

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL PERÚ



## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

---

---

**“OBTENCION DE RESINAS DE MANGANESO PARA  
INTERCAMBIADORES IONICOS POR OXIDACION DE SALES DE  
MANGANESO CON OZONO”**

---

---

### **Tesis**

Para optar el título profesional de Ingeniero Químico

### **Presentado por:**

Bach. Ávila de la Cruz, Wilber

Bach. Casachagua Cóndor, Dantte Néstor

**HUANCAYO - PERÚ**

**2012**

**ASESOR:**

**Ms. VILCA MORENO, Orlando**

## **DEDICATORIA**

A Dios por demostrarme tantas veces su existencia y con ello darme fuerza para seguir, a mis padres Néstor y Erlinda, a mis hermanos César y Bryan, por su comprensión y ayuda en momentos malos, me han enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento, me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles. A todos, espero no defraudarlos.

**Dante Néstor**

## **DEDICATORIA**

A Dios, porque ha estado conmigo en cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar. A mis padres, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento, depositando su entera confianza en cada reto que se me presentaba sin dudar ni un solo momento en mi inteligencia y capacidad.

**Wilber**

## AGRADECIMIENTO

Al haberse culminado satisfactoriamente la presente tesis, se hace necesario realizar el agradecimiento a todas las personas que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de la tesis, leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndonos paciencia, dándonos ánimo, acompañándonos en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad. Por ello, es para nosotros un verdadero placer utilizar este espacio para ser justos y consecuentes con aquellas personas expresándoles nuestros agradecimientos.

Agradecemos a nuestros padres y hermanos por su confianza y apoyo durante todo este tiempo, gracias por creer en nosotros.

Agradecemos de manera especial y sincera al Ms. Vilca Moreno, Orlando por aceptar realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en nuestro trabajo y su capacidad para guiar nuestras ideas han sido un aporte invaluable.

Agradecemos al Ms. Arturo Misael Melgar Merino, Ms. Andrés Rojas Quinto, Ms. Olga Angulo Gutiérrez e Ing. Gladys Ávila Carhuallanqui por brindarnos sus consejos e ideas, por facilitarnos medios para el desarrollo de la tesis, con su aporte esta tesis concluye satisfactoriamente.

A nuestros docentes a quienes les debemos gran parte de nuestros conocimientos, gracias a su paciencia y enseñanza, un eterno agradecimiento a esta prestigiosa universidad la cual abre sus puertas a jóvenes como nosotros, preparándonos para un futuro competitivo y formándonos como personas de bien.

A todas las personas que nuestra memoria no logra rescatar de nuestra mente y no se encuentran mencionados en este texto, gracias a todos.

## RESUMEN

La tesis "OBTENCION DE RESINAS DE MANGANESO PARA INTERCAMBIADORES IONICOS POR OXIDACION DE SALES DE MANGANESO CON OZONO" tiene como finalidad obtener resinas de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) para uso como intercambiador iónico, mediante la oxidación de sal de manganeso ( $MnSO_4$ ) con ozono mediante el proceso de ozonización. Para realizar este trabajo se utilizó un diseño de investigación experimental de tipo factorial simple  $2^2$  y para efectuarlo se empleó solución de sulfato de manganeso, que fue oxidado a diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$  y temperatura, los resultados obtenidos de manganeso presente en solución disminuye inversamente proporcional respecto al tiempo de 80 minutos que fueron ozonizados. Los análisis, de manganeso presente en solución durante la reacción, se llevó a cabo en el Laboratorio de Análisis Químico de la Universidad Nacional del Centro del Perú – Facultad de Ingeniería Química y las resinas de dióxido de manganeso fue realizado por LABECO-Análisis Ambientales S.R.L. que cuenta con la acreditación ISO/IEC 17025, que garantiza la fiabilidad de los resultados. Los resultados obtenidos de manganeso presente en solución durante la reacción en las siguientes condiciones, fueron: a  $[H_2SO_4]=1$  M y  $T=25$  °C (0,840 g/L; 0,584 g/L; 0,445 g/L; 0,265 g/L y 0,156 g/L);  $[H_2SO_4]=3$  M y  $T=25$  °C (0,840 g/L; 0,694 g/L; 0,438 g/L; 0,245 g/L y 0,120 g/L);  $[H_2SO_4]=1$  M y  $T=70$  °C (0,840 g/L; 0,710 g/L; 0,585 g/L; 0,420 g/L y 0,306 g/L), y  $[H_2SO_4]=3$  M y  $T=70$  °C (0,840 g/L; 0,640 g/L; 0,385 g/L; 0,196 g/L y 0,105 g/L); y con un 43,962 %; 31,046 %; 34,479 % y 38,900 % de manganeso presente en la estructura de la resina obtenida, respectivamente.

Los resultados obtenidos a las condiciones establecidas fueron analizados, donde se estableció las condiciones de operación de concentración de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y temperatura, para la obtención de la resina de dióxido de manganeso con un mayor porcentaje de concentración de manganeso en su estructura fueron, para el ácido sulfúrico de 1 M y una temperatura de 25 °C; y presenta las siguientes características: color negro, polvoriento e insoluble en agua, y presenta un 43,962 % de manganeso en su estructura.

Una vez caracterizado la resina de dióxido de manganeso obtenido se detalló la importancia de ésta como intercambiador iónico, el resultado obtenido en el Análisis de Agua (dureza cálcica) determinó su capacidad de intercambio iónico

del tipo catiónico que es 25 %, equivalente a una captación de 12,024 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  de un total de 48,096 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ .

## INTRODUCCIÓN

En la presente tesis "OBTENCION DE RESINAS DE MANGANESO PARA INTERCAMBIADORES IONICOS POR OXIDACION DE SALES DE MANGANESO CON OZONO", se realizó mediante la oxidación del Mn (II) presente en la sal ( $\text{MnSO}_4$ ) a  $\text{MnO}_2$  en solución ácida por ozonización.

El ozono se puede emplear para eliminar por precipitación oxidante al  $\text{Mn}^{2+}$  de soluciones o de aguas de desecho industrial. Se propone al ozono como oxidante de  $\text{Mn}^{2+}$ , para obtener un dióxido de manganeso con características de intercambio iónico, como las partículas de  $\text{MnO}_2$  producidas por ozonización (DMO) tienen diferentes características químicas y físicas según las condiciones usadas en la ozonización <sup>(11,12,13)</sup>, es de esperarse que sus propiedades de intercambio iónico también sean diferentes, sin embargo, son pocos los estudios en este fin, por lo que aún las condiciones a las que se obtiene este dióxido son poco conocidos. Por eso uno de los propósitos del presente estudio es establecer las condiciones óptimas de ozonización y relacionarlo con la capacidad de intercambio iónico en forma teórica y práctica, en base la característica química que presente el producto, para poder encontrar el precipitado con mayor capacidad.

En este documento se brinda información concerniente al efecto de las variables de concentración de acidez y temperatura sobre la capacidad teórica de intercambio iónico durante la ozonización, y en las características físicas, y químicas de las resinas de dióxido de manganeso obtenido.

En el Capítulo I de la presente tesis, se dan a conocer las nociones generales del manganeso y dióxido de manganeso como conceptos, características, formación u origen, usos, actividades relacionadas; también se presenta información concerniente a su peligrosidad, y propiedades físicas y químicas. Dentro de las propiedades se presentan el estado físico, color, olor, punto de fusión, punto de ebullición y solubilidad; se presenta también información sobre conceptos de sales, gases, reactividad, reacciones en medio acuosos, oxidación, cinética química, proceso de oxidación avanzada y las instrucciones para el muestreo.

En el Capítulo II se presenta la metodología empleada para el análisis de las muestras en solución y las obtenidas en forma precipitado (resina de dióxido de manganeso), los materiales y reactivos requeridos, el procedimiento de forma detallada que se debe seguir para los análisis, que se basaron en normas establecidas para cada análisis, que son: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (3500-Manganeso D-Método del Persulfato) y Norma Técnica Peruana 17025-Calidad de suelos (Método Directo de Llama de aire-acetileno).

En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos en los análisis, mediante gráficos y tablas que ayudan a comprender los resultados y la discusión de resultados.

En la parte final presentamos las conclusiones y recomendaciones obtenidas durante el desarrollo de la investigación.

Esta investigación es muestra de nuestro compromiso con la ciencia en la obtención de mejores condiciones de operación en el proceso de ozonización para así obtener resinas con mayor porcentaje de manganeso en su estructura. Ratificamos nuestro compromiso de seguir investigando con el fin de contribuir a la sociedad.



## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

- ) Obtener resinas de dióxido de manganeso para intercambiadores iónicos por oxidación de sales de sulfato de manganeso con ozono.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ) Establecer la concentración de ácido sulfúrico y temperatura para la obtención de resinas de dióxido de manganeso.
- ) Caracterizar física y químicamente la resina de manganeso obtenido.

## NOMENCLATURA

M: Molaridad (n/V)

N: Normalidad (# eq-g/V)

n: Número de moles de soluto ( $m/\overline{P}$ )

m: Masa del soluto(g)

$\overline{P}$ : Peso molecular (g/mol)

V: Volumen de la solución (L)

$\rho$ : Densidad (g/mL)

Volt: Voltaje (V)

# eq-g: Equivalente gramo ( $m/M_{eq}$ )

$M_{eq}$ : Masa Equivalente ( $\overline{P} / z$ )

z: Número de electrones transferidos.

Q: Caudal de oxígeno vehiculado al sistema (L/h)

t: Tiempo transcurrido (s)

k: Constante de rapidez (mol/L.s)

pH: Potencial de hidrógeno

ppm: Partes por millón.

## ABREVIATURAS

Dióxido de Manganeso por Ozonización	DMO
Dióxido de Manganeso Natural	DMN
Dióxido de Manganeso Producido Electrolíticamente	DME
Dióxido de Manganeso Químico	DMQ
Procesos de Oxidación Avanzada	POA
Fotólisis Ultravioleta de Vacío	UVV
Trihalometanos	TMH

## ÍNDICE DE CONTENIDO

ASESOR	ii
DEDICATORIA	lii
AGRADECIMIENTO	iv
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	vii
OBJETIVOS	ix
NOMENCLATURA	x
ABREVIATURAS	x
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	
<b>1.1 GENERALIDADES DEL MANGANESO Y DIÓXIDO DE MANGANESO</b>	<b>1</b>
1.1.1 Manganeso	1
1.1.2 Dióxido de Manganeso	4
<b>1.2 ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
1.2.1 Producción de Dióxido de Manganeso	5
<b>1.3 SULFATO DE MANGANESO</b>	<b>6</b>
1.3.1 Nombre Sistemático	6
1.3.2 General	6
1.3.3 Propiedad Física	6
<b>1.4 GASES</b>	<b>7</b>
1.4.1 Sustancias que Existen como Gases	7
<b>1.5 OZONO</b>	<b>8</b>
1.5.1 Características Importantes	9
1.5.2 Reactividad	10
<b>1.6 REACCIONES EN DISOLUCIÓN ACUOSA</b>	<b>11</b>
1.6.1 Propiedades Electrolíticas	11
1.6.2 Reacciones de Precipitación	11
1.6.3 Concentración de las Disoluciones	12
<b>1.7 OXIDACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>1.8 CINÉTICA QUÍMICA</b>	<b>13</b>
1.8.1 Rapidez de una Reacción	13
1.8.2 Ley de Rapidez	13

<b>1.9 RESINA</b>	14
<b>1.10 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO</b>	14
1.10.1 Resinas Catiónicas de Ácido Fuerte	14
1.10.2 Resinas Catiónicas de Ácido Débil	15
1.10.3 Resinas Aniónicas de Base Fuerte	15
1.10.4 Resinas Aniónicas de Base Débil	15
<b>1.11 PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA</b>	15
1.11.1 Ventajas	16
1.11.2 Proceso de Ozonización	16
<b>1.12 MUESTREO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRA</b>	21
1.12.1 Envase	22
1.12.2 Identificación de la Toma de Muestra	22
1.12.3 Toma de Muestra para Análisis	22
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>2.1 PROCEDIMIENTO PARA LA PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN</b>	25
2.1.1 Materiales, Reactivos y Equipos	25
<b>2.2 PROCEDIMIENTO PARA MUESTREO EN SOLUCIÓN</b>	27
2.2.1 Materiales	27
<b>2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL ANÁLISIS DE MANGANESO EN SOLUCIÓN Y PRECIPITADO</b>	28
2.3.1 Determinación de la Solución	28
2.3.2 Determinación del Precipitado	29
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
<b>3.1 CONCENTRACIÓN TOTAL DE MANGANESO EN SOLUCIÓN</b>	31
<b>3.2 CONCENTRACIÓN DE MANGANESO EN DMO</b>	39
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES	43
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	44
ANEXOS	47

## ÍNDICE DE TABLAS

1. Algunas sustancias que se encuentran como gases a 25 °C y 1 atm.	7
2. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.	16
3. Condiciones experimentales independientes de las variables del diseño factorial con dos niveles respectivamente.	23
4. Condiciones experimentales que se mantuvieron constante.	24
5. Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1\text{ M}$ ; $T = 25\text{ °C}$ )	32
6. Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3\text{ M}$ ; $T = 25\text{ °C}$ )	32
7. Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1\text{ M}$ ; $T = 70\text{ °C}$ )	33
8. Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3\text{ M}$ ; $T = 70\text{ °C}$ )	34
9. Análisis químico de las muestras de DMO producido a diferentes temperaturas y concentraciones de ácido.	40

