

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

**DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y
MEDIO AMBIENTE**



TESIS

**“REMOCION DE MOLIBDENO DEL AGUA DEL RÍO CHALLHUAHUACHO
DE COTABAMBAS-APURIMAC CON CARBON ACTIVADO DE TUSA DE
MAIZ (*zea mays*)”**

PRESENTADA POR:

GUSTAVO JANQUI GUZMAN

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE**

PUNO – PERÚ

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y
MEDIO AMBIENTE



TESIS

“REMOCION DE MOLIBDENO DEL AGUA DEL RÍO CHALLHUAHUACHO
DE COTABAMBAS-APURIMAC CON CARBON ACTIVADO DE TUSA DE
MAIZ (*zea mays*)”

PRESENTADA POR:

GUSTAVO JANQUI GUZMAN

PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE



.....

Dr. Walter Alejandro Zamalloa Cuba

PRIMER MIEMBRO



.....

Dr. Eliseo Pelagio Fernandez Ruelas

SEGUNDO MIEMBRO



.....

Dr. German Belizario Quispe

ASESOR DE TESIS



.....

Ph. D. Bernardo Roque Huanca

ÁREA: Ciencia, tecnología y medio ambiente.

Puno, 27 de abril de 2018

TEMA: Remoción del Molibdeno con carbón activado.

LÍNEA: Impacto tecnológico ambiental.

DEDICATORIA

A la memoria póstuma de mi entrañable madre Mercedes Guzmán Torres, a mi querido padre Artemio; a mis hijos Leonidas Gustavo, Laura, Gabriel, Mercedes, Leonidas, Olinda y Lucero.

A la lealtad infinita de Lili Eva, hermanos, sobrinos y nietos.

De corazón Gustavo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional del Altiplano – Puno,
a través de la escuela de Posgrado.

A las autoridades, docentes del doctorado en
Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, por sus
conocimientos impartidos en el realce y
perseverancia de la investigación científica.

Manifiesto mi especial reconocimiento al Ph. D.
Bernardo Roque Huanca, asesor del trabajo de
investigación quien fue mi guía y maestro en la
culminación de la tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE GENERAL	III
ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	XI

CAPÍTULO I**MARCO TEORICO**

1.1. Marco teórico	15
1.1.1. Especiación y solubilidad del molibdeno.....	17
1.1.2. Determinación de la solubilidad del molibdeno en el agua	19
1.1.3. Interpretación del diagrama de Pourbaix molibdeno – agua.....	20
1.1.4. Efectos del molibdeno sobre la salud	21
1.1.5. Remoción: alternativa para la descontaminación.....	21
1.1.6. Adsorción de metales pesados.....	23
1.1.7. Carbón activado.....	24
1.1.8. Tusa de maíz (mazorca del choclo).....	25
1.1.9. Composición de la tusa de maíz.....	25
1.1.10. Adsorción.....	27
1.1.11. Isotermas de adsorción	27
1.1.12. Cinética de la adsorción	32
1.1.13. Factores que influyen en la adsorción	33
1.1.14. Drenaje ácido de minas	35
1.1.15. Análisis estructural de la tusa y carbón activado por rayos infrarrojo.....	38
1.2. Antecedentes	39

CAPÍTULO II**PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

2.1. Identificación del problema.....	44
---------------------------------------	----

2.2.	Enunciados del problema	46
2.2.1.	Problema general	46
2.2.2.	Problemas específicos.....	47
2.3.	Justificación.....	47
2.4.	Objetivos	48
2.4.1.	Objetivo general.....	48
2.4.2.	Objetivos específicos.....	48
2.5.	Hipótesis	49
2.5.1.	Hipótesis general	49
2.5.2.	Hipótesis específicas	49

**CAPÍTULO III
METODOLOGÍA**

3.1.	Lugar de estudio.....	50
3.1.1.	Ambiente social	50
3.1.2.	Ambiente económico	51
3.1.3.	Ambiente cultural	51
3.2.	Población	51
3.3.	Muestra	52
3.4.	Método de investigación.....	52
3.4.1.	Sinterización del carbón activado a partir de tusa de maíz, considerando la influencia del tamaño de partícula.	53
3.4.2.	Caracterización física del carbón activado obtenido (porosidad, área superficial, espectroscopia FT- IR)	54
3.4.2.1.	Porosidad.....	54
3.4.2.2.	Área superficial	56
3.4.3.	Evaluación de la solubilidad y especiación del molibdeno a pH 5, 7 y 9	58
3.4.4.	Determinación de la capacidad de remoción de molibdeno del carbón activado obtenido por absorción atómica a pH 5, 7 y 9.....	59
3.4.4.1.	Determinación del adsorbato (molibdeno) por el método tiocianato - cloruro de estaño	59
3.4.5.	Determinación del modelo de equilibrio del proceso de remoción por adsorción del molibdeno con carbón activado de la tusa de maíz	65

CAPITULO IV**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1. Obtención de carbón activado a partir de tusa de maíz	72
4.2. Caracterización física del adsorbato	73
4.2.1. Porcentaje porosidad.....	73
4.2.2. Área superficial específica.....	74
4.2.3. Análisis estructural de carbón activado y no activado por espectroscopia de FT-IR.....	75
4.3. Evaluación de la solubilidad y especiación del molibdeno a pH 5, 7 y 9	77
4.4. Influencia del peso de carbón activado, el pH y el tipo de carbón utilizado en la determinación del porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción del molibdeno	79
4.4.1. Pruebas: Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido	79
CONCLUSIONES.....	95
RECOMENDACIONES	96
BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	103

