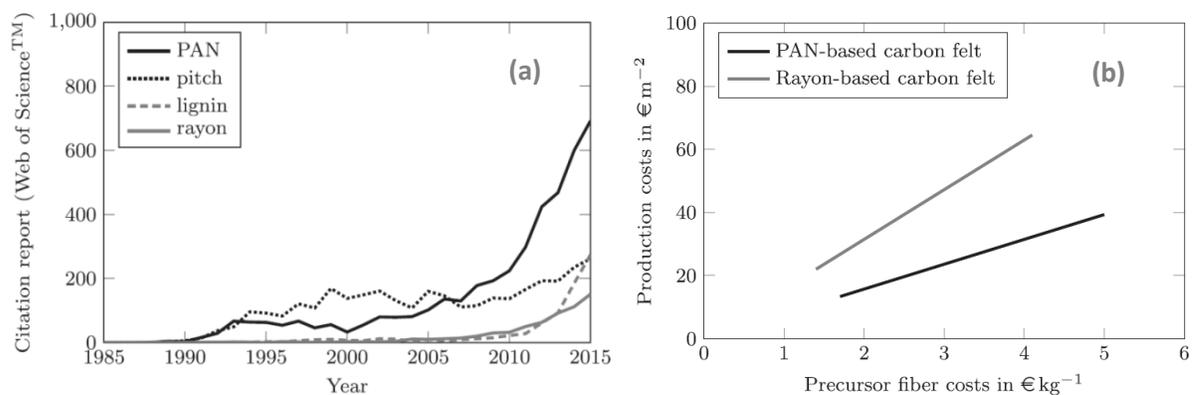


Figura 7. (a) Informe de citas históricas de Web of Science™ sobre materiales precursores para la elaboración de fibras de carbono. **(b)** Costos de producción de los electrodos de fieltro de carbono en función a los costos de la fibra precursora⁵⁸.

Existen considerables diferencias en las características de estos dos materiales de fieltro de grafito basados en diferentes precursores. Se encontró que el fieltro de grafito basado en PAN exhibe mejor conductividad eléctrica y actividad electroquímica que su contraparte basada en rayón. Ambos fieltros poseen una construcción similar, pero las características en sus superficies específicas son diferentes. La microestructura de las fibras del fieltro basada en PAN es lisa y sólida, mientras que la del fieltro basado en rayón muestra una estructura irregular. El fieltro basado en rayón reacciona más fácilmente con el oxígeno formando grupos C=O, esto sugiere la presencia de múltiples defectos de superficie. Mientras que el fieltro basado en PAN preferentemente forma grupos C-O y es más resistente a la oxidación. Se cree que la interacción de oxígeno más extensa en el fieltro de rayón se debe a su estructura microcristalina⁵⁹.

Entre los materiales alternativos de substrato, el fieltro de grafito ha atraído mucha atención debido a su alta estabilidad estructural, alta conductividad electrónica, gran superficie específica (**Figura 8**), considerable volumen de poro capaz de proporcionar abundantes sitios de reacción redox y un costo relativamente bajo.

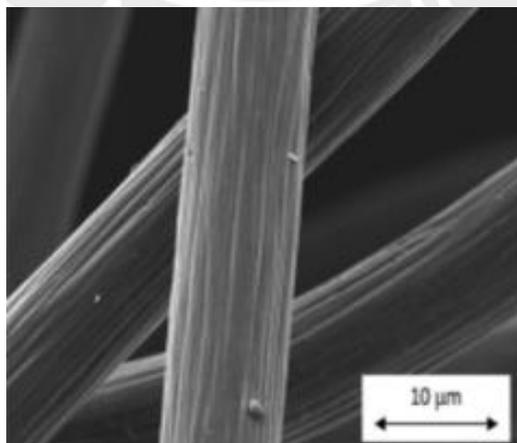


Figura 8. Imágen SEM de fibras GF¹⁷.

Sin embargo, presenta algunas desventajas relevantes como su humectabilidad y actividad electroquímica en soluciones acuosas, debido a su naturaleza de superficie hidrófoba, ya que presenta un alto ángulo de contacto (**Figura 9**), y cinética pobre para reacciones de reducción y oxidación. En el esfuerzo por hacer más activos los electrodos GF, se han adoptado varios métodos de modificación en diversas condiciones. Después del proceso de modificación, la actividad electroquímica del GF podría ser mejorada notablemente¹⁷.



Figura 9. Imagen de una gota de agua sobre fieltro de grafito, tomada 30 s después de que la gota de agua fuera depositada en la superficie del fieltro¹⁷.

Los tratamientos más utilizados para hacer más activos los electrodos GF son la activación térmica, la oxidación electroquímica y el tratamiento con ácido sulfúrico. El objetivo principal es introducir grupos funcionales oxigenados en la superficie de la fibra para mejorar la humectabilidad del GF hacia el electrolito y aumentar el número de sitios activos para realizar las reacciones redox⁶⁰.

Yue Zhang et al.,⁶¹ realizaron un estudio de comparación de los efectos de realizar pretratamientos sobre fieltros de grafito basados en PAN: la **Figura 10** muestra las curvas CV de diferentes fieltros de grafito en solución AQDS (Ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico). Sus resultados indicaron que en la reacción de reducción AQDS, el orden de la actividad electroquímica es: tratamiento térmico > tratamiento ácido > 180°C-15 h > 700°C-10 h > 200°C-15 h > sin tratamiento. Además, reportaron que la ΔE_p presenta el siguiente orden: sin tratamiento < tratamiento ácido < tratamiento térmico < 180°C-15 h < 700°C-10 h < 200°C-10 h, deduciendo que el pretratamiento mejora la actividad del fieltro de grafito y disminuye la reversibilidad de la reacción redox de AQDS⁶¹.

En el estudio realizado por Yue Zhang et al.⁶¹, reportaron para el fieltro de grafito no tratado una densidad de corriente máxima del pico anódico (O_1) de 0,96 mA/cm² y del pico catódico (R_1) de 1,26 mA/cm². Huskinson et al.⁶² encontraron que la densidad de corriente de los picos redox en las mismas condiciones de un electrodo de vidrio-carbono son 180 y 250 μ mA/cm² para el pico anódico y catódico, respectivamente. De lo reportado se observa que la densidad de corriente aparente del fieltro de grafito es mayor que el electrodo de vidrio-carbono, concluyendo una mejor actividad electroquímica para el primero.

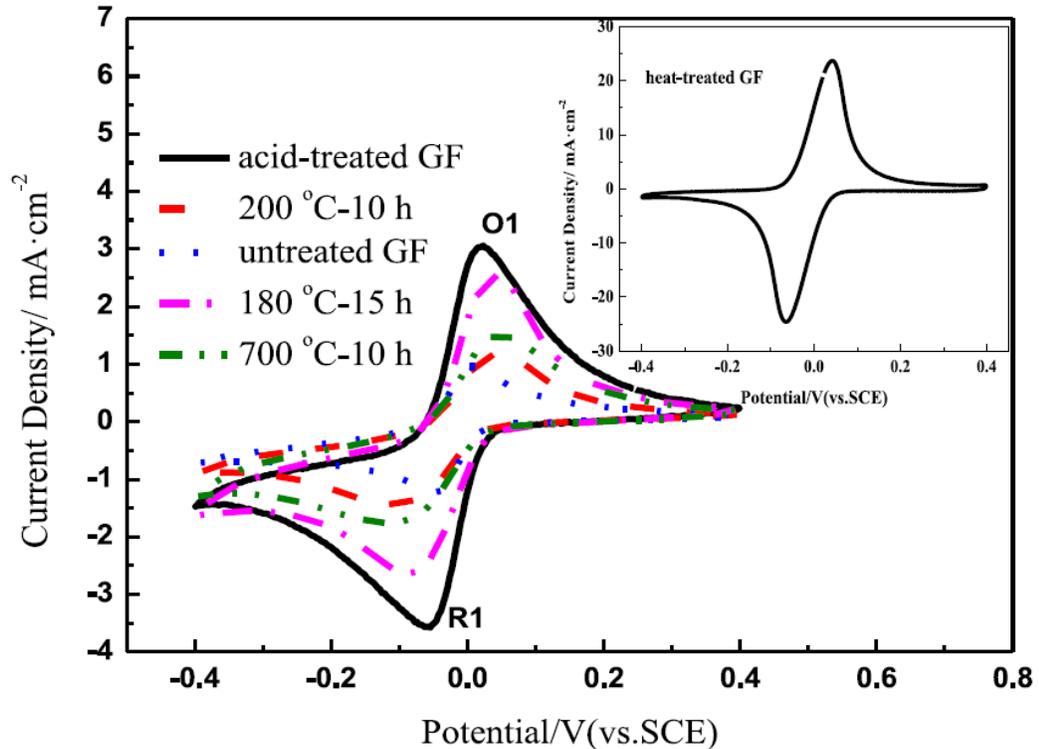


Figura 10. Curvas CV de diferentes feltros de grafito en solución AQDS⁶¹.

4.3. Electrodeposición

La electrodeposición es un método de modificación de superficie convencional bien conocido para mejorar las características superficiales, decorativas y funcionales, de una amplia variedad de materiales. En los procesos de electrodeposición, la reacción química alrededor del área del electrodo ocurre de una manera más complicada de lo que parece en la práctica. Las reacciones involucradas en el proceso de descarga de iones bajo la influencia de un campo eléctrico son el transporte de iones hidratados hacia la superficie del cátodo, la alineación de moléculas de agua en la capa de difusión, la deshidratación en la capa de Helmholtz, la descarga seguida de la adsorción de los iones en la superficie del cátodo como ad-átomos, difusión superficial y su incorporación en la red cristalina de un punto de crecimiento. El proceso se puede mostrar en la **Figura 11**⁶³.

La deposición de metales sobre la superficie de GF ha sido utilizada en los últimos años para mejorar considerablemente su rendimiento electroquímico, a través de la mejora de su conductividad eléctrica. Existen numerosos métodos de preparación de electrodos, la mayoría basados en reacciones químicas, los cuales se pueden agrupar en tres grandes grupos: por impregnación, microemulsión y coloidales. La electrodeposición ofrece muchas ventajas como la ubicación selectiva de los depósitos en zonas accesibles al electrolito y parámetros de deposición controlables como el pH de los electrolitos, el potencial de deposición, tiempo de deposición y la concentración de electrolitos. Otra ventaja es que se

pueden depositar películas uniformes sobre sustratos que presentan formas complejas con un alto grado de reproducibilidad, y se pueden controlar con precisión el grosor de la película simplemente cambiando la carga eléctrica suministrada. Además, las bajas temperaturas (a menudo la temperatura ambiente) en las que se realiza la deposición electroquímica minimizan la interdifusión. La composición y defectos químicos son controlados a través del sobrepotencial aplicado y la técnica no requiere la inversión de grandes sumas de dinero⁶⁴.

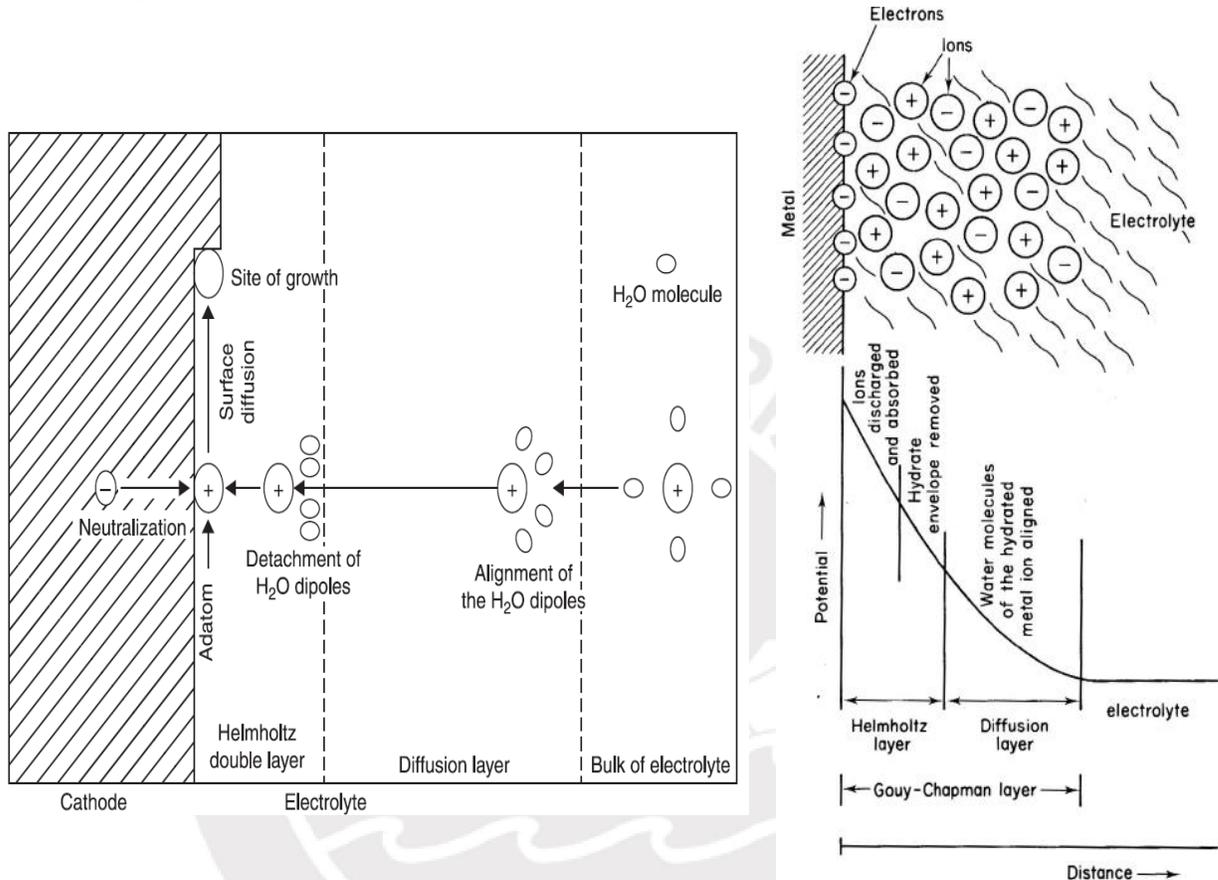


Figura 11. Representación esquemática de la deposición catódica de metales⁶³.

4.4. Óxidos de manganeso y cobalto

Los procedimientos convencionales de remoción de arsénico generalmente implican un pretratamiento para la oxidación del arsenito, seguido de un proceso de adsorción o co-precipitación del arseniato. Aunque la oxidación de arsenito puede lograrse mediante el uso de algunos oxidantes como el peróxido de hidrógeno, cloro y TiO_2 , estos oxidantes desafortunadamente no son amigables con el medio ambiente. Por lo contrario, algunos oxidantes naturales han recibido una atención creciente en los últimos años para la remoción de arsenito debido a que pueden formar un sistema autolimpiable⁶⁵. Se informó que los óxidos de manganeso oxidaban fácilmente muchos contaminantes reducidos sean orgánicos o inorgánicos en medio acuoso, como el cromo y el arsenito⁶⁶. La oxidación del arsenito es un proceso complicado ya que la reacción se produce en la solución y en la superficie de los oxidantes,

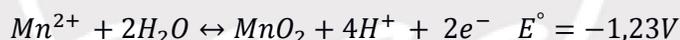
incluso puede ingresar en la estructura del oxidante y fijarse como una parte del oxidante permanentemente. Xiu-juan Li et al, transformaron el 90% del arsenito de sodio en arseniato con α - MnO_2 en las condiciones de 25 ° C y pH 6,0; de todo el arseniato el 36,6% se adsorbió y el 28,9% se fijó en el α - MnO_2 ⁶⁵. Los óxidos de manganeso pueden oxidar al arsenito de acuerdo al siguiente sistema redox⁶⁷:



Los óxidos de manganeso se encuentran naturalmente en suelos, acuíferos, sistemas oceánicos y acuáticos, y se consideran agentes oxidantes naturales importantes, con medias potenciales reductivas de 1,50 y 1,23 V para MnOOH y MnO_2 , respectivamente.⁶⁵ La abundancia natural y el bajo costo del óxido de Mn, junto con su satisfactorio almacenamiento de energía y compatibilidad ambiental, lo han convertido en uno de los materiales de electrodos más prometedores para los pseudocondensadores.

Se han comenzado a desarrollar métodos para producir electrodos de óxido de Mn con propiedades pseudocapacitivas. Estos métodos incluyen la descomposición térmica, coprecipitación, procesos sol-gel, deposición física de vapor y deposición anódica⁶⁸. En particular, El MnO_2 ha sido investigado como un material prometedor como electrodo en baterías y supercondensadores electroquímicos. Las características electroquímicas de los materiales basados en MnO_2 dependen fuertemente de sus parámetros estructurales tales como morfología, tamaño de partícula y densidad aparente⁶⁹.

Para la electrodeposición anódica de la película fina de MnO_2 , la electrooxidación de las especies de Mn (II) ocurre en las superficies del ánodo, como se muestra a continuación:



Pang et al.⁷⁰ prepararon el primer electrodo de película fina de MnO_2 electrodepositada potencioestáticamente. Esto fue seguido por estudios enfocados en variar los parámetros de deposición para obtener películas delgadas de MnO_2 con un amplio rango de contenido de agua, estados de oxidación y área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET), para así lograr un mejor rendimiento electroquímico. Los materiales de electrodos con estructuras tridimensionales (3D) y mesoporosas son deseables por la penetración de los electrolitos y reactivos en toda la matriz del electrodo. El crecimiento morfológico controlado ha atraído mucho interés para obtener sitios electroactivos más accesibles y longitudes de difusión de catión más cortas en los electrodos de MnO_2 . Esto se obtiene controlando los parámetros de deposición, rellenando las membranas de la plantilla, o usando sustratos nanoporosos⁷¹.

Los avances en el desarrollo de los supercondensadores basados en MnO_2 están restringidos debido a limitaciones que presentan los electrodos de MnO_2 ; capacitancia específica limitada (baja densidad de energía), falta de estabilidad estructural y ciclabilidad a largo plazo. La mejora que se persigue en los materiales activos se refiere principalmente a una alta capacidad reversible, flexibilidad y la estabilidad

estructural, difusión rápida del catión en altas tasas de carga/descarga y protección del medio ambiente⁷².

El manganeso puede existir como una variedad de óxidos estables (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) y cristalizar en diferentes tipos de estructuras cristalinas. Asociado con una amplia diversidad de formas de cristal, defecto químico, morfología, porosidad y texturas, los óxidos de manganeso exhiben una variedad de propiedades electroquímicas distintas. Estos parámetros estructurales influyen en las propiedades electroquímicas de los electrodos basados en óxidos de manganeso⁷⁰.

Se han dedicado grandes esfuerzos para ajustar las condiciones de síntesis para obtener óxidos de manganeso con morfologías deseables y estructuras cristalinas para mejorar las características de potencia y capacitancia posteriores. La capacitancia de los electrodos de MnO_2 gruesos está en última instancia limitada por la mala conductividad eléctrica de MnO_2 . En este caso, la incorporación de otros elementos metálicos a compuestos de MnO_2 también se ha estudiado ampliamente en los últimos años para mejorar su conductividad eléctrica y capacidad de almacenamiento de carga. La modificación química de los electrodos de MnO_2 se puede dividir generalmente en dos tipos. El primer tipo es el desarrollo de electrodos de óxido mixto pues el MnO_2 se puede dopar con otros metales de transición, como Ni, Cu, Fe, V, Co, Mo y Ru. La manipulación de los defectos químicos tiene una influencia significativa en la conductividad electrónica. El segundo tipo para mejorar la baja conductividad eléctrica de los electrodos de MnO_2 es depositar una fina capa de MnO_2 sobre la superficie de una estructura porosa y conductora electrónica con alta área superficial⁷¹.

Los óxidos de cobalto son excelentes candidatos para materiales aplicados como supercondensadores electroquímicos. Los materiales basados en aleaciones de Co-Mn se perfilan prometedores dentro de los materiales ferromagnéticos. Wei et al.⁷³ han producido recubrimientos de óxidos de Mn-Co y han estudiado sus propiedades eléctricas y resistencia a la oxidación. Se realizó estudios sobre la composición química y morfología de las aleaciones ternarias de Mn-Ni-Co, para comprender mejor sus propiedades estructurales y magnéticas de este material preparado por electrodeposición⁷⁴.

Los estudios recientes en supercondensadores han demostrado que el dopaje de pequeñas cantidades de Co puede estabilizar el comportamiento redox del óxido de manganeso, inhibir la disolución anódica y mejorar la estabilidad cíclica. Prasad y Miura depositaron óxidos nanoestructurados y microporosos de cobalto-manganeso en sustratos de acero inoxidable de bajo costo por métodos potenciodinámicos y encontraron que la adición de óxido de Co tiene un impacto beneficioso en la mejora de capacitancias específicas de MnO_2 ⁷⁵. Palmieria et al.⁷⁶ doparon óxido de manganeso con cobalto y lo funcionalizaron con nanotubos de carbono permitiéndoles obtener un ánodo de alto rendimiento como batería de iones de litio. Por otro lado, los electrodos de NiCo_2O_4 / GF poseen una capacidad de velocidad alentadora y estabilidad cíclica atribuida a la estructura del NiCo_2O_4 que funciona sinérgicamente con el sustrato de GF para lograr una excelente conductividad de electrones y una mayor difusividad de iones. Por lo tanto, el electrodo sintetizado de NiCo_2O_4 / GF libre de aglutinante es un candidato prometedor para los pseudocondensadores de alto rendimiento⁷⁷.

4.5. Métodos de caracterización

Para realizar la caracterización de los electrodos de fieltro de grafito modificados y la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) presente en sistemas acuosos es necesario el uso de varias técnicas como son la espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis), espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa (DR UV-Vis), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), voltametría cíclica (CV), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX). En este apartado se realizara una descripción de estas técnicas.

4.5.1. Técnica utilizada para el seguimiento de la oxidación As(III) a As(V) en sistemas acuosos

Algunas técnicas instrumentales convencionales usadas para la detección de arsénico incluyen la Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS), Espectrometría de absorción atómica electrotermica (ETAAS), Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y con flujo de inyección y generación de hidruros (FI-HG-ICP-MS), voltamperometría de arrastre anódico (ASV), voltamperometría de extracción catódica (CSV) utilizando un electrodo colgante gota mercurio, etc. Aunque los métodos anteriores poseen bajos rangos de detección, las desventajas presentes tales como la falta de rendimiento *in situ*, alto costo y el requisito de profesionales altamente entrenados limitan sus aplicaciones⁷⁸.

4.5.1.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Dentro de las técnicas de espectroscopia de absorción se encuentra la espectroscopia UV-Vis, la cual se fundamenta en la promoción del paso de un electrón a partir de un orbital molecular fundamental a un orbital excitado a causa de la resonancia correspondiente a los niveles de energía molecular. Dicho de otro modo, se generan transiciones de electrones a partir de niveles ocupados de menor energía (HOMO) a niveles desocupados de mayor energía (LUMO). El rango visible se encuentra entre los 380 a los 750 nm, en tanto que el rango del ultravioleta cercano comprende longitudes de onda de los 190 a 380 nm⁷⁹.

El molibdeno forma el llamado complejo de arsenomolibdato con arseniato para dar un color azul intenso en condiciones reductivas. Este complejo de arsenomolibdato presenta una absorbancia entre 700 y 880 nm. Dado que el desarrollo de este color azul es muy estable y corresponde a la concentración del ion arseniato, muchos investigadores estudiaron el análisis cuantitativo de As(V) mediante espectrofotometría⁸⁰. Dasgupta et al. (2002) presentaron un procedimiento fotométrico automatizado que permite el análisis de As *in situ* a niveles de ppm a ppb. El As(III) se separa del As(V) y P (V) en una resina de intercambio aniónico, y a continuación se oxida y se transforma en el complejo azul arsenomolibdato⁸¹. Lenoble et al. (2003) han utilizado el complejo azul de molibdeno como un método sensible para detectar As(V) a bajas concentraciones en aguas dulces. Descubrieron que los valores de absorbancia más altos del complejo de arsenomolibdato se observaron a 870 nm (**Figura 12 (a)**) y se mantuvo estable después de 50 min. (**Figura 12 (b)**). Una disminución del pH o un cambio en la

concentración del reactivo (se usó $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en H_2SO_4) permite disminuir este tiempo de formación, pero perjudica la estabilidad del complejo: se puede producir una reacción de precipitación que perturba la formación del complejo²⁸.

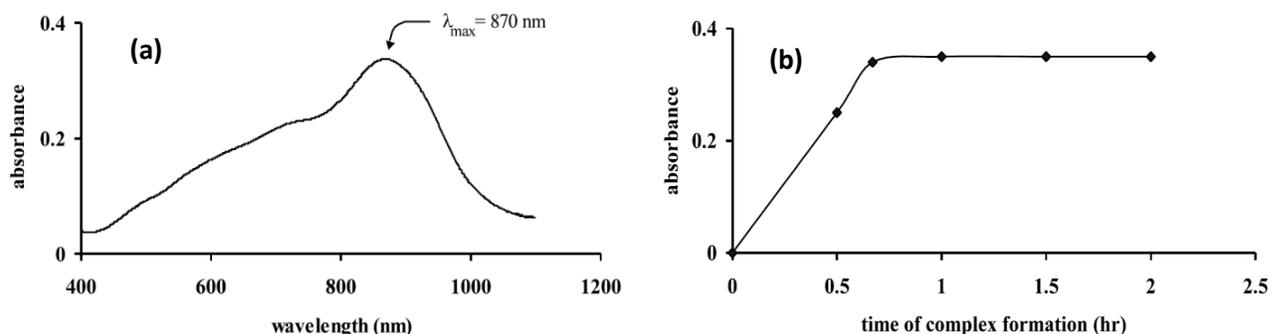


Figura 12. (a) Absorbancia para $[\text{As}(\text{V})] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$ formación del complejo en 1h. (b) Formación del complejo en función al tiempo, $[\text{As}(\text{V})] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$, $\lambda = 870 \text{ nm}$ ²⁸.

4.5.2. Espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa (DR UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa es una técnica no invasiva utilizada para describir el comportamiento electrónico de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material a analizar en el rango de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm, siempre que estas cumplan con la condición de presentar entre sus niveles moleculares transiciones que se encuentran espaciadas por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. A través de los espectros de absorción del sólido estudiado se puede conseguir información sobre las posibles transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la banda de valencia, para así realizar la determinación de la energía correspondiente a la brecha energética entre estas bandas. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk⁷⁹.

La radiación que incide sobre la superficie de las muestras penetra en algunas moléculas y esta puede ser absorbida en parte, internamente reflejada, directamente reflejada (reflexión especular) o difundida en todas las direcciones; este último es el principio en que se basa la espectroscopia de reflectancia difusa (Figura 13). Las medidas de reflectancia comprende un componente de reflexión especular, el cual genera escasa información sobre la composición, y otro componente de reflexión difusa, el cual genera información valiosa acerca de la composición o naturaleza de la muestra⁸².