## ÍNDICE DE FIGURAS

1. Formación de la molécula de ozono	8
2. Potencial de oxidación de diferentes sustancias	9

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

1. Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	32
2. Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3 \text{ M}$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	33
3. Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ ; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	34
4. Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3 \text{ M}$ ; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	35
5. Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A) 1.0 M; B) 3.0 M.	36
6. Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A) 1.0 M; B) 3.0 M.	36
7. Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ ). A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; B) $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .	38
8. Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3 \text{ M}$ ). A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; B) $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .	38

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Equipo de ozonización - generador de ozono modelo cdp8000 (05 g o <sub>3</sub> /h).	48
ANEXO 2: Descripción del sulfato de hierro.	50
ANEXO 3: Clasificación de solutos en disolución acuosa.	52
ANEXO 4: Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua a 25 °C.	54
ANEXO 5: Serie de actividad para metales, los metales están ordenados de acuerdo con su capacidad de desplazar al hidrógeno de un ácido o del agua.	55
ANEXO 6: Resumen de la cinética de las reacciones de orden cero, primero y segundo orden.	57
ANEXO 7: Reacción de oxidación de manganeso.	58
ANEXO 8: Cálculos en la preparación de muestras.	59
ANEXO 9: Ensayos con ozono.	60
ANEXO 10: Deducción de la relación para la expresión de ozono presente, expresada en gramos.	62
ANEXO 11: Resultados de las corridas para el cálculo de la riqueza en ozono del oxígeno ozonizado.	63
ANEXO 12: Diagrama de potencial-pH para el manganeso en soluciones ácidas a 25 °C.	64
ANEXO 13: Rapidez de reacción en el proceso de ozonización	66
ANEXO 14: Análisis de agua	67
ANEXO 15: Curva de calibración de manganeso	69
ANEXO 16: Fotografías	70
ANEXO 17: Análisis realizados en el laboratorio de agua de la UNCP y LABECO Análisis Ambientales S.R.L.	76



# **CAPÍTULO I**

## **REVISIÓN BIBLIOGRAFÍA**

### **1.1 GENERALIDADES DEL MANGANESO Y DIÓXIDO DE MANGANESO**

#### **1.1.1 MANGANESO**

El manganeso es un metal de transición gris plateado, parecido al hierro, es un metal duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable. El manganeso metal puede ser ferromagnético, pero solo después de sufrir un tratamiento especial.

El manganeso puro se obtiene por la combustión de la pirolusita (dióxido de manganeso) con polvo de aluminio, o por la electrolisis de sulfato de manganeso. Este metal no se da en la naturaleza en estado puro, excepto en los meteoros, pero se encuentra ampliamente distribuido en el mundo en forma de óxidos, silicatos y carbonatos.

#### **A. Tipo Básico**

- Metal

#### **B. Grupo De Strunz**

- Metal de transición (grupo 7) sulfatos

#### **C. Sistema Cristalino/Estructura**

- Cubico.

#### D. Composición Química

- Mn

#### E. Formación u Origen

- Nunca se encuentra en la naturaleza en estado nativo. Debido a su gran afinidad por el oxígeno, generalmente se presenta en forma de óxidos y también en la de silicatos y carbonatos.
- La mena de este mineral mayormente utilizado en la industria es la Pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), de un 63% de manganeso.
- Entre sus combinaciones naturales destacan óxidos, silicatos y carbonatos. Pirolusita o manganesa, rodocrosita son las más importantes.

#### F. Color

- Gris plateado
- Los colores que presenta según el estado de oxidación:
  - ) Rosa (+2)
  - ) Rojo (+3)
  - ) Marrón (+4)
  - ) Azul (+5)
  - ) Verde (+6)
  - ) Violeta (+7)

#### G. Brillo

- Metálico o metaloide.

#### H. Propiedades

- La conductividad eléctrica es un 4% de la del cobre.
- Es reactivo y descompone el agua fría lentamente, desprendiendo hidrogeno.
- Se oxida lentamente en el aire y al calentarlo arde formando el tetraóxido.
- Se disuelve en los ácidos (con desprendimiento de hidrogeno), reduce a los ácido oxidantes.
- A temperatura ambiente reacciona lentamente con los no metales; a elevada lo hace más rápidamente.

#### I. Usos

- El manganeso se consume principalmente en la industria siderúrgica, en la fabricación de pilas secas, y en usos químicos, en la producción de acero, aleaciones ferromanganeso y como agente purificador, pues su gran avidez por el oxígeno y por el azufre, se aprovecha para librar al mineral de hierro de impurezas, obtención de sales de manganeso, entre otras.
- El sulfato de manganeso (II), un sólido cristalino de color rosa, se prepara por la acción de ácido sulfúrico sobre dióxido de manganeso, y se utiliza en tintes para el algodón.
- El permanganato de sodio y el de potasio son cristales de color púrpura oscuro, formados por la oxidación de sales ácidas de manganeso, y se emplean como oxidantes y desinfectantes.

#### J. Observaciones Particulares

- Se sabe que este micromineral es necesario para el crecimiento de los recién nacidos, está relacionado con la formación de los huesos, el desarrollo de los tejidos y la coagulación de la sangre, con las funciones de la insulina, la síntesis del colesterol y como activador de varias enzimas.
- El manganeso se encuentra en frutas secas, granos integrales, las semillas de girasol y de sésamo, la yema de huevo, legumbres y verduras de hojas verdes.

#### K. Actividades Relacionadas

- Extracción
- Fundición y refinado de manganeso
- Fabricantes de: aditivos alimenticios, barnices, baterías, cerámica, fósforos, tinta, medicamentos, pinturas, vidrio, etc.
- Soldadores
- Plantas de tratamiento de aguas.

### 1.1.2 DIÓXIDO DE MANGANESO

El óxido de manganeso (IV) o dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), es un óxido covalente del manganeso. Conocido como pirolusita, es el óxido más importante del manganeso, pero no el más estable. Puede obtenerse artificialmente; se utiliza como agente oxidante y reagente de laboratorio, y en la elaboración de artículos pirotécnicos, fósforos y baterías de pilas.

#### A. IDENTIFICACIÓN

- a. Nombre Comercial
  - Dióxido de manganeso
- b. Sinónimos
  - Pirolusita, óxido de manganeso (IV), peróxido de manganeso
- c. Fórmula Química
  - $\text{MnO}_2$
- d. Peso Molecular
  - 86,94 g/mol
- e. Usos
  - Se utiliza en pinturas y barnices, para pintar cristales y cerámica.
  - Se utiliza como intercambiador iónico.
  - Se utiliza sobre todo para la producción de baterías, para reactivos químicos y ferroaleaciones.
  - Despolarizador de pilas secas, llamadas también pilas tipo Leclanché o de cinc/carbono (Zn/C), también se encuentra en las pilas alcalinas o de cinc/dióxido de manganeso (Zn/ $\text{MnO}_2$ ).

#### B. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

- a. Estado Físico
  - Sólido
- b. Color
  - Negro a negro de color marrón
- c. Olor
  - Inodoro

- d. Punto de Fusión
  - 535 °C
- e. Punto de Ebullición
  - 1961.85 °C
- f. Densidad
  - 5,0 g/cm
- g. Solubilidad en Agua
  - Insoluble

### C. PELIGROS QUÍMICOS

La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 553 °C, produciendo óxido de manganeso (III) y oxígeno, que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con aluminio en presencia de calor intenso.

## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO

Las fuentes de dióxido de manganeso son: el dióxido de manganeso natural (DMN), el producido electrolíticamente (DME) y el dióxido de manganeso químico (DMQ). El DMN puede encontrarse en depósitos minerales que difieren en concentración y tipo. Los tipos de dióxido de manganeso que pueden encontrarse son: Alfa, Beta, Gama, Mu, Épsilon y Delta entre otros, dependiendo del método de preparación y de la temperatura de secado, también se sabe que los dióxidos de manganeso contienen algo de agua en su estructura con formula empírica  $(\text{MnO}_x)_2(\text{OH})$ . La pirolusita o Beta ( $\text{MnO}_2$ ) de estructura tetragonal es la forma cristalina más estable. La forma Alfa ( $\text{MnO}_2$ ) tiene un grado de simetría menor y presenta un grado de cristalinidad mayor cuando se incluye otros iones tales como:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ , en su estructura. La forma cristalina Gama ( $\text{MnO}_2$ ) es moderadamente cristalino. La variación de los difractogramas de

diferentes muestras se debe probablemente a la distorsión de la estructura debido a la existencia de impurezas. El término Delta ( $\text{MnO}_2$ ) es usado para un material no cristalino y muestra dos líneas en el difractograma de rayos X. Épsilon ( $\text{MnO}_2$ ) es una forma desequilibrada de Alfa ( $\text{MnO}_2$ ), Ro ( $\text{MnO}_2$ ) es un dióxido de manganeso artificial del tipo Gama que presenta varios picos angostos en el difractograma de rayos X y da buenos resultados en las pilas secas. El DME es producido por electrólisis de soluciones provenientes de la lixiviación de minerales de manganeso o de soluciones de sulfato de manganeso, mientras que el DMQ se obtiene de la calcinación y oxidación con cloro del mineral de carbonato de manganeso. El dióxido de manganeso se utiliza sobre todo como intercambiador iónico, en la producción de baterías, para reactivos químicos y ferroaleaciones. <sup>(11,12,13,14)</sup>. Es posible el uso del DMO como intercambiador iónico con cadmio en soluciones acuosas, determinando un tiempo mínimo apropiado de duración de las pruebas, donde el tiempo de una hora representa el tiempo necesario para que se lleve a cabo el intercambio iónico, donde se obtuvo que el contenido de cadmio en el DMO es de 12,4 %, lo anterior es porque las concentraciones en solución son de 5,3 a 21 veces más altas que el valor máximo de cadmio intercambiado por el dióxido de manganeso usado por Guy.

### 1.3 **SULFATO DE MANGANESO**

Compuesto inorgánico con la fórmula  $\text{MnSO}_4$ , existe una variedad de hidratos tales como: monohidratado, tetrahidratado, pentahidratado y heptahidratado, el monohidratado es el más común y es de color rosa pálido.

#### 1.3.1 **NOMBRE SISTEMÁTICO**

- Sulfato de manganeso monohidratado

#### 1.3.2 **GENERAL**

- Fórmula:  $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$

#### 1.3.3 **PROPIEDAD FÍSICA**

- Color: rosado

## 1.4 GASES

### 1.4.1 SUSTANCIAS QUE EXISTEN COMO GASES

Vivimos en el fondo de un océano de aire cuya composición porcentual en volumen es aproximadamente de 78 % de  $N_2$ , 21 % de  $O_2$  y 1 % de otros gases, entre los que se encuentra el  $CO_2$ .

El hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor y el cloro existen como moléculas diatómicas gaseosas. Un alótropo de oxígeno, ozono ( $O_3$ ), también es un gas a temperatura ambiente. <sup>(1)</sup>

Tabla N°1.1: Algunas sustancias que se encuentran como gases a 25°C y 1atm.

Elementos	Compuestos
$H_2$ (hidrógeno molecular)	HF (fluoruro de hidrogeno)
$N_2$ (nitrógeno molecular)	HCl (cloruro de hidrógeno)
$O_2$ (oxígeno molecular)	HBr (bromuro de hidrógeno)
$O_3$ (ozono molecular)	HI (yoduro de hidrógeno)
$F_2$ (flúor molecular)	CO (monóxido de carbono)
$Cl_2$ (cloro molecular)	$CO_2$ (dióxido de carbono)
He (helio)	$NH_3$ (amoniaco)
Ne (neón)	NO (óxido nítrico)
Ar (argón)	$NO_2$ (dióxido de nitrógeno)
Kr (kriptón)	$N_2O$ (óxido nitroso)
Xe (xenón)	$SO_2$ (dióxido de azufre)
Rn (radón)	$H_2S$ (sulfuro de hidrógeno)
	HCN (cianuro de hidrógeno)

Fuente: Raymond Chang

De los gases que se indican en la Tabla N° 1.1, sólo el  $O_2$  es esencial para la vida. El sulfuro de hidrogeno ( $H_2S$ ) y el cianuro de hidrógeno (HCN) son muy venenosos, en tanto que otros, como el CO,  $NO_2$ ,  $O_3$  y  $SO_2$  resultan un poco menos toxico. <sup>(1)</sup>

Todos los gases poseen las siguientes características físicas:

- Adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene.
- Se consideran los más comprensibles de los estados de la materia.

- Cuando se encuentran confinados en el mismo recipiente se mezclan en forma completa y uniforme.
- Tiene densidades mucho menores que los sólidos y líquidos.

## 1.5 OZONO

Es una forma alotrópica del oxígeno elemental que en lugar de dos átomos tiene tres. Es un gas de color azulado y olor fuerte, más pesado que el aire. Su masa molecular es de 48, su densidad es de 2144 g/L, se encuentra en estado natural diluido en grandes masas de oxígeno. La capa de ozono (ozonósfera) está comprendida en una región entre los 25 km y 30 km de altitud. Su presencia en la estratosfera es fundamental en nuestro ecosistema, ya que filtra radiación solar y absorbe la fracción ultravioleta que de otra manera alcanzaría la superficie terrestre.

La molécula de ozono  $O_3$ , como se aprecia en la Figura N° 1.1, se forma a partir de la unión de una molécula de oxígeno con otro átomo libre de oxígeno.

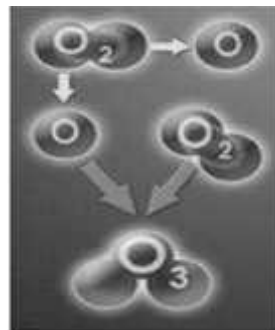


Figura N° 1.1: Formación de la molécula de ozono

Consecuentemente el ozono y los átomos libres, son el resultado de la disociación de las moléculas de oxígeno cuando estas se ven sometidas a una fuerte descarga eléctrica. Por ejemplo, en los tiempos lluviosos después de una tormenta eléctrica se percibe, en el aire ambiental, un aroma más fresco que es característico y que evidencia la presencia de este compuesto.