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características generales de las tecnologías empleadas en la descontaminación del agua por metales pesados	16
Tabla 2. Composición química de la tusa de maíz (zea mays).....	25
Tabla 3. Análisis granulométrico de tusa de maíz	54
Tabla 4. Concentraciones de molibdeno en ppm	62
Tabla 5. Valores para determinación de la capacidad de adsorción. Lagmuir .	66
Tabla 6. Valores obtenidos para elaborar la isoterma de Langmuir	66
Tabla 7. Valores para determinación de capacidad de adsorción	69
Tabla 8. Valores de volumen gastado y ácido acético para adsorción	69
Tabla 9. Valores para construir la isoterma de Langmuir	69
Tabla 10. Valores de la isoterma de Langmuir	70
Tabla 11. Densidad aparente, real y porcentaje de porosidad del carbón activado de tusa maíz	73
Tabla 12. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido a pH =5.....	80
Tabla 13. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido pH= 7	82
Tabla 14. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido pH 9.....	84
Tabla 15. Determinación del porcentaje de remoción y capacidad de adsorción de los carbones sin/con tratamiento y expandido a pH 5, 7 y 9 experimentados	86
Tabla 16. ANOVA, desviación estándar, promedio medio, mínima y máxima .	92
Tabla 17. Media, desviación estándar, mínima y máximo con tipos de carbón	93
Tabla 18. Capacidad de adsorción con carbón expandido a pH. 5. 7 y 9	118
Tabla 19. Descriptivos. Media porcentual de remoción con carbón sin tratamiento pH 5, 7 y 9.....	120
Tabla 20. Valores para determinación de la capacidad de adsorción. Langmuir con ácido acético	122

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de Pourbaix molibdeno – agua	18
Figura 2. Modelos de isotermas de adsorción: Langmuir y Freundlich.....	28
Figura 3. Diagrama del método de investigación.....	52
Figura 4. Chemisorb 2720: micromeritic.....	57
Figura 5. Diagrama para el proceso experimental de determinación del adsorbato.....	59
Figura 6. Solución estándar para adsorbancia vs ppm.....	62
Figura 7. Diagrama absorbancia vs. Concentración.....	64
Figura 8. Diagrama de isoterma de Langmuir con azul de metileno.....	67
Figura 9. Isoterma de adsorción de Langmuir con ácido acético.....	70
Figura 10. Espectro infrarrojo del carbón activado Merck	75
Figura 11. Espectros FTIR – ATR de carbón activado en medio ácido (HCl) ..	76
Figura 12. Solubilidad y especiación del molibdeno en el agua	77
Figura 13. Preparación del adsorbente con carbón expandido	80
Figura 14. Diagrama % remoción vs peso de carbón expandido pH 5.....	81
Figura 15. Diagrama capacidad adsorción vs peso carbón expandido pH 5....	81
Figura 16. Porcentaje remoción Vs peso de carbón expandido a pH 7	82
Figura 17. Diagrama capacidad adsorción Vs peso de carbón expandido a pH 7	83
Figura 18. Diagrama porcentual remoción Vs peso carbón expandido a pH 9 84	
Figura 19. Diagrama capacidad Adsorción Vs peso de carbón expandido pH 9	85
Figura 20. Media capacidad de adsorción Vs pH 5, 7 y 9.....	88
Figura 21. Diagrama media porcentaje de remoción vs. tipo de carbón pH 5..	89
Figura 22. Diagrama media porcentaje de remoción Vs tipo de carbón pH 7 ..	90
Figura 23. Diagrama media porcentaje de remoción Vs tipo de carbón pH	92
Figura 24. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón sin tratamiento pH 5	107
Figura 25. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón sin tratamiento pH 7	108



Figura 26. Diagrama porcentual de remoción vs. peso carbón sin tratamiento
pH 9..... 108

Figura 27. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón tratado pH 5 .. 109

Figura 28. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 5 110

Figura 29. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón tratado pH 7 .. 110

Figura 30. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 7 111

Figura 31. Diagrama porcentual de remoción vs. peso carbón tratado pH 9 . 111

Figura 32. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 9 112

Figura 33. Media porcentual remoción vs. pH 5, 7 y 9 con carbón sin
tratamiento..... 115

Figura 34. Media porcentual de remoción vs. pH 5. 7 y 9 con carbón expandido
..... 116

Figura 35. Media capacidad de adsorción vs. pH 5, 7 y 9 con carbón tratado 117

Figura 36. Media capacidad de adsorción con carbón expandido a pHs. 5,7 y 9
..... 119

Figura 37. Descriptivos. Media porcentual de remoción a pH. 5, 7 y 9..... 121

Figura 38. Diagrama de la isoterma de Langmuir 122

Figura 39. Diagrama de la isoterma de Freundlich..... 123

RESUMEN

En este trabajo de investigación se evaluó, la capacidad de remoción del molibdeno de las aguas del río Challhuahuacho de Cotabambas – Apurímac con carbón activado de tusa de maíz (*zea mays*). El carbón activado se obtuvo por activación física-térmica (pirólisis), en dos etapas: carbonización y gasificación del producto a temperatura de 900°C; su estructura química se determinó por análisis de rayos infrarrojos. Se tomaron las muestras de agua del río, del mes de setiembre del 2015 hasta diciembre del 2017, fueron sometidos a 5 tratamientos variando los pesos de carbón activado y los pH, obteniendo una máxima remoción (90.5%) a un pH 9 con 0.8 g de carbón; la capacidad de adsorción (2.22 mg Mo/g) con 0.05 g de carbón a pH 9, la isoterma de Langmuir muestra coeficientes de 32.36 mg/g; porosidad de 60.21% y área superficial 174.55 m²/g. El área superficial se determinó con el ChemiSorb 2720, del laboratorio de catálisis y Adsorbentes de la UNSAAC- Cusco. Se concluye que el carbón activado de tusa de maíz ofrece excelentes condiciones para el tratamiento de aguas contaminadas con molibdeno y las operaciones de la planta de procesamiento de molibdeno por la empresa minera MMG “Las Bambas” están contaminando aguas del río con valores mayores a los indicados por la OMS.