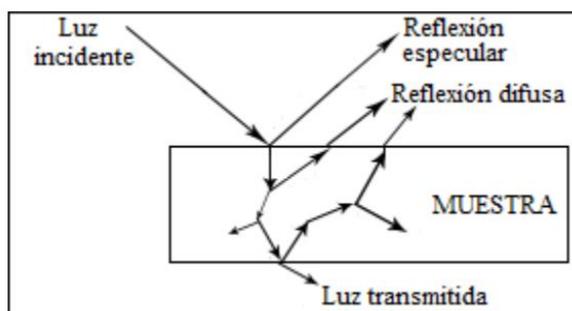


Figura 13. Fenómenos producidos por la radiación incidente hacia la muestra.⁸²

4.5.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR es una técnica muy utilizada y conocida que proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la estructura de un compuesto (grupos funcionales presentes). Cada molécula presenta una serie de bandas de absorción y ellas a su vez corresponden a un movimiento de vibración de un enlace específico; este grupo de bandas es conocido como "huella dactilar"⁸³.

La región del infrarrojo del espectro comprende números de onda que varía entre 14300 y 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 700 a 10^6 nm. De acuerdo a las técnicas y aplicación, se ve conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, como indica la **Tabla 4**⁸⁴.

Tabla 4. Regiones del espectro IR⁸⁴.

Región	Transición característica	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})
Infrarrojo cercano	Sobretonos y combinaciones	700 - 2500	14300 - 4000
Infrarrojo medio	Vibraciones fundamentales	2500 - 5×10^4	4000 - 200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	5×10^4 - 10^6	200 - 10

La espectroscopia FTIR se basa en los movimientos vibracionales de los enlaces. Estos se originan a partir de la excitación de los grupos moleculares generados por la incidencia del haz IR sobre la molécula. Los movimientos vibracionales pueden ser de tensión o flexión; los movimientos vibracionales de tensión generan un estrechamiento o estiramiento del enlace, mientras que los movimientos vibracionales de flexión generan una deformación en el enlace. Los movimientos vibracionales pueden ser simétricos y antisimétricos cuando el número de átomos que conforman un enlace es de tres o más⁸³. Hay cuatro técnicas principales de muestreo en FTIR; transmisión, reflectancia total atenuada (ATR), reflexión especular y reflectancia difusa, cada técnica tiene fortalezas y debilidades que motivan su uso para muestras específicas⁸⁴.

4.5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

La espectroscopia ATR-FTIR es una técnica simple, directa, flexible y permite el estudio de superficies in situ. Se desarrolla mediante el paso de un haz de radiación infrarroja (IR) a través de un cristal ATR transmisor, el cual posee un alto índice de refracción (**Figura 14**). La muestra se encuentra sobre el cristal ATR transmisor y es importante que haya un contacto adecuado entre ellos, debido a que el haz IR incidente se refleja varias veces en su paso a través del cristal y esta es en parte absorbida a frecuencias características por la superficie de la muestra. Sólidos que encajan bien en ATR incluyen muestras sólidas homogéneas, la capa superficial de un sólido multicapa o el recubrimiento sobre un sólido. Incluso los sólidos duros de forma irregular se pueden analizar utilizando un material de cristal ATR duro como el diamante⁸⁵.

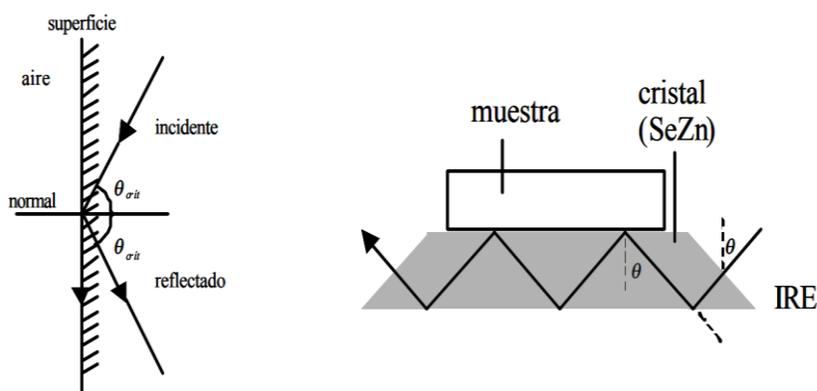


Figura 14. Reflexión total interna empleando un sistema ATR⁸³.

4.5.4. Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica es una de las técnicas que más se emplea para estudiar los mecanismos de reacción, a consecuencia de que proporciona información rápida relacionada a la determinación de parámetros termodinámicos y al comportamiento redox de las especies que participan en las reacciones químicas (reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción). Es posible explicar mecanismos de reacción y detectar la presencia de especies intermedias en los procesos redox ya que esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox. Además, es posible estudiar la cinética de las reacciones variando la velocidad de barrido. El voltamperograma resultante del análisis de una muestra con dos o más analitos presentes no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales correspondiente a cada analito⁸⁶.

En la **Figura 15** se muestra un ejemplo de voltamperograma, que es un gráfico que muestra la variación de la corriente versus el voltaje aplicado, donde se señalan los parámetros más importantes como la intensidad de corriente del pico anódico (I_p^a), intensidad de corriente del pico catódico (I_p^c), potencial del pico anódico (E_p^a), potencial del pico catódico (E_p^c) y el potencial del semipico ($E_{1/2}$).

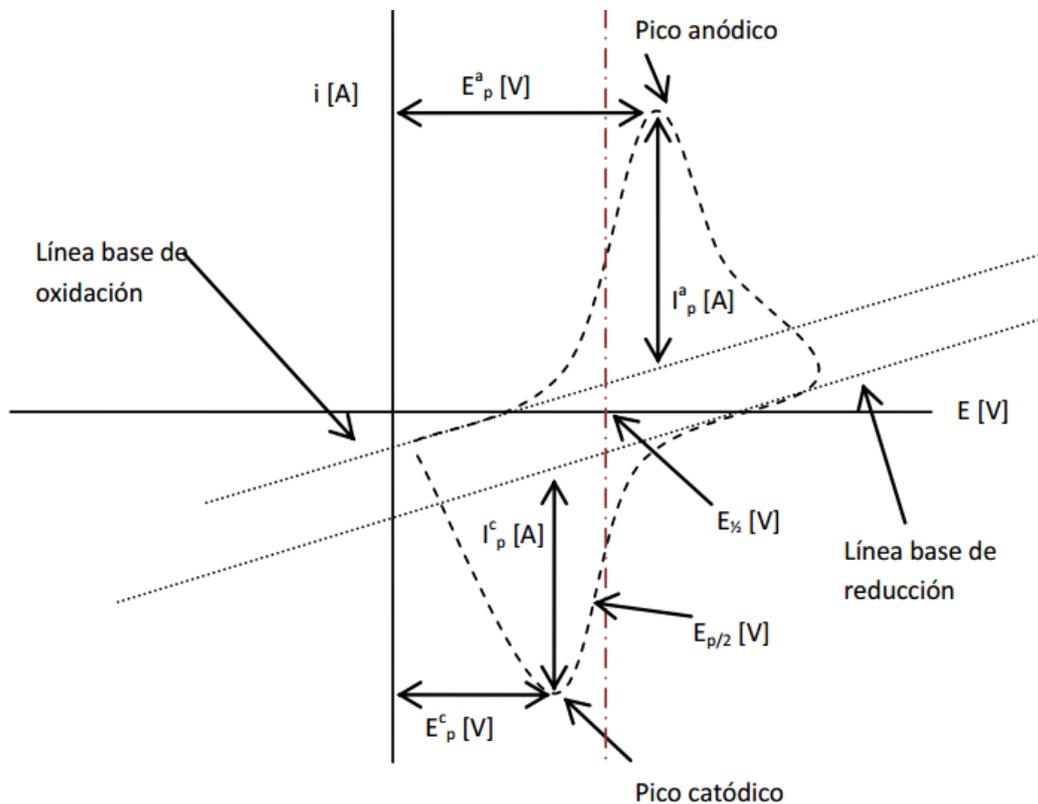


Figura 15. Voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio por la IUPAC⁸⁶.

La relación entre el perfil de la intensidad de corriente obtenida, la concentración de la especie electroactiva y velocidad de barrido está definida por la ecuación de Randles – Sevcik:

$$i_p = (2,686 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} (a25^\circ\text{C})$$

Dónde:

i_p = intensidad de corriente de pico [A]

n = número de electrones transferidos

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

A = área superficial del electrodo [cm^2]

C = concentración de la especie electroactiva [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]

v = velocidad de barrido [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$]

Se presenta el perfil de una línea recta para la gráfica de $i_p = f(v^{1/2})$ si el sistema es reversible. A partir de la pendiente de la recta se extrae información analítica como el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva o el número de electrones intercambiados. Mientras el sistema continúe siendo reversible, la intensidad de corriente del pico será directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Por otro lado, si la especie electroactiva está siendo adsorbida en la estructura del electrodo, el sistema es considerado cuasireversible⁸⁷.

Un sistema es capaz de exponer un comportamiento reversible, cuasireversible o totalmente irreversible. En la **Tabla 5** se muestra distintos criterios de diagnóstico para reacciones reversibles y cuasi-reversibles. Uno de los principales criterios para determinar la reversibilidad de un sistema se fundamenta en realizar el cociente de las intensidades de corriente del pico anódico y del pico catódico a diversas velocidades de barrido. El caso sea una electroreducción se debe cumplir que $i_a^p/i_c^p = 1$ y para una electrooxidación se debe cumplir que $i_c^p/i_a^p = 1$ ⁸⁷. Además, en el caso de una reacción de electrodo reversible, las intensidades de la corriente de los picos anódico y catódico son iguales en valor aproximadamente, pero de signos contrarios. En una reacción reversible a 25°C, la diferencia de los potenciales de pico, ΔE_p , es de esperarse que sea:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0.0592}{n}$$

Donde n es el número de electrones que intervienen en la semirreacción. Cuando se da como resultado un ΔE_p que excede el valor esperado el sistema es considerado irreversible, esto ocurre debido a las propiedades cinéticas en la transferencia de electrones⁸⁷.

Tabla 5. Criterios de diagnóstico para reacciones reversibles y cuasi-reversibles.⁸⁸

Parámetro	Caso reversible	Caso Pseudo reversible
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} $	$\approx 59/n$ mV	$> 59/n$ mV
I_{pa}/I_{pc}	1	1
I_p	Proporcional a $v^{1/2}$	Aumenta con $v^{1/2}$
E_{pa} y E_{pc}	Independiente v	Varía con v

4.5.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la caracterización y observación superficial de materiales de naturaleza inorgánica u orgánica. El microscopio SEM está constituido por una cámara en cuya base se coloca la muestra a observar, con la superficie de observación hacia arriba. Funciona por una fuente que produce un haz de electrones, esta puede ser un cañón electrónico. Se aplica un potencial eléctrico al cañón electrónico que acelera el haz de electrones dirigido hacia una columna, mediante lentes electromagnéticas éste haz de electrones es focalizado sobre la muestra. Los electrones colisionan e interactúan con la muestra originando diversas señales que son recolectadas de acuerdo a los detectores y a la señal presente (**Figura 16**)⁸⁹.

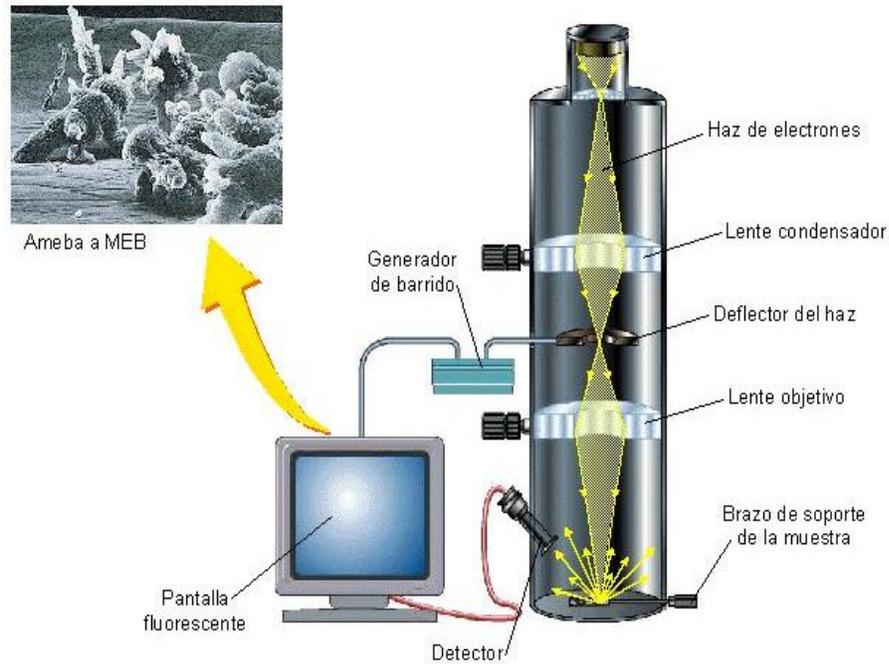


Figura 16. Estructura básica de un SEM.

Las dos interacciones principales en la microscopía de barrido, son la emisión de electrones secundarios, de baja energía, y la emisión de electrones retrodispersados, de alta energía. Con la señal del detector de electrones secundarios se construye en el monitor la imagen topográfica, morfológica, de la superficie barrida (**Figura 17 (a)**). Los electrones retrodispersados son los electrones del haz primario que al chocar con el material de la superficie salen hacia atrás (retrodispersados) pudiendo ser recogidos en un detector. La intensidad de la señal de retrodispersados en cada punto depende del número atómico medio, Z , del material (a mayor número atómico mayor proporción de electrones del haz son retrodispersados). Este hecho permite visualizar en un material fases de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico, obteniéndose imágenes composicionales (**Figura 17 (b)**)⁸⁹.

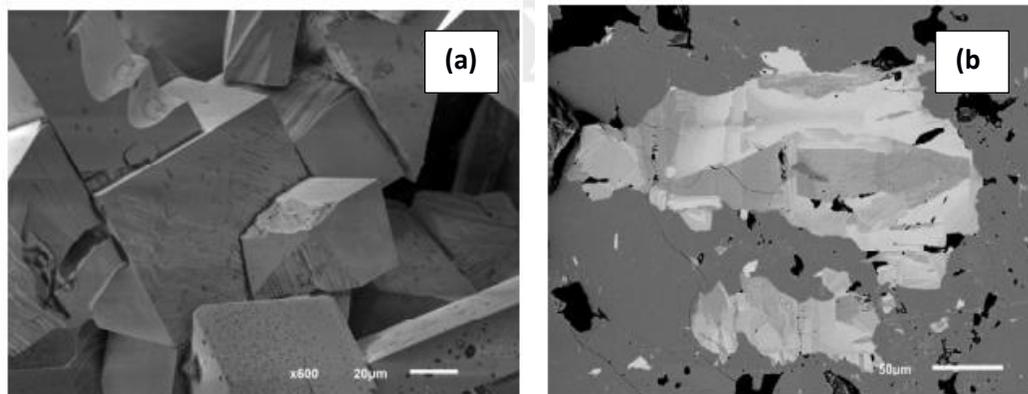


Figura 17. (a) Imagen de electrones secundarios. (b) Imagen de electrones retrodispersados⁸⁹.

4.5.6. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. Cuando los electrones del haz primario barren la superficie de la muestra estudiada, acelerados generalmente con una energía del orden de varias decenas de kilovoltios, impactan contra los átomos de dicha superficie, contra un electrón de capa interna de dichos átomos, expulsándolos de sus órbitas. El orbital vacante tras uno de estos desplazamientos, si es en una capa electrónica profunda del átomo, es ocupado inmediatamente por un electrón de una capa más externa, que en su caída al hueco para ocuparlo emite el exceso de energía entre ambas capas en forma de un fotón de energía característica del salto electrónico y del elemento en cuestión (**Figura 18**). Así pues, cada punto de la superficie, al ser impactado por el haz, emite fotones de energías características de las especies atómicas que conforman el material en ese punto. Detectados estos fotones y medida su energía en un detector situado en la cámara del microscopio cerca de la superficie de la muestra determinara qué elementos químicos componen el material y su proporción, en cada punto de la zona observada⁹⁰.

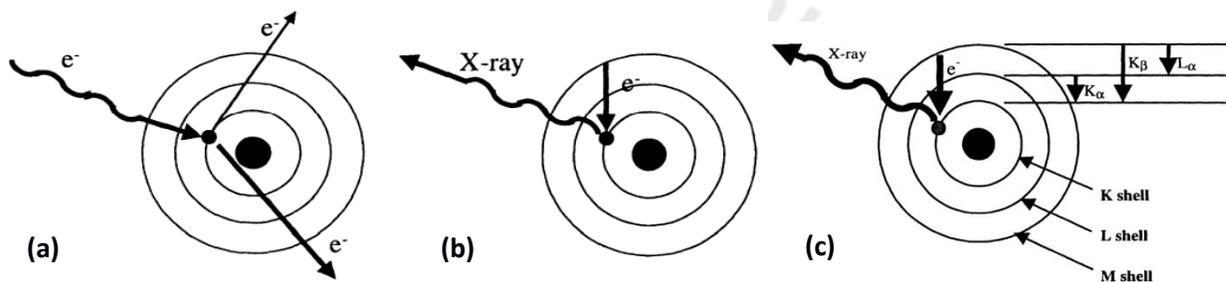


Figura 18. La generación de rayos X se produce en dos fases, (a) la generación de vacantes internas, seguida del (b) llenado de la vacante de una capa superior con generación de rayos X. (c) Nomenclatura de rayos X basada en el número de la capa del hueco y el número de la capa sobre la que se encuentra el electrón que llenará la vacante. En el diagrama se muestra una transición K_{β} ⁹¹.

4.5.7. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica principalmente usada en la caracterización de materiales sólidos, la cual puede medir parámetros de celdas unitarias, orientación de los cristales y propiedades estructurales⁹¹. La longitud de onda del fotón incidente y la estructura cristalina del material influyen en el fenómeno de difracción.

La difracción de rayos X se fundamenta en los fenómenos de la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y la dispersión coherente de los fotones. Dado que una red cristalina consiste en una disposición regular de átomos, con capas de alta densidad atómica en toda la estructura cristalina, se puede usar un cristal para difractar los fotones de rayos X. Para satisfacer el requisito de interferencia constructiva, es necesario que las ondas dispersadas que se originan en los átomos individuales, es decir,

los puntos de dispersión, estén en fase unas con otras. Las condiciones geométricas para esto son las siguientes:⁹²

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Donde “ λ ” es la longitud de onda, “ d ” el espaciado interplanar del cristal, y “ n ” es un número entero. La ecuación presentada anteriormente es una declaración de la ley de Bragg (**Figura 19**).

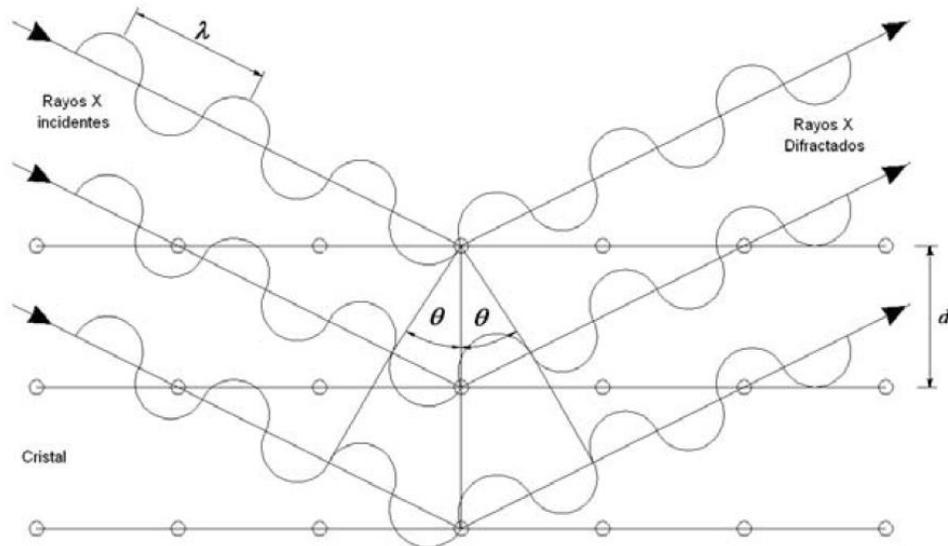


Figura 19. Ley de Bragg.⁹¹

5. Metodología

5.1. Reactivos, materiales, instrumentos y equipos.

5.1.1. Reactivos

- Sulfato manganeso monohidratado (JT Baker; 99,6 %)
- Cobalto (II) sulfato heptahidrato (Merck; 99,0 %)
- Arseniato heptahidratado disódico ácido (Merck; 98,5 %)
- Trióxido de diarsénico (Merck; 99,50 %)
- Ácido cítrico (Riedel -De Haen; 99,80 %)
- Ácido ascórbico (Fermont; 99,4%)
- Molibdato de amonio tetra-hidratado (JT Baker; 81,4 %)
- Sulfato de amonio (Fisher Scientific; 99,50 %)
- Sulfato de sodio (JT Baker; 100,0 %)
- Alcohol etílico absoluto (JT Baker, 99,5 %)
- Ácido sulfúrico (JT Baker; 97,9 %)
- Hidróxido de sodio (Merck; 97,0 %)

5.1.2. Materiales

- Filtro de grafito CARBOPON-22; Sohim Innovativ Materials
- Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)
- Lámina de platino; Sigma-Aldrich
- Micropipeta; Isolab (100-1000 μ)

5.1.3. Instrumentos y equipos

- Espectrofotómetro UV-vis; Perkin Elmer Lambda 850
- Espectrofotómetro UV/Vis; Agilent 8453
- Espectrofotómetro FT-IR; Perkin Elmer modelo Spectrum 100
- Microscopio electrónico SEM-EDS; FEI Quanta650
- Difractómetro de rayos X D8-Focus; Bruker
- Fuente de poder digital; Ledblink HY3003
- Potenciostato; CH Instruments, modelo 1242B
- Equipo de ultrasonido; mrc Scientific InstrumentT modelo DCG-200H
- Balanza analítica; Ohaus Adventurer
- Cocinilla con agitador magnético; Isolab

5.2. Métodos

5.2.1. Desarrollo de los fieltros de grafito modificados (GF)

5.2.1.1. *Pre-tratamiento ácido de los fieltros de grafito*

El fieltro de grafito se cortó en trozos de 1cm x 3cm, luego se limpió con etanol durante 5 min bajo ultrasonido y se enjuagó a fondo en agua desionizada. Se colocó en el ácido sulfúrico 3,0 M durante 15 min. Después de eso, los electrodos de GF se lavaron con agua desionizada hasta que el agua enjuagada se volvió neutra y se secó a 60°C durante 24 h.

5.2.1.2. *Electrodeposición anódica*

Se realizó un barrido lineal a las soluciones de sulfato de manganeso monohidratado 0,05 M y sulfato de cobalto heptahidratado 0,05 M, para determinar el rango de deposición anódica para ambos compuestos. Se empleó un sistema electroquímico de tres electrodos. El electrodo de fieltro de grafito pretratado funcionó como contraelectrodo y una lámina de platino como el electrodo de trabajo. Además, un electrodo de Ag/AgCl se empleó como electrodo de referencia. El rango de potencial de las pruebas de CV fue de 3,0 V a -3,0 V con una velocidad de barrido potencial de 30 mV.s⁻¹. Para la caracterización se utilizó un potenciostato modelo 1242B de CH Instruments.

Durante la deposición anódica, el ánodo consistió en un fieltro de grafito pretratado en medio ácido de 1 cm de ancho por 3 cm de largo y 3 mm de espesor, del cual solo un área de 1 cm x 1 cm x 3 mm estuvo sumergida en la solución electrolítica. Como cátodo se empleó una lámina de platino, ambos electrodos se conectaron a la fuente de poder (**Figura 20**).

Para la optimización de los parámetros de electrodeposición en el desarrollo del GF modificado se utilizó 50 mL de la solución electrolítica que consistió en sulfato de cobalto heptahidratado (0,05 M, 0,01 M y 0,005), sulfato de manganeso monohidratado 0,05 M y sulfato de amonio 0,1 M. La electrodeposición se realizó bajo la variación de parámetros como la relación molar Mn/Co (1:1, 5:1 y 10:1), el pH de deposición (3, 5,7 y 9), el potencial de deposición (1,3, 1,5, 1,8 y 2,1 V) y el tiempo de deposición (15, 30, 60 y 120 minutos). Finalmente, se lavó con agua mili Q y se procedió a secarlos a 60°C durante 24 h (**Anexo 2**). A partir de los resultados obtenidos se determinó los parámetros de trabajo para el desarrollo de los siguientes fieltros de grafito modificados:

i. Fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn:

El electrólito consistió en una solución de MnSO₄.H₂O 0,05 M y (NH₄)₂SO₄ 0,1 M (las soluciones fueron preparadas con agua mili Q). El volumen de la solución electrolítica fue de 50 mL. La deposición se realizó a pH=3, potencial de deposición de 1,5 V y tiempo de deposición de 60 min. Finalmente, se lavó con agua mili Q y se procedió a secarlos a 60°C durante 24 h.

ii. Filtro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co:

El electrolito consistió en una solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 M (las soluciones fueron preparadas con agua mili Q). El volumen de la solución electrolítica fue de 50 mL. La deposición se realizó a pH=3, potencial de deposición de 1,5 V y tiempo de deposición de 60 minutos. Finalmente, se lavó con agua mili Q y se procedió a secarlos a 60°C durante 24 h.

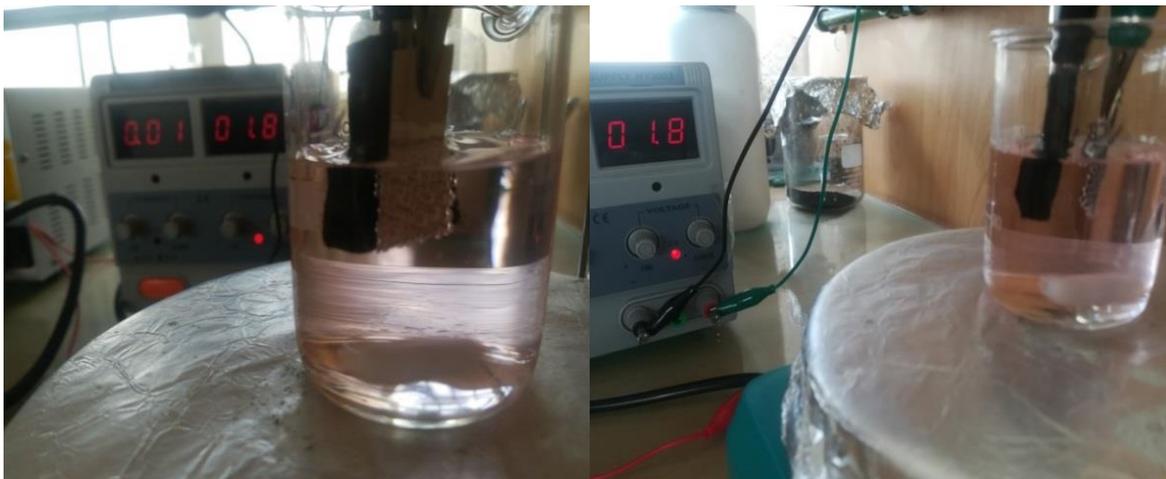


Figura 20. Electrodeposición de óxidos mixtos de manganeso-cobalto.