Aunque es necesaria su generación "in situ" (mediante "descargas eléctricas silenciosas") y su coste inicial es alto, es un potente desinfectante debido a su alta reactividad y de acuerdo con su potencial de



oxidación, esta molécula, según se aprecia en la Figura N° 1.2, constituye uno de los oxidantes más poderosos que se conocen después del fluoruro, con una velocidad de reacción tres mil veces superior a la del cloro. Debido a esto, el ozono oxida hierro, manganeso y otros metales pesados. El ozono se genera comúnmente de combinando un átomo de oxígeno con una molécula de oxígeno ( $O_2$ ), esta reacción es endotérmica y requiere de la aplicación de una gran cantidad de energía. El ozono puede producirse por medio de la aplicación al oxígeno, de luz ultravioleta, por reacción electrolítica y por medio de otras tecnologías nacientes.

### 1.5.1 CARACTERISTICAS IMPORTANTES

- Gas ligeramente azul, de olor característico, que se puede percibir después de una tormenta eléctrica.
- Poco soluble en el agua y muy volátil, se pierde aproximadamente el 10 % por volatilización.
- Tiene alrededor de 3000 mil veces mayor capacidad de desinfección que el cloro.
- No imparte al agua color, olor ni sabor.
- No genera productos químicos nocivos.
- Desinfecta sin dejar olores desagradables permanentes en el agua.
- Desinfectante de mayor eficiencia microbicida, mata a la bacteria por medio de la ruptura de la membrana celular e inactiva los virus, quistes, hongos, toxinas, algas y protozoos, algunos de los cuales no son sensibles a la desinfección con cloro.



Figura N° 1.2: Potencial de oxidación de diferentes sustancias

### 1.5.2 REACTIVIDAD

El ozono en solución acuosa puede reaccionar de dos diferentes maneras:

- Por reacción directa del ozono molecular.
- Por reacción de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua (radicales libres).

En una reacción que siga la vía de radicales, el mecanismo se basa principalmente en la formación de radicales hidroxilo. Existen tres clases de sustancias que pueden afectar el proceso de reacción por radicales libres: iniciadores, promotores e inhibidores.

- Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación de un ión súper óxido ( $O_2^-$ ) a partir de una molécula de ozono. Dichos compuestos pueden ser inorgánicos (iones hidroxilo, iones hidroperóxidos y algunos cationes) u orgánicos (ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas).
- Los promotores de reacciones por radicales libres son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el anión súper óxido ( $O_2^-$ ) a partir de un radical hidroxilo. Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos. Entre los inorgánicos los principales son las especies de fosfatos.
- Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo, sin regenerar el anión súper óxido. Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo y alcoholes terciarios.

Un proceso de radicales libres es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo, se realiza a mayor velocidad lo cual es más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, la eliminación de inhibidores es un factor muy importante en el transcurso de la reacción, con el fin de reducir el consumo de ozono.

## 1.6 REACCIONES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. El soluto es la sustancia presente en menor cantidad, y el disolvente es la sustancia que está en mayor cantidad. Una disolución puede ser gaseosa (como el aire), sólida (como una aleación) o líquida (agua de mar). [2]

### 1.6.1 PROPIEDADES ELECTROLÍTICAS

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un electrólito es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad. Un no electrólito no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua.

Una característica de los electrólitos fuertes es que en disolución se supone que el soluto se disocia 100 % en sus iones (se entiende por disociación la separación del compuesto en cationes y aniones).

Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, yoduro de potasio (KI) y nitrato de calcio  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ , son electrólitos fuertes.

El agua es un disolvente de compuestos iónicos muy eficaz. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene una región positiva (átomos de H) y otra negativa (átomo de O). Estas regiones se denominan “polos” positivo y negativo, por lo que es un disolvente polar.

La hidratación ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

Los ácidos y las bases son electrólitos. Algunos ácidos, como el ácido clorhídrico y el ácido nítrico, son electrólitos fuertes. Se supone que estos ácidos se ionizan completamente en agua. Por otro lado, ciertos ácidos como el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), que le confiere el sabor al vinagre no se ioniza por completo, es decir, son electrólitos débiles. [2]

### 1.6.2 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

La reacción de precipitación es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un

producto insoluble o precipitado. Un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. [2]

#### A. SOLUBILIDAD

Es la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrólitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad. [2]

### 1.6.3 CONCENTRACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

La concentración de una disolución es la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente, o en una cantidad dada de disolución. La concentración de una disolución se puede expresar en muchas formas, la molaridad (M), o concentración molar es una de las unidades más utilizadas en química, que es el número de moles de soluto por litro de disolución. La molaridad se define como,

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

también se puede expresar algebraicamente como,

$$M = \frac{n}{V}$$

donde:

- n: número de moles de soluto.
- V: volumen de la disolución en litros.

Observe que la concentración, al igual que la densidad, es una propiedad intensiva, de manera que su valor no depende de la cantidad de la disolución. [2]

Obs: Es importante recordar que la molaridad se refiere sólo a la cantidad de soluto originalmente disuelto en agua y no toma en cuenta los procesos subsecuentes, como la disociación de una sal o la ionización de un ácido.

## 1.7 OXIDACIÓN

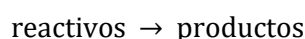
En la antigüedad, los químicos empleaban el término “oxidación” para expresar la combinación de elementos con oxígeno. Sin embargo, actualmente tiene un significado más amplio, ya que también incluye reacciones en las que no participa el oxígeno. La oxidación involucra la transferencia de electrones de sustancias químicas que son tratadas con el agente oxidante, para llegar a un estado en el que puedan formar complejos insolubles. Los métodos de oxidación caen dentro de dos grupos: esos utilizando aditivos como cloro, ozono o aire, o esos que utilizan un medio de filtro. <sup>[1]</sup>

## 1.8 CINÉTICA QUÍMICA

### 1.8.1 RAPIDEZ DE UNA REACCIÓN

La cinética química es el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez con que ocurre una reacción química. La palabra “cinética” sugiere movimientos o cambios. En este caso cinética refiere a la rapidez de reacción, que se refiere al cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

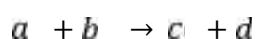
Sabemos que cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general. <sup>[2]</sup>



Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos. En general, es más conveniente expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. <sup>[2]</sup>

### 1.8.2 LA LEY DE RAPIDEZ

Expresa la relación de la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia. Para la reacción general,



La ley de rapidez tiene la forma,

$$r = k[A]^x[B]^y$$

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de rapidez:

- Las leyes de la rapidez siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por tanto, la constante de rapidez de la reacción.
- El orden una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
- El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada. [2]

## 1.9 RESINA

No existe acuerdo en la denominación de la resina, en este trabajo se utilizará la aceptada por la Academia de la Lengua Española, la resina es una sustancia sólida o de consistencia pastosa, insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en los aceites esenciales.

Es una secreción orgánica que producen muchas plantas, particularmente los árboles del tipo conífera. Es muy valorada por sus propiedades químicas y sus usos asociados, como por ejemplo la producción de barnices, adhesivos y aditivos alimenticios. También es un constituyente habitual de perfumes o incienso.

## 1.10 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas de intercambio iónico están destinadas a varios usos, descalcificación, desionización, etc. Dependiendo de la aplicación a la que se destinen existen diferentes tipos.

El tamaño real de las resinas es superior a 0,2 mm, y generalmente inferior a 1 mm.

### 1.10.1 RESINAS CATIONICAS DE ÁCIDO FUERTE

- Intercambian iones positivos (cationes).
- Funcionan a cualquier pH.

- Destinadas a aplicaciones de suavizado de agua, elimina cationes del agua y necesitan gran cantidad de regenerante.

#### **1.10.2 RESINAS CATIÓNICAS DE ÁCIDO DÉBIL**

- Tienen menor capacidad de intercambio.
- No son funcionales a pH bajos.
- Requiere menos ácido para su regeneración.

#### **1.10.3 RESINAS ANIÓNICAS DE BASE FUERTE**

- Intercambian iones negativos (aniones).
- Destinada a aplicaciones de suavizado de agua.
- Elimina los aniones del agua y necesita gran cantidad de regenerante (NaOH).

#### **1.10.4 RESINAS ANIÓNICAS DE BASE DÉBIL**

- Requiere menos sosa para su regeneración.
- No se puede utilizar a pH altos.
- Puede sufrir problemas de oxidación o ensuciamiento.

### **1.11 PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química, también involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo  $\text{OH}^\cdot$ , debido a su elevado potencial redox de 2,80 Volt y con tiempos de reacción muy cortos, solo superado por el flúor; este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. Se debe indicar, sin embargo, que no en todos los POA se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso, ya que el ozono cuenta con un potencial redox de 2,07 Volt con tiempos de reacción menores al radical hidroxilo. En la tabla N° 1.2 se enumeran las principales tecnologías de oxidación avanzada, algunas de las cuales son evaluadas a escala de laboratorio y planta piloto.

Tabla N° 1.2: Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.

Ozonización	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozono/peróxido de hidrógeno	Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos fenton	Ultravioleta/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta/ozono
Plasma no térmico	Fotólisis/fenton
Ultrasonido	Foto catálisis heterogénea

Fuente: CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro/diciembre/vol. 3, número 001 Instituto Colombiano del Petróleo.

### 1.11.1 VENTAJAS

- No solo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Usualmente no generan fangos.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

### 1.11.2 PROCESO DE OZONIZACIÓN

#### A. OXIDACIÓN DE MANGANESO CON OZONO

Oxidantes como el ácido hipocloroso, el cloro, el ácido brómico o el bromo pueden oxidar el Mn(II). Sin embargo, el ozono tiene las siguientes ventajas: no contamina la solución por la introducción de especies no deseadas al sistema, puede aplicarse en soluciones alcalinas o ácidas y tiene un mayor



potencial que los otros oxidantes. Dicho potencial es suficiente para oxidar el Mn (II), inclusive en condiciones altamente ácidas. La oxidación comprende la transferencia de electrones del manganeso y otros químicos tratados por el agente oxidante. El Manganeso reducido ( $Mn^{2+}$ ) es oxidado a ( $Mn^{4+}$ ), el cual forma ( $MnO_2$ ) insoluble.

El ozono puede ser utilizado para la oxidación del hierro y el manganeso. Si no se dosifica cuidadosamente, el ozono puede oxidar el manganeso reducido a permanganato y resultar también en formación de agua rosada. Las partículas de dióxido de manganeso, formadas también por oxidación del manganeso reducido, deben ser coaguladas cuidadosamente para asegurar su retiro.

En general, la oxidación del manganeso presenta mayor dificultad que la oxidación del hierro, debido a que el nivel de reacción es más lento, un tiempo de detención más largo.

## B. BASE TEÓRICA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN

### a. Razón para la Producción de Dióxido de Manganeso

Las razones para la producción de  $MnO_2$  son el uso que se le da para la producción de baterías, para reactivos químicos, ferroaleaciones, y como resinas de intercambio iónico.

#### - Resina de Intercambio Iónico

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos, sólidos e insolubles en agua, que se presentan en forma de esferas o perlas de 0.3 mm a 1.2 mm de tamaño efectivo, aunque también las hay en forma de polvo.

La principal ventaja de las resinas de intercambio iónico es que pueden recuperar su capacidad de intercambio original, mediante el tratamiento con una solución regenerante.

Las resinas de intercambio iónico poseen un radical fijo y un ión móvil o ión de sustitución. El ión móvil es el ión que es intercambiado por iones que desean eliminarse de la solución y este intercambio sólo funciona entre iones de igual carga eléctrica: cationes por cationes y aniones por aniones.

Al producirse el intercambio iónico, la capacidad de la resina comienza a decrecer (sufren la pérdida de sitios de intercambio iónico o sufren la rotura de los enlaces transversales de la resina), debido a que posee una capacidad limitada para la remoción de iones de las soluciones y debido a esto, en un momento dado habrá cedido la mayoría de sus iones de sustitución.

- Pila Seca o Salina (Primaria)

Está formada por una barra de grafito en el centro y corresponde al cátodo (+) y recubierta de una pasta húmeda de  $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MnO_2$  y grafito pulverizado. El ánodo está constituido por un envase de Zn en contacto con la pasta señalada. No es recargable.

El sistema de dióxido de zinc-manganeso, es el tipo más usado de pilas en el mundo; sus usos típicos son, linternas, juguetes, etc. Hay tres variantes para este tipo de pila: la pila Leclanché, la pila de cloruro de zinc y la pila alcalina. La pila Leclanché es la más económica de estas, el ánodo de este tipo de pila es una hoja de aleación de zinc, esta aleación contiene pequeñas cantidades de; plomo, cadmio y mercurio; el electrolito consiste en una solución acuosa y saturada de cloruro de amonio conteniendo 20% de cloruro de zinc; el cátodo está compuesto de dióxido de manganeso

impuro, mezclado con carbón granulado, para crear un cátodo húmedo con un electrodo de carbón.

La pila de cloruro de zinc es realmente una adaptación moderna a la pila de Leclanché. La gran diferencia está que gracias a sellados de plástico, esta pila ha podido terminar con el uso de cloruro de amonio, también el dióxido de manganeso de alta pureza. Este tipo de pila tiene una más larga duración que la pila de Leclanché, también esta pila puede traer confiabilidad satisfactoria si usar mercurio en la aleación de zinc.

La más alta densidad energética de las pilas de zinc-manganeso se puede encontrar en pilas con un electrólito alcalino el cual permite una construcción completamente distinta al resto de su tipo.