Palabras clave: adsorción, carbón activado, molibdeno, remoción, tusa de maíz.

ABSTRACT

In this research work was evaluated the molybdenum removal capacity of the Challhuahuacho river waters of Cotabambas - Apurímac with activated activated corn coa (*zea mays*). The activated carbon was obtained by physical- thermal activation (pyrolysis), in two stages: carbonization and gasification of the product at a temperature of 900 ° C; its chemical structure was determined by infrared analysis. The water samples were taken from the river, from September 2015 to December 2017, were subjected to 5 treatments varying the activated carbon weights and pH, obtaining a maximum removal (90.5%) at pH 9 with 0.8 g of coal; the adsorption capacity (2.22 mg Mo / g) with 0.05 g of carbon at pH 9, the Langmuir isotherm shows coefficients of 32.36 mg / g; porosity of 60.21% and surface area 174.55 m² / g. The surface area was determined with ChemiSorb 2720, from the catalysis laboratory and Adsorbents of the UNSAAC-Cusco. It is concluded that corn activated charcoal offers excellent conditions for the treatment of molybdenum-contaminated water and the operations of the molybdenum processing plant by the MMG mining company "Las Bambas" are contaminating river waters with values greater than indicated by the WHO.

Key words: adsorption, activated carbon, molybdenum, removal, corn gopher.

INTRODUCCIÓN

El futuro de la tierra es un asunto preocupante para el género humano debido a la necesidad de alimentos, agua y oxígeno. Es evidente que el suelo, el agua y el aire se van deteriorando en forma progresiva debido a la contaminación. La concentración de metales pesados en el medio ambiente está en constante incremento cada día debido al desarrollo industrial tecnológico, provocando grandes daños por su acumulación en el aire, agua y suelo (Jafari, 2010).

La contaminación ambiental con metales pesados es actualmente de gran importancia, tanto en el campo de la ingeniería ambiental como en el ámbito de salud pública, debido al conocimiento creciente de los efectos potencialmente severos ocasionados por la exposición crónica a estos materiales (Chantawong, Harvey, & Bashkin, 2003.).

Los daños que se pueden ocasionar por una exposición crónica al molibdeno son severos y en ocasiones ausente de síntomas, lo que ha ocasionado que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo pretendan minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos, las principales fuentes de contaminación del agua con metales pesados comprenden a las industrias del sector minero, recubrimientos metálicos y fundidoras, entre otras.

El molibdeno es un oligoelemento esencial para las plantas y animales en concentraciones permisibles, pero en grandes concentraciones puede ser tóxico debido a que causa la deficiencia secundaria (O'Connor, y otros, 2001).

El molibdeno es un metal pesado cuyos efectos sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública (Elangovan, Philip, & Chandraraj, 2008).

Disulfuro de molibdeno (MoS_2) es escasamente soluble en agua, pero se oxida fácilmente para dar molibdatos más solubles, que son estables en agua en

ausencia de un agente reductor (Asmanguljan, 1965). Este proceso es el destino ambiental del molibdeno.

Los estudios muestran una variedad de alternativas para la remoción de metales pesados que contaminan el agua a fin de disminuir su toxicidad (Karnib, Kabbani, Holail, & Olama, 2014).

Las alternativas involucran la adsorción con carbón activado, con sílice, con grafeno, con nuevos adsorbentes, intercambio de iones, filtración de membrana, electrodiálisis, ósmosis reversa, ultrafiltración y fotocátalisis (Barakat, 2011).

La remoción a través del proceso de adsorción se convierte en una opción para la remediación de aguas contaminadas por metales pesados, debido a su sencillez, bajo costo, fácil aplicación, y sobre todo por ser capaz de eliminar sustancias de baja concentración (Zhang, Pan, & Zhang, 2012).

Los procesos de adsorción son de amplio uso para la remoción de metales pesados de las redes de aguas residuales, y para ello, el carbón activado ha sido un material de uso frecuente como adsorbente (Hegazi, 2013). Los residuos agrícolas se han utilizado como materias primas para la elaboración de carbón activado, con dos ventajas: primero, el material de desecho se convierte en adsorbentes útiles de valor agregado, segundo, el carbón activado obtenido a partir de residuos agrícolas es útil para la remoción de productos químicos orgánicos y metales del agua residual (John & Robins, 1998); (Adegoke & Bello, 2015). La adsorción por carbón activado de residuos agrícolas se ha convertido en un método económico y realístico para la remoción de diferentes contaminantes tales como los metales pesados, abreviándose con ello los problemas de costos que implica la eliminación de las ingentes cantidades de residuos agrícolas (Argun, Dursun, Özdemir, & Karatas, 2007); (Monu, y otros, 2008).