5.2.1.3. Determinación de As(V) para la optimización de los parámetros de electrodeposición

i. Preparación de una muestra acuosa sintética conteniendo As(III):

Se preparó una solución acuosa madre de 200 ppm de arsenito (As [III]) a partir del As_2O_3 . Se utilizó una dilución de 20 ppm para los estudios de la optimización de los parámetros de electrodeposición.

ii. Curva de calibración del arseniato As(V):

La determinación de As(V) se realizó de acuerdo con la técnica espectrofotométrica uv-visible, empleando el método modificado de azul de molibdeno de Lenoble²⁸. Se prepararon dos soluciones separadas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 13% y H_2SO_4 9,0 M; ambos se mezclan en relación 1:4. Este reactivo (denominado "Reactivo A") es estable durante 2 meses si se almacena en un matraz opaco. Otra solución de ácido ascórbico al 10,9% se preparó diariamente antes de su uso. Se elaboró una curva de calibración de 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 y 10,0 ppm de As(V) a partir de una solución de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A cada 10mL de solución patrón se agregó 0,2 mL de ácido ascórbico y 0,4 mL de Reactivo A, se dejó reaccionar durante 90 min. Simultáneamente se preparó un blanco. Finalmente, se realizó la determinación espectrofotométrica.

iii. Evaluación de la cinética de reacción de oxidación de arsenito (As[III]) a arseniato (As[V]):

Se empleó 50 mL de una solución acuosa de As[III] (20 ppm) para realizar la oxidación del arsenito (As[III]) a arseniato (As[V]). El sistema utilizó como ánodo cada uno de los fieltros modificados y como cátodo se empleó una lámina de platino, ambos electrodos se conectaron a la fuente de poder. Las condiciones de oxidación que se utilizaron fueron de un potencial de 2,0 V y un pH de 7,0. Se colectó muestras de 1 mL a tiempo de oxidación de 20 min. Las muestras colectadas de 1 mL se enrasaron con agua destilada en una fiola 10 mL. Posteriormente, se le agregó a cada muestra 0,2 mL de ácido ascórbico y 0,4 mL de Reactivo A y se dejó reaccionar durante 90 minutos. Finalmente, se realizó la determinación espectrofotométrica.

iv. Determinaciones espectrofotométricas:

En todas las determinaciones se empleó un Espectrofotómetro UV/Vis; Agilent 8453. Se utilizó un λ de 843 nm.

5.2.2. Caracterización de los fieltros de grafito (GF) modificados

5.2.2.1. Espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa

Se empleó la técnica de reflectancia difusa en un espectrómetro UV-vis Lambda 850 de Perkin Elmer, en un rango de 250-800nm. La caracterización se llevó a cabo sobre muestras de fieltro de grafito sin modificar, fieltro de grafito pre tratado con ácido, fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

5.2.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada

Se empleó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con un espectrómetro FT-IR, Spectrum 100 de Perkin Elmer, en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . La caracterización se llevó a cabo sobre muestras de fieltro de grafito sin modificar, fieltro de grafito pre tratado con ácido, fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

5.2.2.3. Voltametría cíclica

Se empleó un sistema electroquímico de tres electrodos. El electrodo de fieltro de grafito funcionó como electrodo de trabajo, la lámina de platino como contraelectrodo y el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) se empleó como electrodo de referencia. En consecuencia, todos los potenciales mencionados en el trabajo se informarán en referencia al electrodo de Ag/AgCl. Para la caracterización se utilizó un potencióstato modelo 1242B de CH Instruments. Se realizó los siguientes análisis respecto al electrodo de fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co:

i. El comportamiento electroquímico:

Se realizó en un electrolito de Na_2SO_4 0,1 M a 25 °C a diferentes velocidades de exploración (10, 50, 100 y 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). El rango de potencial de las pruebas de CV fue de -1,5 V a 1,5 V.

ii. La estabilidad electroquímica:

Se realizó en un electrolito de Na_2SO_4 0,1 M a 25 °C con una velocidad de barrido potencial de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El rango de potencial de las pruebas de CV fue de -1,0 V a 1,5 V durante 50 ciclos.

5.2.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Se caracterizó la morfología de los electrodos mediante la microscopia electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico de barrido Quanta 650 de FEI. El voltaje de aceleración utilizado fue de 30 kV. La caracterización se llevó a cabo sobre muestras de fieltro de grafito pre tratado con ácido, fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

5.2.2.5. Análisis composicional por EDS

El estudio de la composición elemental se realizó con un detector de EDS acoplado al microscopio electrónico de barrido Quanta 650 de FEI. La caracterización se realizó sobre las muestras de fieltro de grafito pre tratado con ácido, fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

5.2.2.6. Difracción de rayos X

La caracterización se llevó a cabo mediante un Difractómetro de rayos X, D8-Focus de Bruker ubicado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Se utilizó una fuente de Cu ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Las mediciones fueron realizadas con un paso de $0,02^\circ$ y 0,5s por paso para 2θ en el rango de $10^\circ - 90^\circ$. La caracterización se llevó a cabo sobre muestras de fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

5.2.3. Determinación de las condiciones óptimas para la oxidación de As(III) a As(V)

5.2.3.1. Preparación de muestras acuosas sintéticas de As(III)

A partir de la solución acuosa madre de 200 ppm de arsenito (As [III]) previamente preparada a partir del As_2O_3 , se realizó diluciones de 20, 50 y 100 ppm para los estudios de la determinación de las condiciones óptimas para la oxidación de As(III) a As(V).

5.2.3.2. Evaluación de la cinética de reacción de oxidación de arsenito (As [III]) a arseniato (As [V])

Se realizó los siguientes análisis respecto al electrodo de fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co:

i. Optimización de los parámetros potencial y pH para la oxidación de As(III) a As(V):

Se empleó 50 mL de una solución acuosa de As[III] (20 ppm) para realizar la oxidación del arsenito (As [III]) a arseniato (As [V]). El sistema utilizó como ánodo el fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co y como cátodo una lámina de platino, ambos electrodos se conectaron a la fuente de poder. Las condiciones de oxidación que se utilizaron fueron de un potencial de 1,5, 2,0 y 2,5 V y pH de 3,0, 7,0 y 9,0. Se recolectó muestras de 1 mL a diferentes tiempos de oxidación. Las muestras recolectadas de 1 mL se enrasaron con agua destilada en una fiola 10 mL. Posteriormente, se agregó a cada muestra 0,2 mL de ácido ascórbico y 0,4 mL de Reactivo A, se dejó reaccionar durante 90 minutos. Finalmente, se realizó la determinación espectrofotométrica (**Anexo 3**).

ii. Evaluación de la oxidación de As(III) a diferentes concentraciones:

Se empleó 50 mL de una solución acuosa de As[III] de concentración 20, 50, 100 y 200 ppm para realizar la oxidación del arsenito (As [III]) a arseniato (As [V]). El sistema utilizó como ánodo fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co y como cátodo se empleó una lámina de platino, ambos electrodos se conectaron a la fuente de poder. Las condiciones de oxidación que se utilizaron fueron potencial de 2,5 V y pH de 3,0. Se recolectó muestras de 1 mL a diferentes tiempos de oxidación para las soluciones acuosas de As[III] de concentración 20 y 50 ppm, mientras que para las soluciones acuosas de As[III] de concentración 100 y 200 ppm se recolectó muestras de 0,5 mL. Las muestras recolectadas se enrasaron con agua destilada en fioles de 10 mL. Posteriormente, se le agregó a cada muestra 0,2 mL de ácido ascórbico y 0,4 mL de Reactivo A, se dejó reaccionar durante 90 minutos. Finalmente, se realizó la determinación espectrofotométrica (**Anexo 4**).

5.2.4. Evaluación comparativa de las capacidades para la oxidación de As(III) de los electrodos modificados con óxidos de Mn y óxidos mixtos de Mn-Co

Se empleó 50 mL de una solución acuosa de As[III] de concentración 20 ppm y 50 ppm para realizar la oxidación del arsenito (As [III]) a arseniato (As [V]). El sistema utilizó como ánodo fieltro de grafito pre tratado, fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn y fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co y como cátodo se empleó una lámina de platino. Las condiciones de oxidación que se utilizaron fueron potencial de 2,5 V y pH=3,0. Se colectó muestras de 1 mL a diferentes tiempos de oxidación. Las muestras colectadas de 1 mL se enrasaron con agua destilada en una fiola 10 mL. Posteriormente, se le agregó a cada muestra 0,2 mL de ácido ascórbico y 0,4 mL de Reactivo A, posteriormente se dejó reaccionar durante 90 minutos. Finalmente, se realizó la determinación espectrofotométrica (**Anexo 5**).

6. Resultados y Discusión

6.1. Optimización de los parámetros de electrodeposición para el desarrollo de filtros de grafito (GF) modificados.

La determinación del rango de potencial para la electrodeposición del Mn y Co, se realizó mediante un barrido lineal de 3 V a -3 V para ambas soluciones precursoras; sulfato de manganeso monohidratado 0,05 M y sulfato de cobalto heptahidratado 0,01 M. Para ser capaz de observar el comportamiento electroquímico, se invirtió la posición de los electrodos, siendo el filtro de grafito el contraelectrodo y la lámina de platino el electrodo de trabajo.

Se obtuvo el voltagrama de la solución de sulfato de manganeso monohidratado 0,05M (**Figura 21**), en el cual se pudo apreciar que a partir de 2,3 V (se relaciona con el inicio de una linealidad de la curva del barrido lineal) ocurre la deposición de los óxidos de manganeso en la superficie del electrodo ya que se observa la formación de una película de óxidos sobre el electrodo de trabajo hasta 1,2 V (se relaciona con el final de una linealidad de la curva del barrido lineal). A partir de este potencial sucede la disolución de los óxidos de manganeso.

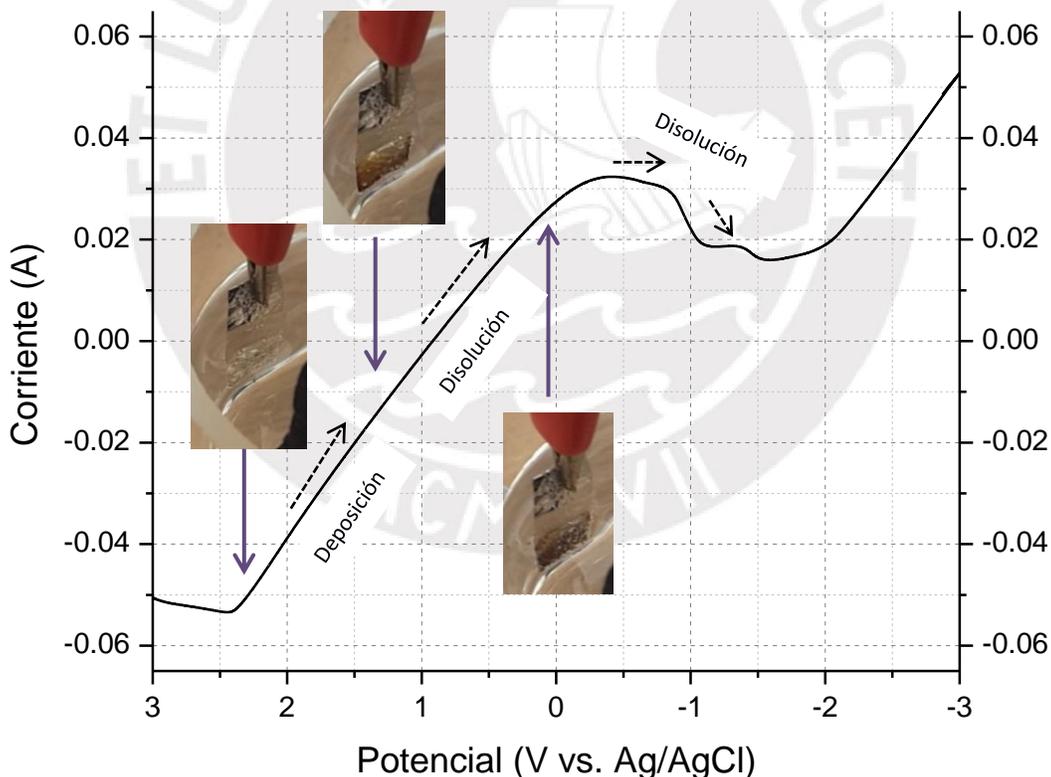


Figura 21. Voltagrama del GF en una solución de sulfato de manganeso monohidratado 0,05 M.

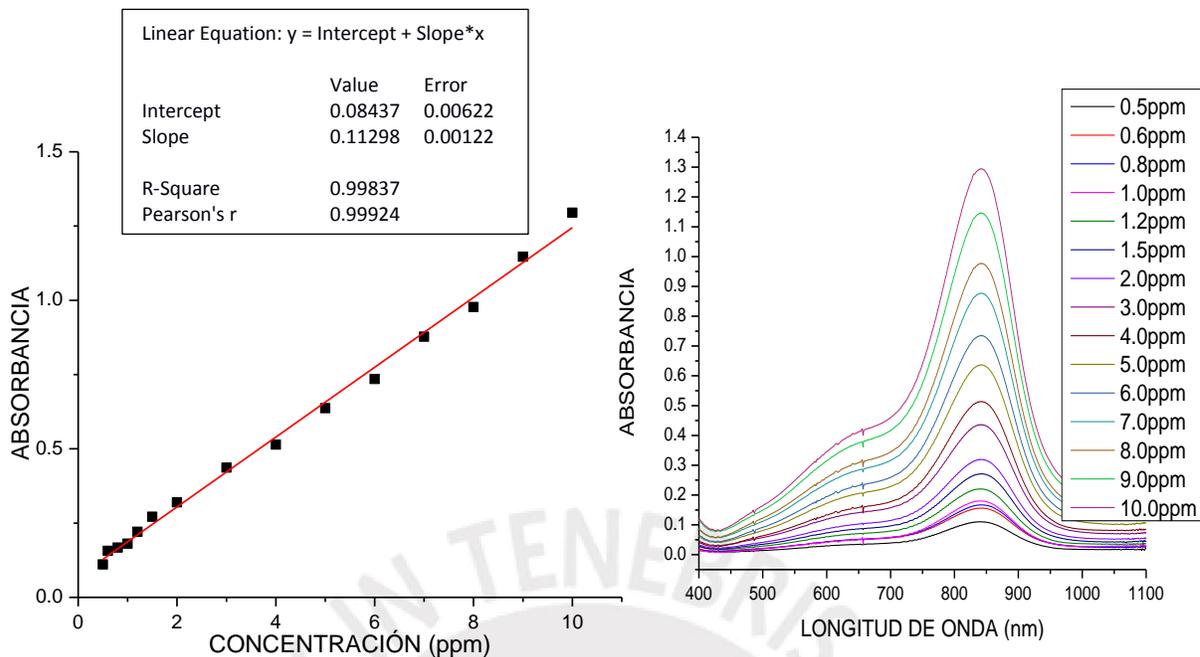


Figura 23. (a) Curva de calibración del As(V). **(b)** Espectros de absorbancia del As(V) a diferentes concentraciones.

Se analizó la relación de diversos parámetros como relación molar Mn/Co de deposición, pH de deposición, el potencial de deposición y el tiempo de deposición respecto a la concentración del As(V) transformado a causa del GF modificado. Ello se presentó en la **Figura 24**.

En la **Figura 24 (a)**, se ha representado la correlación entre la relación molar Mn/Co de deposición respecto a la concentración del As(V) transformado a causa del GF modificado; encontrándose que a mayor concentración de cobalto en el baño de deposición mayor es la concentración de As(V) transformado usando el GF modificado. Mientras que en la **Figura 24 (b)**, se apreció la relación entre el tiempo de deposición y la concentración del As(V) transformado usando el GF modificado; manifestándose que a mayor tiempo de deposición mayor es la concentración de As(V) transformado a causa del GF modificado.

Para el análisis del potencial de deposición se tuvo en cuenta el rango de potencial determinado anteriormente mediante un barrido lineal de ambas soluciones precursoras, por ende se decidió analizar los potenciales de 1,3, 1,5, 1,8 y 2,1 V. La **Figura 24 (c)** expuso que la mayor concentración del As(V) transformado usando el GF modificado en el rango estudiado es a un potencial de deposición de 2,1 V, seguido del resultado obtenido a partir de 1,5 V. En la **Figura 24 (d)**, se examinó la relación entre el pH de deposición y la concentración del As(V) transformado usando el GF modificado; donde se determina que en el rango de pH de 3,0 a 7,0 el pH y la concentración del As(V) transformado usando el GF modificado se relacionan de forma inversa.

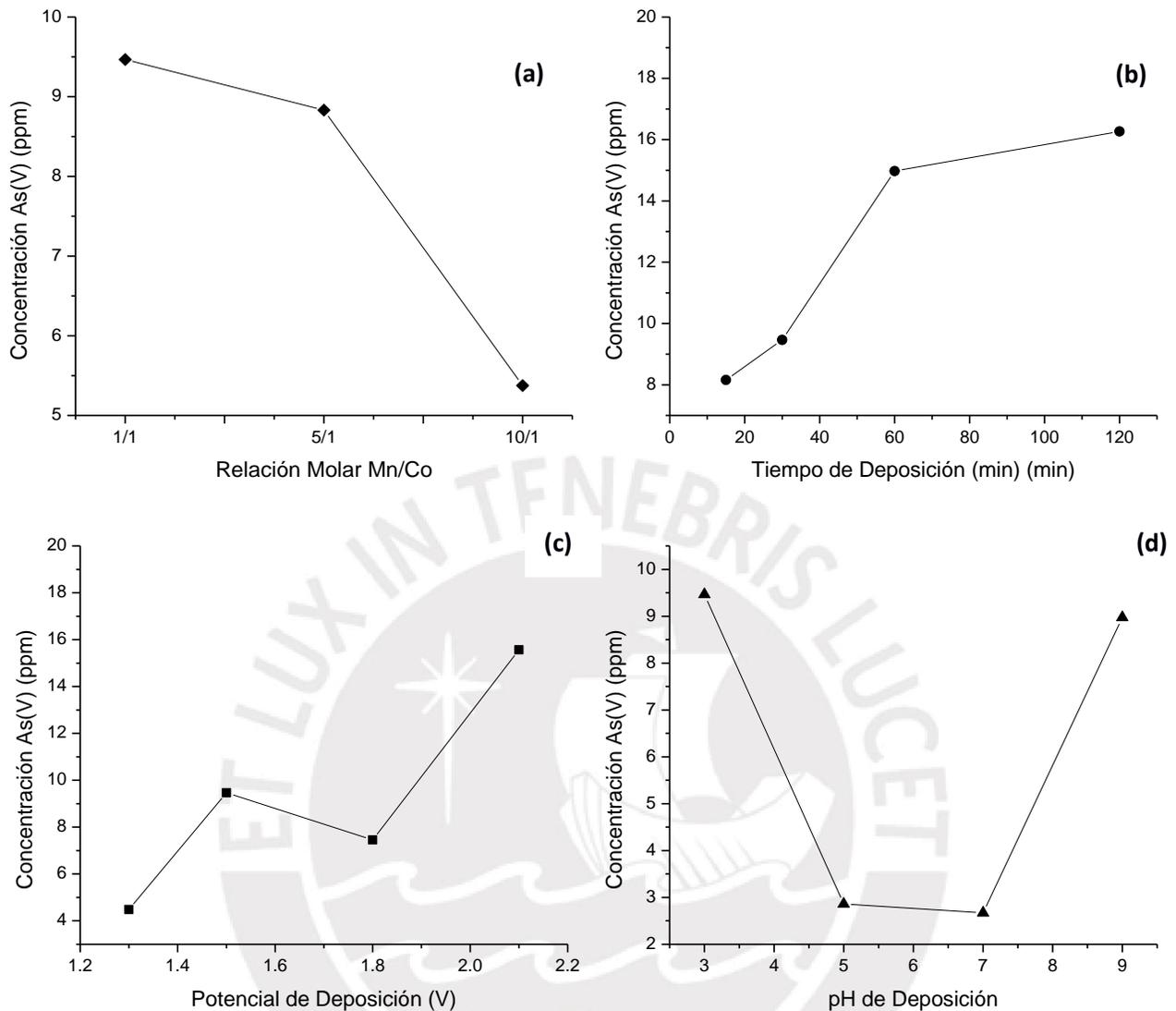


Figura 24. Concentración de As(V) en relación a **(a)** Relación molar Mn/Co, **(b)** Tiempo de deposición, **(c)** Potencial de deposición y **(d)** pH de deposición.

A partir de la concentración del As(V) transformado usando el GF modificado se obtuvo el % Oxidación de As(III), con la finalidad de facilitar el estudio para determinar las condiciones (parámetros de deposición como relación molar Mn/Co, pH, potencial y tiempo) más favorables para obtener un mayor % de As(III) oxidado por el GF modificado, esto se muestra en la **Figura 25**.

En la **Figura 25 (a)** se observó que la diferencia de % de As(III) oxidado por el GF modificado con óxido de Mn-Co obtenido a partir de la relación molar de los precursores de Mn/Co 5:1 respecto a la de Mn/Co 1:1 se diferencian en un 3,17%, siendo esta demasiada pequeña en comparación a la diferencia con la relación molar Mn/Co 10:1 de 17,28%. La **Figura 25 (b)** demostró que la diferencia de % de As(III) oxidado por el GF modificado en un tiempo de deposición de 60 y 120 min solo se diferencia en un

6,47%, menor a la diferencia de un tiempo de deposición de 60 y 30 min de 27,54% de As(III) oxidado por el GF modificado. Según la **Figura 25 (c)**, se muestra inconvenientes en la electrodeposición de los óxidos sobre el fieltro de grafito a potenciales de deposición de 1,3, 1,8 y 2,1 V, se producen depósitos desconocidos en la lámina de platino utilizada como cátodo; por ese motivo fueron descartados para su uso. En consecuencia, se seleccionó el potencial de deposición de trabajo en 1,5 V, en el que se obtiene un valor de 47,3% de As(III) oxidado por el GF modificado, a pesar del resultado favorecedor obtenido por el GF modificados a un potencial de deposición de 2,1 V. La **Figura 25 (d)**, muestra que el % de As(III) oxidado por el GF modificado a pH=7,0 es 13,35%, a pH=5,0 es 14,30% y a pH=3,0 es 47,33%; siendo este último escogido como el pH de trabajo debido al mayor % de As(III) oxidado presentado. En la electrodeposición a pH 9,0 la solución electrolítica se torna parda, debido a que un pH alcalino y la presencia de O₂ favorece la presencia de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ los cuales se presentan principalmente como oxihidróxidos de Mn insolubles, esto hizo descartar el pH de deposición a pesar de obtener un % de As(III) oxidado por el GF modificado alto.

En base a los resultados reportados en el estudio de la optimización del parámetro de deposición relación molar Mn/Co para obtener un mayor % de As(III) oxidado por el GF modificado se puede establecer la relación molar de trabajo de los precursores Mn/Co 5:1 pues la diferencia del % de As(III) oxidado por este no se diferencia significativamente respecto a la de Mn/Co 1:1. Además, los valores de las brechas energéticas correspondientes para los GFs modificado con óxidos mixtos de Mn-Co (Mn/Co 5:1 y 1:1) obtenidos en el análisis de espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa son 2,46 eV y 2,47 eV, respectivamente, los cuales tampoco se diferencian significativamente. Respecto al estudio de la optimización del parámetro de deposición potencial para obtener un mayor % de As(III) oxidado por el GF modificado solo se obtuvo un potencial adecuado de trabajo de 1,5 V. Se podría realizar un estudio de DRX a los depósitos producidos en la lámina de platino para conocer lo ocurrido a potenciales inferiores y superiores de 1,5 V.

Además, de acuerdo a los resultados para la optimización de los parámetros de deposición pH y tiempo para obtener un mayor % de As(III) oxidado por el GF modificado se decidió trabajar con el tiempo de deposición de 60min y pH de 3,0. El primero debido a que no representa diferencias significativas trabajar a mayor tiempo de deposición y el segundo debido a que a este valor de pH presenta el mayor % de As(III) oxidado.

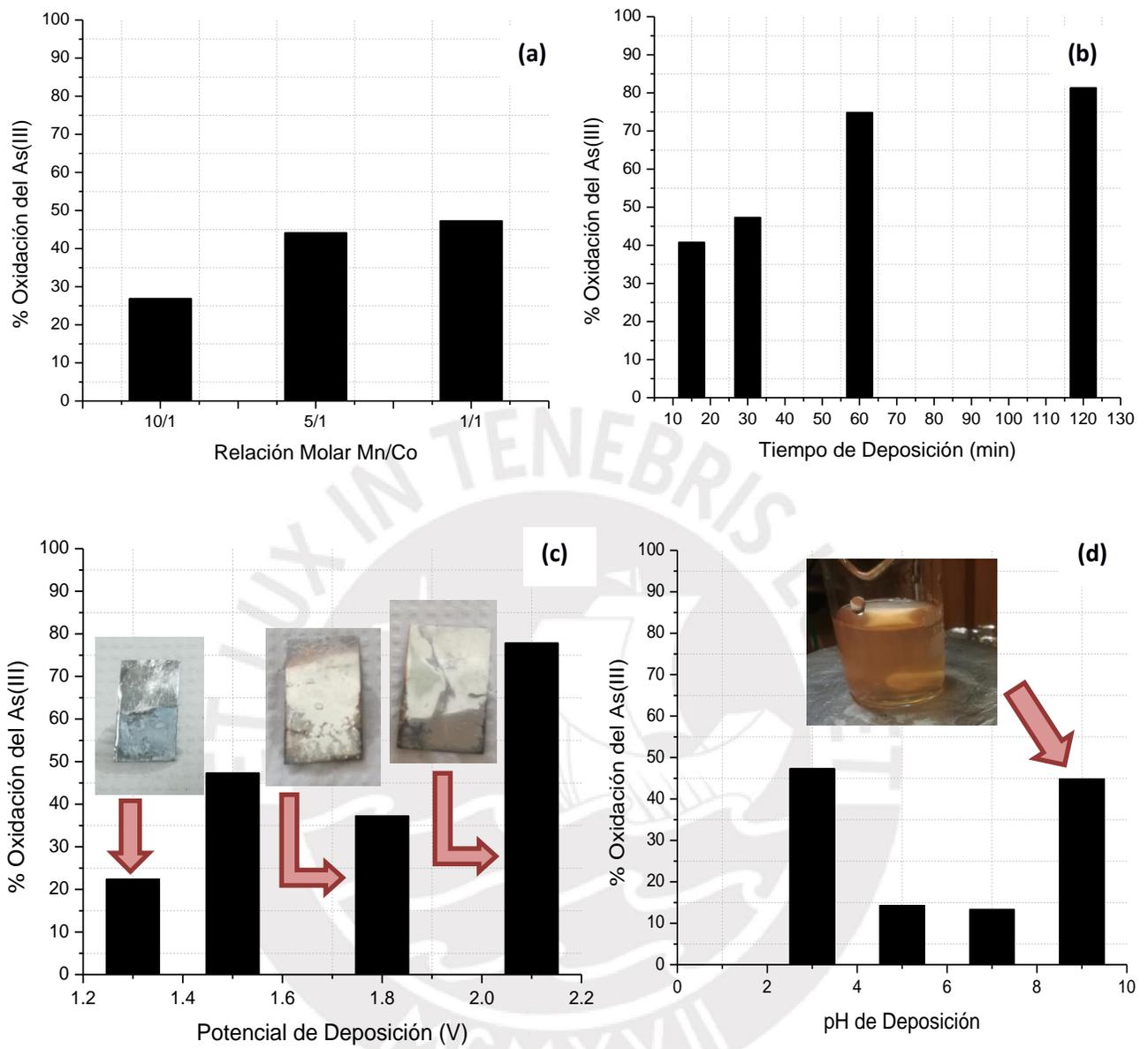


Figura 25. % Oxidación de As(III) en relación a **(a)** Relación molar Mn/Co, **(b)** Tiempo de deposición, **(c)** Potencial de deposición y **(d)** pH de deposición.