- Pila Alcalina (Secundaria)

Las pilas alcalinas son un tipo de pilas eléctricas desechables o no recargable que obtienen su energía de la reacción química entre el zinc y el dióxido de manganeso, empleando hidróxido de potasio como electrolito.

Las pilas alcalinas son comparables a las pilas de zinc-carbono, pero la diferencia es que las pilas alcalinas usan hidróxido de potasio (KOH) como electrolito en vez de cloruro de amonio o cloruro de zinc, en las pilas salinas.

b. Etapas en la Producción de Dióxido de Manganeso

La producción de dióxido de manganeso, fue definida en cuatro etapas, preparación de reactivos, muestreo, filtración del precipitado obtenido (resina de manganeso) y secado, mediante la oxidación de la sal manganeso por ozonización en medio acuoso, en cuanto a eficiencia en respuesta, el potencial de oxidación del ozono es uno de los más poderosos que se conocen después del flúor, debido a esto, el ozono oxida el manganeso y otros metales pesados.

- Preparación de Reactivos: es realizado previo a la inyección de ozono a la muestra acuosa en medio ácido.
- Muestreo: realizado durante el tiempo de ozonización de la muestra, desde el inicio hasta el final, en tiempos previamente establecidos y posteriormente almacenados en envases ya seleccionados.
- Filtración: es realizado una vez acabado el tiempo fijado de ozonización de la muestra, para luego hacer uso de papel filtro previamente seleccionado.
- Secado: es la cuarta y última acción a realizar en la obtención de la resina de manganeso; en este proceso la muestra filtrada es llevada a un desecador por un tiempo de 24 horas.

#### C. PROCESO DE OXIDACIÓN DE MANGANESO CON OZONO

El proceso en el cual ocurre la obtención de dióxido de manganeso, donde se oxida de Mn(II) a MnO<sub>2</sub> por ozonización y donde la reacción de oxidación con ozono puede representarse con la siguiente reacción,



la que puede predecirse empleando el diagrama de potencial-pH para el manganeso en soluciones ácidas (Anexo N° 12).

La energía libre de Gibbs, o simplemente energía libre de esta reacción es de -163,47 kJ/mol, lo que indica que es espontánea.

#### D. CARACTERÍSTICAS DEL DIÓXIDO DE MANGANESO

##### a. Estabilidad y Reactividad

Estable a condiciones normales de manipulación y almacenamiento

##### b. Productos de Descomposición

Pueden formarse emanaciones toxicas de metales cuando se calienta hasta la descomposición.

c. Incompatibilidades

Es incompatible con materiales fácilmente oxidables, azufre, sulfuros, hipofosfitos, cloratos, peróxidos, polvo de aluminio, acetiluro de rubidio, azida de potasio, trifloruro de cloro. Reacciona con ácido clorhídrico para formar cloro gaseoso corrosivo. Calefacción o el roce de este material con materiales orgánicos puede causar un peligro de incendio.

d. Condiciones a evitar

Calor, llamas, fuentes de ignición e incompatibles.

e. Intercambio Iónico

Varios investigadores han estudiado al dióxido de manganeso como intercambiador iónico debido al interés que surgió desde que se detectó su presencia en los residuos del mar, de ríos y de lagos.

El uso de resinas de manganeso ( $MnO_2$ ) como intercambiadores iónicos, tienen un cierto orden de preferencia por los cationes y hay un orden de selectividad, el fierro y el manganeso son adsorbidos preferentemente sobre otros cationes como calcio, magnesio, sodio, potasio, etc. <sup>(15)</sup> El dióxido de manganeso se obtiene por diversos métodos, dando por resultado diferentes tipos. Kosawa estudió las propiedades de intercambio iónico del DMN y del DME, quien señala que las propiedades de intercambiador iónico dependen de las impurezas del dióxido tales como calcio y magnesio y que estas impurezas dependen del origen de la muestra. Este autor propone una relación entre la capacidad de intercambio iónico y el área superficial.

## 1.12 MUESTREO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRA

Se debe asegurar que la muestra sea representativa de la fuente cuya calidad se desea evaluar, la toma de muestra debe realizarse con sumo cuidado, a fin de garantizar que el resultado analítico represente la composición real de la fuente de origen, se debe evitar el deterioro y

contaminación, ya que la calidad de los resultados, depende de la integridad de las muestras que ingresan al mismo.

#### 1.12.1 ENVASE

La selección del envase dependerá del análisis a realizar y la cantidad de muestra a tomar.

A. Envase para Análisis Químico: Se utilizaran envases de plástico o vidrio con buen cierre, no lavar con detergentes, el envase solo puede ser enjuagado con agua destilada. La cantidad para un análisis químico es de aproximadamente de 5 mL-10 mL de solución y 0,5 g – 1,0 g de precipitado.

#### 1.12.2 IDENTIFICACIÓN DE LA TOMA DE MUESTRA

- Identificación unívoca de la muestra (nombre, código, etc.)
- Identificación del tiempo de muestreo, para muestras líquidas.
- Identificación del tiempo total transcurrido en la obtención del precipitado en la reacción.
- Condiciones de muestreo (fecha y hora).
- Nombre de quien realizó el muestreo.
- Tipo de análisis a efectuar.
- Cualquier otra observación que se considere de importancia.

#### 1.12.3 TOMA DE MUESTRA PARA ANÁLISIS

- Si el envase está rotulado verificar que sea el correcto.
- Que el envase tenga una capacidad de por lo menos 50 mL y/o 15 mg.
- Cerrar el envase asegurando su cierre hermético.
- Guardar la muestra en lugar fresco y llevarlo al laboratorio

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento para obtener resina de manganeso por oxidación de sal de manganeso con ozono se realizó en la Universidad Nacional del Centro del Perú- Facultad de Ingeniería Química, se han establecido condiciones experimentales de operación de ácido sulfúrico y temperatura y otras que se mantendrán constantes, las cuales se mencionaran a continuación:

*Tabla N° 2.1: Condiciones experimentales independientes de las variables del diseño factorial con dos niveles respectivamente (máximo y mínimo).*

VARIABLE	INTERVALO	UNIDADES
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	1 y 3	M
Temperatura	25 y 70	°C

*Fuente: Elaboración propia*

Las condiciones de acidez y temperaturas fueron seleccionadas porque tienen influencia en la velocidad de reacción, además fueron manejadas por otros autores.<sup>(10,11 y 12)</sup> que estudiaron las características de descarga eléctrica del dióxido de manganeso. Se seleccionó el intervalo de 1 M y 3 M para el [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], porque el ozono tiene mayor eficiencia oxidando el ión Mn<sup>2+</sup> en medio ácido (Anexo N° 12),

por lo que si se desarrollase en un medio alcalino la eficiencia disminuiría notablemente, involucrando la generación de especies transitorias con elevado poder oxidante como el radical hidroxilo, con tiempos de reacción muy cortos y que es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que nos biodegradable; con respecto a la selección de intervalo de temperatura, que es de 25 °C y 70 °C, fue porque el reactor no cuenta con las dimensiones adecuadas, ya que a mayor temperatura la solución empieza a ebulir, presentando inconvenientes durante el proceso, y a menores temperaturas durante la reacción, presenta menor porcentaje de manganeso en la estructura de la resina. <sup>(10,11y 12)</sup>

Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron las siguientes:

*Tabla N° 2.1: Condiciones experimentales que se mantuvieron constante.*

VARIABLE	VALOR	UNIDADES
Presión parcial de O <sub>3</sub>	1,87x10 <sup>-2</sup>	atm
Flujo de O <sub>2</sub> – O <sub>3</sub>	1	L/min
Agitación	600	rpm

*Fuente: Elaboración propia*

Para luego caracterizar física y químicamente el precipitado obtenido, previo a esto se seleccionaron cinco puntos de los intervalos de tiempo establecidos para el muestreo de la solución experimental, para un posterior análisis de contenido de manganeso total en solución, que más adelante se detallara. (Para más detalle de la reacción de oxidación y cálculos realizados para la preparación de muestra a reaccionar, ver Anexo N° 7 y N° 8).

Durante el procedimiento experimental, que se realizó con un diseño factorial 2<sup>2</sup>, que implica cuatro tratamientos o unidad experimental, dos niveles y dos repeticiones, pero se realizaron cinco repeticiones para cada tratamiento porque la resina de dióxido de manganeso que se obtuvo por cada unidad experimental fue de 0,1 g aproximadamente, y la cantidad mínima requerida por el laboratorio LABECO-Análisis Ambientales es de 0,5 g – 2 g de muestra, y los valores reportados de porcentaje de manganeso presente en la estructura de la resina de dióxido de manganeso, son el promedio de las cinco réplicas.



## 2.1 PROCEDIMIENTO PARA LA PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN

### 2.1.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

#### A. Materiales

- 1 probeta de 10 mL .
- 2 embudos de vidrio.
- 1 tapón bihoradado.
- 1 fiola de 200 mL .
- 1 fiola de 250 mL .
- 4 vasos de precipitación de 150 mL .
- 1 pipeta de 10 mL .
- 1 pipeta de 1 mL .
- 2 matraces de Erlenmeyer de 250 mL .
- 1 pro-pipeta.
- 1 Pizeta
- 2 lunas de reloj
- 1 manguera de polietileno de 30 cm .
- 1 cronómetro.
- 1 barra magnética.
- 4 botellas de polietileno de 500 mL .
- 1 varilla de vidrio
- Guantes quirúrgicos desechables.
- Balón de oxígeno.
- Papel filtro cuantitativo Watman N° 42.
- Termómetro 0-100 °C .
- Lentes de polietileno transparente/Goal/ANSI 287-1
- Mascarilla M 7502-3M/ 7581-CE0086 en 140:1948.
- Filtros N101H P100/P3-BR 111 1207.
- Balanza analítica Shimadzu AUX220 (N° dígitos: 05, claros de visualizar)
- Regulador de voltaje/Alto desempeño/Corrige altos voltajes/Model:B-AVR 1006/ imput capacity 1200W/Weight 1.2 kg/lbs/ISO9001:2000/CDP (Chicago Digital Power)
- Manómetro/Modelo N°ME8978 (lbf/in<sup>2</sup>;Kgf/cm<sup>2</sup>)

## B. Reactivos

- Sulfato de manganeso monohidratado.
- Ácido sulfúrico químicamente puro.
- Sulfato de hierro pentahidratado.
- Agua destilada.

## C. Equipos

- Generador de ozono modelo CDP8000.
- Agitador magnético con calefacción VWR International 375/ Hotplate&Stirrer.
- Campana extractora de gases/C4 control de contaminación LTDA/Modelo:MEX90/Serie:510703/Fases:2

Antes de la puesta en marcha de la reacción se adquirió los accesorios necesarios para tener un sistema integrado. Posteriormente, se procedió con la instalación de todo el sistema teniendo en cuenta las dimensiones y el espacio necesario en el ambiente del Laboratorio de Química Analítica Cuantitativa.

Una vez realizado lo mencionado, se procede de la siguiente forma:

### ➤ Procedimiento Previo

- Preparar la muestra solución de sulfato de manganeso en solución ácida (ácido sulfúrico).
- Calibrar el flujo de salida de gas con el flujometro.

### ➤ Procedimiento de Operación

- Encender el equipo de ozonización y asegurarse que no exista fuga alguna en la conexión con el balón de oxígeno y con el reactor de vidrio (matraz Erlenmeyer de 250 mL).
- Colocar 200 mL de solución de Mn (II) con concentración de 1 g/L en el reactor de 250 mL a una concentración dada de ácido sulfúrico. El reactor tendrá un tapón de jebes con dos orificios que se emplearán para la entrada y salida de los gases. Se ajustaron la temperatura y la velocidad de agitación antes de la inyección de la mezcla de  $O_2-O_3$ .

Cuatro muestras de 20 mL fueron sacadas de la solución durante la oxidación y una antes de la inyección de ozono, para luego ser analizados.

- Los gases de salida se burbujearán en una solución saturada de sulfato ferroso pentahidratado para descomponer totalmente el ozono.
- Al terminar la prueba, el precipitado de DMO se filtrará, luego se llevará a un desecador durante 24 horas a temperatura ambiente, para luego ser analizados, como se muestra en la Fotografía 1.



*Fotografía 2.1: Puesta en marcha de la reacción por ozonización*

## **2.2 PROCEDIMIENTO PARA MUESTREO EN SOLUCIÓN**

### **2.2.1 MATERIALES**

- Jeringas descartables de polietileno de 20 mL .
- Envases de polietileno de 50 mL .
- Guantes de polietileno descartables.
- Cronómetro.

Las muestras que se tomaron durante la reacción de oxidación son de 20 mL en cada intervalo establecido, fueron 5 muestras durante 80 minutos.

El procedimiento de muestreo durante la reacción fue realizada por jeringas descartables, para luego ser almacenadas en frascos de polietileno previamente rotulados (Fotografía 2).



Fotografía 2.2: Muestras en solución durante la reacción por ozonización.

## 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL ANÁLISIS DE MANGANESO EN SOLUCIÓN y PRECIPITADO ( $MnO_2$ )

Los análisis se llevaron a cabo en los Laboratorios: LABECO-Análisis Ambientales S.R.L. la cual cuenta con acreditación ISO/IEC 17025 y el Laboratorio de Análisis Químico de la Universidad Nacional del Centro del Perú – Facultad de Ingeniería Química.