El carbón activado ha mostrado a ser un adsorbente eficiente para la remoción de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes

en los ambientes acuáticos, debido a su alta área de superficie que varía de 500 a 1500 m²/g por lo que se utiliza ampliamente en el tratamiento de aguas residuales. La eficacia del carbón activado en la purificación del agua contaminada se debe a su estructura porosa bien desarrollada, así como a la presencia de un amplio espectro de grupos funcionales de superficie. Esto lo hace capaz de distribuir contaminantes en su gran superficie interna, haciéndolos accesibles a los reactantes (Liu, Zheng, Wang, & Jiang, 2010).

Para incrementar la capacidad de adsorción de los adsorbentes, se han utilizado diferentes métodos de activación, tales como la isoterma de Langmuir para indicar la efectividad de los procesos de activación. Los métodos de activación involucran la activación física tales como la carbonización de los materiales y la activación química tales como el uso de agentes químicos activantes (Laasri, Elamrani, & Cherkaoui, 2007).

La coronta de maíz (zea mays), el principal residuo agrícola que genera el cultivo de maíz, ha sido utilizada como materia prima para la preparación de carbón activado, a través del uso de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄), seguido de pirolisis a unos 500°C, o el uso de cloruro de zinc (ZnCl₂), seguido de pirolisis a 985°C (Tsai & Levenson, 1997). El carbón activado de este residuo agrícola se ha utilizado como adsorbente para la remoción de metales pesados de aguas residuales de procesamiento de minerales tales como Pb²⁺, Cu²⁺ y Cd²⁺. (Buah et al., 2016), cromo (Nethaji et al., 2013), Zinc (Latiff et al., 2016), así como colorantes de aguas residuales que genera la industria textil y otras fábricas (El-Sayed et al., 2014).

La mayor parte de las investigaciones sobre la utilización de coronta de maíz como carbón activado está enfocada sobre el proceso de carbonización y activación por impregnación con activador químico tales como cloruro de zinc, carbonato de potasio (Tsai, 2001) e hidróxido de potasio (Cao, 2006) con diferentes métodos. Aún se piensa que la coronta de maíz es considerada como un adsorbente potencial de bajo costo. Los pocos estudios han enfocado la adsorción del carbón activado de la coronta de maíz, en la remoción de

metales pesados que incluye zinc, faltando realizar estudios de adsorción con molibdeno.

El principal objetivo de esta investigación es utilizar el carbón activado de tuza de maíz (*zea maiz*) para la remoción de molibdeno del río Challhuahuacho de Cotabambas – Apurímac. Se muestra valores de molibdeno mayores a los exigidos por la OMS. Se espera que tanto la empresa minera “Las Bambas” así como los actores involucrados alcancen un nivel elevado en la toma de conciencia y responsabilidades para evitar y controlar la eliminación de metales pesados arrojados al río como el molibdeno el cual representa un problema social, ambiental y atenta contra la salud de la comunidad de Apurímac.

CAPÍTULO I

MARCO TEORICO

1.1. Marco teórico

La contaminación del agua se presenta por sustancias químicas como compuestos orgánicos e inorgánicos (Buseti et al., 2005); metales pesados o metaloides, cuya peligrosidad es mayor ya que no son biodegradables, y que una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente por cientos de años; del mismo modo se ha demostrado científicamente que la exposición a estos elementos contaminantes en determinadas circunstancias, es causa de muerte en vegetación y fauna (Chen, Luo, Hills, Xue, & Tyrer, 2008). Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública. (Aksu & Kutsal, 1998). Los desechos de relaves y rocas producidos por las actividades mineras de molibdeno, pueden ser la principal fuente de contaminación con molibdeno en masa de agua.

Uno de los objetivos principales de la organización mundial de la salud (OMS) y sus estados miembros es que “todas las personas, cualquiera que sea su grado de desarrollo y sus condiciones sociales y económicas, tienen el derecho a tener acceso a un suministro adecuado de agua potable”, y, “Una de las principales que funcionan para alcanzar dichos objetivos es la responsabilidad, proponer reglamentos, y hacer recomendaciones referentes a asuntos de salubridad internacional” (documento base para el desarrollo de la OMS guías para la calidad de agua potable).

El uso de materiales de residuos de origen agrícola constituye una alternativa viable e interesante para la preparación de adsorbentes carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas conteniendo distintos tipos de metales pesados, los materiales agrícolas son derivados de recursos naturales, residuos vegetales o subproductos industriales; son en su mayoría a base de celulosa y pueden ser utilizados sin ningún pre tratamiento térmico o químico (Lillo & Cazorla, 2006) .Este proceso de bioadsorción continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Tabla 1. Características generales de las tecnologías empleadas en la descontaminación del agua por metales pesados

Tecnología aplicada	CARACTERÍSTICAS GENERALES				
	Tolerancia de cambios de pH	Selectividad de los metales	Influencia de los sólidos en suspensión	Tolerancia sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos soportables (mg/L)
Adsorción de carbón activo	Baja	moderada	Muy alta	Pueden inactivar carbón	< 10
Electrolisis	Alta	Moderada	Muy alta	Alta	> 10
Intercambio iónico	Baja	Alta	Muy alta	Inactivan la resina	< 100
Filtración por membrana	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	>10
p.p por hidróxidos	Alta	Baja	Baja	Alta	>10
p.p por sulfuros	Baja	Depende del pH	Baja	Alta	>10
Extracciones orgánicas	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	>100

Fuente: Vílchez (2005)

Los procesos de depuración por membranas consisten en una separación física de los solutos presentes en el agua residual al pasar a través de una membrana selectiva a cierto tipo de iones; los materiales de las membranas más habituales son el acetato de celulosa, las poliamidas y las polisulfonas, las presiones suelen estar comprendidas en el rango de 1 a 1000 psi (Seader & Henley, 2006).