6.2. Caracterización de los fieltros de grafito (GFs) modificados

6.2.1. Espectrofotometría UV-visible por reflectancia difusa

En la **Figura 26** se representa el análisis por espectroscopia UV-vis del electrodo de GF sin modificar, GF pretratado, GF modificado con óxidos de manganeso y GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co. Observándose que en los espectros de reflectancia del GF sin modificar, el GF pretratado con ácido y el GF modificado con óxidos de manganeso no presentan una reflectancia máxima. En cambio, el espectro del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co muestra una reflectancia máxima en la región visible a $\lambda=500$ nm.

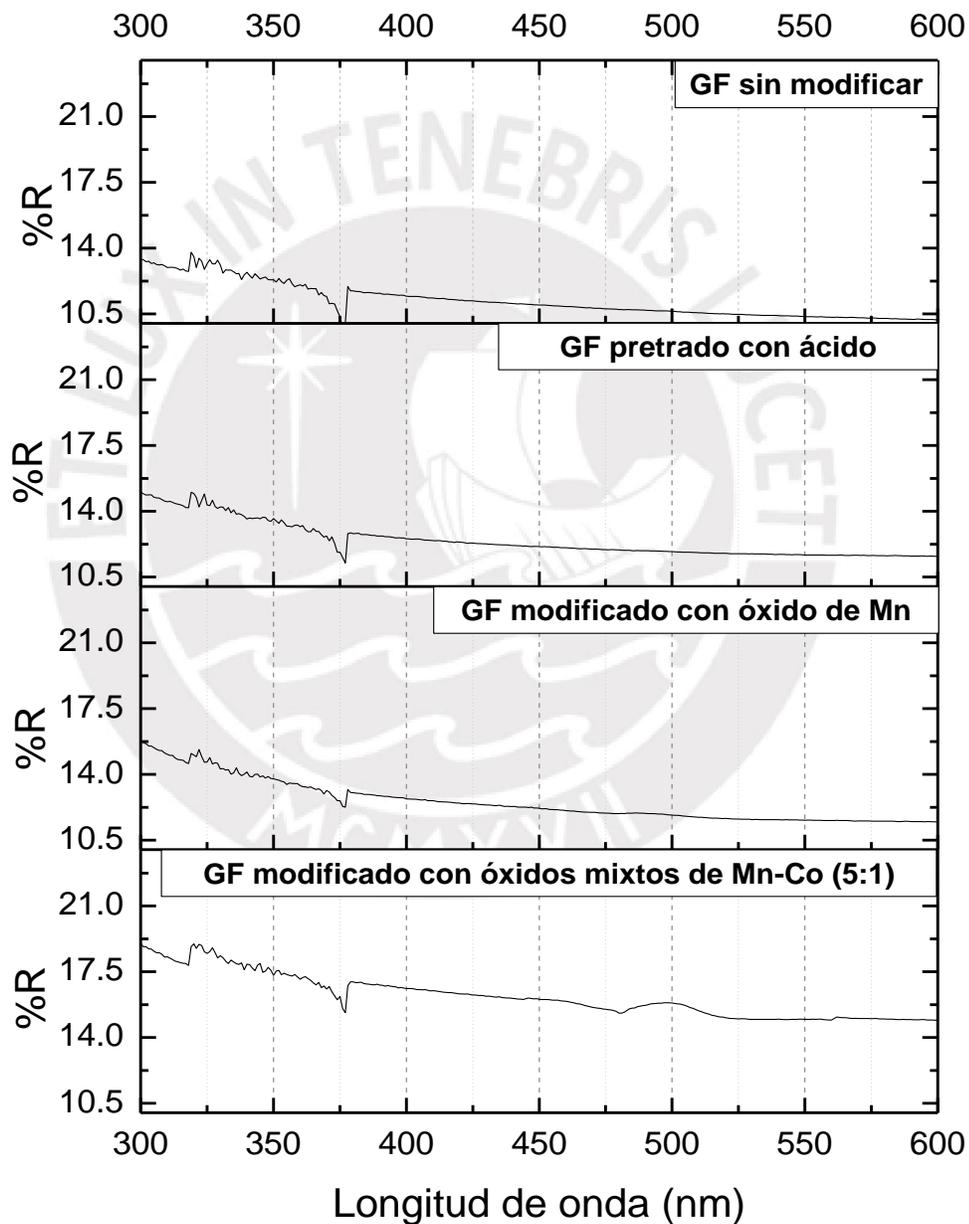


Figura 26. Espectros de Reflectancia difusa de los electrodos modificados.

El espectro del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co presentó una reflectancia máxima en la región visible a $\lambda=500$ nm a diferencia del fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn que no presentó ningún pico característico en todo el rango estudiado, lo que nos lleva a suponer que la reflectancia máxima a 500 nm es generada por la presencia de los óxidos de cobalto. Gallant et al.⁹³ prepararon películas de óxido de cobalto que presentan reflectancia máxima alrededor de los $\lambda=502$ nm.

Además, los valores de las brechas energéticas de 2,47 eV y 2,46 eV obtenidas del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co 5:1 y 1:1, respectivamente, están muy cerca valor reportado por Liao et al. de 2,6 eV en la preparación de nanopartículas de óxido de cobalto.⁹⁴ Esta diferencia no significativa en el ancho de la brecha de energía explicaría el mínimo aumento en el % de As(III) oxidado por el GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co 1:1 representado en la **Figura 25 (a)**.

Las energías de banda prohibida de los óxidos mixtos de Mn-Co se calcularon a partir de espectros usando la fórmula de Kubelka-Munk y la representación de Tauc. Los datos de reflectancia R se transformaron utilizando la función Kubelka-Munk $F(R)$, de la siguiente forma:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \text{ donde R es la reflectancia}$$

El espectro obtenido en la **Figura 27 (a)** para los GFs modificados con óxidos mixtos de Mn-Co (Mn/Co 5:1 y 1:1) tiene una serie de bandas aproximadamente en la región visible a $\lambda=500$ nm cuya intensidad no tiene relación directa con la concentración. Para poder establecer una relación entre la intensidad y la concentración se aplicó la corrección de Kubelka-Munk, mostrada en la **Figura 27 (b)**.

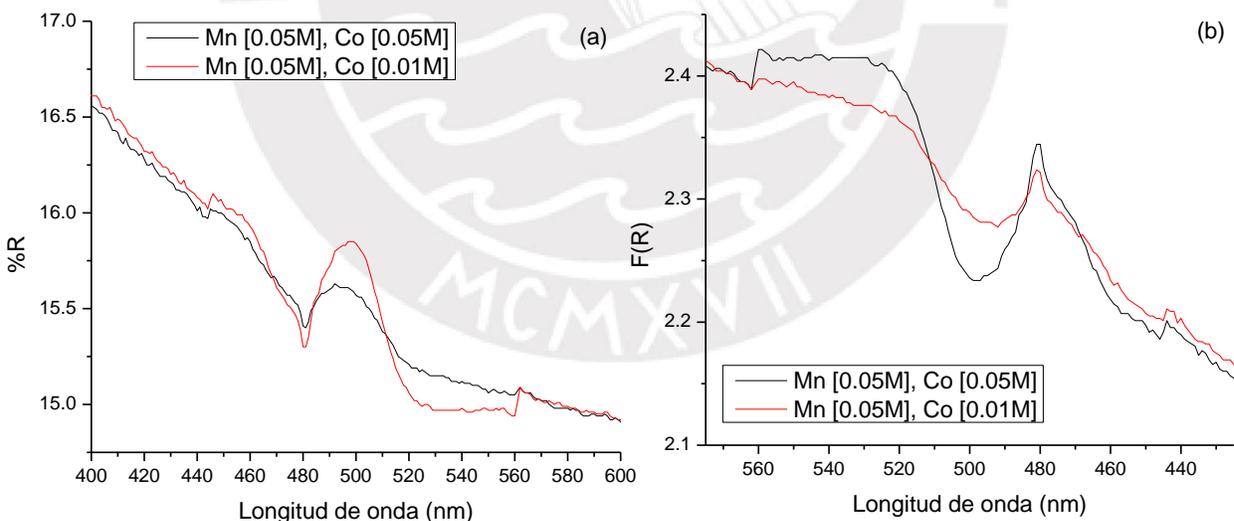


Figura 27. Espectro de (a) %Reflectancia difusa para GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co y (b) $F(R)$ para GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co en relación a la longitud de onda respectiva.

Para calcular el valor de brecha energética, se trazó $(F(R)hv)^2$ contra hv en la **Figura 28**, conocido como modelo de Tauc. El gráfico presenta un aumento lineal cerca a la brecha energética; la intersección de la extrapolación de esta línea con una línea extrapolada de la línea de base ocurre en $hv = E_g$, valor aproximado del observable.⁹⁵ Los valores de las brechas energéticas correspondientes para los GFs modificado con óxidos mixtos de Mn-Co (Mn/Co 5:1 y 1:1) se obtuvieron de la función Kubelka-Munk; siendo estos valores 2,47 eV y 2,46 eV, respectivamente. Se puede observar que los óxidos mixtos de Mn-Co (5:1) tienen una brecha energética que no se diferencia significativamente de la de los óxidos mixtos de Mn-Co (1:1).

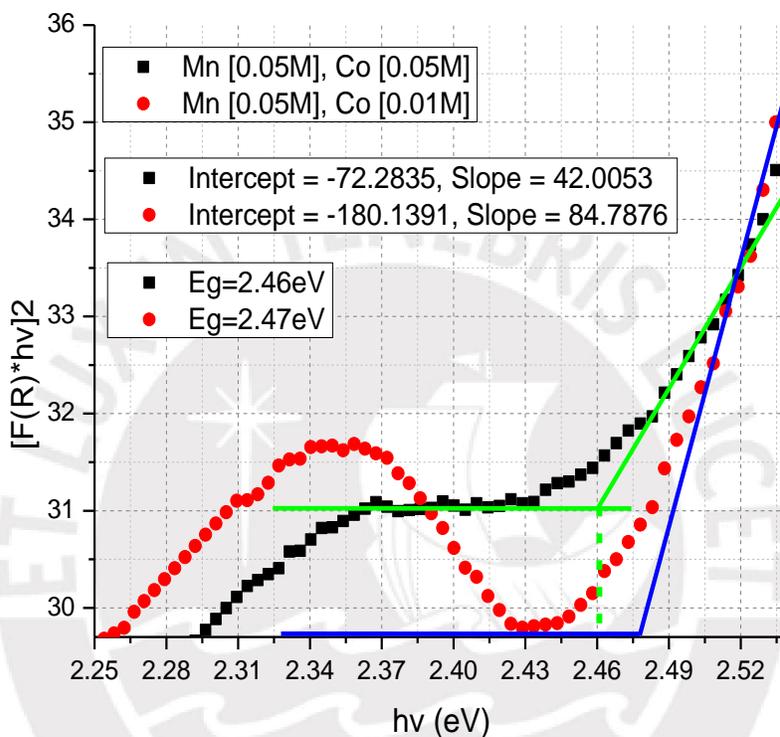


Figura 28. Determinación del valor de la brecha energética para GF modificado con óxidos de Mn-Co.

6.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada

El FTIR-ATR se usó para caracterizar los grupos funcionales en especial las que contienen oxígeno presentes en las fibras del fieltro de grafito. En la **Figura 29** se representa el análisis por FTIR-ATR del electrodo de GF sin modificar, GF pretratado con ácido, GF modificado con óxidos de manganeso y GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co. Observándose que en los espectros de reflectancia del GF sin modificar, el GF pretratado con ácido y el GF modificado con óxidos de manganeso no presentan una reflectancia máxima. Se puede observar diferencias claras en la formación de bandas en los espectros FTIR-ATR de los electrodos modificados con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co respecto

a los de un electrodo de fieltro de grafito sin modificar y uno pre tratado, lo que demuestra que algunos cambios estructurales han ocurrido durante el pre tratamiento y la deposición anódica.

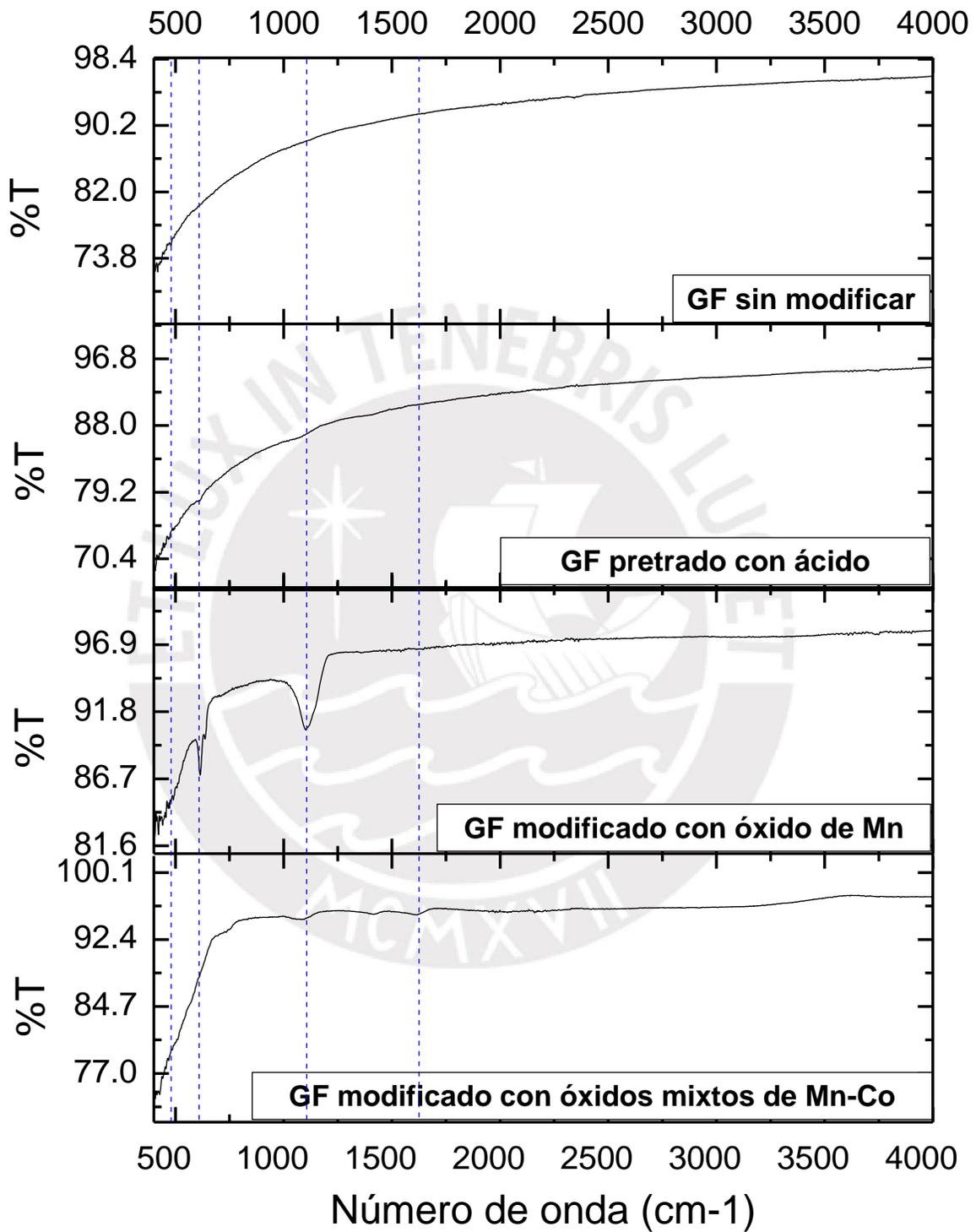


Figura 29. Espectros FTIR-ATR de los electrodos modificados.

La **Figura 30**, muestra el espectro FTIR-ATR para un fieltro de grafito sin modificar y un fieltro de grafito pre-tratado con ácido; la banda a 1174 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de tensión del C-O y la banda a 1387 cm^{-1} está asignada a la vibración de flexión del -OH.⁹⁶ El fieltro de grafito sin modificar no presenta rasgos distintivos en la formación de alguna banda en su espectro, lo que indica una ausencia de funcionalización. Después del tratamiento con ácido, han surgido un par de bandas, que indican un grado de funcionalización. Los picos fueron atribuidos a la vibración de tensión del C-O y a la vibración de flexión del -OH, lo que indica la presencia de grupos que contienen oxígeno en la estructura de las fibras de fieltro de grafito, y eso se observa experimentalmente en la humectabilidad que desarrollo el fieltro de grafito luego del pretratamiento realizado con ácido.

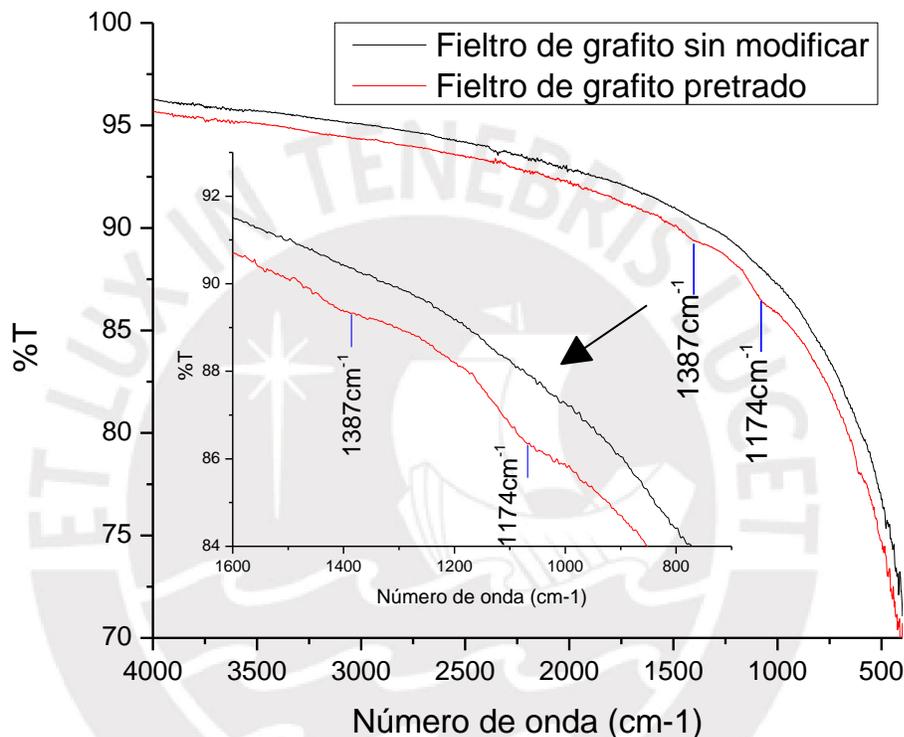


Figura 30. Espectro FTIR-ATR para un fieltro de grafito sin modificar y un fieltro de grafito pre-tratado con ácido.

En la **Figura 31**, se presenta el espectro FTIR-ATR para un fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso. Se identificaron varias bandas de IR, la banda de absorción de 1102 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del C-O⁹⁶. Los picos muy agudos de la región de baja frecuencia (614 cm^{-1} y 490 cm^{-1}), se atribuyeron a las vibraciones Mn-O y Mn-O-Mn.⁹⁶ Mientras que el espectro FTIR-ATR para un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co presenta picos a 3005 cm^{-1} y 1417 cm^{-1} , asignados a la vibración de tensión y flexión del -OH. El modo de vibración de tensión de los grupos -OH en el enol ($\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) aparece a 1611 cm^{-1} ⁹⁶. Los picos de absorción de 706 cm^{-1} , 506 cm^{-1} , 490 cm^{-1} y 460 cm^{-1} se pueden asignar a la vibración de Co-O y a la vibración de Mn-O⁹⁶. Se observa que el pico atribuido al Mn-O a 614 cm^{-1} no se aprecia en el espectro posiblemente debido al aumento de intensidad de los picos en el rango 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} . La intensidad del pico a 1084 cm^{-1} disminuyó con la inclusión del

cobalto, posiblemente se deba a que el contenido de grupos C-O disminuyen debido a la formación de los grupos Co-O. Además, el fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co lleva más grupos hidrófilos, tales como el -OH, en sus defectos, lo que debería ser favorable en las reacciones electroquímicas ya que pueden proporcionar sitios más activos y ser precursores vitales para la transferencia de electrones durante la reacción redox.

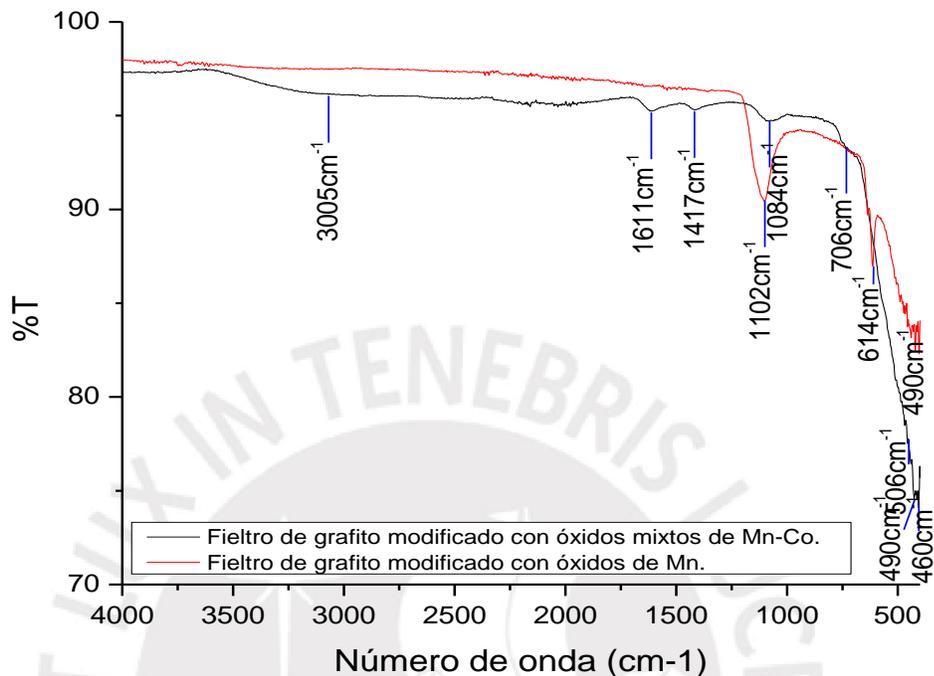
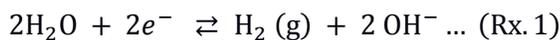


Figura 31. Espectro FTIR-ATR para un fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso y un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

6.2.3. Voltametría cíclica

En la curva voltamperométrica del fieltro de grafito sin modificar se observó el pico de reducción, R_1 , en el rango -0,5V a -0,8 V, que corresponde a la reducción del agua (Rx.1) produciendo hidrógeno gaseoso e iones hidróxido.



En la **Figura 32** se muestra cómo varía la curva voltamperométrica del fieltro de grafito sin modificar en sistemas de diferentes valores de pH (3,0, 7,0 y 9,0) en el rango de 1,5 a -1,5 V.

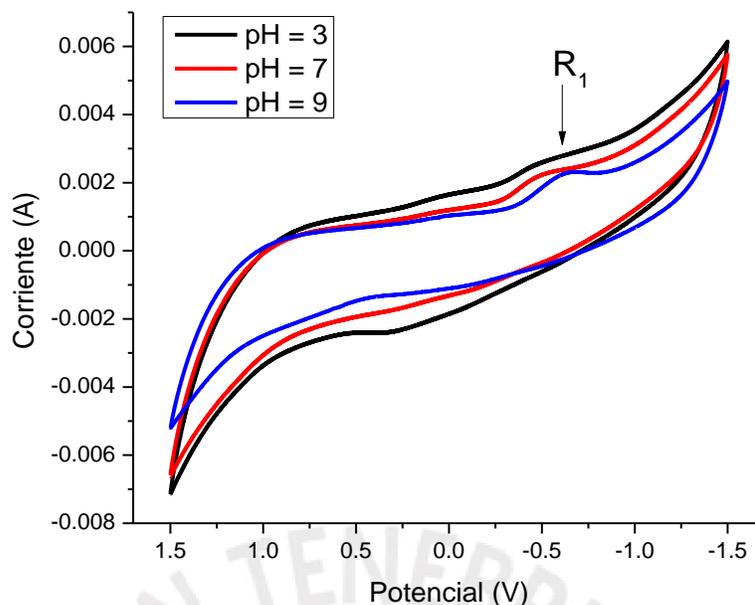


Figura 32. Curva voltamperométrica del GF sin modificar.

En la **Figura 33** se muestra la curva voltamperométrica del fieltro de grafito después del pretratamiento ácido realizado. Se observó el pico de reducción, R_1 , en el rango -0,5V a -0,8 V correspondiente a la reducción del agua (Rx.1), el pico de reducción, R_2 , en el rango de 0,2 V a 0,5 V atribuido a la reducción del oxígeno (Rx.2) y el pico de oxidación, O_1 , correspondiente a la oxidación del agua (Rx.3).