### 2.3.1 DETERMINACIÓN DE LA SOLUCIÓN

#### A. Análisis de Manganeso

##### a. Reactivos

- Reactivo especial ( $H_2SO_{4cc}$ ,  $HNO_{3cc}$ ,  $H_2O_{destilada}$ ,  $H_3PO_4$  y  $AgNO_3$ )
- Persulfato amónico  $[(NH_4)_2S_2O_8]$
- Solución de manganeso patrón
- Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )
- Ácido nítrico ( $HNO_{3cc}$ )
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_{4cc}$ )
- Solución de nitrito sódico ( $Na_2NO_2$ )
- Oxalato de sodio ( $Na_2C_2O_4$ )
- Bisulfito sódico ( $NaHSO_3$ )

##### b. Equipo

- Espectrofotómetro HANNA modelo SQ2800

##### c. Procedimiento

- Si se ha preparado una muestra digerida según las indicaciones de reducción de la materia orgánica y/o los cloruros en exceso, llévase con la pipeta una porción que

contenga 0,05 mg a 2,0 mg de Mn a un Erlenmeyer de 250 mL. Añádase agua destilada hasta 90 mL, si es necesario.

- Añádase 5 mL de reactivo especial y una gota de  $H_2O_2$  a una porción adecuada de muestra, concéntrese hasta 90 mL por ebullición o dilúyase hasta 90 mL. Añádase 1 g de persulfato amónico, llévese a ebullición y déjese hervir durante un minuto. No calentar en baño maría. Sepárese de la fuente de calor, déjese reposar 1 minuto y enfríase al caño.
- Una ebullición demasiado prolongada da lugar a la descomposición del exceso de persulfato, y por consiguiente, a la pérdida de color del permanganato, un enfriamiento demasiado lento tiene el mismo efecto.

### 2.3.2 DETERMINACIÓN DEL PRECIPITADO

#### A. Análisis de Manganeso

##### a. Equipos y Materiales

- Balanza analítica, precisión 0,1 mg .
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- Plancha de calentamiento.
- Embudos de polipropileno.
- Vasos de precipitación de 250 mL .
- Espátula, pincel, frasco lavador, varilla de vidrio con punta de goma.
- Lunas de reloj.
- Pinza para vasos.
- Probeta o dosificador de ácidos.
- Fiolas de 25 mL, 50 mL, 100 mL y 200 mL .
- Pipetas volumétricas.

##### b. Procedimiento

- Pesar 0,2 g – 2,0 g de muestra en un vaso de 250 mL .

- Adicionar 10 mL de ácido nítrico (4:1), 5 mL de ácido clorhídrico (4:2) y 2 mL de ácido perclórico (4:3), cubrir con luna de reloj y digerir en la plancha a 200 °C hasta que la muestra quede pastosa.
- Retirar, enfriar y retomar la muestra con ácido clorhídrico (4:2), al 10 % de la capacidad de la fiola de trasvase, (medio final de la muestra), llevar a la plancha y calentar hasta disgregar las sales.
- Enfriar, enjuagar la luna de reloj, el interior del vaso y luego trasvasar a la fiola respectiva. Enrasar con agua desionizada y homogeneizar.
- De ser necesario hacer la dilución respectiva.
- Los estándares de calibración deben tener el mismo medio final que la muestra, al igual que los patrones y diluciones.
- Los elementos son cuantificados en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

#### B. Expresión de Resultados

$$\text{ppm} = \frac{\text{lectura} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{volumen}(\text{mL}) \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}(\text{g})}$$

$$\% = \frac{\text{lectura} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{volumen}(\text{mL}) \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}(\text{g}) \times 10\,000}$$

#### C. Control de Calidad

- Las muestras se analizan por duplicado en análisis tipo lote y por triplicado en análisis tipo dirimencia.
- Con cada batch de muestras se corren patrones internos y/o material de referencia certificado y blanco reactivo.

## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

#### **3.1 CONCENTRACIÓN TOTAL DE MANGANESO EN SOLUCIÓN**

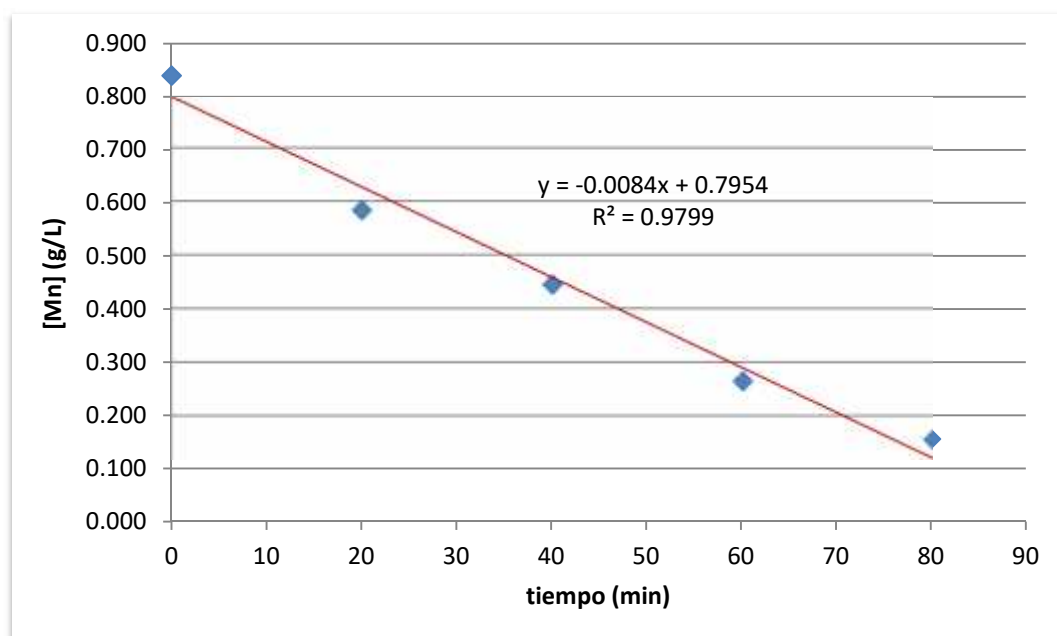
- La concentración total de manganeso comprende la cantidad de manganeso presente en solución durante el proceso de oxidación.
- Se observa como la concentración total de manganeso disminuye, a medida que transcurre el tiempo, llegando a niveles bajos de concentración total de manganeso.
- Las tablas y figuras que se presentan a continuación representan los resultados obtenidos en los cinco puntos seleccionados durante la reacción de oxidación en los tiempos establecidos.
- Las muestras extraídas durante la reacción de oxidación, fueron analizadas por el Laboratorio de Análisis Químico de la Universidad Nacional del Centro del Perú – Facultad de Ingeniería Química.
- Previamente a la presentación de los resultados obtenidos, hay que indicar que el equipo de ozonización es eficiente. Estos resultados se deben a la eficiencia del equipo en la que se tuvo mucho cuidado en el control de las variables, lo cual permitió las condiciones adecuadas.

Tabla N° 3.1: Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1 M$ ;  $T = 25\text{ }^\circ C$ )

Tiempo (min)	[Mn](g/L)	[Mn] (mg/L)
0	0,840	840
20	0,584	584
40	0,445	445
60	0,265	265
80	0,156	156

Fuente: Elaboración propia

Gráfica N° 3.1: Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1 M$ ;  $T = 25\text{ }^\circ C$ ).



Fuente: Elaboración Propia

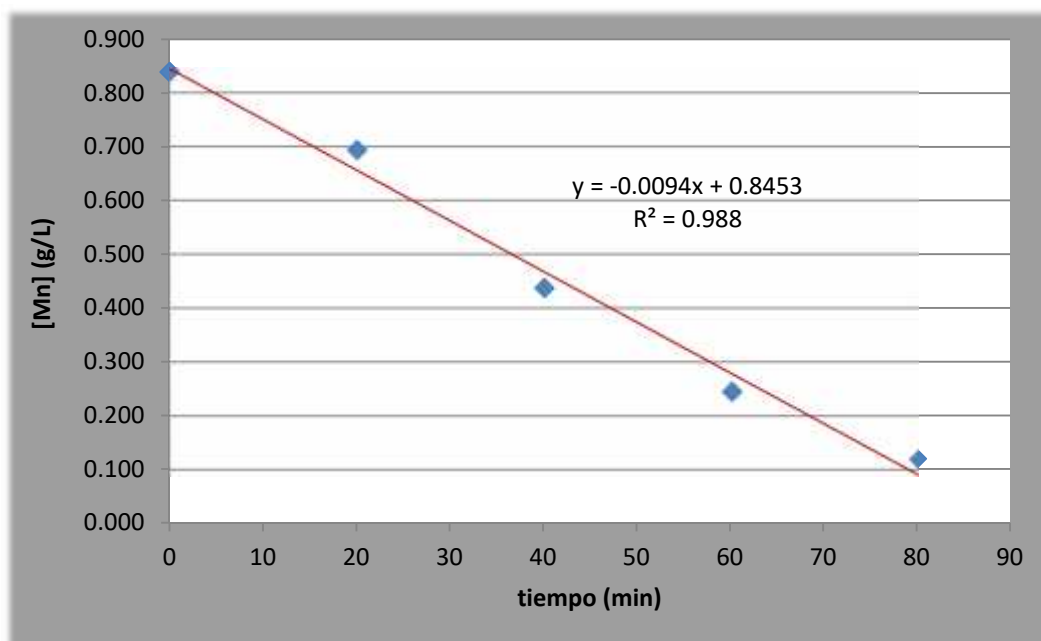
Tabla N° 3.2: Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3 M$ ;  $T = 25\text{ }^\circ C$ )

Tiempo (min)	[Mn](g/L)	[Mn] (mg/L)
0	0,840	840
20	0,694	694,2
40	0,438	438
60	0,245	245,4
80	0,120	120

Fuente: Elaboración propia



Gráfica N° 3.2: Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3 M$ ;  $T = 25\text{ }^\circ C$ ).



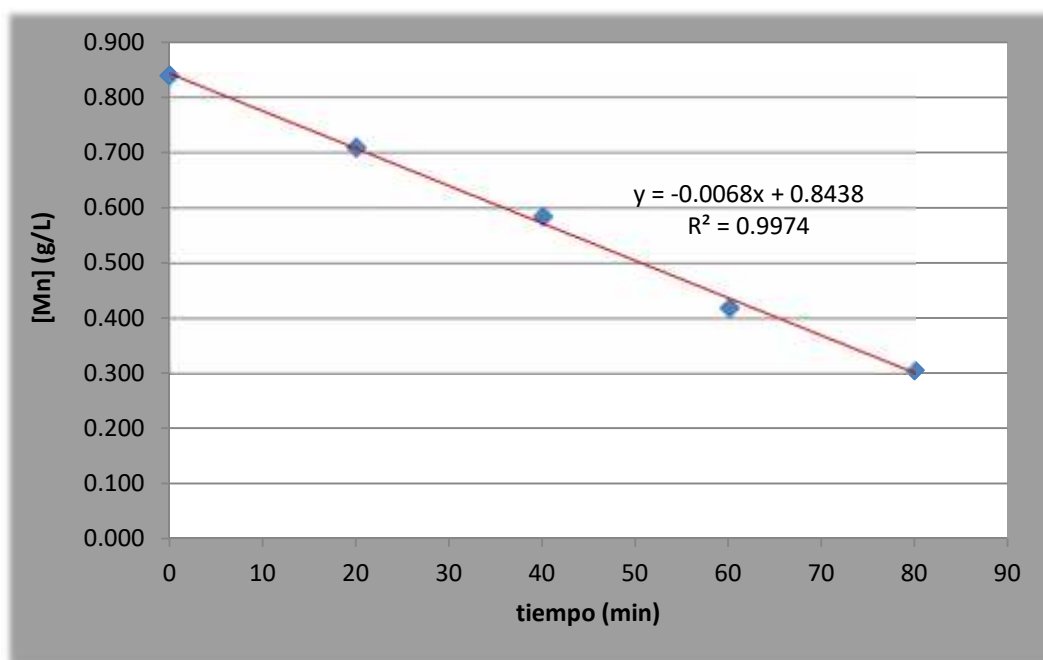
Fuente: Elaboración Propia

Tabla N° 3.3: Datos de la concentración de manganeso total en solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1 M$ ;  $T = 70\text{ }^\circ C$ )

Tiempo (min)	[Mn](g/L)	[Mn] (mg/L)
0	0,840	840
20	0,710	710
40	0,585	585
60	0,420	420
80	0,306	306

Fuente: Elaboración propia

Gráfica N° 3.3: Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 1 M$ ;  $T = 70\text{ }^\circ C$ ).