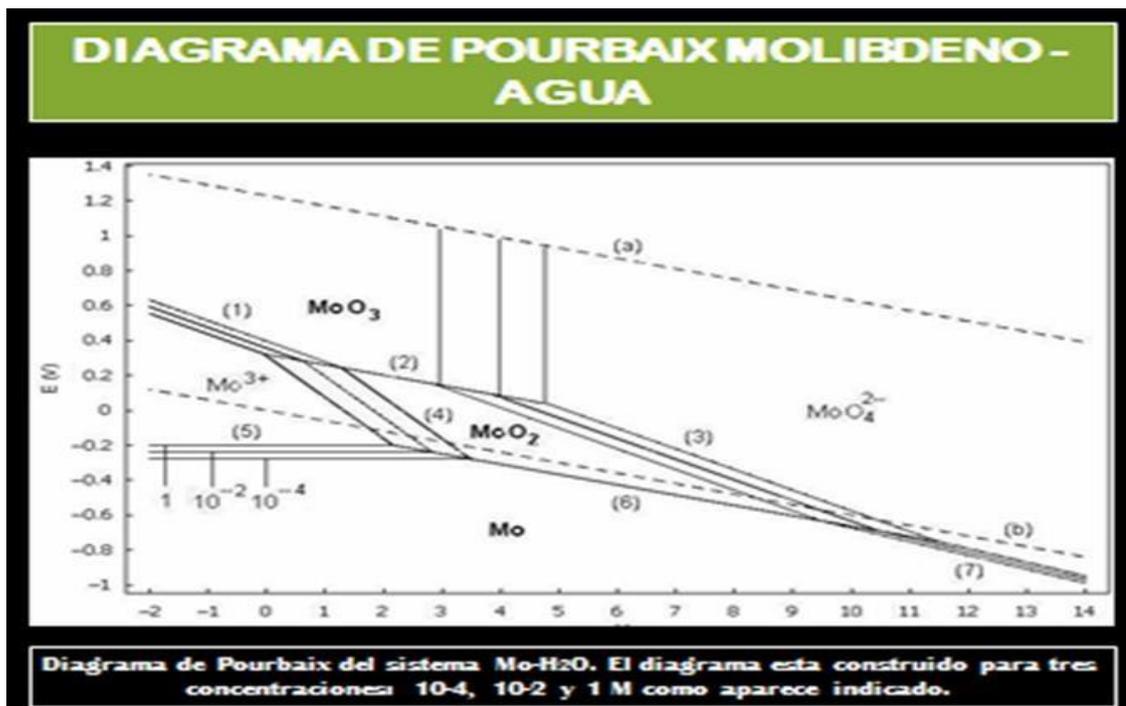
Los mecanismos de separación en la nanofiltración incluyen tanto efectos estéricos como eléctricos, ya que las membranas de nanofiltración se caracterizan por el pequeño tamaño de poro y por su carga superficial (Kurniawan, Chan, & Lo, 2006).

El molibdeno se considera que es un elemento traza esencial en los animales y los seres humanos; los niveles de ingesta seguro y adecuado se han sugerido para diversos segmentos de la población, es decir, 0.015 a 0.04 mg/día para lactantes; 0.025 a 0.15 mg/día para niños de 1 a 10 años; y de 0.075 a 0.25 mg/día para los individuos con edad mayor a 10 años (Academia Nacional de Ciencias, 1989).

1.1.1. Especiación y solubilidad del molibdeno

La solubilidad y la especiación de los compuestos de molibdeno dependen principalmente de la temperatura y composición de la solución, y así podemos completar la determinación de las propiedades termodinámicas para las distintas reacciones y especies participantes en las condiciones señaladas. En el diagrama de POURBAIX molibdeno- agua se presenta el rango de estabilidad química para los minerales y electrolitos del molibdeno (Jesús M. Casas. XII ENTMMME/VII MSHMT- Oruro Preto-MG, noviembre 2007). Los cambios de pH de la solución se lograron utilizando reactivos ácidos y alcalinos, como son el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el hidróxido de sodio (NaOH).

Figura 1. Diagrama de Pourbaix molibdeno – agua



Fuente: Escobar (2007).

El molibdeno metálico (Mo^0) es estable en condiciones reductoras ($E_h < 0.2$ voltios), su estabilidad disminuye en la medida que se aumenta el pH de la solución. El bióxido de molibdeno (MoO_2) es estable en condiciones reductoras ($E_h < 0.6$ voltios) y su estabilidad disminuye con el aumento de pH de la solución, observándose que para $\text{pH} > 9$ esta especie es solo estable en condiciones muy reductoras ($E_h = < 0.2$ voltios). En condiciones oxidantes y alcalinas el bióxido de molibdeno se disuelve formando iones molibdato (MoO_4^{2-}), estos iones interactúan con los protones de la solución (iones H^+) formándose las especies (HMoO_4^-), (H_2MoO_4 (ac)) ácido molibdico y trióxido de molibdeno (MoO_3). El rango de estabilidad para estas especies en condiciones oxidantes es MoO_3 (s) $\text{pH} < 3$; MoO_2 (s) en el rango de pH entre 1.3 – 9.5; en condiciones moderadamente oxidantes ($E_h = -2$ a 2.2) es estable el Mo^{3+} . Se observa que a $\text{pH} < 3$ el molibdato disuelto precipita como MoO_3 (s). La molibdenita presenta un mayor campo de disolución en condiciones alcalinas, requiriéndose condiciones altamente oxidantes para su disolución en medio ácido. Solo en condiciones de alta acidez se observa molibdeno disuelto como molibdeno catiónico (Mo^{3+}). Se observa que a $\text{pH} < 3$ el molibdato disuelto

precipita como $\text{MoO}_3(\text{s})$. (Jesús M. Casas. XII ENTMME/VII MSHMT- Oruro Preto-MG, noviembre 2007)