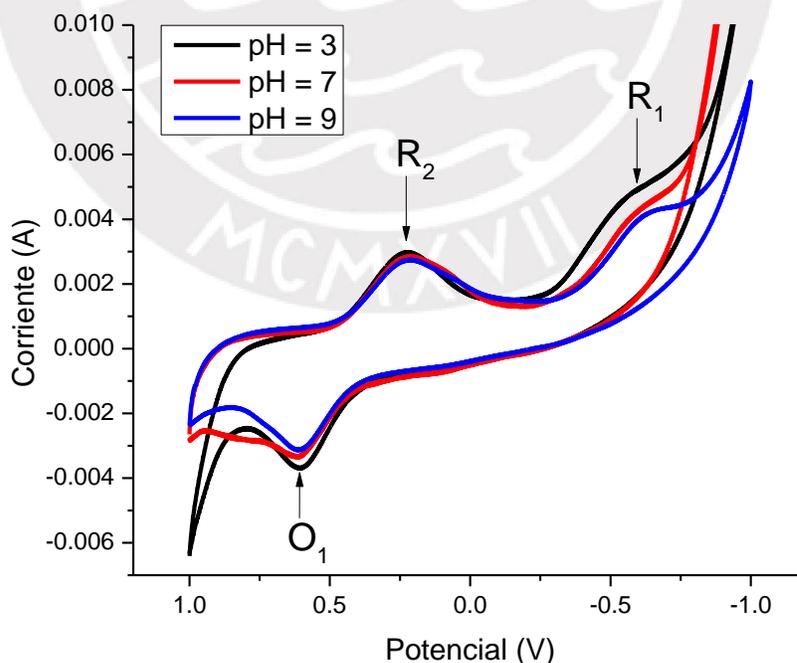
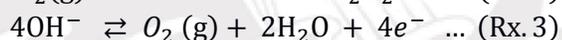
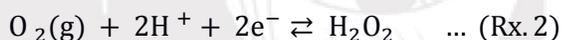


Figura 33. Curva voltamperométrica del GF pretratado con ácido.

En la **Figura 34** se comparó las curvas voltamperométricas de los filtros de grafito sin modificar, tratado con ácido y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co en sistemas de diferentes valores de pH (3,0, 7,0 y 9,0). Se observó que los picos catódicos del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co presentan una mayor intensidad de corriente respecto a los del GF tratado con ácido y este a su vez presentan una mayor intensidad de corriente respecto al GF sin modificar. El incremento de intensidad de corriente significa un aumento de corriente que pasa a través del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co demostrando que este electrodo presenta una mayor actividad electroquímica respecto que el de GF tratado con ácido.

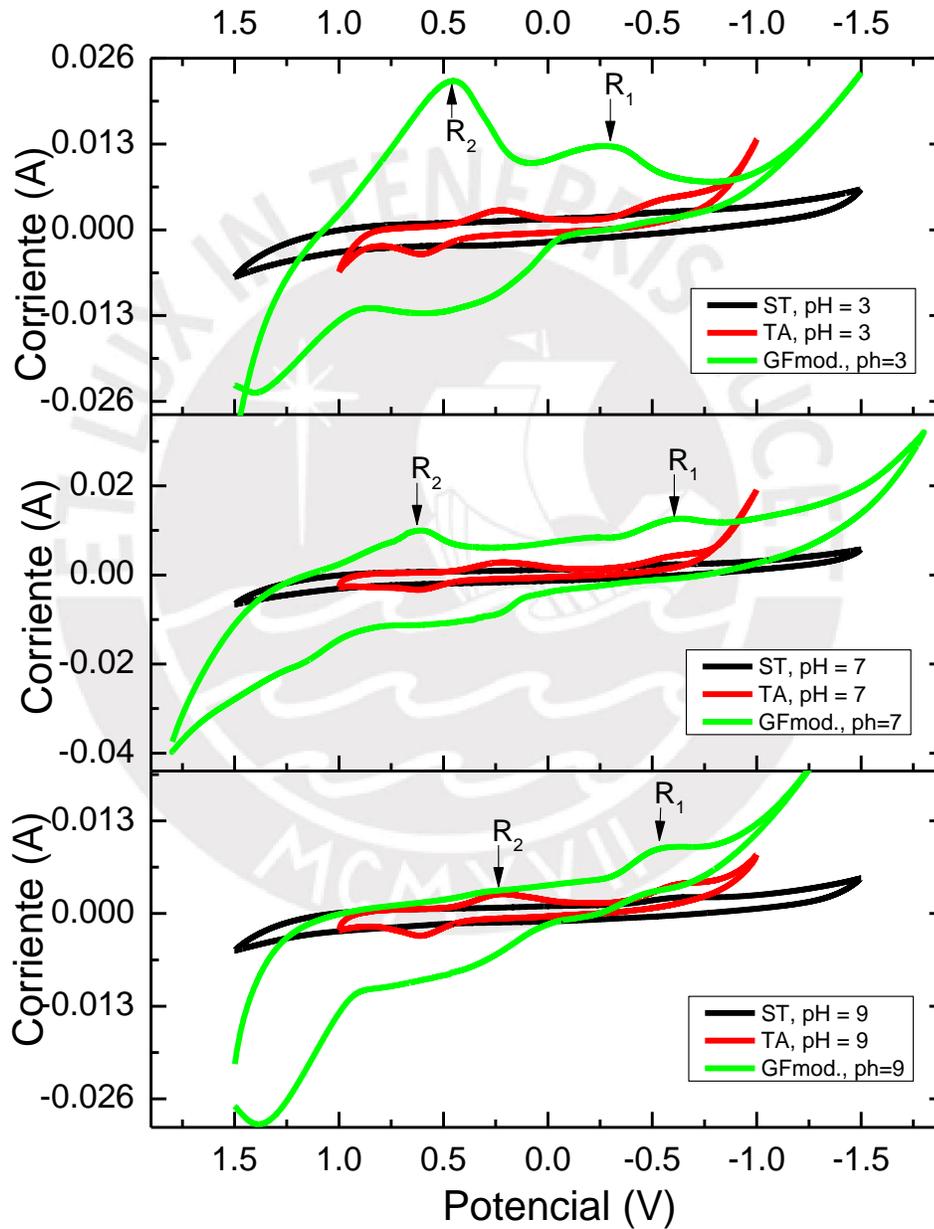


Figura 34. Curva voltamperométrica del GF sin modificar (ST), pretratado con ácido (TA) y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a valores de pH 9,0, 7,0 y 3,0.

El efecto del pH sobre el comportamiento electroquímico del filtro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co se muestra en la **Figura 35**, donde se observa que a pH ácido los picos catódicos presentan valores de intensidad de corriente altos, mientras que, en pH alcalinos los pico catódicos presentan intensidades de corriente menores, en especial el pico de reducción R_2 ; el cual disminuye drásticamente hasta desaparecer. Este comportamiento podría explicar la causa de la baja eficiencia en la oxidación del As(III) a As(V) efectuado por el electrodo modificado con óxidos mixtos de Mn-Co en medios de pH alcalino.

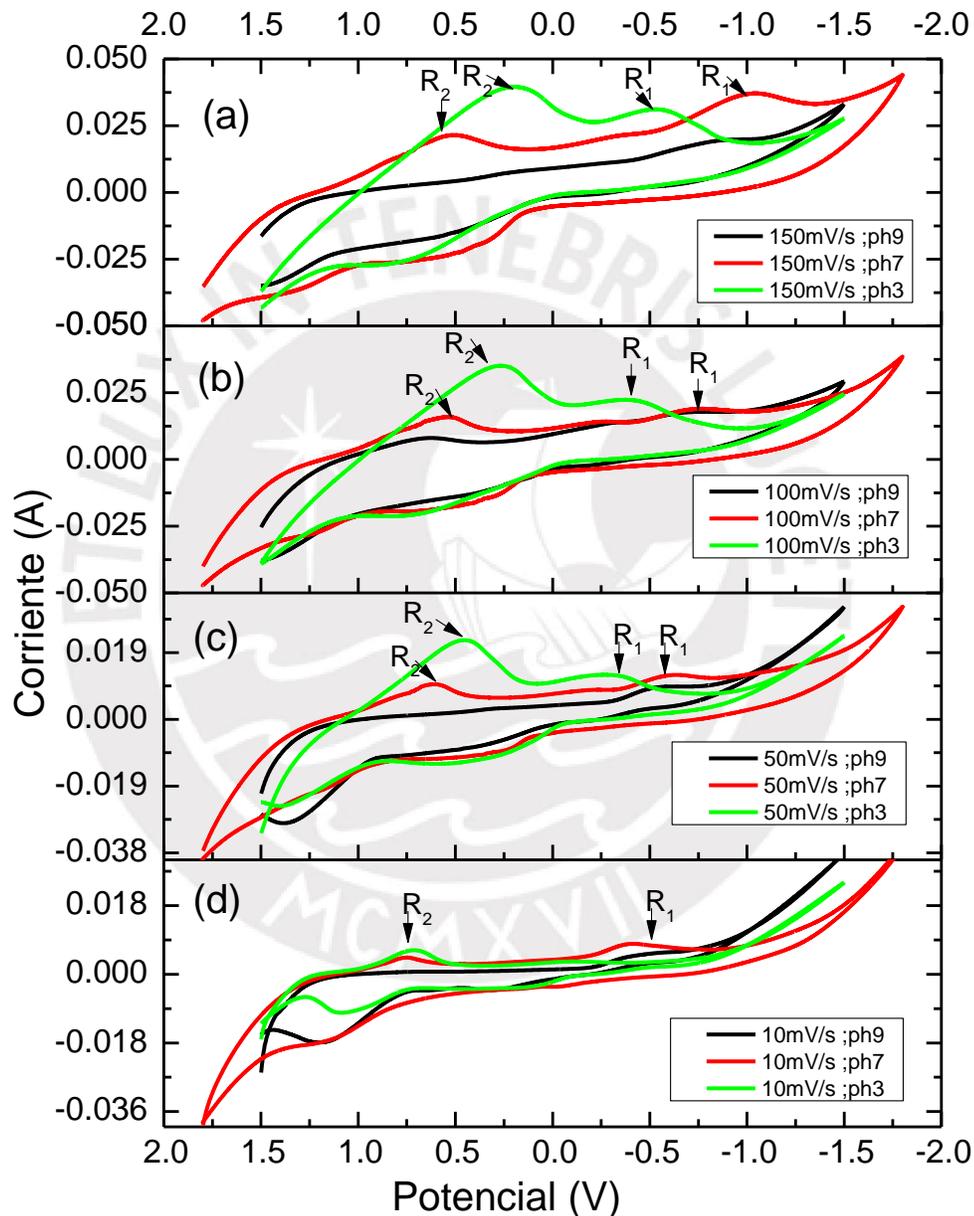


Figura 35. Efecto del pH en el comportamiento voltamétrico del filtro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a valores de velocidad de exploración **(a)** $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, **(b)** $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ **(c)** $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y **(d)** $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **Figura 36** muestra las variaciones de la corriente de los picos catódicos y anódicos, en función de las velocidades de barrido, para el fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co. En el voltamperograma se observa que los picos catódicos y anódicos aumentan su intensidad de corriente al aumentar la velocidad de barrido. Además, los picos catódicos y anódicos mostraron corrimientos en sus potenciales. Los picos anódicos van de 500 a 1200 mV y los picos catódicos de -400 a -1000 mV y 500 a 1200 mV. Por otro lado, la forma definida de las curvas voltamperométricas a pH 3,0 y 7,0 se mantuvieron mejor definidas en todas las velocidades de barrido a comparación de las curvas voltamperométricas a pH 9,0. Los corrimientos de los potenciales de los picos anódicos y catódicos son más amplios a pH alcalinos respecto al pH neutro y ácido, esto podría significar que los procesos redox sean menos reversibles en medios alcalinos.

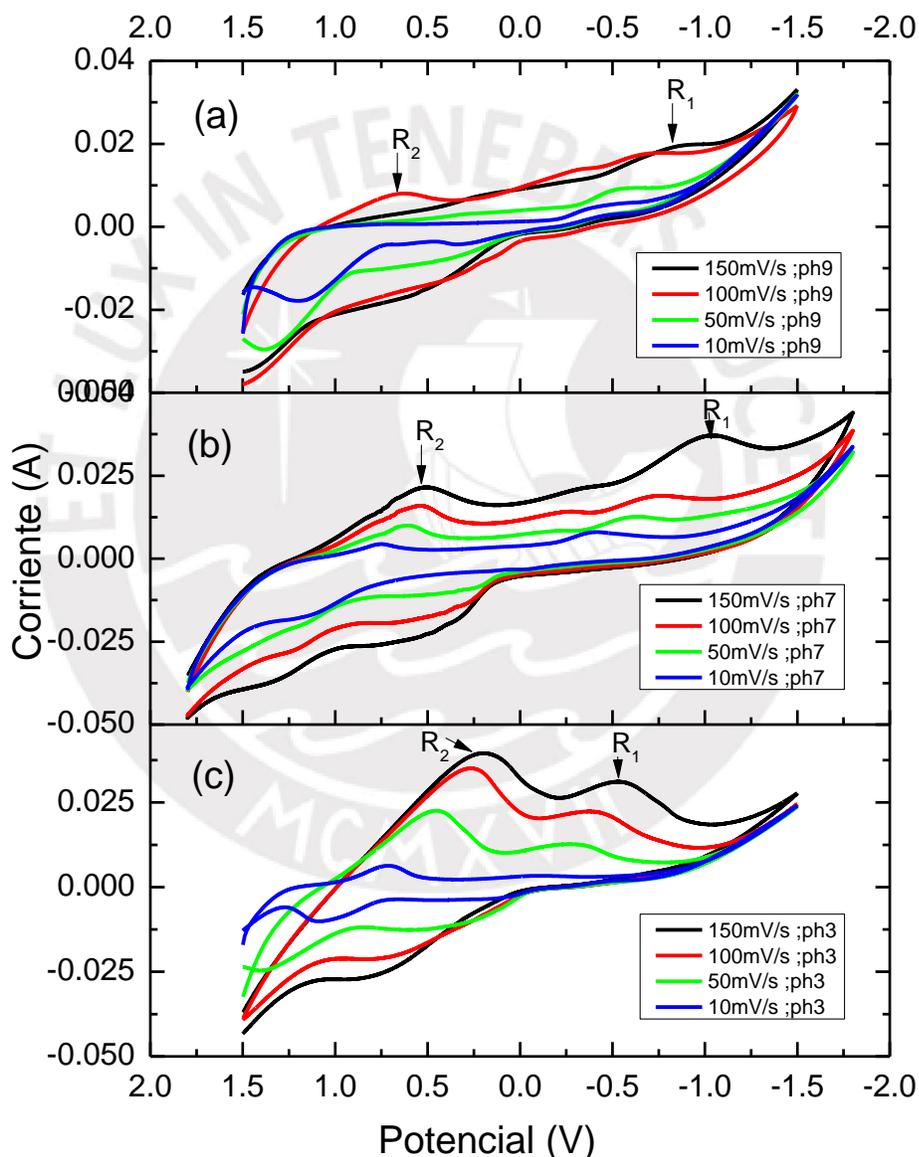


Figura 36. Efecto de la velocidad de exploración en el comportamiento electroquímico del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a pH (a) 9,0, (b) 7,0 y (c) 3,0.

La estabilidad electroquímica del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co fue verificado por una prueba de voltametría ciclica en varios números de ciclos, como se muestra en la **Figura 37**. Para un mejor análisis se graficó el número de ciclos vs. la corriente del pico catódico ubicado a un potencial 0,635 V, donde se observó que la corriente aumenta gradualmente en relación al aumento del número de ciclos; siendo así la diferencia entre el primer y último ciclo de 0,001 A aproximadamente. Con este resultado se le puede atribuir al electrodo una buena estabilidad electroquímica.

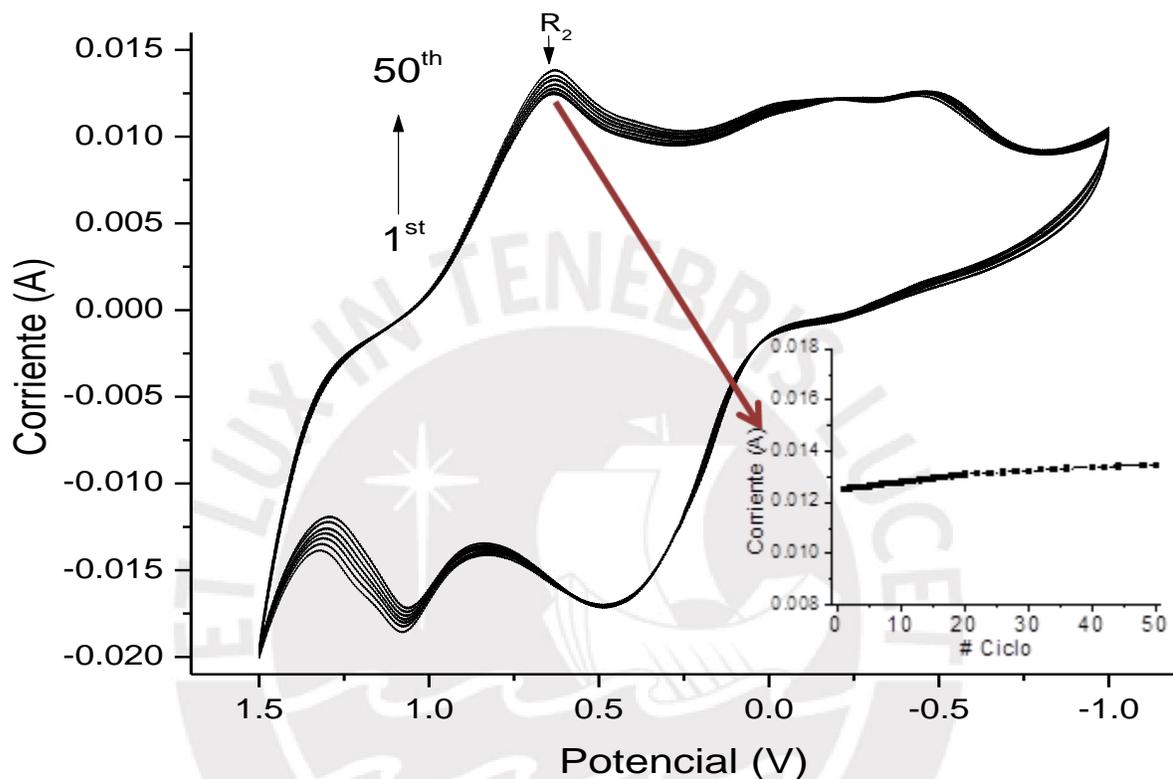


Figura 37. Curva voltamperométrica del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

6.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido para caracterizar los aspectos morfológicos de un electrodo de fieltro de grafito pre tratado con ácido (**Figura 38**) y de los electrodos modificados con óxidos de manganeso (**Figura 39**) y óxidos mixtos de Mn-Co (**Figura 40**) para el estudio de sus respectivas morfologías.

Las morfologías de los fieltros de grafito modificados se estimaron basándose en las micrografías SEM. Las **Figuras 38 (a)**, **39 (a)** y **40 (a)** muestran imágenes SEM con el mismo aumento (130X) del fieltro de grafito pre tratado con ácido, modificado con óxidos de Mn y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co, respectivamente. Con el fin de observar detalladamente los aspectos morfológicos del sustrato, se tomaron dos imágenes de SEM con mayores aumentos (1000X y 4000X).

La micrografía correspondiente del fieltro de grafito tratado en medio ácido, **Figura 38 (a)**, muestra un medio constituido por fibras dispersadas aleatoriamente (anisotrópico), las cuales presentan un gran espacio vacío entre ellas (se puede esperar un alto valor de porosidad). La **Figura 38 (b)** nos muestra que las fibras individuales que tienen una forma similar a un cilindro con los bordes planos y con surcos poco profundos a lo largo del eje longitudinal.

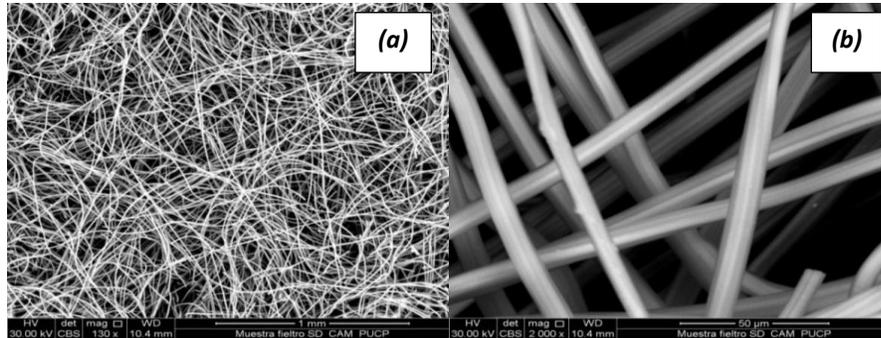


Figura 38. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito con pre tratamiento ácido a magnificaciones de **(a)** 130x y **(b)** 2000x.

Después de que el fieltro de grafito fue modificado con óxidos de Mn la deposición no es uniforme como se muestra en la **Figura 39 (b)**, pues las fibras que se encuentran posicionadas adelante presentan la deposición de los óxidos en forma de una capa que cubre toda la fibra (**Figura 39 (c)**), en cambio las fibras ubicadas en la parte interior del fieltro de grafito presentan partículas del óxido de manganeso de forma esférica depositadas en la fibra (**Figura 39 (d)**). Además, se puede observar la formación de grietas en las capas de óxidos depositadas, se puede especular que las grietas son causadas por la tensión de contracción durante el secado.

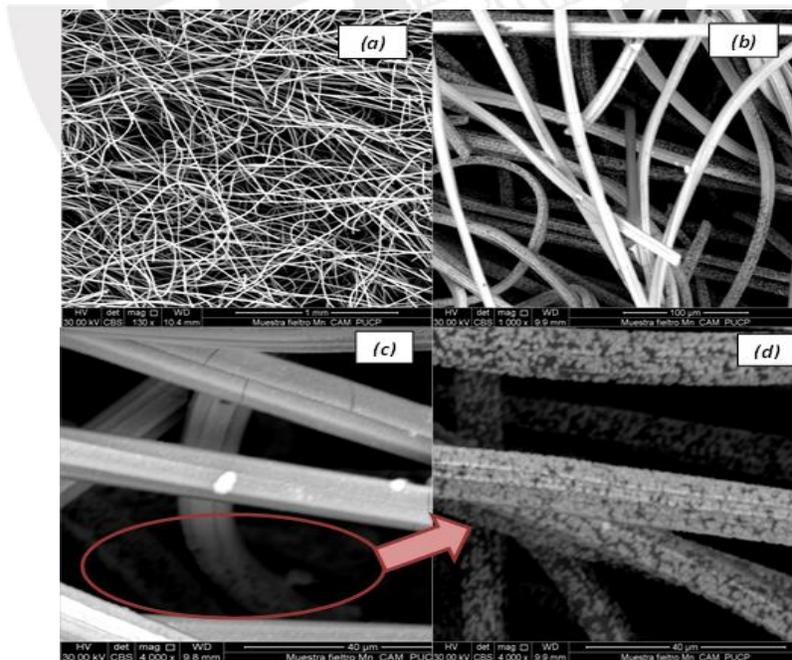


Figura 39. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso a magnificaciones de **(a)** 130x, **(b)** 1000x y **(c),(d)** 4000x.

En la micrografía correspondiente al fieltro de grafito modificado con óxidos de Mn-Co (**Figura 40 (b)**) se puede observar que la deposición de los óxidos es uniforme tanto en las fibras superficiales como internas del fieltro. En la **Figura 40 (c)**, se demuestra que la deposición de los óxidos de manganeso y cobalto forma una capa que cubre todas las fibras del fieltro de grafito.

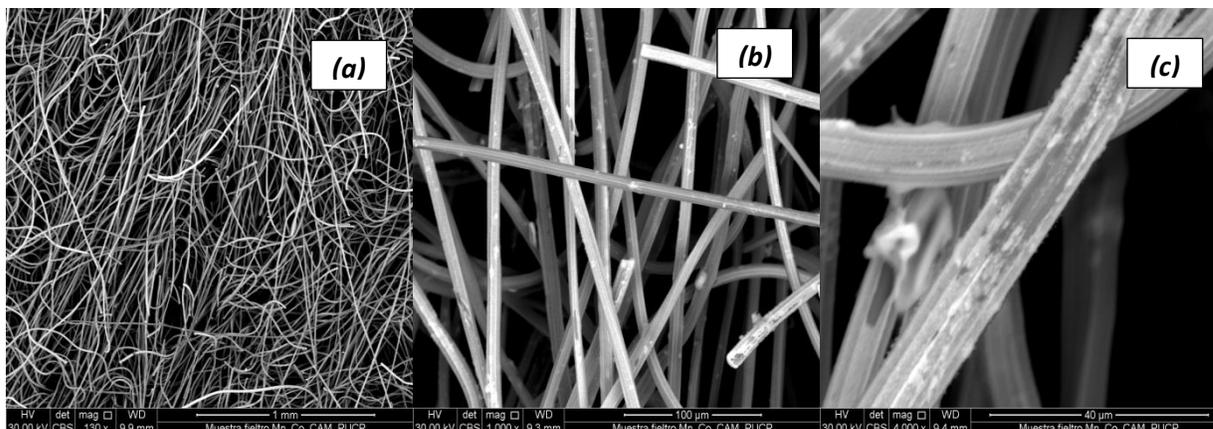


Figura 40. Fotomicrografía SEM del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a magnificaciones de (a) 130x, (b) 1000x y (c) 4000x.

6.2.5. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Se realizó el análisis de la composición elemental de las superficies mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS) de un electrodo de GF pre tratado con ácido y de los electrodos modificados con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co.

La **Figura 41** presenta el espectro EDS del fieltro pretratado con ácido en el cual se observa la presencia de una pequeña cantidad de azufre de 1,76% en peso (**Tabla 6**), esta cantidad aumenta a un 2,66% y 3,54% en peso en los fieltros de grafito modificados con óxidos de Mn y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co (**Tabla 7 y 8**), respectivamente. Además, el fieltro de grafito muestra un 0,59%, 0,74% y 0,11% en peso de Si representado en las **Tablas 6, 7 y 8**, respectivamente.

Los resultados analíticos que se muestran en las **Figuras 42 y 43** corroboran que los óxidos depositados sobre el fieltro de grafito están compuestos de Mn, Co y O, como se esperaba. La **Tabla 7** nos muestra un 20,93% de O y un 46,44% de Mn en peso, presentando una relación en peso de Mn-O de 2,22. Mientras que la **Tabla 8** nos presenta un 21,58% de O, 39,79% de Mn y 1,65% de Co en peso, presentando una relación en peso de Mn-O de 1,84. En el espectro EDS del fieltro modificado con óxidos mixtos de Mn-Co (**Figura 43**) se puede observar la presencia de Na 7,44% y Mg 0,3% en peso.

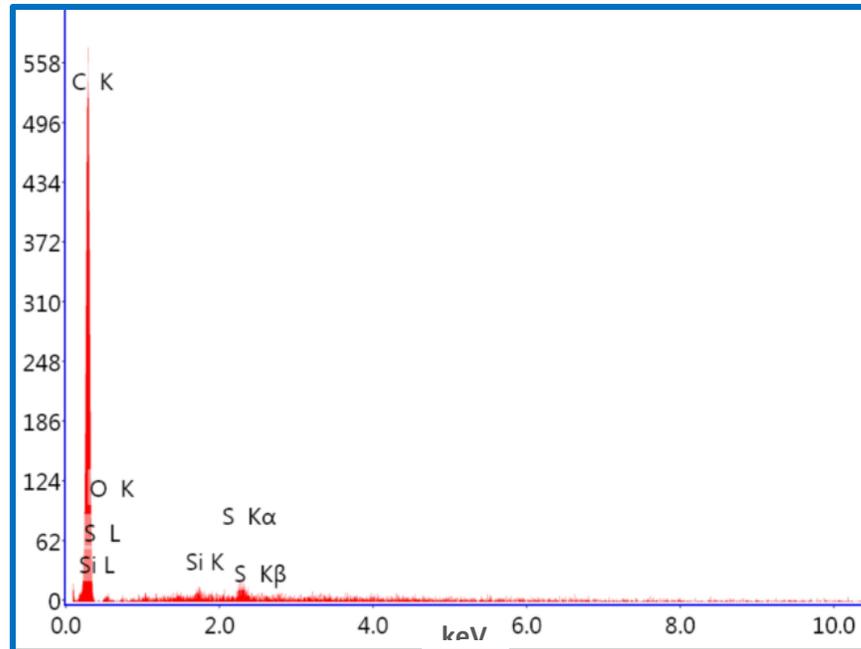


Figura 41. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF pretratado con ácido.