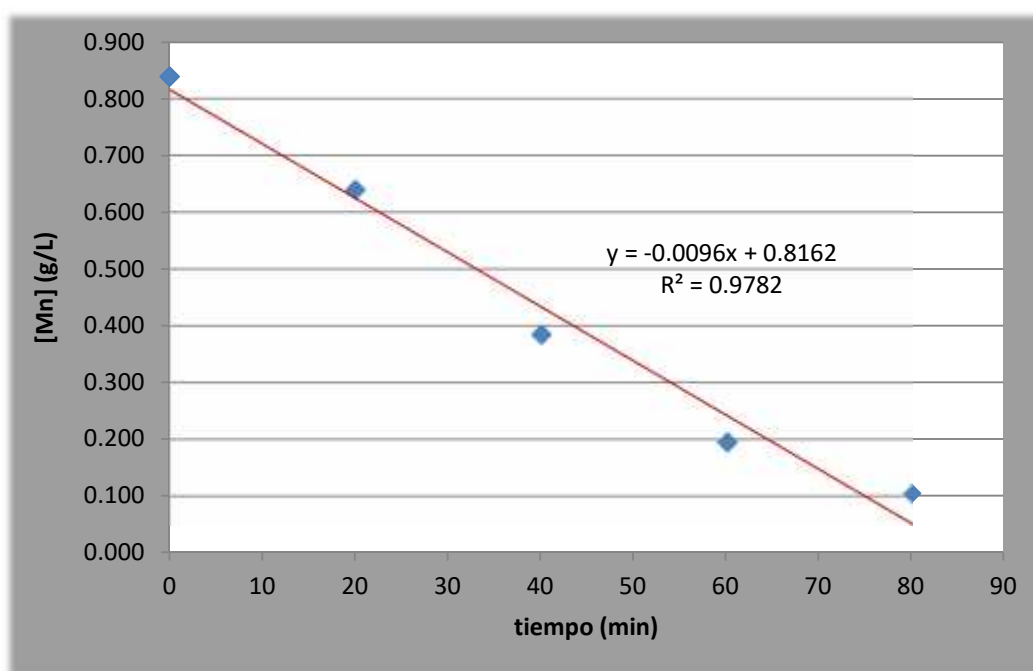
Fuente: Elaboración Propia

Tabla N° 3.4: Datos de la concentración de manganeso total en la solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3 M$ ;  $T = 70\text{ }^\circ C$ )

Tiempo (min)	[Mn](g/L)	[Mn] (mg/L)
0	0,840	840
20	0,640	640
40	0,385	385,4
60	0,196	195,6
80	0,105	104,6

Fuente: Elaboración propia

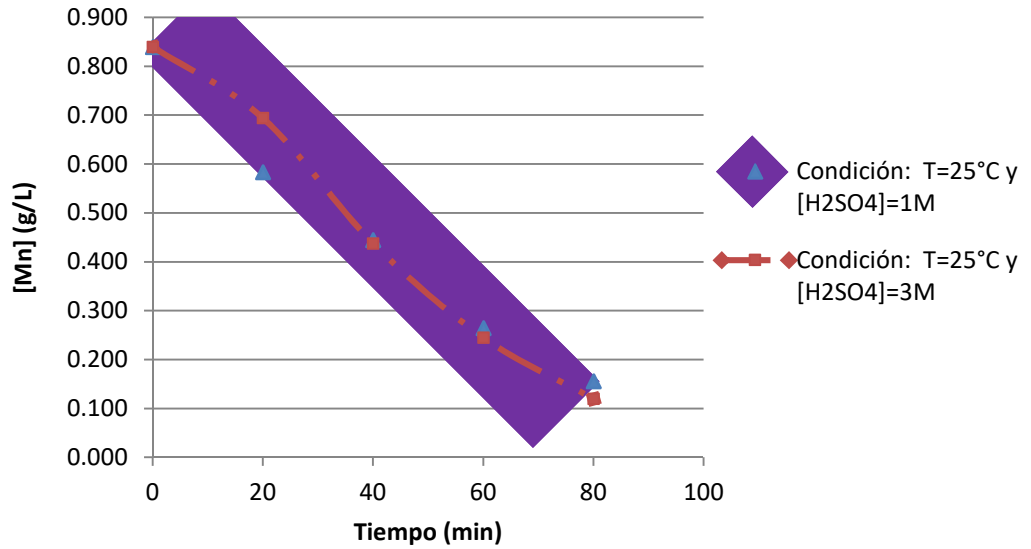
Gráfica N° 3.4: Ozonización de la solución de sulfato de manganeso, variación de la concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo. ( $[H_2SO_4] = 3 M$ ;  $T = 70\text{ }^\circ C$ ).



Fuente: Elaboración Propia

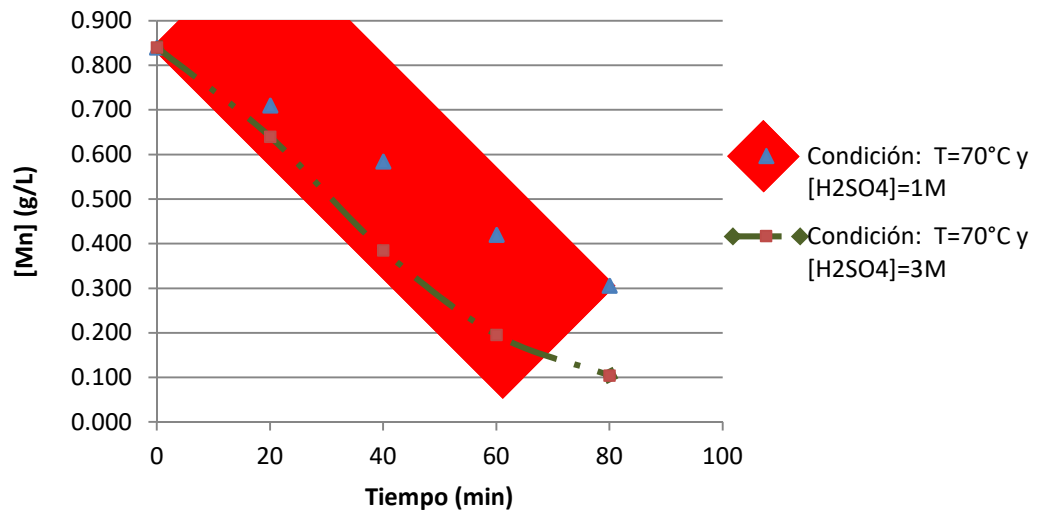
En las gráficas N° 3.1, N° 3.2, N° 3.3 y N° 3.4, se observa que los valores de concentración total de manganeso presentes en solución (varía desde 0,840 g/L a 0,156 g/L; 0,840 g/L a 0,120 g/L; 0,840 g/L a 0,306 g/L y de 0,840 g/L a 0,105 g/L respectivamente) a diferentes condiciones, los cuales presentan una tendencia lineal respecto al tiempo, ya que los valores  $R^2$  en los gráficos mencionados (son de 0,9799; 0,9880; 0,9974 y de 0,9782) los cuales se aproximan a la unidad. La disminución de la concentración de manganeso en las gráficas mencionadas, se debe a que el Mn (II) presente en la sal utilizada está siendo oxidado por el ozono, dando lugar a la formación de  $MnO_2$  en forma de precipitado.

Gráfica N° 3.5: Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. (T = 25 °C). A) 1.0 M; B) 3.0 M.



Fuente: Elaboración Propia

Gráfica N° 3.6: Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. (T = 70 °C). A) 1.0 M; B) 3.0 M.

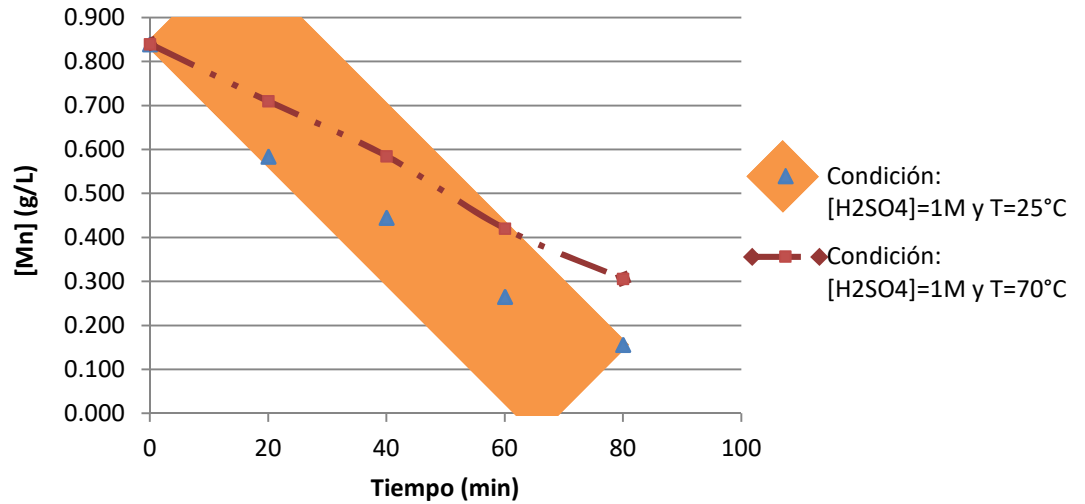


Fuente: Elaboración Propia

En las gráficas N° 3.5 muestra la variación de la concentración de manganeso en solución respecto al tiempo de ozonización, a diferentes concentraciones de acidez (1 M y 3 M) de ácido sulfúrico a 25 °C, donde se aprecia que a mayor concentración de acidez y a una temperatura constante, la concentración de manganeso disminuye ligeramente más rápido (de 0,156 g/L a 0,120 g/L) y la gráfica N° 3.6 muestra la variación de la concentración de manganeso en solución respecto al tiempo de ozonización, a diferentes concentraciones de acidez (1 M y 3 M) y a 70 °C, donde se aprecia que a mayor concentración de acidez y a una temperatura constante, la concentración de manganeso disminuye más rápido (de 0,306 g/L a 0,105 g/L) durante la reacción.

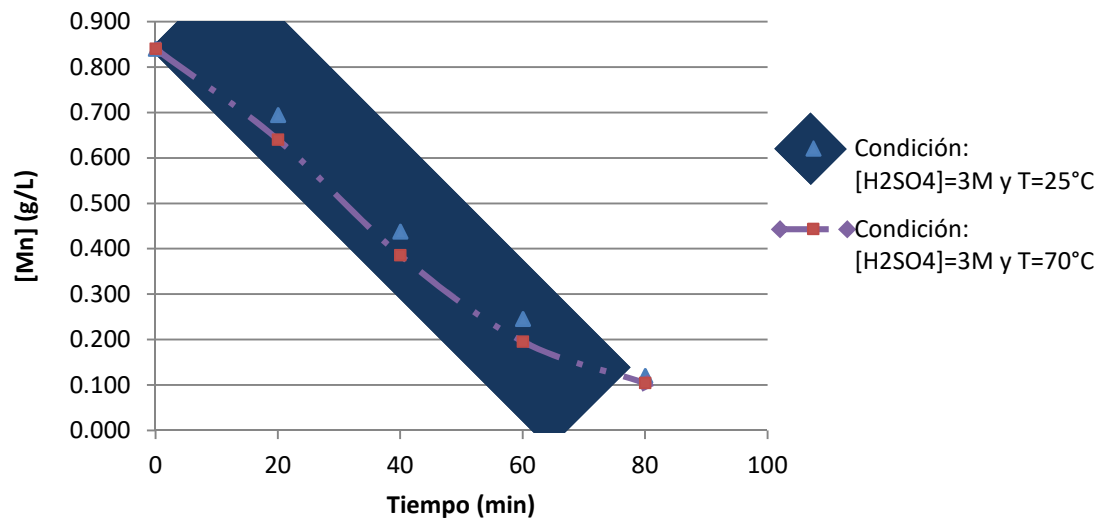
Resumiendo lo anterior, el incremento en la concentración de acidez a 25 °C, presenta una concentración de manganeso total en solución ligeramente menor, de forma contraria, a 70 °C la concentración final de manganeso total en solución es considerablemente menor durante la reacción. El ozono a menor temperatura es estable, y la temperatura proporciona la energía térmica suficiente en la condición (25 °C, 1 M) para mantener estable los núcleos formados, suprimiendo el tiempo de inducción en un corto lapso de tiempo, iniciando la reacción (1.1) de manera inmediata, que no ocurre lo mismo para la condición (25 °C, 3 M) porque no proporciona la energía suficiente para que disminuya el tiempo de inducción y se dé la reacción (1.1), pudiéndose observar el tiempo de inducción, (Anexo 16 H-F) y (Anexo 12); y que a mayor concentración aumenta la velocidad de reacción, pero a mayor temperatura el ozono es inestable, si bien en la condición (70 °C, 1 M) la reacción (1.1) inicia de manera rápida (etapa de inducción se da en un corto lapso de tiempo), la temperatura no es la adecuada, provocando una reacción no óptima, y a (70 °C, 3 M) la temperatura no proporciona la energía suficiente para que disminuya el tiempo de inducción, siendo observable este tiempo, (Anexo 16 G-I) y (Anexo 12), pero al momento de comienzo de la reacción (1.1), proporciona la energía suficiente para mantener estable los núcleos formados, y con una concentración de acidez mayor la reacción se desarrolla de forma rápida, compensando el tiempo previo de la inducción.

Gráfica N° 3.7: Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[H_2SO_4] = 1 M$ ). A) 25 °C; B) 70 °C.



Fuente: Elaboración Propia

Gráfica N° 3.8: Variación de concentración total de manganeso en solución respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[H_2SO_4] = 3 M$ ). A) 25 °C; B) 70 °C.



Fuente: Elaboración Propia

En las gráficas N° 3.7 muestra la variación de la concentración de manganeso en solución respecto al tiempo de ozonización, a diferentes temperaturas (25 °C y 70 °C) y a 1 M de acidez, donde se aprecia que a

menor temperatura y a una concentración de ácido constante, la concentración de manganeso disminuye más rápido (de 0,306 g/L a 0,156 g/L) y la gráfica N° 3.8 muestra la variación de la concentración de manganeso en solución respecto al tiempo de ozonización, a diferentes temperaturas (25 °C y 70 °C) y a 3 M de acidez, donde se aprecia que la temperatura no afecta significativamente en la disminución de la concentración manganeso total en solución (de 0,120 g/L a 0,105 g/L) durante la reacción.

Resumiendo lo anterior, el incremento de la temperatura, a una acidez de 1 M presenta una mayor concentración final de manganeso total en solución y de forma contraria, a 3 M la concentración final de manganeso total en solución es ligeramente menor durante la reacción. Por tanto, para la primera condición, el incremento de la temperatura proporciona la energía suficiente para mantener estable los núcleos formados, pero el ozono es inestable a temperaturas elevadas (reducción del periodo de vida media), la etapa de inducción (tiempo que tarda el potencial en alcanzar un valor constante) ocurre en un corto lapso de tiempo para dar paso al inicio de la reacción (1.1), (Anexo F-G); sabiendo que a mayor concentración aumenta la velocidad de reacción, la temperatura no proporciona la energía suficiente para que disminuya el tiempo de inducción y de paso a la reacción (1.1) en la condición (25 °C, 3 M), pero si lo hace para la condición (70 °C, 3 M) y mantener estable los núcleos formados, (Anexo 16 H-I).