1.1.2. Determinación de la solubilidad del molibdeno en el agua

La mayoría de los compuestos de molibdeno tienen baja solubilidad en agua, pero el ion de molibdato MoO_4^{2-} es soluble y se forma cuando los minerales que contienen molibdeno están en contacto con el oxígeno y el agua. El molibdeno se obtiene en minería de sus minerales y como subproducto de la minería del cobre, siendo esta última el principal modo de explotación comercial; el molibdeno está presente en las minas en un rango de entre un 0.01 y un 0.5% aproximadamente. En condiciones oxidantes y alcalinas la molibdenita se disuelve formando iones molibdato MoO_4^{2-} ; estos iones interactúan con los protones de la solución (iones H^+), formándose las especies HMoO_4^- , H_2MoO_4 (ácido molíbdico) y $\text{MoO}_3(\text{s})$. El rango de estabilidad para estas especies, en condiciones oxidantes, es: $\text{MoO}_3(\text{s})$ en $\text{pH} < 3$; H_2MoO_4 (ac) en $\text{pH} = 3-4$; HMoO_4^- en $\text{pH} = 4-6$; y $\text{pH MoO}_4^{2-} > 6$. (Casas, 2007).

En química, un diagrama de Pourbaix traza un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso. Los límites de iones predominantes son representados por líneas. Como tal, la comprensión de un diagrama de Pourbaix es similar a la de un diagrama de fases. El diagrama tiene el nombre de Marcel Pourbaix, químico belga que lo creó en 1938. En el diagrama de Pourbaix se observan las regiones de estabilidad termodinámica de las especies del molibdeno en agua: Mo , Mo^{3+} , MoO_2 , MoO_3 y MoO_4^{2-} . La presencia de agentes complejantes como por ejemplo cloruros, bromuros, cianuros, amoniacos, carbonatos, etc. Puede modificar apreciablemente el diagrama debido a la formación con el metal de complejos altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua.

1.1.3. Interpretación del diagrama de Pourbaix molibdeno – agua

El diagrama muestra que el molibdeno es un metal relativamente noble, debido a que su zona de inmunidad tiene una parte en común con la zona de estabilidad del agua. Esto significa que el molibdeno no podrá reducir al agua en esta área. En disoluciones débiles y fuertemente alcalinas, el molibdeno se pasiva con formación del compuesto molibdato (MoO_4^{2-}). Si aumentamos la actividad del molibdeno de 10^{-4} a 1, esto nos lleva a una disminución del valor del pH para la formación de Mo^{3+} . (Muñoz Portero, María José - Universidad Politécnica de Valencia)

Los diagramas de Pourbaix también son conocidos como los diagramas de Eh-pH, debido a la rotulación de los dos ejes. El eje vertical se denomina Eh para el potencial de voltaje con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE), calculada por la ecuación de Nerst. La "h" significa hidrógeno, aunque normalmente se pueden utilizar otros elementos. El eje horizontal es la etiqueta de pH para el registro de función de la concentración de iones del hidrógeno. Un diagrama de Pourbaix, es una representación gráfica del potencial (ordenada); función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar (usualmente agua a 25°C). (Escobar, 2007).

Un diagrama simplificado de Pourbaix indica las regiones de "inmunidad", "corrosión" y "pasividad", en lugar de las especies estables. De este modo, dará una guía para la estabilidad de un metal en un entorno específico. Inmunidad significa que el metal no es atacado, mientras que muestra la corrosión que se produce el ataque general. Pasivación se produce cuando el metal forma una capa estable de un óxido u otra sal en su superficie, el mejor ejemplo es la relativa estabilidad de aluminio debido a la capa de alúmina formada en su superficie cuando se expone al aire.

1.1.4. Efectos del molibdeno sobre la salud

Para la Organización Mundial de la Salud (2003), se presentan los siguientes efectos:

- El molibdeno y sus compuestos son altamente tóxicos. Se ha informado de evidencia de disfunción hepática con hiperbilirubinemia en trabajadores. Las características principales son dolores en la articulación de las rodillas, manos, pies; deformidades en las articulaciones, eritemas y edema en las zonas de articulación.
- El molibdeno afecta por inhalación
- El contacto puede irritar la piel y los ojos
- La inhalación del molibdeno puede irritar la nariz y la garganta
- La exposición al molibdeno puede causar dolor de cabeza y cansancio, pérdida del apetito, dolores musculares y articulares.
- El molibdeno puede causar daño al hígado y al riñón
- La exposición repetida al molibdeno podría causar anemia (bajo recuento de glóbulos rojos)
- Al mezclarse con el aire, el polvo o las cenizas de molibdeno presentan un riesgo de incendio o explosión.
- Un cofactor de molibdeno observado en los lactantes termina con la capacidad del cuerpo para el uso del molibdeno en las enzimas.

1.1.5. Remoción: alternativa para la descontaminación

La remoción a través del proceso de adsorción se convierte en una opción para la remediación de aguas contaminadas por metales pesados, debido a su sencillez, bajo costo, fácil aplicación, y sobre todo por ser capaz de eliminar sustancias de baja concentración. La utilización de biomasa residual, como la tusa de maíz para la preparación de carbones activados genera una disminución en el costo de preparación, al ser residuos agroindustriales con nulo o poco valor; estas biomasa están compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina que son compuestos

químicos con grupos funcionales que garantizan la adsorción de metales, su composición varía dependiendo del origen del material (Miretzky & Fernandez, 2010).