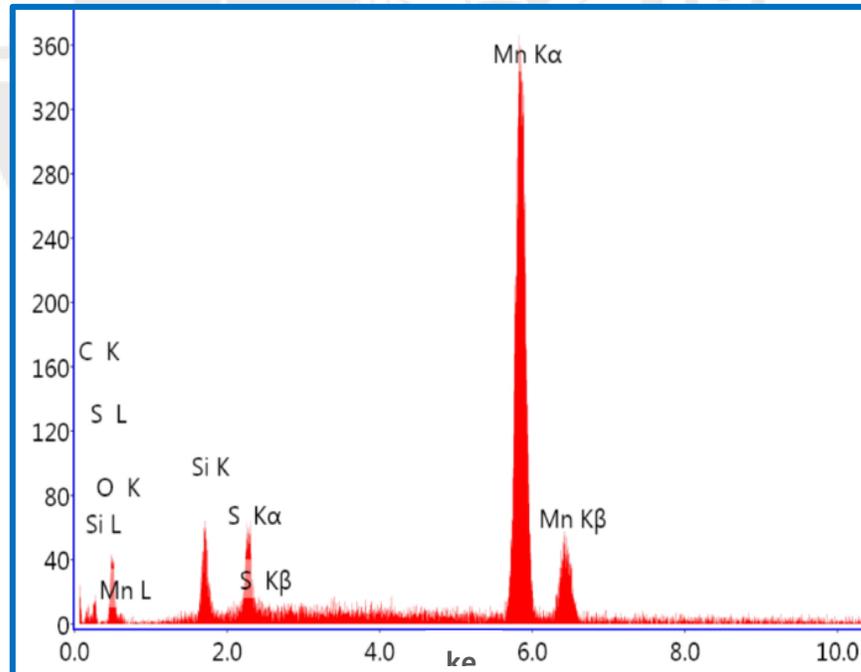


Figura 42. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF modificado con óxidos de Mn.

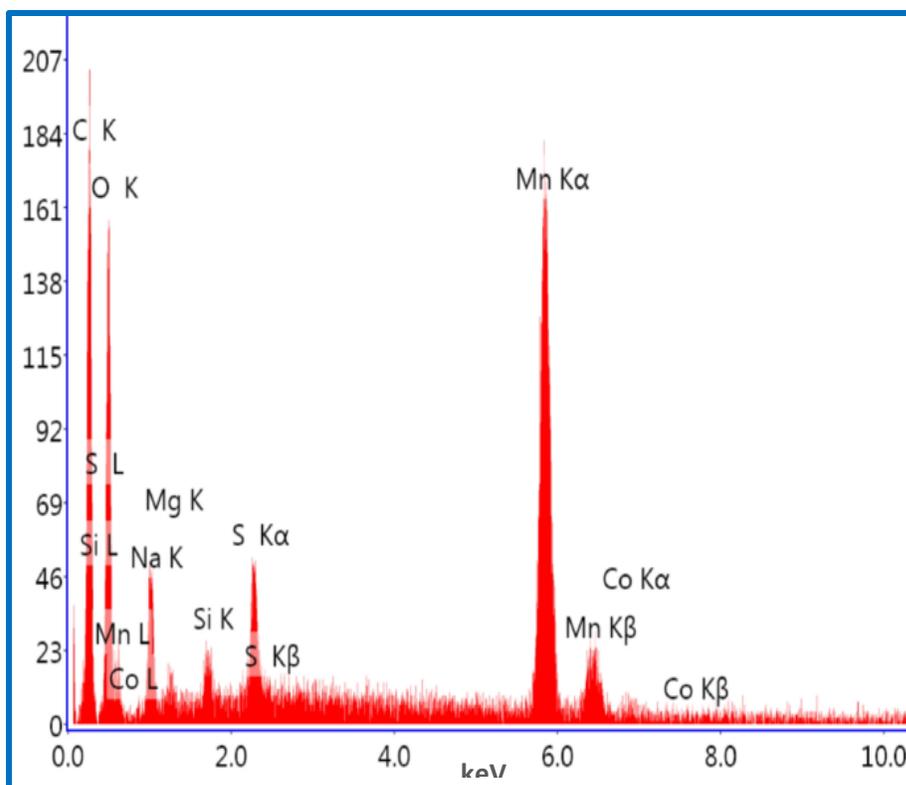


Figura 43. Gráfica de intensidades vs. energía característica de los elementos que constituyen el GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

Tabla 6. Composición elemental del fieltro de grafito pre tratado con ácido.

Elemento	%Peso	%Molar
C	95,37	97,33
O	2,27	1,74
Si	0,59	0,26
S	1,76	0,67

Tabla 7. Composición elemental del fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso.

Elemento	%Peso	%Molar
C	29,22	51,81
O	20,93	27,86
Si	0,74	0,56
S	2,66	1,77
Mn	46,44	18,00

Tabla 8. Composición elemental del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

Elemento	%Peso	%Molar
C	25,59	45,51
O	21,58	28,8
Na	7,44	6,92
Mg	0,3	0,27
Si	0,11	0,08
S	3,54	2,36
Mn	39,79	15,47
Co	1,65	0,6

La presencia de una pequeña cantidad de Si en todos los fieltros de grafito analizados, se asumen como impurezas ya presentes en el fieltro de grafito que no se ha podido eliminar de la fibra a pesar de los lavados realizados. La presencia de azufre en el fieltro de grafito sin modificar se debe al tratamiento previo que se realizó al fieltro de grafito con ácido sulfúrico. En los fieltros de grafito modificados con óxidos de Mn y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co esta cantidad de azufre aumenta debido a que la deposición anódica se realizó en medio ácido y, a pesar de los lavados realizados para neutralizar la fibra, existieron remanentes en el interior de la fibra del fieltro de grafito.

Los resultados analíticos obtenidos respecto a los GFs modificados con óxidos de Mn y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co corroboraron que los óxidos depositados sobre el fieltro de grafito están compuestos de Mn, Co y O, como se esperaba. Además, se encontró que los contenidos de oxígeno de ambos GFs modificados analizados se mantuvieron alrededor del 21% en peso y que la relación en peso Mn-O disminuye su valor en el GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co respecto al GF modificado con óxidos de Mn posiblemente debido a la formación de óxidos de cobalto. En el espectro EDS del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co se puede observar la presencia de Na y Mg, esta última en una menor cantidad. Al no encontrarse estos elementos en los análisis anteriores se puede suponer que no son impurezas del fieltro o del reactivo de Mn, lo que nos lleva a concluir que estaban presente en el reactivo sulfato heptahidratado de cobalto (II).

6.2.6. Difracción de rayos X

El análisis estructural de los óxidos depositados en el fieltro de grafito se realizó mediante difracción de rayos X. La **Figura 44** muestra los picos de difracción de rayos X de los fieltros de grafito modificado con óxidos de manganeso y un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co. En el difractograma del fieltro de grafito modificado con óxido de manganeso existen tres picos de difracción evidentes a valores de 2θ de $26,4^\circ$, $43,5^\circ$ y un pico muy débil a $54,3^\circ$, que corresponden a los picos de difracción característicos de la estructura del grafito (PDF 75-1621 C Graphite 2H). Sin embargo, en ningún caso el análisis por difracción de rayos X muestra la presencia clara de las señales para los óxidos metálicos correspondientes. Es obvia la presencia de óxidos de manganeso y cobalto según el espectro EDS del fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co, por lo cual se concluye que, debido a que las

cantidades de metal soportado son muy pequeñas y probablemente estén por debajo del límite de detección de la técnica de DRX.

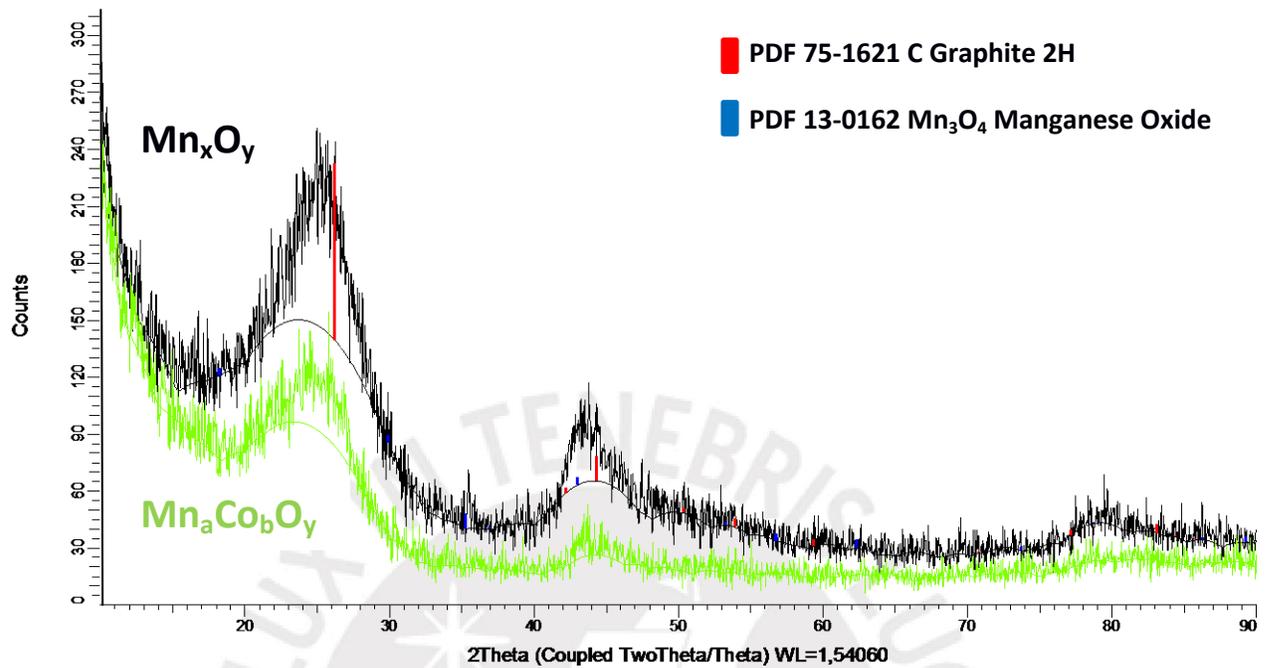


Figura 44. Difractograma de rayos X de un fieltro de grafito modificado con óxidos de manganeso y un fieltro de grafito modificado con óxidos mixtos de Mn-Co.

6.3. Determinación de las condiciones óptimas para la oxidación de As(III) a As(V) realizado por los electrodos modificados.

Se evaluó el efecto del potencial para la oxidación del As(III) a As(V) usando el electrodo modificado con óxidos mixtos de Mn-Co a diferentes pH, ello se mostró graficando la concentración de As(V) producido en relación al tiempo de oxidación en la **Figura 45**. En la **Figura 45 (a)** se puede observar que la máxima concentración de As(V) transformado usando del GF modificado se da en un potencial de 2,5 V a solo 15 min de oxidación, mientras que a 2,0 V se da en 25 min y a 1,5 V en 35 min, esto realizado a pH=3,0. La **Figura 45 (b)** muestra que la máxima concentración de As(V) transformado usando el GF modificado utilizando un potencial de 2,5 V y 2,0 V se obtiene en 30 min de oxidación, realizado a pH=7,0. La **Figura 45 (c)** expone que la máxima concentración de As(V) transformado usando el GF modificado a un potencial de 2,5 V se obtiene en 40 min de oxidación mientras que a 2,0 V se obtiene en 80 min, esto realizado a pH=9,0. De lo anterior se plantea que a un mayor potencial de oxidación menor será el tiempo necesario para oxidar el As(III) a As(V), siendo así el potencial de oxidación de 2,5 V el que obtiene los menores tiempos de oxidación cual sea el pH del sistema.

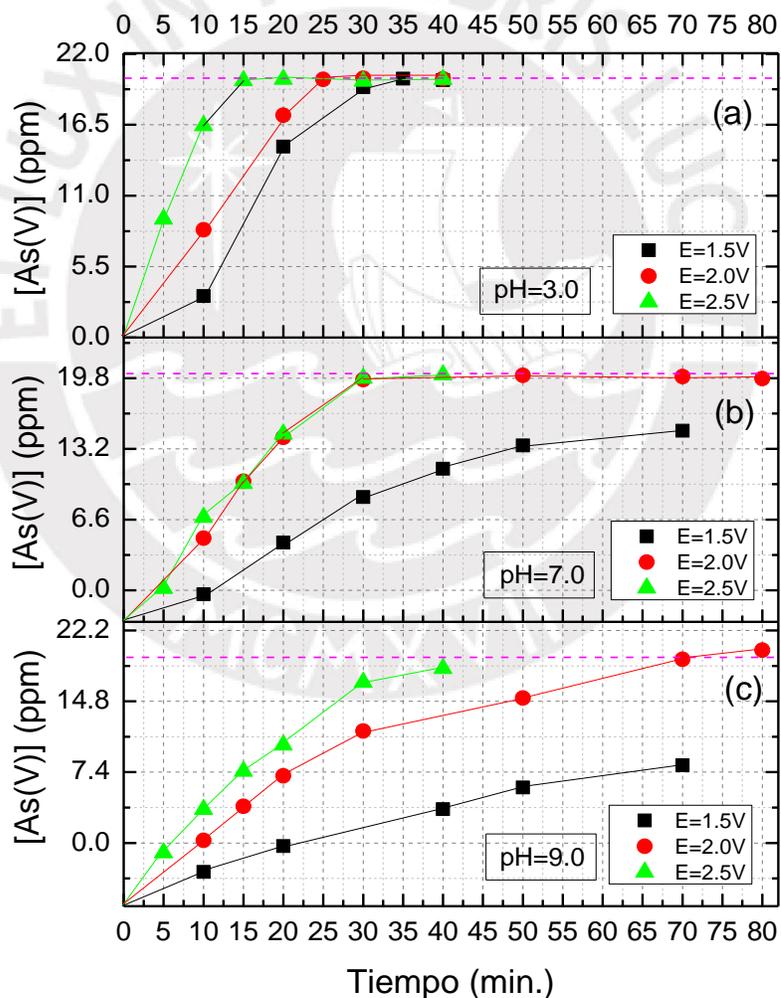


Figura 45. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación en un sistema utilizando potenciales de 1,5, 2,0 y 2,5 V, en una solución acuosa a pH (a) 3,0 (b) 7,0 y (c) 9,0.

Además, se evaluó el efecto del pH para la oxidación del As(III) a As(V) usando el electrodo modificado con óxidos mixtos de Mn-Co, ello se mostró graficando la concentración de As(V) producido en relación al tiempo de oxidación en la **Figura 46**. En la **Figura 46 (a)** se puede observar que la máxima concentración de As(V) transformado usando del GF modificado se da a pH=3,0 en solo 15 min de oxidación, mientras que a pH=7,0 se da en 30 min, realizado en un potencial de 2,5 V. La **Figura 46 (b)** muestra que la máxima concentración de As(V) transformado usando el GF modificado utilizando un pH=3,0 se obtiene en 35 min de oxidación, mientras que a pH=7,0 se da en 30 min y a pH=9,0 en 80 min, realizado en un potencial de 2,0 V. La **Figura 46 (c)** expone que la máxima concentración de As(V) transformado usando el GF modificado en un pH=3,0 se obtiene en 30 min de oxidación, esto realizado en un potencial de 1,5 V. De lo expuesto se puede presumir que pH menores favorecen la oxidación electroquímica del As(III) a As(V).

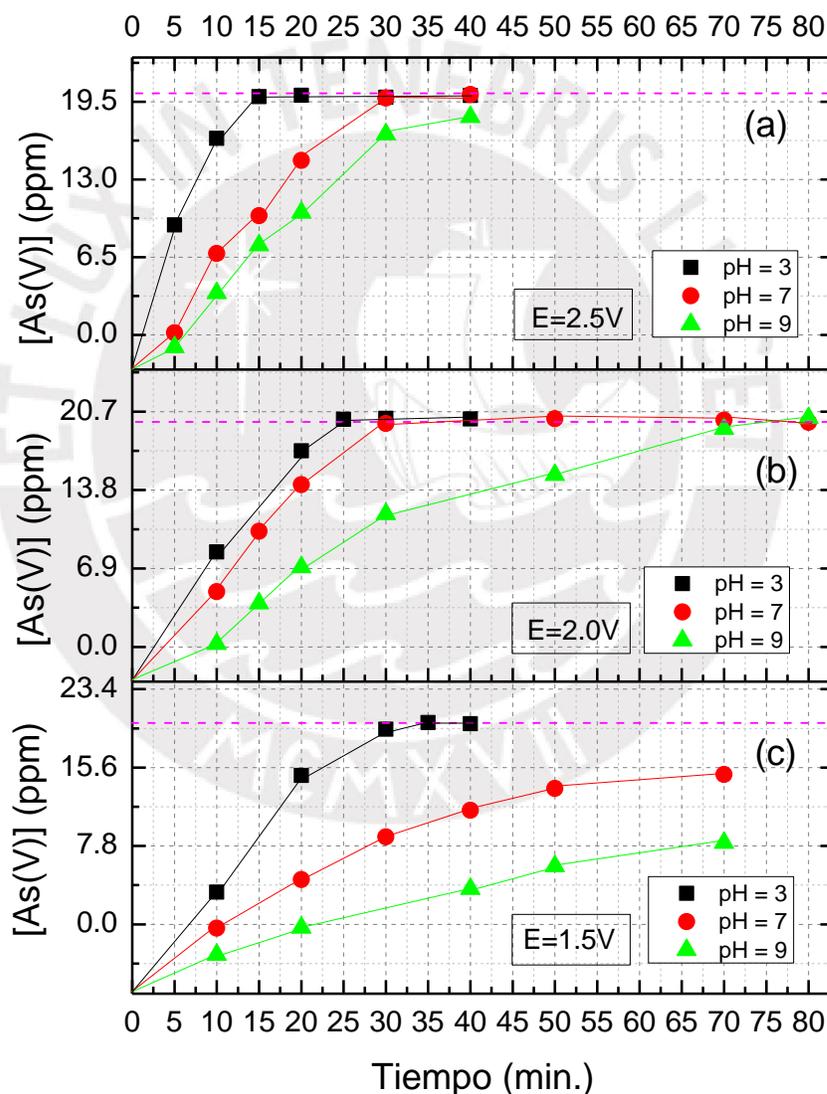


Figura 46. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación a pH 3,0, 7,0 y 9,0, en un sistema bajo un potencial de (a) 2,5V (b) 2,0V y (c) 1,5 V.

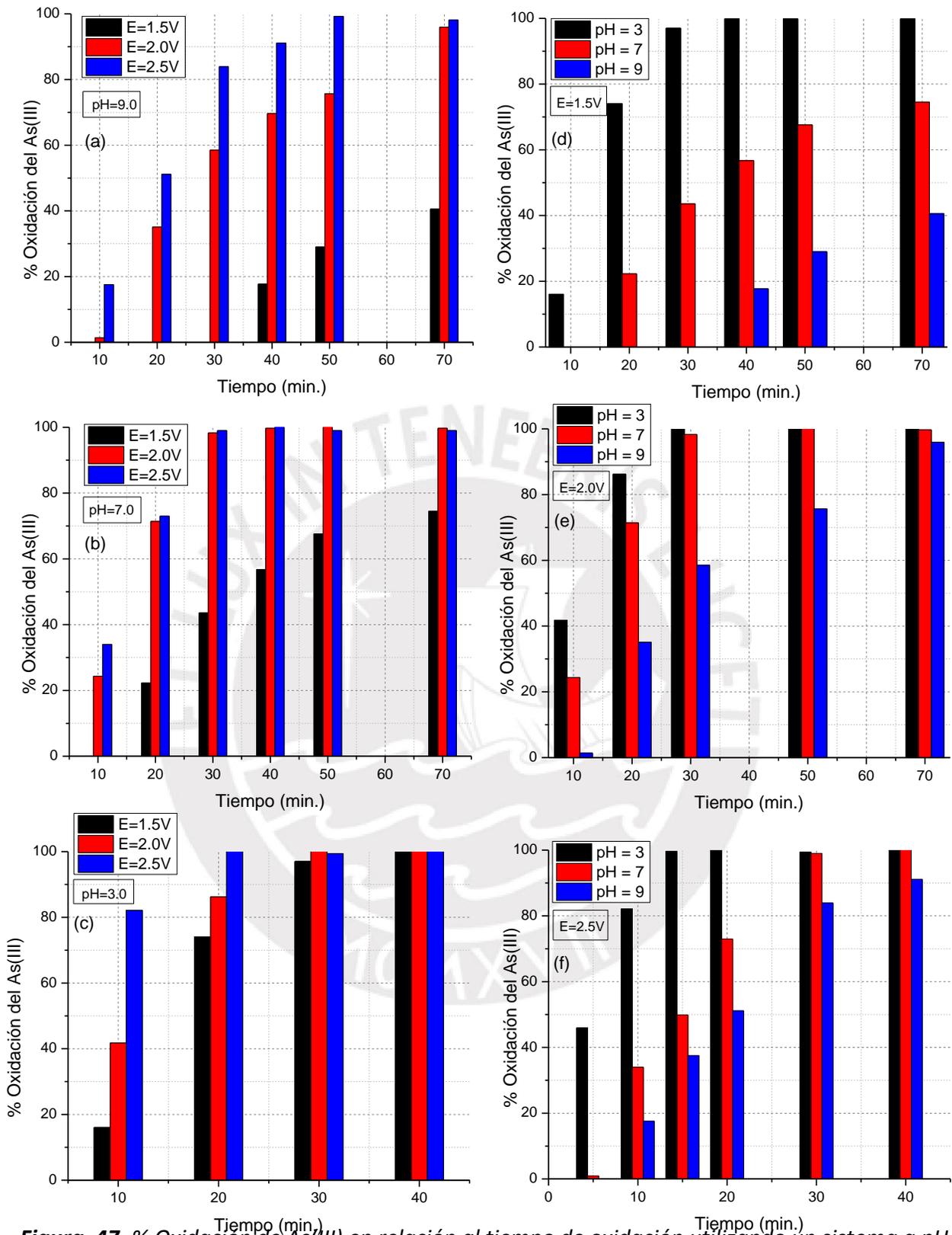


Figura 47. % Oxidación de As(III) en relación al tiempo de oxidación utilizando un sistema a pH (a) 9,0, (b) 7,0 y (c) 3,0 y potencial de oxidación de (d) 1,5, (e) 2,0 y (f) 2,5 V.

A partir de la concentración del As(V) transformado usando el GF modificado se obtuvo el % Oxidación de As(III), ello se mostró en la **Figura 47**. Se puede observar que alrededor del 100% de As(III) oxidado por el GF modificado se obtiene utilizando un potencial de 2,5 V a pH=3,0 en 15 min, a pH=7,0 en 30 min y a pH=9,0 en 50 min. Si se desea trabajar a un potencial menor esto se puede realizar a 2,0 V pero los tiempos de oxidación serán mayores. No se recomienda el pH de trabajo 1,5 V debido a que solo se conoce que en sistemas de pH 7,0 y 9,0 los tiempos de oxidación son mayores a 70 min.

De lo estudiado anteriormente se determinó usar como parámetros de estudio el potencial 2,5 V y pH=3,0 con estos parámetros se obtuvo el menor tiempo de oxidación del As(III) a As(V). Con esto planteado se procedió a evaluar la oxidación del As(III) a As(V) efectuado por el electrodo modificado con óxidos mixtos de Mn-Co en soluciones de [As(III)] de 20, 50, 100 y 200 ppm. Ello se mostró graficando la concentración de As(V) producido en relación al tiempo de oxidación en la **Figura 48**. Demostrando que usando estos parámetros de oxidación se consigue la oxidación completa del As(III) hasta concentraciones de 100 ppm en 50 min o menor tiempo dependiendo de la concentración de As(III) utilizada. En la **Figura 49** se puede observar que se puede obtener alrededor del 100% de As(III) oxidado usando el GF modificado en sistemas donde la concentración del As(III) es de 20, 50 y 100 ppm en 15, 40 y 50min, respectivamente. En el caso de concentraciones de As(III) mayores a 100 ppm el tiempo predicho será mayor a 50 min, pues de lo estudiado a una concentración de As(III) de 200ppm solo se obtuvo el 66 % de As(III) oxidado en 60 min.

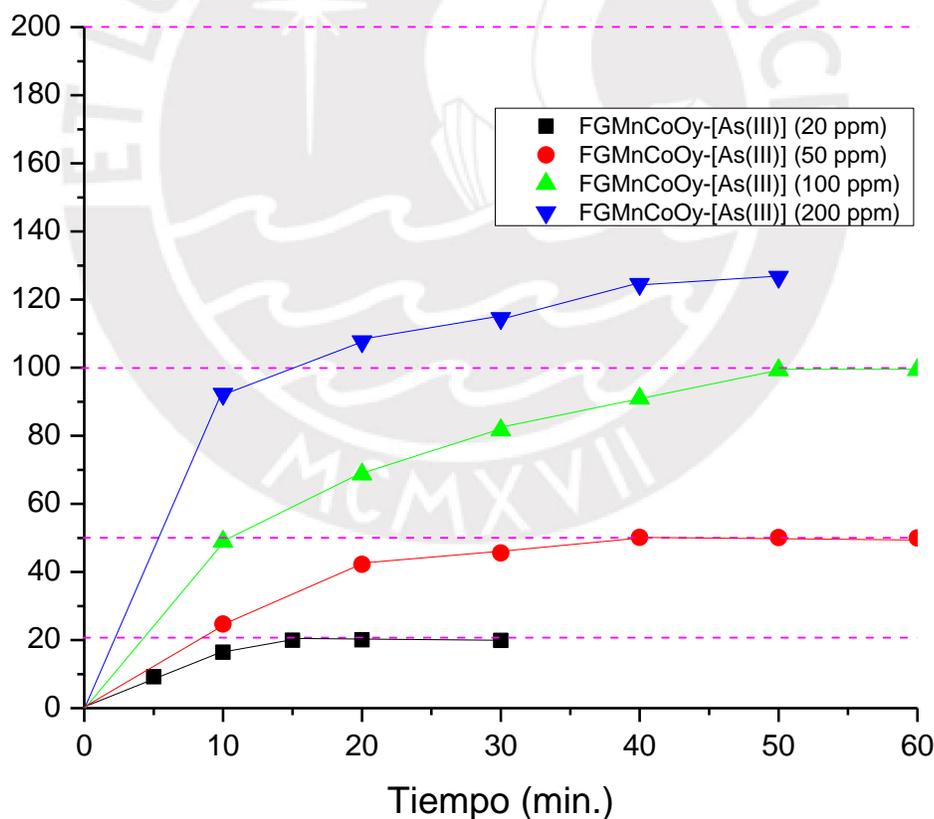


Figura 48. Concentración de As(V) producido relacionado al tiempo de oxidación del As(III), en una solución [As(III)] de 20, 50, 100 y 200 ppm.