### **3.2 CONCENTRACIÓN DE MANGANESO EN DMO**

- La concentración de manganeso en DMO comprende la cantidad de manganeso presente en las resinas obtenidas, durante el proceso de oxidación.
- La tabla que se presenta a continuación representa los resultados obtenidos de los cuatro experimentos a diferentes condiciones de concentración y temperatura durante la reacción de oxidación.
- Las muestras obtenidas de dióxido de manganeso en forma de precipitado durante la reacción de oxidación a diferentes condiciones fueron realizados por LABECO-Análisis Ambientales S.R.L. la cual cuenta con acreditación ISO/IEC 17025, la cual garantiza la fiabilidad de los resultados.

- Previamente a la presentación de los resultados obtenidos, hay que indicar que el equipo de ozonización es eficiente. Estos resultados se deben a la eficiencia del equipo en la que se tuvo mucho cuidado en el control de las variables manejadas, lo cual permitió las condiciones adecuadas.

Tabla N° 3.5: Análisis químicos de las muestras de DMO producido a diferentes temperaturas y concentraciones de ácido.

Condiciones de ozonización		Composición		
$H_2SO_4$ M	Temperatura °C	mg/kg	Mn %	MnO <sub>2</sub> %
1	25	439620.76	43,962	-
1	70	388999.02	34,479	-
3	25	310455.90	31,046	-
3	70	344788.87	38,900	-
*EMD (IC N°2)			59,72	91,65
*CMD (IC N°5)			61,23	91,57

Fuente: Elaboración propia.

\*EMD IC N°2: International Common Electrolytic Manganese Dioxide, N°5 Estándar internacional producido por la Asociación Internacional de Baterías.

La tabla N° 3.5, muestra los resultados de los análisis químicos de las muestras de dióxido de manganeso obtenidas durante el proceso de ozonización, a diferentes temperaturas y concentraciones de acidez, también se muestran los análisis de dos estándares de dióxido de manganeso a modo comparativo. La cantidad de manganeso en las muestras disminuye (de 43,962 % a 34,479 %) con respecto al incremento de la temperatura, a una acidez constante de 1 M, ya que el ozono es inestable a altas temperaturas (inestable) y aumenta (de 31,046 % a 38,900 %) a una acidez de 3 M, porque la temperatura proporciona la energía térmica suficiente para reducir el tiempo de inducción y mantener estable los núcleos formados aunque el ozono es inestable; mientras que las muestras producidas al incrementar la acidez, a una temperatura constante de 25 °C, la cantidad de manganeso disminuye (de 43,962 % a 31,046 %), ya que a menor temperatura el ozono es estable, pero no proporciona la energía suficiente a la condición (25 °C, 3 M) para que disminuya el tiempo de inducción y se dé la reacción (1.1), y aumenta (de 34,479 % a 38,900 %) a una temperatura de 70 °C, ya que la temperatura proporciona la energía suficiente para mantener los núcleos formados una vez ocurrido el tiempo de inducción y porque se trabaja con mayor acidez la



reacción (1.1) ocurre es rápida, compensando la demora durante el tiempo de inducción.

Las muestras de los estándares presentan un mayor contenido de manganeso que las muestras producidas por ozonización, por lo que se tendrá que buscar en futuros trabajos de investigación, las condiciones adecuadas para obtener una resina con mayor porcentaje de manganeso en la estructura de la resina de  $\text{MnO}_2$ .

Por lo tanto a una temperatura de 25 °C y una acidez de 1 M, proporcionan las condiciones apropiadas para la obtención de dióxido de manganeso (resina de manganeso) con mayor porcentaje de manganeso en su estructura.

## CONCLUSIONES

1. El ozono es un fuerte oxidante capaz de oxidar al Mn (II) en soluciones ácidas de sulfato de manganeso. La reacción de oxidación de Mn (II) ocurre de acuerdo a la reacción (1.1) y sigue una cinética de orden cero con respecto a la concentración de Mn (II).
2. Se obtuvo a diferentes condiciones de acidez y temperatura (tabla N° 3.5) las resinas de óxido de manganeso por oxidación de las sales de sulfato de manganeso monohidratado con ozono, que dieron como resultado: 43,962 % Mn; 34,479 % Mn; 31,046 % Mn y 38,900 % Mn en su estructura respectivamente.
3. La muestra obtenida de dióxido de manganeso (resina) a baja temperatura y baja acidez tiene las siguientes cualidades: presenta un 43,962 % de manganeso en su estructura, de color negro, polvoriento e insoluble en agua, que sirvió para establecer la condición de operación de concentración de ácido sulfúrico y temperatura que son de 1 M y 25 °C, debido a que se obtiene un mayor porcentaje de manganeso en la estructura de la muestra.
4. La muestra obtenida a alta acidez y baja temperatura presenta un 31,046 % de manganeso en la estructura de la resina, que significa una menor concentración de manganeso en la estructura de la resina obtenida, la cual también fue de gran importancia ya que se logró establecer las condiciones de operación poco optimas de ácido sulfúrico y temperatura que son de 3 M y 25 °C, con las mismas características de color, aspecto e insolubilidad.
5. Las condiciones de ozonización, que son concentración de ácido sulfúrico y temperatura, influyen en la obtención de la resina de dióxido de manganeso.

## RECOMENDACIONES

1. Hacer uso del generador de ozono modelo CDP8000, ubicado en el laboratorio de Química Analítica Cuantitativa de la Universidad Nacional del Centro del Perú – Facultad de Ingeniería Química, para realizar trabajos de investigación y así conocer a fondo el proceso de oxidación avanzada con ozono.
2. Teniendo en cuenta las características de la resina obtenida se debe implementar al sistema de ozonización con un equipo adecuado que mida bajas presiones a la salida de ozono producido y/o generado, con el fin de optimizar el proceso.
3. Hacer uso de lentes y mascarilla con filtros adecuados para trabajar con el equipo generador de ozono, ya que el ozono es altamente tóxico.
4. En el proceso de ozonización, se sugiere que se permanezca dentro del área de trabajo solo el tiempo que se requiera, y permanecer fuera la mayor parte del tiempo, para así evitar mayor contacto con el ozono.
5. Teniendo en cuenta las características del dióxido de manganeso obtenido se debe realizar más trabajos relacionados con el tema, el cual incluya: producción de baterías, uso como intercambiador iónico en el tratamiento de aguas de desecho industrial o minera, etc.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Chang, R. Química, Cuarta Edición. Editorial Mc Graw Hill España 1992. Pág. 172-201, 136 y 838.
- [2] Chang R. Química, Décima Edición. Editorial Mc Graw Hill Companies, Inc. Mexico 2010, D.F. Pág. 80-86, 88-90, 94-96, 99-100, 103-104, 106, 122-145, 174-188, 196-198, 558-579,
- [3] Lippmann, M. Health effects of ozone, a critical review. J. Am. Air Pollut 1989. Control Assoc 39, Pág. 672-695.
- [4] Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1993), "Obtención de dióxido de manganeso por oxidación con ozono en presencia de otros iones", En japones en las memorias del Congreso de Primavera, auspiciado por el Instituto Japonés de Metales en Tokio, Pág. 85-88.
- [5] Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1993), "Características de descarga eléctrica del dióxido de manganeso producido por oxidación con ozono en presencia de otros iones", En japonés en las memorias del Congreso de Primavera, auspiciado por el Instituto Japonés de Metales en Tokio, Pág. 87-88.
- [6] Pourbaix, M . (1963), Atlas of equilibre electrochimiques a 25 °C, Gauthier-Villars & Cie. Editorial – Imprenta -Library Paris, Pág. 406-420.
- [7] Sasaki, K. y Kosawa, A. (1957), "On the discharge capacity change of manganese dioxides by heating", J. Electrochem. Soc. Japan, 25 (5), Pág. 274-276
- [8] Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, Edición, España Díaz de Santos, S.A, 1992-Madrid, pág. 3-130, 3-135.
- [9] Rafael Marín Galvín (1995), "Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento-Principios y Aplicaciones-Ensayos de Oxidación Desinfección-Ensayos con

ozono”, editorial Gestión I, Pág. 612-620.

- [10] Hanvivatvong,P.(1989), “Precipitation of  $MnO_2$  from  $MnSO_4$  solution by ozonation”, reporte del entrenamiento de grupo en procesamiento de minerales y metalurgia, Tohoku University, Sendai, Japón.
- [11] Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1992), “Characterization of manganese dioxide produced by ozone oxidation acidified sulfate solutions, based in X-ray diffraction”, J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (5), pag. 373-377.
- [12] Nishimura, T., Kamaya, T. y Umetsu, Y. (1992), “Manganese dioxide produced by ozone oxidation in highly acidified sulfate solutions, Content of manganese and water and specific surface area”, J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (5), pag. 473-477.
- [13] Nishimura, T. Umetsu, Y. y Sasaki, M. (1992), “Discharge behavior of manganese dioxide produced by ozone oxidation”,J. of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (12), pag 891-895.
- [14] Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1991), “Manganese dioxide particles produced by ozonation in acidic manganese sulfate solutions” ”,J. of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 107 (11), pag 805-810.
- [15] Sasaki, K. y Kosawa, A. (1997), “On the water contained in manganese dioxide”, J. Electrochem.Soc.Japan, 25 (3), E23, pag 115-118.

### **Recursos electrónicos**

- ) Capítulo1 procesos de oxidación avanzada. Pdf Adobe Reader [Artículo en internet].[Fecha de acceso 01 de diciembre de 2011].URL disponible en: [http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.7124/4/03\\_Mem%C3%B2ria.pdf](http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.7124/4/03_Mem%C3%B2ria.pdf)
- ) Medline Plus [Artículo en internet]. [Fecha de acceso 11 de diciembre de 2011].URLdisponibleen:<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ozone.html>.

- J P2-rdox. Pdf Adobe Reader [Fecha de acceso 12 de Enero de 2012]. URL disponible en: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-redox.pdf>
  
- J Aplicación de la ozonización en el tratamiento de aguas: descripción y funcionamiento [Fecha de acceso 01 de Febrero de 2012]. URL disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/01/16/82477>.
  
- J 7\_diagramas\_fase [Fecha de acceso 05 de Febrero de 2012]. URL disponible en: [http://www.unav.es/adi/UserFiles/File/1000104977/7\\_diagramas\\_fase.pdf](http://www.unav.es/adi/UserFiles/File/1000104977/7_diagramas_fase.pdf)
  
- J Experimento\_Tit\_Potenciométric/LaboratorioQuímicaAnalíticaQuim3026/Rolano Oyola Martínez [Fecha de acceso 05 de Febrero de 2012]. URL disponible en: [http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/viewFile/3248/3153 .pdf](http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/viewFile/3248/3153.pdf)
  
- J Difracciónrayos/difracción con rayos X/hurgando en estructura de la moléculas/ICMA. [Fecha de acceso 09 de Febrero de 2012]. URL disponible en: [http://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA\\_archivos/Aplicaciones\\_DRX\\_Apuntes\\_y\\_ejercicios.pdf](http://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA_archivos/Aplicaciones_DRX_Apuntes_y_ejercicios.pdf)
  
- J Tema 3-AAP/Difracción de rayos X y estructura cristalina [Fecha de acceso 09 de Febrero de 2012]. URL disponible en: <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/viewFile/3248/3153.pdf>
  
- J 7parteexpe/parte experimental [Fecha de acceso 09 de Febrero de 2012]. URL disponible: [http://www.tesisred.net/bitstream/handle/10803/2773/7.CAP\\_7.pdf?sequence=8.pdf](http://www.tesisred.net/bitstream/handle/10803/2773/7.CAP_7.pdf?sequence=8.pdf)
  
- J Análisis de aguas y ensayos de tratamiento-Ensayos con ozono (16.5.4)-Rafael Marín Galvín [Fecha de acceso 16 de Junio de 2012]. URL disponible en: [http://cidta.usal.es/residuales/libros/logo/pdf/ensayos\\_tratamiento.pdf](http://cidta.usal.es/residuales/libros/logo/pdf/ensayos_tratamiento.pdf)

# **ANEXOS**

**ANEXO 1: EQUIPO DE OZONIZACIÓN - GENERADOR DE OZONO MODELO CDP8000 (05 g O<sub>3</sub>/h)**



**A. MODO DE USO**

- Conecte la compresora de aire u oxígeno puro al equipo generador de ozono en la parte inferior del mismo.
- Conecte el sistema generador de ozono enchufando el cable de poder desmontable estándar que tiene el equipo en la parte lateral superior izquierda.
- Verifique las conexiones de salida del equipo generador de ozono en la parte lateral derecha del equipo.
- Encienda el equipo generador de ozono con el switch de encendido.
- Una vez encendido el equipo, los indicadores CONECTADO (220 Volt) y ENCENDIDO se encenderán.



## B. ESPECIFICACIONES

- Elevadores de 220 Volt / 6,500 Volt de bobinas encontradas, termistor incorporado, totalmente aislado.
- Ozono por bulbo OZOTECH USA.
- Capacidad regulable desde el interior del equipo, la regulación desde el Panel es del 50 % al 100 %.
- Constitución del ozonizador Acero inoxidable 304.
- Filtros internos de partículas y secadores de aire de seguridad.
- Panel de control externo incluye, luces indicadoras de correcto funcionamiento del sistema y pulsadores de control.
- Estructura auto soportante de acero inoxidable incluye movilidad por ruedas de Nylon con freno.
- Señalización por indicadores luminosos del funcionamiento del sistema.
- Incluye manómetros, inyector Venturi para la mezcla de ozono-agua, accesorio y conexiones para el funcionamiento del equipo.