Generalmente, los métodos convencionales para la remoción de metales pesados presentan varias desventajas como la baja tasa de remoción, requerimientos altos de reactivos auxiliares y la generación de residuos tóxicos que a menudo son difíciles de disponer; además, estas técnicas también pueden involucrar costos significativos de operación, bajo este contexto, la adsorción es una alternativa viable y adecuada para la remoción de diversos contaminantes del agua entre ellos los metales pesados (De Rosa, y otros, 2003).

Uno de los motivos para usar materiales adsorbentes provenientes de fuentes naturales, es que estos presentan un costo reducido en comparación con los adsorbentes sintéticos, generalmente no son tóxicos y muestra una tasa de adsorción alta (Bosco, Jimenez, Vignado, Fontana, & Geraldo, 2006). El carbón activado (CA), es el adsorbente más usado; que tradicionalmente es obtenido a partir del carbón mineral, el cual es un recurso no renovable; esto conduce, además, a que se incremente el precio. Los materiales lignocelulosicos (residuos agrícolas) son una fuente renovable, abundante y económica para la preparación de carbones activados.

La adsorción es un fenómeno muy general, sin embargo, solo ciertos sólidos exhiben suficiente especificidad y capacidad de adsorción para ser útiles como adsorbentes industriales, puesto que los sólidos poseen frecuentemente una capacidad muy específica de adsorber grandes cantidades de ciertas sustancias.

La bioadsorción es un proceso por el cual ciertos tipos de materiales de origen natural retienen y concentran en su superficie sustancias y compuestos de diversa naturaleza química presentes en disoluciones

acuosas, la aplicación de esta tecnología se ha estudiado ampliamente para la contaminación por metales pesados (Silke & Schiewer, 1995).

1.1.6. Adsorción de metales pesados

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados son precipitación, floculación, coagulación, filtración, flotación, absorción, y adsorción. Si bien la adsorción por carbón activado ha demostrado ser considerablemente efectiva en el tratamiento de remoción de metales pesados, los factores como: alto costo, energía requerida en el proceso de su producción y los problemas asociados a la regeneración, han sido fuerza impulsora para una constante búsqueda de alternativas de adsorbentes de bajo costo (Volesky, 1990); (Zinkus, Byers, & Doerr, 1998).

El uso de materiales de residuos de origen agrícola constituye una alternativa viable e interesante para la preparación de adsorbentes carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas conteniendo distintos tipos de metales pesados. Los materiales agrícolas son derivados de recursos naturales, residuos vegetales o subproductos industriales; son en su mayoría a base de celulosa y pueden ser utilizados sin ningún pretratamiento térmico o químico.

Dentro de los residuos agroindustriales se encuentran la mazorca del maíz (*Zea mays*), cuyo reto es investigarlo como adsorbente de metales pesados. Los materiales carbonosos se caracterizan texturalmente por la adsorción de metales pesados y se obtienen valores de área superficial comprendidos entre 327 y 1120 m²/g, con una distribución de poro entre microporos y mesoporos, que favorece la adsorción del metal pesado. La tuzza de maíz es un precursor adecuado para la preparación de carbones activados, ya que posee un alto contenido de materia volátil de 75,6 %, y un contenido de carbono de alrededor de 8,5 %, el cual aumenta con los procesos de carbonización y activación; y un bajo contenido de cenizas de 3,5 %. Estos resultados aseguran una descomposición y

reorganización del material una vez se someta a tratamientos térmicos para obtener carbones activados (Sanchis, 2010).

1.1.7. Carbón activado

Carbón activado o carbón activo es un término genérico que describe una familia de adsorbentes carbonáceos altamente cristalinos y una porosidad interna altamente desarrollada. Existe una amplia variedad de productos de carbón activado que muestran diferentes características, dependiendo del material de partida y la técnica de activación usada en su producción. Es un material que se caracteriza por poseer una cantidad muy grande de microporos (poros menores a 2 nanómetros de radio). A causa de su alta microporosidad, el carbón puede poseer una superficie de 50 m²/g o más si es activo, llegando a valores de más de 2500 m²/g.

El carbón activado es el adsorbente más usado en la industria, dicho carbono tradicionalmente se obtiene a partir del carbón mineral, el cual es un recurso no renovable; esto conduce, además, a que se incremente el precio. Los materiales lignocelulósicos (residuos agrícolas) son una fuente renovable, abundante y económica (bajo costo o nulo) para la preparación de carbones activados. Bajo este contexto, en este trabajo, se ha utilizado la tusa de maíz como material precursor del carbón activado. Para la preparación u obtención del carbón activado se siguió una metodología probada en trabajos anteriores en donde se encontró que los carbones activados que presentaron una mayor capacidad de adsorción de metales pesados en solución acuosa fueron obtenidos a una temperatura de activación de 900°C. El objetivo del trabajo fue determinar la capacidad de adsorción del ion MoO₄²⁻, a diferentes pH empleando CA preparados a partir de la tusa de maíz. El carbón activado se utiliza en la extracción de metales (v. gr. oro), la purificación de agua potable (tanto para la potabilización a nivel público como doméstico), en medicina veterinaria y medicina humana para casos de intoxicación, en el tratamiento de aguas residuales, clarificación de jarabe de azúcar, purificación de glicerina, en máscaras antigás, en filtros de purificación y en controladores de

emisiones de automóviles, entre otros muchos usos (Bosco, Sarti, & Carvalho, 2005).