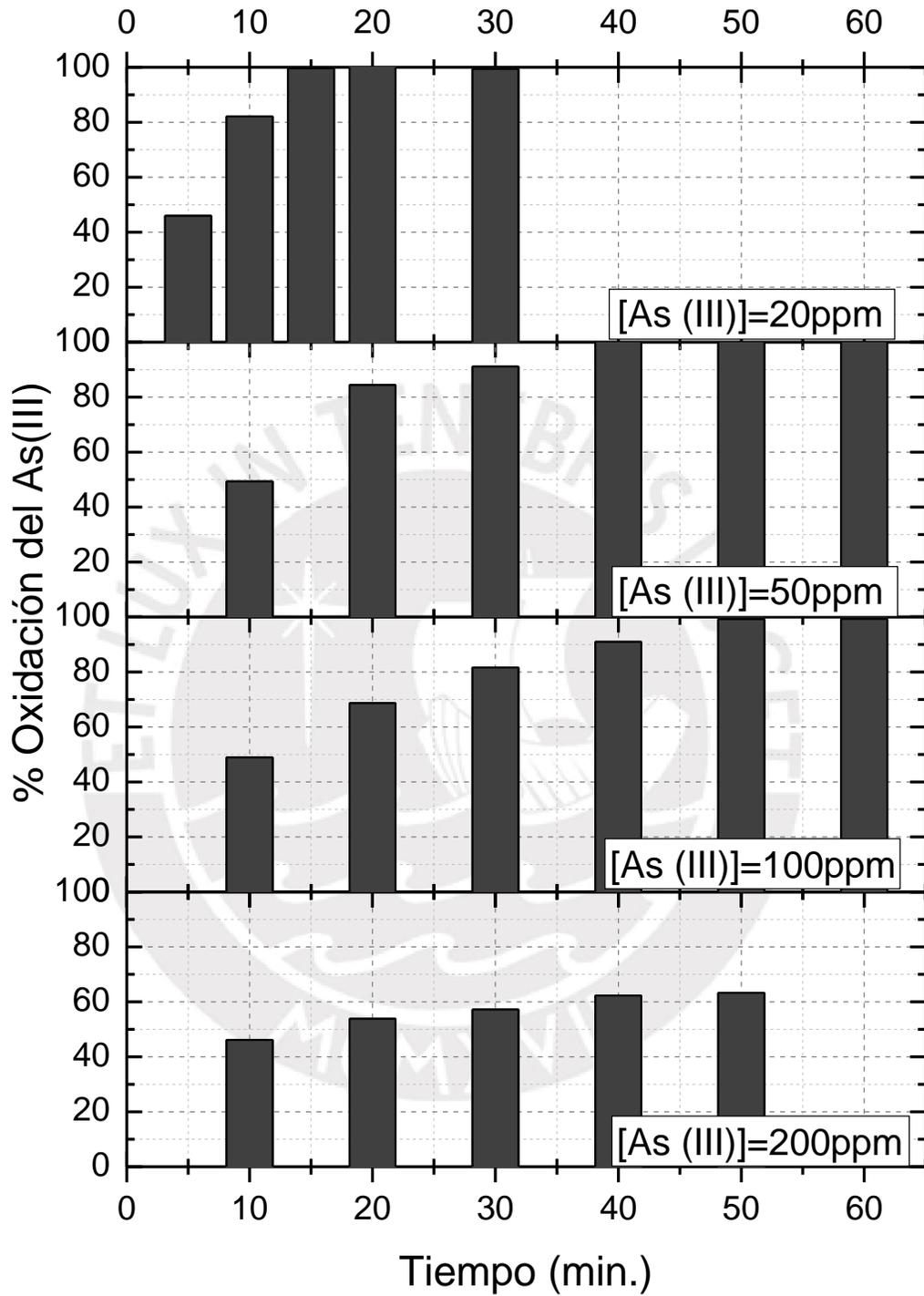


Figura 49. Concentración de As(V) producido usando GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co vs. el tiempo de oxidación del As(III), en sistemas de [As(III)] de 20, 50, 100 y 200ppm.

6.4. Evaluación comparativa de las capacidades para la oxidación de As(III) a As(V) de los electrodos modificados.

La comparación de las concentraciones de As(V) transformado usando los GFs modificados con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co se muestra en la **Figura 50** y el % Oxidación de As(III) en la **Figura 51**. De estos gráficos se pudo observar que el fieltro de grafito pretratado con ácido no es eficiente para la oxidación del As(III), pues en ambas concentraciones de As(III) usadas en el estudio se obtuvo alrededor del 6% de As(III) oxidado en 60 min.

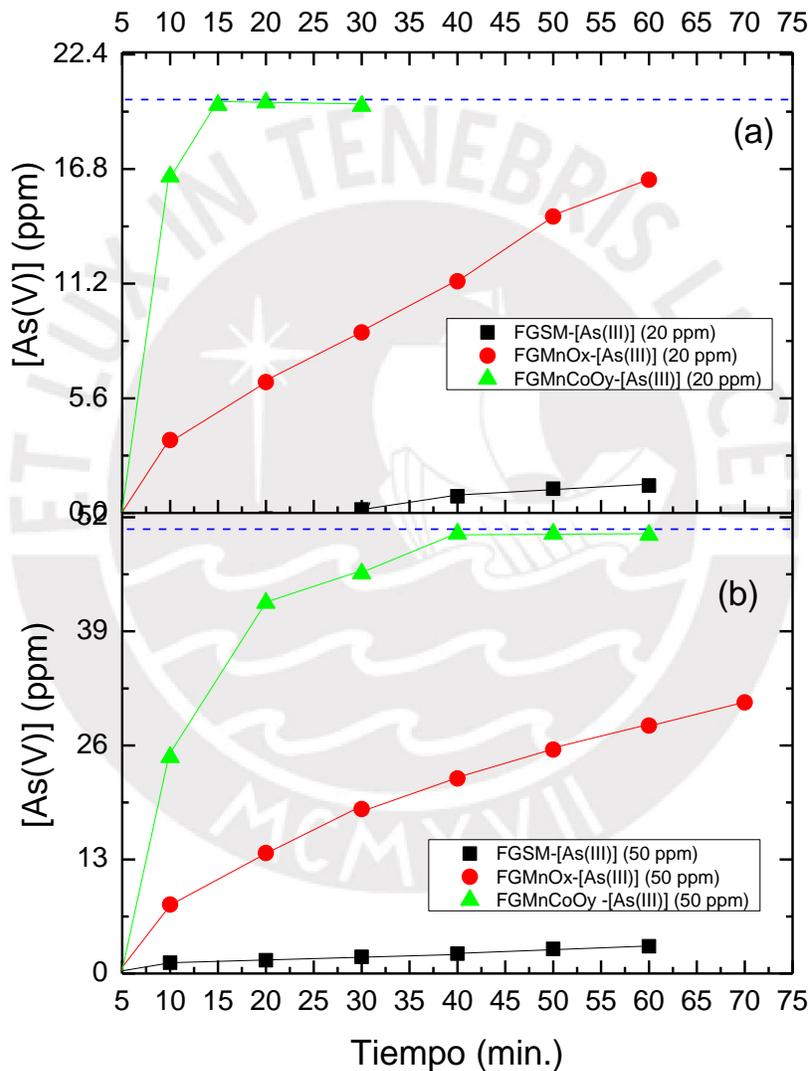


Figura 50. Evaluación del As(V) producido usando los GF sin modificar, modificado con óxidos de manganeso y óxidos mixtos de Mn-Co relacionado al tiempo de oxidación del As(III), en un sistema de [As(III)] de (a) 20 ppm y (b) 50 ppm.

Además, en una concentración de As(III) de 50 ppm se puede obtener alrededor del 100% de As(III) oxidado usando el GF modificados con óxidos mixtos de Mn-Co en 40 min, mientras que en el mismo tiempo solo se logra alrededor del 44% de As(III) oxidado. Demostrando así que la adición de óxidos de cobalto en el fieltro de grafito acelera la oxidación del As(III) a As(V).

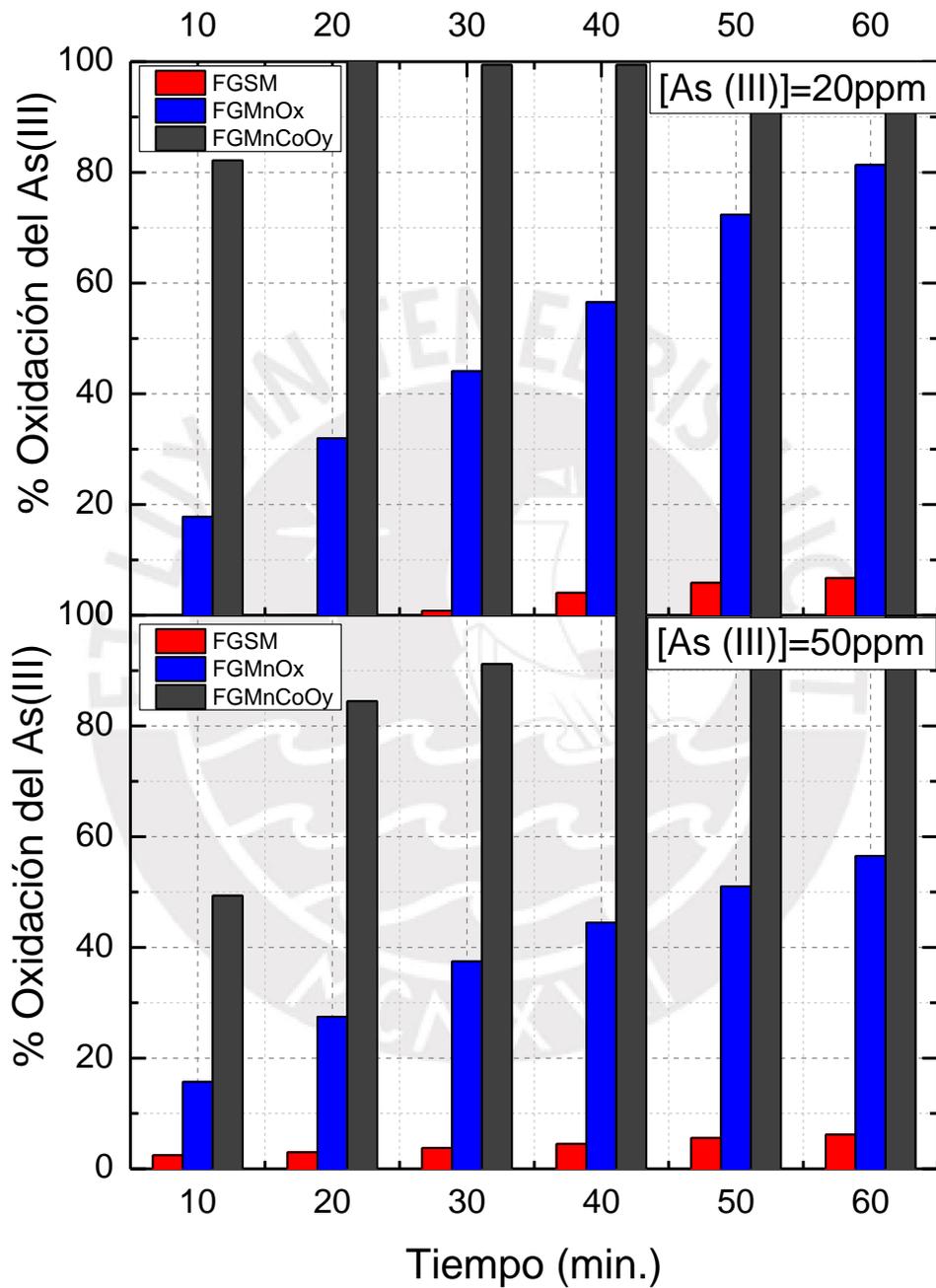


Figura 51. % Oxidación de As(III) en relación a la modificación realizada del fieltro de grafito.

7. Conclusiones

1. Se puede lograr la deposición anódica de los óxidos mixtos de Mn-Co sobre el fieltro de grafito y se ha comprobado su deposición vía EDS y se han definido las condiciones óptimas de deposición.
2. En la caracterización de los electrodos modificados se obtuvo valores de las brechas energéticas (2,47 eV) cercanos al reportado en la literatura (2,6 eV) para los óxidos de cobalto, determinando así que la adición de óxidos de cobalto causa que el valor de la brecha energética disminuya y a su vez favorezca la oxidación del As(III) a As(V).
3. El espectro FTIR-ATR de un GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co presentó picos asignados a la presencia de grupos -OH, C-O, Co-O y Mn-O, conteniendo más grupos hidrófilos que un GF modificado con óxidos de Mn, lo cual favorece las reacciones electroquímicas, ya que pueden proporcionar sitios más activos y ser precursores vitales para la transferencia de electrones durante la reacción redox.
4. En la comparación de las curvas voltamperométricas de los GFs sin modificar, tratado con ácido y modificado con óxidos mixtos de Mn-Co, los picos catódicos correspondientes a la reducción del agua y el oxígeno tienen una mayor intensidad de corriente en el caso del GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co lo que demuestra que posee una mayor actividad electroquímica. El pH tiene influencia sobre el comportamiento voltamétrico de los GFs modificados ya que a pH ácidos los picos catódicos aumentan considerablemente su intensidad, mientras que a pH alcalinos estos disminuyen drásticamente explicando así la baja eficiencia de los GFs modificados con óxidos mixtos de Mn-Co en la oxidación del As(III) a As(V) en medios de pH alcalinos.
5. La micrografía correspondiente al GF modificado con óxidos de Mn-Co demuestra que la deposición de los óxidos es más uniforme tanto en las fibras superficiales como internas del fieltro a comparación del GF modificado con óxidos de Mn.
6. En la oxidación del As(III) por el GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co se determinó que medios de pH ácidos favorecen la oxidación del As(III) a As(V). Además, se encontraron resultados favorecedores a potenciales de trabajo de 2,5 V, logrando aproximadamente el 100% de oxidación de [As(III)] en concentraciones de hasta 100ppm en menos de 60 min.
7. El GF modificado con óxidos mixtos de Mn-Co muestra una mayor efectividad en la oxidación del As(III) a As(V) respecto al GF modificado con óxidos de manganeso.

8. Bibliografía

- (1) Bang, S.; Meng, X. Research papers: A review of arsenic interactions with anions and iron hydroxides. *Environ. Eng. Res.* **2004**, *9* (4), 184–192.
- (2) Raven, K. P.; Jain, A.; Loeppert, R. H. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (3), 344–349.
- (3) Giménez, J.; Martínez, M.; de Pablo, J.; Rovira, M.; Duro, L. Arsenic Sorption onto Natural Hematite, Magnetite, and Goethite. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141* (3), 575–580.
- (4) Smith, A. H.; Hopenhayn-Rich, C.; Bates, M. N.; Goeden, H. M.; Hertz-Picciotto, I.; Duggan, H. M.; Wood, R.; Kosnett, M. J.; Smith, M. T. Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water. *Environ. Health Perspect.* **1992**, *97*, 259–267.
- (5) Nickson, R.; McArthur, J.; Burgess, W.; Matin Ahmed, K.; Ravenscroft, P.; Rahman, M. Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater [7]. *Nature* **1998**, *395* (6700), 338.
- (6) Berg, M.; Tran, H. C.; Nguyen, T. C.; Pham, H. V.; Schertenleib, R.; Giger, W. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (13), 2621–2626.
- (7) Das, D.; Chatterjee, A.; Samanta, G.; Mandal, B.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Chowdhury, P. P.; Chanda, C.; Basu, G.; Lodh, D.; et al. Report. Arsenic Contamination in Groundwater in Six Districts of West Bengal, India: The Biggest Arsenic Calamity in the World. *Analyst* **1994**, *119* (12), 168N.
- (8) Castro De Esparza, M. L. The Presence of Arsenic in Drinking Water in Latin America and Its Effect on Public Health.
- (9) Sancha, A. M.; O'ryan, R.; Marchetti, N.; Ferreccio, C. Análisis de Riesgo En La Regulación Ambiental de Tóxicos: Caso Del Arsénico En Chile. **1997**.
- (10) J., B. Evaluación de La Contaminación Por Arsénico Del Agua Para Consumo Humano Y Su Riesgo Potencial En La Comunidad Campesina de Carancas, Puno, Universidad Agraria de la Molina, 2010.
- (11) JICA; SUNASS. Análisis de la calidad del agua potable en las empresas prestadoras del Perú: 1995-2003; 2004.
- (12) Gurban, A.; Burtan, D.; Rotariu, L.; Bala, C. Manganese Oxide Based Screen-Printed Sensor for Xenoestrogens Detection. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *210*, 273–280.
- (13) Zhou, S.; Han, X.; Fan, H.; Zhang, Q.; Liu, Y. Electrochemical Detection of As(III) through Mesoporous MnFe_2O_4 Nanocrystal Clusters by Square Wave Stripping Voltammetry. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 1160–1166.
- (14) Wu, S.; Zhao, Q.; Zhou, L.; Zhang, Z. Stripping Analysis of Trace Arsenic Based on the MnOx /AuNPs Composite Film Modified Electrode in Alkaline Media. *Electroanalysis* **2014**, *26* (8), 1840–1849.
- (15) Zakharova, E. A.; Noskova, G. N.; Antonova, S. G.; Kabakaev, A. S. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by Manganese-Mediated Stripping Voltammetry at Gold Microelectrode Ensemble in Neutral and Basic Medium. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2014**, *94* (14–15), 1478–1498.
- (16) Gao, C.; Yu, X.-Y.; Xiong, S.-Q.; Liu, J.-H.; Huang, X.-J. Electrochemical Detection of Arsenic(III) Completely Free from Noble Metal: Fe_3O_4 Microspheres-Room Temperature Ionic Liquid Composite Showing Better Performance than Gold. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (5), 2673–2680.
- (17) Smith, R. E. G.; Davies, T. J.; Baynes, N. de B.; Nichols, R. J. The Electrochemical Characterisation of Graphite Felts. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *747*, 29–38.
- (18) Chattopadhyay, P.; Matsuo, T.; Tsuji, T.; Ohbayashi, J.; Hayashi, T. Thermal Isomerization of N-Bridged Cobalt Corrole Complexes through a Transiently Formed Axial Carbenoid. *Organometallics* **2011**, *30* (7), 1869–1873.

- (19) Dogutan, D. K.; McGuire, R.; Nocera, D. G. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hemiporphyrin β -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9178–9180.
- (20) Peuntinger, K.; Lazarides, T.; Dafnomili, D.; Charalambidis, G.; Landrou, G.; Kahnt, A.; Sabatini, R. P.; McCamant, D. W.; Gryko, D. T.; Coutsolelos, A. G.; et al. Photoinduced Charge Transfer in Porphyrin–Cobaloxime and Corrole–Cobaloxime Hybrids. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (4), 1647–1655.
- (21) Dhanasekaran, T.; Grodkowski, J.; Neta, P.; Hambright, P.; Fujita, E. P-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO₂ with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins. **1999**.
- (22) Antonio Violante; Mariarosaria Ricciardella; Stefania Del Gaudio, A.; Pigna, M. Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides: Nature, Mineralogy, and Reactivity of Aluminum Precipitates. **2006**.
- (23) Floch, J.; Hideg, M. Application of ZW-1000 Membranes for Arsenic Removal from Water Sources. *Desalination* **2004**, *162*, 75–83.
- (24) Choong, T. S. Y.; Chuah, T. G.; Robiah, Y.; Gregory Koay, F. L.; Azni, I. Arsenic Toxicity, Health Hazards and Removal Techniques from Water: An Overview. *Desalination* **2007**, *217* (1–3), 139–166.
- (25) Guan, X.-H.; Wang, J.; Chusuei, C. C. Removal of Arsenic from Water Using Granular Ferric Hydroxide: Macroscopic and Microscopic Studies. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156* (1–3), 178–185.
- (26) Vaclavikova, M.; Gallios, G. P.; Hredzak, S.; Jakabsky, S. Removal of Arsenic from Water Streams: An Overview of Available Techniques. *Clean Technol. Environ. Policy* **2008**, *10* (1), 89–95.
- (27) Lenoble, V.; Bouras, O.; Deluchat, V.; Serpaud, B.; Bollinger, J.-C. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255* (1), 52–58.
- (28) Lenoble, V.; Deluchat, V.; Serpaud, B.; Bollinger, J.-C. Arsenite Oxidation and Arsenate Determination by the Molybdene Blue Method. *Talanta* **2003**, *61* (3), 267–276.
- (29) Shih, M.-C. An Overview of Arsenic Removal by Pressure-Driven Membrane Processes. *Desalination* **2005**, *172* (1), 85–97.
- (30) Ghosh, M. M.; Yuan, J. R. Adsorption of Inorganic Arsenic and Organoarsenicals on Hydrated Oxides. *Environ. Prog.* **1987**, *6* (3), 150–157.
- (31) Hughes, M. F.; Beck, B. D.; Chen, Y.; Lewis, A. S.; Thomas, D. J. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicol. Sci.* **2011**, *123* (2), 305–332.
- (32) Ferguson, J. F.; Gavis, J. A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters. *Water Res.* **1972**, *6* (11), 1259–1274.
- (33) Cheng, R. C.; Liang, S.; Wang, H.-C.; Beuhler, M. D. Enhanced Coagulation for Arsenic Removal. *J. Am. Water Works Assoc.* **1994**, *86* (9), 79–90.
- (34) Hering, J. G.; Chiu, V. Q. Arsenic Occurrence and Speciation in Municipal Ground-Water-Based Supply System. *J. Environ. Eng.* **2000**, *126* (5), 471–474.
- (35) Smedley, P.; Kinniburgh, D. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Appl. Geochemistry* **2002**, *17* (5), 517–568.
- (36) Singh, M. K.; Kumar, A. A Global Problem of Arsenic in Drinking Water and Its Mitigation- A Review. *Int. J. Adv. Eng. Technol.* **2012**, *3* (1), 196–203.
- (37) Jones, F. T. A Broad View of Arsenic. *Poult. Sci.* **2007**, *86* (1), 2–14.
- (38) Yoshida, T.; Yamauchi, H.; Fan Sun, G. Chronic Health Effects in People Exposed to Arsenic via the Drinking Water: Dose response Relationships in Review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, *198* (3), 243–252.
- (39) Campos, V.; Valenzuela, C.; Alcorta, M.; Escalante, G.; Mondaca, M. A. Aislamiento de bacterias resistentes a arsenico desde muestras de rocas volcanicas de la quebrada camarones, region parinacota: Chile. *Gayana (Concepción)*. **2007**, *71* (2), 150–155.
- (40) Water and arsenic mitigation https://www.unicef.org/bangladesh/4926_4973.htm (accessed Jan 12, 2018).

- (41) Bank, T. W. Arsenic Mitigation in West Bengal and Bangladesh: Developing Private Sector Supply Chains to Deliver Rural Water Technology; Water and sanitation program case study; 31425; Washington, DC, 2000; Vol. 1.
- (42) Cebrian, M.; Albores, A.; Garcia-Vargas, G.; Del Razo, LM; Ostrosky-Wegman, P. Chronic arsenic poisoning in humans the case of Mexico; 1994; Vol. 27.
- (43) George, C. M.; Sima, L.; Arias, M. H. J.; Mihalic, J.; Cabrera, L. Z.; Danz, D.; Checkley, W.; Gilman, R. H. Arsenic Exposure in Drinking Water: An Unrecognized Health Threat in Peru. *Bull. World Health Organ.* **2014**, *92* (8), 565–572.
- (44) Cavalca, L.; Corsini, A.; Zaccheo, P.; Andreoni, V.; Muyzer, G. Microbial Transformations of Arsenic: Perspectives for Biological Removal of Arsenic from Water. *Future Microbiol.* **2013**, *8* (6), 753–768.
- (45) Basu, A.; Saha, D.; Saha, R.; Ghosh, T.; Saha, B. A Review on Sources, Toxicity and Remediation Technologies for Removing Arsenic from Drinking Water. *Res. Chem. Intermed.* **2014**, *40* (2), 447–485.
- (46) Santini, J. M.; vanden Hoven, R. N. Molybdenum-Containing Arsenite Oxidase of the Chemolithoautotrophic Arsenite Oxidizer NT-26. *J. Bacteriol.* **2004**, *186* (6), 1614–1619.
- (47) Krumova, K.; Nikolovska, M.; Groudeva, V. Isolation and Identification of Arsenic-Transforming Bacteria from Arsenic Contaminated Sites in Bulgaria. *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* **2008**, *22* (2), 721–728.
- (48) Tsai, S.-L.; Singh, S.; Chen, W. Arsenic Metabolism by Microbes in Nature and the Impact on Arsenic Remediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2009**, *20* (6), 659–667.
- (49) Rosen, B. P.; Ajees, A. A.; McDermott, T. R. Life and Death with Arsenic. Arsenic Life: An Analysis of the Recent Report “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic instead of Phosphorus”. *Bioessays* **2011**, *33* (5), 350–357.
- (50) Edwards, M.; Patel, S.; McNeill, L.; Chen, H.; Frey, M.; Eaton, A. D.; Antweiler, R. C.; Taylor, H. E. Considerations in As Analysis and Speciation. *Journal (American Water Works Association)*. American Water Works Association pp 103–113.
- (51) Rivera, M.; Piña, M. Tratamiento De Agua Para Remoción De Arsénico Mediante Adsorción Sobre Zeolita Natural Acondicionada, 2005.
- (52) Bissen, M.; Frimmel, F. H. Arsenic - A Review. Part II: Oxidation of Arsenic and Its Removal in Water Treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2003**, *31* (2), 97–107.
- (53) Clifford, D., Ceber, L., Chow, S. Arsenic(III)/arsenic(V) Separation by Chloride-Form Ion Exchange Resins. In *XI AWWA Water Qual. Tech. Conf.*; Norfolk, 1983.
- (54) Böckelen, A., Niessner, R. Removal of Arsenic in Mineral Water. *Vom Wasser* **1992**, *78*, 225–235.
- (55) Kim, M. J., Nriagu, J. Oxidation of Arsenite in Groundwater Using Ozone and Oxygen. *Sci. Total Environ.* **1999**, *247*, 71–79.
- (56) Yang, H., Lin, W.Y., Rajeshwar, K. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Reactions Involving As(III) and As(V) Species in Aqueous Media. *J. Photochem. Photobiol A Chem.* **1999**, *123*, 137–143.
- (57) Oscarson, D. W., Huang, P. M., Defosse, C., Herbillon, A. Oxidative Power of Mn(IV) and Fe(III) Oxides with Respect to As(III) in Terrestrial and Aquatic Environment. *Nature* **1981**, *191*, 50–51.
- (58) Minke, C.; Kunz, U.; Turek, T. Carbon Felt and Carbon Fiber - A Techno-Economic Assessment of Felt Electrodes for Redox Flow Battery Applications. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 116–124.
- (59) Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M. y Skyllas-Kazacos, M. Comparison of the Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Rayon- and Polyacrylonitrile-Based Graphite Felt Electrodes. *J. Power Sources* **1993**, *45* (1), 29–41.
- (60) González, Z.; Sánchez, A.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. Enhanced Performance of a Bi-Modified Graphite Felt as the Positive Electrode of a Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (12), 1379–1382.