## C. VENTAJAS

- Facilidad de producción de ozono desde aire u oxígeno por descargas eléctricas.
- Facilidad de reacción con compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su alta reactividad y potencial de reducción.
- El ozono oxida hierro, manganeso y sulfuros.
- Es uno de los desinfectantes químicos más eficientes, ya que requiere un tiempo de contacto pequeño.
- El ozono es más efectivo que cloro, cloroaminas y dióxido de cloro para la inactivación de virus, Cryptosporidium y Giardia.

## D. DESVENTAJAS

- El ozono es altamente corrosivo y tóxico.
- El coste inicial del equipamiento es alto, y los generadores requieren mucha energía.
- El ozono debe de ser generado "in situ" por problemas en el almacenamiento y transporte.

## ANEXO 2: DESCRIPCIÓN DEL SULFATO DE HIERRO

### 2.1 SULFATO DE HIERRO

El sulfato de hierro (II) es un compuesto químico iónico. También llamado sulfato ferroso, se encuentra casi siempre en forma de sal heptahidratada. En cualquiera de sus formas hidratadas, pierde agua en contacto con aire seco, bajo exposición a la humedad, se oxida formando un recubrimiento marrón de sulfato de hierro (III), muy corrosivo.

Se usa para purificación de agua por floculación y para eliminar fosfatos en las plantas de depuración, grandes cantidades de esta sal se usan como agente reductor.

#### 2.1.1 GENERALIDADES

##### A. Otros Nombres

- Sulfato ferroso
- Vitriolo verde
- Vitriolo de hierro
- Melanterita

##### B. Formula

- $\text{FeSO}_4$  (sal anhidra)

#### 2.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS

##### A. Estado de Agregación

- Sólido

##### B. Apariencia

- Cristal verde-azul

##### C. Densidad

- $1,898 \text{ g/cm}^3$

##### D. Punto de Ebullición

- $363 \text{ K}$  ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$ )

##### E. Punto de Fusión

- $337 \text{ K}$  ( $64 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 2.1.3 PROPIEDAD QUÍMICA

##### A. Solubilidad en Agua

- $29.5 \text{ g/L}$

#### 2.1.4 PELIGROSIDAD

- Nocivo por inhalación y por ingestión. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.
- Mantener el recipiente bien cerrado y en lugar seco. Evítese el contacto con la piel. En caso de contacto con los ojos, lávese inmediatamente y abundante agua y acuda a un médico. Use indumentaria protectora adecuada.

#### 2.1.5 RIESGOS

##### A. Ingestión

- Baja toxicidad en pequeñas cantidades, pero dosis mayores pueden causar náuseas, vómitos y diarrea. La decoloración de la orina hacia un color rosado indica intoxicación con hierro lo que puede causar la muerte.

##### B. Inhalación

- Irritación en vías respiratorias

##### C. Piel

- Enrojecimiento

##### D. Ojos

- Causa irritación, dolor y enrojecimiento

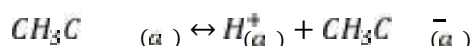
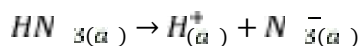
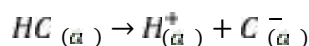
### ANEXO 3: CLASIFICACIÓN DE SOLUTOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un electrólito es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad. Un no electrólito no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua.

Electrólito Fuerte	Electrólito Débil	No Electrólito
HCl HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * NaOH Ba(OH) <sub>2</sub> Compuestos iónicos	CH <sub>3</sub> COOH HF HNO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (urea) CH <sub>3</sub> OH (metanol) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (sacarosa)
* H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tiene dos iones H <sup>+</sup> ionizables. + El agua pura es un electrólito extremadamente débil.		

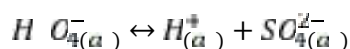
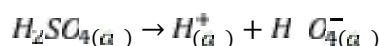
Fuente: Raymond Chang

Entre los ácidos comúnmente utilizados en el laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Los tres primeros ácidos son monopróticos, es decir, cada unidad de ácido libera un ión hidrógeno tras la ionización:



El ácido acético es un electrólito débil debido a que su ionización es incompleta (doble flecha). Por esta razón se dice que es un ácido débil. Por otro lado, el HCl y el HNO<sub>3</sub> son ácidos fuertes porque son electrólitos fuertes, por lo que se ionizan completamente en disolución (flecha sencilla).

El ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) es un ácido diprótico porque cada unidad del ácido produce dos iones H<sup>+</sup>, en dos etapas:



El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un electrólito fuerte o ácido fuerte (primera etapa de ionización es completa), pero el  $\text{HSO}_4^-$  es un ácido débil, y se requiere de una doble flecha para representar su ionización incompleta.

#### ANEXO 4: REGLAS DE SOLUBILIDAD PARA COMPUESTOS IÓNICOS COMUNES EN AGUA A 25°C

La solubilidad es la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua.

Compuestos Solubles	Excepciones
Compuestos que contienen iones de metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) y el ion amonio ( $\text{NH}_4$ ) Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) y cloratos ( $\text{ClO}_3^-$ ) Halogenuros ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ ) Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Halogenuros de $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , y $\text{Pb}^{2+}$ Sulfatos de $\text{Ag}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
Compuestos Insolubles	Excepciones
Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) Hidróxidos ( $\text{OH}^-$ )	Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion amonio. Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion $\text{Ba}^{2+}$

Fuente: Raymond Chang

**ANEXO 5: SERIE DE ACTIVIDAD PARA METALES – LOS METALES ESTAN  
ORDENADOS DE ACUERDO CON SU CAPACIDAD DE DESPLAZAR AL  
HIDROGENO DE UN ÁCIDO O DEL AGUA**

Todos los metales alcalinos y algunos alcalino térreos (Ca, Sr y Ba), que son los más reactivos de los elementos metálicos, desplazarán al hidrógeno del agua fría.

Muchos metales, incluidos los que no reaccionan con el agua, son capaces de desplazar al hidrógeno de los ácidos.

$L \rightarrow L^{+} + e^{-}$ $K \rightarrow K^{+} + e^{-}$ $B \rightarrow B^{2+} + 2e^{-}$ $C \rightarrow C^{2+} + 2e^{-}$ $N \rightarrow N^{+} + e^{-}$	Reaccionan con agua fría para producir H <sub>2</sub>
$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$ $A \rightarrow A^{3+} + 3e^{-}$ $Z \rightarrow Z^{2+} + 2e^{-}$ $C \rightarrow C^{3+} + 3e^{-}$ $F \rightarrow F^{2+} + 2e^{-}$ $C \rightarrow C^{2+} + 2e^{-}$	Reaccionan con vapor para producir H <sub>2</sub>

$C \rightarrow C^{2+} + 2e^{-}$	Reaccionan con ácidos para producir $H_2$
$N \rightarrow N^{2+} + 2e^{-}$	
$S \rightarrow S^{2+} + 2e^{-}$	
$P \rightarrow P^{2+} + 2e^{-}$	
$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	
$C \rightarrow C^{2+} + 2e^{-}$	No reaccionan con agua o ácidos para producir $H_2$
$A \rightarrow A^{+} + e^{-}$	
$H \rightarrow H^{2+} + 2e^{-}$	
$P \rightarrow P^{2+} + 2e^{-}$	
$A \rightarrow A^{3+} + 3e^{-}$	

Fuente: Raymond Chang



**ANEXO 6: RESUMEN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE ORDEN CERO, PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN**

Orden	Ley de Rapidez	Ecuación de tiempo vs. concentración	Vida Media
0	rapidez = $k$	$[A]_t = -k + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez = $k[A]$	$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2 <sup>+</sup>	rapidez = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
*A → producto			

Fuente: Raymond Chang

**A. Reacciones de Primer Orden**

Una reacción de primer orden es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia.

**B. Reacciones de Segundo Orden**

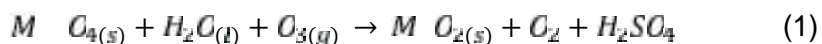
Es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.

**C. Reacciones de Orden Cero**

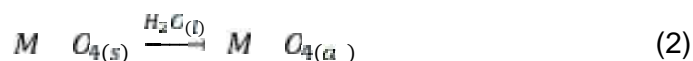
Las reacciones de orden cero son poco comunes.

## ANEXO 7: REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE MANGANESO

La ecuación balanceada al final de estas ecuaciones representa la oxidación del ion  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$ . La reacción se llevó a cabo en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

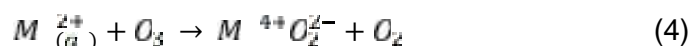


Para representar lo que sucede cuando se agrega  $MnSO_4$  al agua, escribimos:



Donde (ac) significa medio acuoso, al escribir  $H_2O$  sobre la flecha se indica el proceso físico de disolver el soluto en agua.

Escribiendo la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.



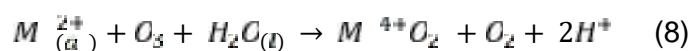
Semireacción de oxidación,



Esta semireacción se balancea de acuerdo al número y tipo de átomo y carga, ya que esta reacción se lleva a cabo en medio ácido, se agrega  $H_2O$  para balancear los átomos de oxígeno, y  $H^+$  para balancear los átomos de hidrógeno.



Entonces la ecuación (7) queda expresada como la siguiente reacción, teniendo en cuenta la presencia de ozono y oxígeno.



Verificando que la ecuación contenga el mismo tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

En la inspección final muestra que la ecuación resultante está "atómica" y "eléctricamente" balanceada.

## ANEXO 8: CÁLCULOS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRA

### A. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE $\text{MnSO}_4$

Para:

$$[\text{Mn}]_0 \text{ en solución} = 0,84 \text{ g Mn/L} = 0,0153 \text{ mol Mn/L}$$

Si:

$$\overline{PM}_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 168,9 \text{ g/mol}$$

$$\overline{PM}_{\text{H}_2\text{S}_4} = 98 \text{ g/mol}$$

Entonces:

$$0,84 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{11}{5,96} \times \frac{11}{11} \frac{\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{11} \times \frac{1,96}{11} \frac{\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} =$$

$$2,5843 \frac{\text{g}}{\text{L}} \frac{\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1} = 0,5169 \frac{\text{g}}{2} \frac{\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2}$$

### B. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO

Si:

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,84 \text{ g/mL}$$

Entonces:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n}{v} = \frac{m}{v} = \frac{F_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 0,0187 \text{ mol/mL} = 18,7 \text{ mol/L}$$

Para un volumen de 200 mL se necesitará,

- Para una concentración de 1 M:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$18,7 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_1 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 200 \text{ mL}$$

$$V_1 = 10,69 \text{ mL}$$

- Para una concentración de 3 M:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$18,7 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_1 = 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 200 \text{ mL}$$

$$V_1 = 32,08 \text{ mL}$$

## ANEXO 9: ENSAYOS CON OZONO

La ozonización es un método de tratamiento de aguas que está siendo cada vez más utilizado, debido al gran poder oxidante del reactivo tanto frente a sustancias inorgánicas presentes en un agua y no convenientemente eliminadas con cloro, como compuestos orgánicos susceptibles de provocar problemas de olor/sabor y THM en aguas tratadas con cloro.

El ozono es un reactivo químico no convencional, en el sentido de que se ha de generar in situ durante el proceso de tratamiento de del agua.

En este proceso debe operarse bien con aire extremadamente seco y razonablemente exento de impurezas o bien con oxígeno puro, con lo cual el rendimiento de producción se incrementara notablemente.

### A. Cálculo de la Riqueza en Ozono del Aire Ozonizado

#### a. Principio

Se puede calcular la riqueza en ozono del aire ozonizado burbujeando un caudal conocido de aire en un volumen de agua con KI en exceso. Se produce la fijación del  $O_3$  mediante reacción química con el  $I^-$  presente, formando  $I_2$ , que a su vez se valoraría por retroceso con tiosulfato sódico en medio ácido.

#### b. Materiales y Reactivos

- Ioduro de potasio sólido (KI)
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_{4cc}$ )
- Agua destilada
- Disolución patrón de tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 0,005 N.
- Indicador de engrudo de almidón.
- Caudalímetro adecuado para medir caudales de aire ozonizado.

#### c. Procedimiento

- Llenar una probeta de 1 L con agua destilada.
- Añadir 2 g de KI y 1 mL de  $H_2SO_4$ , Disolver totalmente.
- Conectar el sistema de producción de ozono, burbujear el aire ozonizado dentro del recipiente de 1 L con KI y ácido durante un tiempo exactamente medido, a fin de conocer con precisión el volumen de aire introducido en la probeta.

- Sacar el tubo difusor
- Tomar una alícuota de 100 mL y trasvasar a un matraz de 250 mL.
- Añadir 5 gotas de disolución indicadora de almidón.
- Valorar con tiosulfato de sodio hasta decoloración de la disolución.
- Se habrán gastado “A” mL de tiosulfato.

d. Expresión de Resultados

- La cantidad de ozono presente en 1 L de agua existente en la probeta se obtiene de la expresión.

$$g \text{ de } O_3 = A \times 0,005 \times 24 \times \frac{1}{1} \quad (1)$$

- Estos de gramos de ozono se habrán dosificado en “t” segundos. En 1 hora se producirán “3600/t” veces más de ozono. Conocido el caudal de aire vehiculado por el sistema en general “L/h” litros por hora, se podría calcular los gramos de  $O_3$  producidos por  $m^3$  de aire usando la expresión:

$$g \text{ de } \frac{O_3}{m^3 \text{ d } a} = \frac{\frac{3600}{t} \times (g \text{ d } O_3)}{L/h} \quad (2)$$

Dependiendo del tiempo de burbujeo se obtendrá una determinada cantidad de ozono dosificada.