- (61) Zhang, Y.; Qian, G.; Huang, C.; Wang, Y. Effect of Modification of Polyacrylonitrile-Based Graphite Felts on Their Performance in Redox Fuel Cell and Redox Flow Battery. *J. Power Sources* **2016**, *324*, 528–537.
- (62) Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A Metal-Free Organic–inorganic Aqueous Flow Battery. *Nature* **2014**, *505* (7482), 195–198.
- (63) Sobha Jayakrishnan, D. Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials; Woodhead Publishing Limited, 2012.
- (64) Correia, A. .; Machado, S. A. . Electrodeposition and Characterisation of Thin Layers of Ni-Co Alloys Obtained from Dilute Chloride Baths. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (11), 1733–1740.
- (65) Li, X. juan; Liu, C. shuai; Li, F. bai; Li, Y. tao; Zhang, L. jia; Liu, C. ping; Zhou, Y. zhang. The Oxidative Transformation of Sodium Arsenite at the Interface of α -MnO₂ and Water. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173* (1–3), 675–681.
- (66) Stollenwerk, K. G.; Breit, G. N.; Welch, A. H.; Yount, J. C.; Whitney, J. W.; Foster, A. L.; Uddin, M. N.; Majumder, R. K.; Ahmed, N. Arsenic Attenuation by Oxidized Aquifer Sediments in Bangladesh. *Sci. Total Environ.* **2007**, *379* (2–3), 133–150.
- (67) Driehaus, W.; Seith, R.; Jekel, M. Pergamon oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. **1995**, *29* (1), 297–305.
- (68) Chang, J. K.; Hsieh, W. C.; Tsai, W. T. Effects of the Co Content in the Material Characteristics and Supercapacitive Performance of Binary Mn-Co Oxide Electrodes. *J. Alloys Compd.* **2008**, *461* (1–2), 667–674.
- (69) Wang, H. E.; Qian, D. Synthesis and Electrochemical Properties of α -MnO₂ Microspheres. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *109* (2–3), 399–403.
- (70) Wei, C.; Pang, H.; Zhang, B.; Lu, Q.; Liang, S.; Gao, F. Two-Dimensional β -MnO₂ Nanowire Network with Enhanced Electrochemical Capacitance. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–5.
- (71) Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G. Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1697–1721.
- (72) Preisler, E. Electrodeposited Manganese Dioxide with Preferred Crystal Growth. *J. Appl. Electrochem.* **1976**, *6* (4), 301–310.
- (73) Wei, W.; Chen, W.; Ivey, D. G. Oxidation Resistance and Electrical Properties of Anodically Electrodeposited Mn-Co Oxide Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications. *J. Power Sources* **2009**, *186* (2), 428–434.
- (74) Luo, J.-M.; Gao, B.; Zhang, X.-G. High Capacitive Performance of Nanostructured Mn–Ni–Co Oxide Composites for Supercapacitor. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43* (5), 1119–1125.
- (75) Rajendra Prasad, K.; Miura, N. Electrochemically Synthesized MnO₂-Based Mixed Oxides for High Performance Redox Supercapacitors. *Electrochem. commun.* **2004**, *6* (10), 1004–1008.
- (76) Palmieri, A.; Kashfi-Sadabad, R.; Yazdani, S.; Pettes, M.; Mustain, W. E. High Performance Bi-Metallic Manganese Cobalt Oxide/Carbon Nanotube Li-Ion Battery Anodes. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 620–625.
- (77) Zhang, X.; Zheng, Y.; Zheng, W.; Zhao, W.; Chen, D. Graphite Felt Decorated with Porous NiCo₂O₄ Nanosheets for High-Performance Pseudocapacitor Electrodes. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (9), 5179–5187.
- (78) Das, J.; Sarkar, P. A New Dipstick Colorimetric Sensor for Detection of Arsenate in Drinking Water. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, *2* (4), 693–704.
- (79) Correa Zapata, J. C.; Aguirre Hernández, C. D. Obtención, Caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de úrea nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético, Universidad Tecnológica de Pereira, 2014.

- (80) Farnet, A. M.; Qasemian, L.; Guiral, D.; Ferré, E. A Modified Method Based on Arsenomolybdate Complex to Quantify Cellulase Activities: Application to Litters. *Pedobiologia (Jena)*. **2010**, *53* (2), 159–160.
- (81) Dasgupta, P. K.; Huang, H.; Zhang, G.; Cobb, G. P. Photometric Measurement of Trace As(iii) and As(v) in Drinking Water. *Talanta* **2002**, *58* (1), 153–164.
- (82) Campins Falcó, P.; Querol Piñón, F. M. Aplicaciones Del Uso De La Técnica De Espectroscopía De Reflectancia Difusa En Química Forense Para La Caracterización De Autenticidad De Sellos De Correos De España. *Gac. int. cienc. forense* **2012**, *5*, 48–75.
- (83) Barraza-Garza, G.; De La Rosa, L. A.; Martínez-Martínez, A.; Castillo-Michel, H.; Cotte, M.; Alvarez-Parrilla, E. La Microespectroscopía de Infrarrojo Con Transformada de Fourier (FTIRM) En El Estudio de Sistemas Biológicos. *Rev. Latinoam. Quim.* **2013**, *41* (3), 125–148.
- (84) Macho Aparicio, S. Metodologías Analíticas Basadas En Espectroscopia de Infrarrojo Y Calibración Multivariante. Aplicación a La Industria Petroquímica, Universitat Rovira i Virgili, 2002.
- (85) Contreras, H. J.; Trujillo, H. A.; Arias, G.; Pérez, J.; Delgado, E. ATR-FTIR Spectroscopy of Cellulose : Instrumental Aspect and Mathematical Treatment of Spectra. *Rev. Digit. científica y tecnológica* **2010**, *8*, 9.
- (86) Arnold G.Fogg; Joseph Wang. Terminology and Convention for Electrochemical Stripping Analysis. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (5), 891–897.
- (87) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Cervantes González, S.; Anzures, M. B. *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed.; Cengage Learning, 2008.
- (88) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*; Wiley, 2001.
- (89) Quintana, A. J. Exposición sobre la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis EDX , y el servicio que se proporciona en el edificio Severo Ochoa , de La Universidad de Oviedo , con los microscopios JEOL JSM-6100 con microanálisis EDX Inca Energy-200 Y JEOL JS; Oviedo, 2011.
- (90) Ngo, P. D. Energy Dispersive Spectroscopy. In *Failure Analysis of Integrated Circuits*; 1999; pp 205–215.
- (91) Bastidas, S. E. C. Aplicación de La Microscopía Electrónica de Barrido Al Análisis Metalográfico Y Fractográfico En Elementos de Motores, Escuela Superior Politécnica del Litoral: Guayaquil – Ecuador, 2010.
- (92) Jenkins, R.; Centre, I.; Square, N.; States, U. X-Ray Fluorescence Spectrometry.
- (93) Gallant, D.; Pézolet, M.; Simard, S. Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (13), 6871–6880.
- (94) Liao, L.; Zhang, Q.; Su, Z.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Li, Y.; Lu, X.; Wei, D.; Feng, G.; Yu, Q.; et al. Efficient Solar Water-Splitting Using a Nanocrystalline CoO Photocatalyst. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (1), 69–73.
- (95) Ganesan, P.; Prabu, M.; Sanetuntikul, J.; Shanmugam, S. Cobalt sulfide nanoparticles grown on nitrogen and sulfur codoped graphene oxide: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3625–3637.
- (96) Wu, M.; Zhan, W.; Guo, Y.; Guo, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Lu, G. An Effective Mn-Co Mixed Oxide Catalyst for the Solvent-Free Selective Oxidation of Cyclohexane with Molecular Oxygen. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *523*, 97–106.

ANEXOS

Anexo 1: Curva de calibración del As(V)

1. Regresión y Correlación Lineal

Coeficientes							
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95.0% intervalo de confianza para B	
	B	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior
(Constante)	0,08	0,01		13,57	0,00	0,071	0,09
Concentración	0,11	0,00	0,999	92,64	0,00	0,11	0,12

Se tiene los intervalos de confianza para B a un 95,0%:

- ❖ Así para el intercepto en el origen: $\beta_0 = 0,08 \pm 0,0135$ a un nivel de confianza del 95%.
- ❖ En el caso de la pendiente: $\beta_1 = 0,11 \pm 0,003$ a un nivel de confianza del 95%.

El estadístico t contrasta la hipótesis nula de B_0 y B_1 es igual a cero. Como la significancia (0,000) es menor a 0,05 en ambos casos, entonces no se cumple la hipótesis nula.

		Absorbancia	Concentración
Correlación de Pearson	Absorbancia	1,00	0,99
	Concentración	0,99	1,00
Sig. (unilateral)	Absorbancia	.	0,00
	Concentración	0,00	.

El coeficiente de correlación de Pearson es un índice cuyos valores absolutos oscilan entre 0 y 1. Cuanto más cerca de 1 mayor será la correlación, y esto es lo observado en la correlación.

H_0 : Entre la concentración estándar y la señal estándar no existe correlación significativa

H_a : Entre la concentración estándar y la señal estándar existe correlación significativa.

Como la significancia (0,000) es menor a 0,05, no se cumple la hipótesis nula. Entre la concentración estándar y la señal estándar existe una correlación muy significativa.

ANOVA						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	1,96	1	1,96	8582,23	,00
	Residuo	0,00	13	0,00		
	Total	1,96	14			

El estadístico F nos permite contrastar la hipótesis nula de que la pendiente de la recta de regresión es igual a cero contra la alternativa de que la pendiente es distinta de cero. Como la significancia es menor a 0,05, entonces no se cumple la hipótesis nula y en consecuencia las variables están linealmente correlacionadas.

2. Independencia de los residuos: Contraste de Durbin-Watson

R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
0,99	0,99	0,99	0,015	1,23

El supuesto de Independencia entre los residuos se verifica usando la opción del estadístico Durbin-Watson. No se puede asumir independencia entre los residuos debido a que el valor de este estadístico no se encuentra entre 1,5 y 2,5. El valor absoluto del coeficiente de correlación de Pearson; R es 0,999. Además, se tiene que la proporción de varianza de la variable dependiente que está explicada por la variable independiente es igual a 0,998. La desviación típica de los residuos s_e es igual a 0,1509.

3. Normalidad

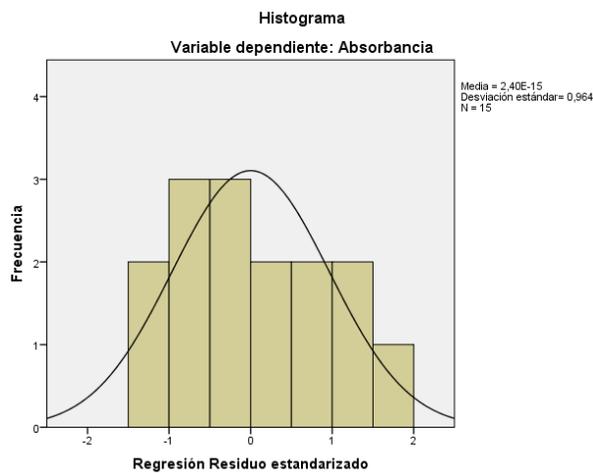
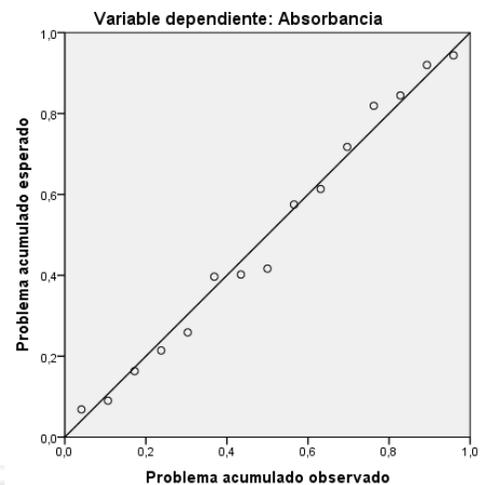


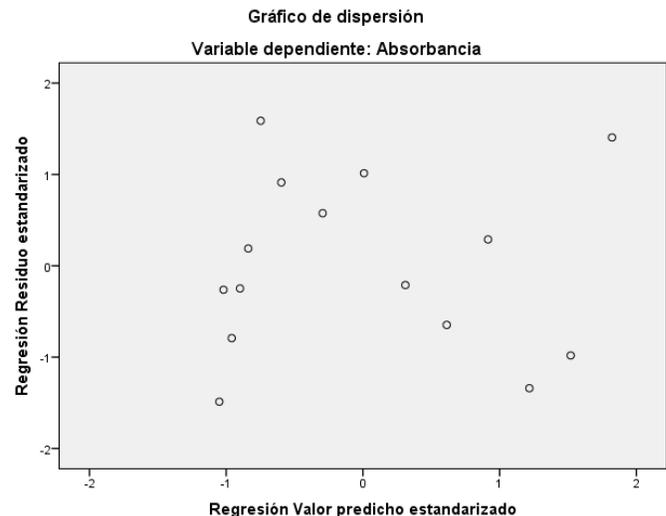
Gráfico P-P normal de regresión Residuo estandarizado



Podemos apreciar, en el histograma, que los datos no se aproximan razonablemente a una curva normal, esto puede ser consecuencia de que el tamaño muestral considerado es pequeño. En el gráfico de la distribución de los residuos, las desviaciones de los puntos del gráfico respecto de la diagonal indican alteraciones de la normalidad. Observamos que estos puntos se aproximan razonablemente a la diagonal, lo que confirma la hipótesis de normalidad.

4. Homocedasticidad

En el gráfico no apreciamos una tendencia clara, los residuos no presentan una estructura definida respecto de los valores predichos por el modelo por lo que no debemos rechazar la hipótesis de homocedasticidad.



Anexo 2: Optimización de los parámetros en el proceso de electrodeposición

Tabla 9. Estudio del efecto de la relación molar.

Relación Molar Mn/Co	Potencial de Deposición (V)	pH de Deposición	Tiempo de Deposición (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	Concentración inicial de As(III) (ppm)	% Oxidación del As(III)
10/1	1.5	3	30	0.1451	0.5376	10	5.38	20	26.88
5/1	1.5	3	30	0.1842	0.8832	10	8.83	20	44.16
1/1	1.5	3	30	0.1914	0.9466	10	9.47	20	47.33

Tabla 10. Estudio del efecto del tiempo de deposición.

Tiempo de Deposición (min)	Relación Molar Mn/Co	Potencial de Deposición (V)	pH de Deposición	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	Concentración inicial de As(III) (ppm)	% Oxidación del As(III)
15	5/1	1.5	3	0.1766	0.8158	10	8.16	20	40.79
30	5/1	1.5	3	0.1914	0.9466	10	9.47	20	47.33
60	5/1	1.5	3	0.2536	1.4974	10	14.97	20	74.87
120	5/1	1.5	3	0.2682	1.6268	10	16.27	20	81.34

Tabla 11. Estudio del efecto del pH de deposición.

pH de Deposición	Tiempo de Deposición (min)	Relación Molar Mn/Co	Potencial de Deposición (V)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	Concentración inicial de As(III) (ppm)	% Oxidación del As(III)
9	60	5/1	1.5	0.1858	0.8974	10	8.97	20	44.87
7	60	5/1	1.5	0.1146	0.2670	10	2.67	20	13.35
5	60	5/1	1.5	0.1167	0.2861	10	2.86	20	14.30
3	60	5/1	1.5	0.1914	0.9466	10	9.47	20	47.33

Tabla 12. Estudio del efecto del potencial de deposición.

Potencial de Deposición (V)	pH de Deposición	Tiempo de Deposición (min)	Relación Molar Mn/Co	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	Concentración inicial de As(III) (ppm)	% Oxidación del As(III)
2.1	3	60	5/1	0.2603	1.5569	10	15.57	20	77.84
1.8	3	60	5/1	0.1686	0.7453	10	7.45	20	37.26
1.5	3	60	5/1	0.1914	0.9466	10	9.47	20	47.33
1.3	3	60	5/1	0.1351	0.4486	10	4.49	20	22.43

Anexo 3: Determinación de condiciones óptimas para la oxidación As(III) a As(V)

Tabla 13. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 2,5 V.

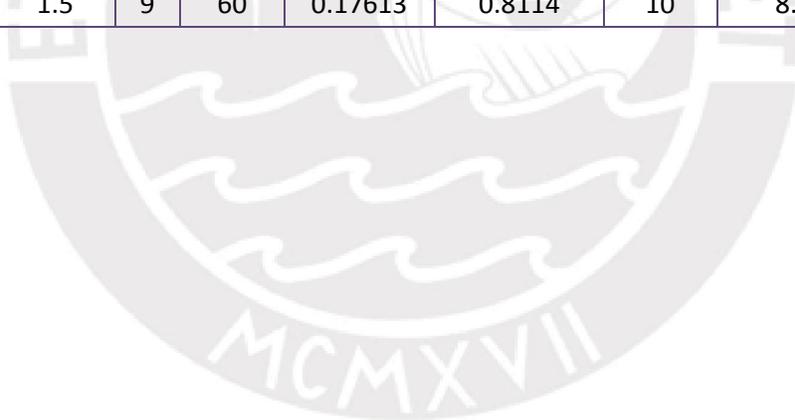
Concentración inicial de As(III) (ppm)	Potencial (V)	pH	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
20	2.5	3	5	0.1883	0.9191	10	9.19	45.96
20	2.5	3	10	0.2701	1.6430	10	16.43	82.15
20	2.5	3	15	0.3096	1.9926	10	19.93	99.63
20	2.5	3	20	0.3109	2.0041	10	20.04	100.20
20	2.5	3	30	0.3091	1.9881	10	19.88	99.41
20	2.5	3	40	0.3107	2.0023	10	20.02	100.12
20	2.5	7	5	0.0865	0.0182	10	0.18	0.91
20	2.5	7	10	0.1613	0.6802	10	6.80	34.01
20	2.5	7	15	0.1971	0.9970	10	9.97	49.85
20	2.5	7	20	0.2494	1.4598	10	14.60	72.99
20	2.5	7	30	0.3082	1.9802	10	19.80	99.01
20	2.5	3	40	0.3117	2.0112	10	20.11	100.56
20	2.5	9	5	0.0729	-0.1021	10	-1.02	-5.11
20	2.5	9	10	0.1241	0.3510	10	3.51	17.55
20	2.5	9	15	0.1692	0.7501	10	7.50	37.50
20	2.5	9	20	0.2000	1.0227	10	10.23	51.13
20	2.5	9	30	0.2741	1.6784	10	16.78	83.92
20	2.5	9	40	0.2904	1.8227	10	18.23	91.13

Tabla 14. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 2,0 V.

Concentración inicial de As(III) (ppm)	Potencial (V)	pH	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
20	2	3	10	0.1788	0.8350	10	8.35	41.75
20	2	3	20	0.2793	1.7244	10	17.24	86.22
20	2	3	25	0.3106	2.0014	10	20.01	100.07
20	2	3	30	0.3116	2.0103	10	20.10	100.51
20	2	3	40	0.3111	2.0058	10	20.06	100.29
20	2	7	10	0.1394	0.4864	10	4.86	24.32
20	2	7	15	0.1994	1.0173	10	10.17	50.87
20	2	7	20	0.2458	1.4280	10	14.28	71.40
20	2	7	30	0.3066	1.9660	10	19.66	98.30
20	2	7	50	0.3112	2.0067	10	20.07	100.34
20	2	7	70	0.3098	1.9943	10	19.94	99.72
20	2	7	80	0.3078	1.9766	10	19.77	98.83
20	2	9	10	8.75E-02	0.0271	10	0.27	1.35
20	2	9	15	0.1278	0.3834	10	3.83	19.17
20	2	9	20	0.1638	0.7020	10	7.02	35.10
20	2	9	30	0.2166	1.1699	10	11.70	58.50
20	2	9	50	0.2554	1.5133	10	15.13	75.67
20	2	9	70	0.3013	1.9190	10	19.19	95.95
20	2	9	80	0.3120	2.0136	10	20.14	100.68

Tabla 15. Estudio del efecto del pH a potencial de trabajo de 1,5 V.

Concentración inicial de As(III) (ppm)	Potencial (V)	pH	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
20	1.5	3	10	0.1207	0.3209	10	3.21	16.04
20	1.5	3	20	0.2518	1.4811	10	14.81	74.05
20	1.5	3	30	0.3037	1.9404	10	19.40	97.02
20	1.5	3	35	0.3113	2.0076	10	20.08	100.38
20	1.5	3	40	0.3101	1.9970	10	19.97	99.85
20	1.5	7	10	8.02E-02	-0.0375	10	-0.38	-1.88
20	1.5	7	20	0.13481	0.4458	10	4.46	22.29
20	1.5	7	30	0.18285	0.8709	10	8.71	43.54
20	1.5	7	40	0.21262	1.1343	10	11.34	56.72
20	1.5	7	50	0.23719	1.3518	10	13.52	67.59
20	1.5	7	60	0.25283	1.4902	10	14.90	74.51
20	1.5	9	10	5.02E-02	-0.3030	10	-3.03	-15.15
20	1.5	9	20	8.08E-02	-0.0322	10	-0.32	-1.61
20	1.5	9	40	0.12442	0.3538	10	3.54	17.69
20	1.5	9	50	0.14992	0.5795	10	5.79	28.97
20	1.5	9	60	0.17613	0.8114	10	8.11	40.57



Anexo 4: Oxidación de As(III) a diferentes concentraciones.

Tabla 16. Oxidación de As(III) a diferentes concentraciones, a potencial de trabajo de 1,5 V y pH=3.

Concentración inicial de As(III) (ppm)	Potencial (V)	pH	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
200	2.5	3	10	0.6055	4.6115	20	92.23	46.12
200	2.5	3	20	0.6928	5.3841	20	107.68	53.84
200	2.5	3	30	0.7312	5.7239	20	114.48	57.24
200	2.5	3	40	0.7880	6.2265	20	124.53	62.27
200	2.5	3	50	0.7998	6.3310	20	126.62	63.31
200	2.5	3	60	0.8308	6.6053	20	132.11	66.05
100	2.5	3	10	0.3609	2.4469	20	48.94	48.94
100	2.5	3	20	0.4725	3.4345	20	68.69	68.69
100	2.5	3	30	0.5458	4.0832	20	81.66	81.66
100	2.5	3	40	0.5984	4.5487	20	90.97	90.97
100	2.5	3	50	0.6454	4.9646	20	99.29	99.29
100	2.5	3	60	0.6456	4.9664	20	99.33	99.33
50	2.5	3	10	0.3631	2.4664	10	24.66	49.33
50	2.5	3	20	0.5616	4.2230	10	42.23	84.46
50	2.5	3	30	0.5996	4.5593	10	45.59	91.19
50	2.5	3	40	0.6510	5.0142	10	50.14	100.28
50	2.5	3	50	0.6506	5.0106	10	50.11	100.21
50	2.5	3	60	0.6492	4.9982	10	49.98	99.96
20	2.5	3	5	0.1883	0.9195	10	9.19	45.97
20	2.5	3	10	0.2701	1.6434	10	16.43	82.17
20	2.5	3	15	0.3096	1.9929	10	19.93	99.65
20	2.5	3	20	0.3109	2.0044	10	20.04	100.22
20	2.5	3	30	0.3091	1.9885	10	19.88	99.42

Anexo 5: Evaluación comparativa de las capacidades para la oxidación de As (III) a As (V) de los electrodos modificados.

Tabla 17. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro sin modificar.

Potencial (V)	pH	Concentración inicial de As(III) (ppm)	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
2.5	3	20	30	0.0862	0.0163	10	0.16	0.81
2.5	3	20	40	0.0935	0.0808	10	0.81	4.04
2.5	3	20	50	0.0977	0.1176	10	1.18	5.88
2.5	3	20	60	0.0983	0.1341	10	1.34	6.70
2.5	3	50	10	0.1014	0.1227	10	1.23	2.45
2.5	3	50	20	0.1057	0.1505	10	1.50	3.01
2.5	3	50	30	0.1098	0.1888	10	1.89	3.78
2.5	3	50	40	0.1159	0.2251	10	2.25	4.50
2.5	3	50	50	0.1194	0.2788	10	2.79	5.58
2.5	3	50	60	0.0983	0.3095	10	3.09	6.19

Tabla 18. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro modificado con óxidos de manganeso.

Potencial (V)	pH	Concentración inicial de As(III) (ppm)	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
2.5	3	20	10	0.1246	0.3561	10	3.56	17.81
2.5	3	20	20	0.1567	0.6395	10	6.39	31.97
2.5	3	20	30	0.1840	0.8816	10	8.82	44.08
2.5	3	20	40	0.2123	1.1315	10	11.32	56.58
2.5	3	20	50	0.2480	1.4476	10	14.48	72.38
2.5	3	20	60	0.2683	1.6274	10	16.27	81.37
2.5	3	50	10	0.1731	0.7849	10	7.849	15.70
2.5	3	50	20	0.2395	1.3723	10	13.723	27.45
2.5	3	50	30	0.2961	1.8731	10	18.731	37.46
2.5	3	50	40	0.3356	2.2228	10	22.228	44.46
2.5	3	50	50	0.3728	2.5519	10	25.519	51.04
2.5	3	50	60	0.4037	2.8258	10	28.258	56.52
2.5	3	50	70	0.4336	3.0906	10	30.906	61.81

Tabla 19. Oxidación de As(III) a As(V) por efecto del fieltro modificado con óxidos de manganeso-cobalto.

Potencial (V)	pH	Concentración inicial de As(III) (ppm)	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Factor de dilución	Concentración As(V) (ppm)	% Oxidación del As(III)
2.5	3	20	5	0.1883	0.9195	10	9.19	45.97
2.5	3	20	10	0.2701	1.6434	10	16.43	82.17
2.5	3	20	15	0.3096	1.9929	10	19.93	99.65
2.5	3	20	20	0.3109	2.0044	10	20.04	100.22
2.5	3	20	30	0.3091	1.9885	10	19.88	99.42
2.5	3	50	10	0.3631	2.4664	10	24.66	49.33
2.5	3	50	20	0.5616	4.2230	10	42.23	84.46
2.5	3	50	30	0.5996	4.5593	10	45.59	91.19
2.5	3	50	40	0.6510	5.0142	10	50.14	100.28
2.5	3	50	50	0.6506	5.0106	10	50.11	100.21
2.5	3	50	60	0.6492	4.9982	10	49.98	99.96