1.1.8. Tusa de maíz (mazorca del choclo)

Uno de los motivos para usar materiales adsorbentes provenientes de fuentes naturales es que estos presentan un costo reducido en comparación con los adsorbentes sintéticos, generalmente no son tóxicos y muestra una tasa de adsorción alta (Bosco, Sarti, & Carvalho, 2005).

Tusa de maíz, (*Zea mays*), es una fibra cruda que está compuesta de carbohidratos con 4 partes: pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina. La Pectina se fermenta rápidamente. La hemicelulosa y la celulosa están en la pared de las células. La lignina es sólida y está vinculado a la celulosa y la hemicelulosa.

Tabla 2. Composición química de la tusa de maíz (zea mays)

Carbohidratos	Cantidad %
Celulosa	43
Hemicelulosa	25
Lignina	29
Extractivos y otras	3

Fuente: http://www.mvotma.gub.uy/dinama/datos/portada/Presentacion_Botnia_Comision_070413_Lproceso.pdf.

1.1.9. Composición de la tusa de maíz

- **Celulosa**

La celulosa es el compuesto más abundante de los vegetales, cuya fórmula general empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$; en el que n varía entre 1,000 y 5,000. La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, lo que hace que sea

insoluble en agua, y originando fibra compacta que constituyen la pared celular de las células vegetales ([htt2m.votmagubuy](http://2m.votmagubuy)).

- **Hemicelulosa**

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos que aparecen en las paredes celulares en forma amorfa o paracristalina. Están formadas por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez formados por un solo tipo de monosacáridos. Entre los monosacáridos que constituyen dichos polisacáridos destacan las hexosas, glucosa y galactosa y las pentosas: xilona, arabinosa y ramnosa. Las hemicelulosas, aunque pueden estar constituidas por azúcares distintos presentan dos características estructurales comunes.

- ✓ Poseen una especie de columna vertebral, formada por una cadena plana de azúcares, de la que pueden salir ramificaciones muy cortas, generalmente de un solo azúcar de longitud.
- ✓ Tienen alguna característica estructural que les impiden formar agregados como las de las cadenas de celulosa ([htt2m.votmagubuy](http://2m.votmagubuy)).

- **Lignina**

La lignina es el componente de naturaleza no carbohidrato más abundante de las paredes celulares. Se forma por deshidrogenación enzimática de los alcoholes fenilpropílicos y los radicales libres pueden reaccionar unos con otros, en una gran variedad de formas hace que la lignina no tenga una estructura única (Turrell y Fisher, 1942), (Freudenberg y Nash, 1968). La constitución química de la lignina responde a la función biológica que desempeña en las plantas: asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos y actuar como agente aglomerante de las fibras (Sarkanen y Ludwig, 1971). La muestra estará constituida por la mazorca, que es el resultante de deshojar y desgranar el maíz ([htt2m.votmagubuy](http://2m.votmagubuy)).

1.1.10. Adsorción

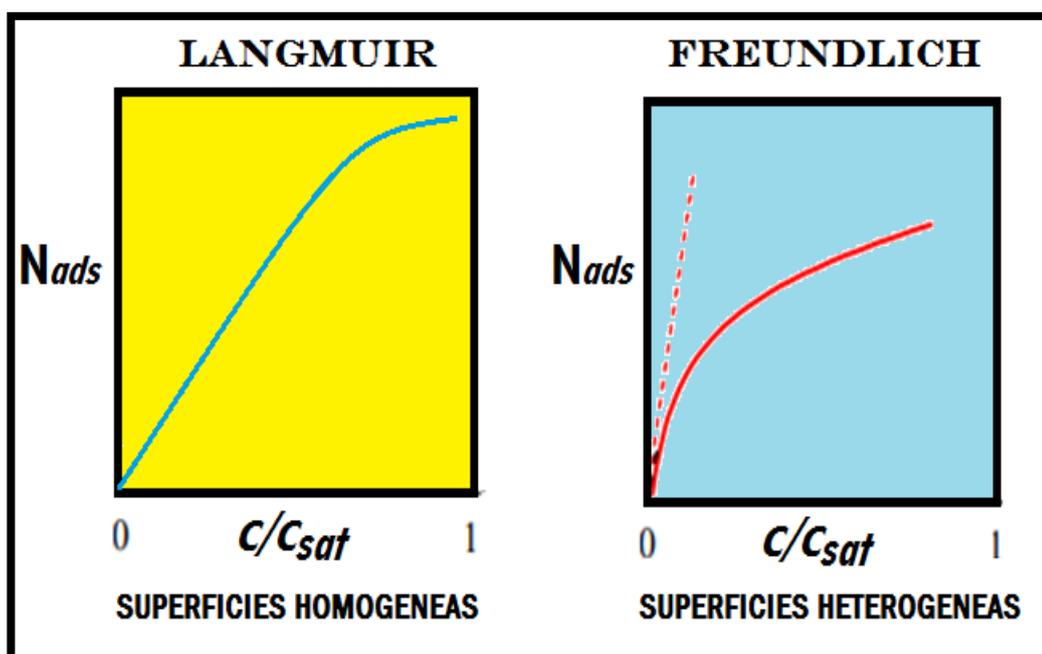
Es un fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido; es de especial interés que tiene lugar en la superficie de separación de dos fases, una sólida a veces líquida y otra fluida. Entre los adsorbentes usuales, el carbón activado es usado en diferentes industrias, pero este no es un adsorbente selectivo (Ashraf, Farzin, & Kaghazchi, 2007).

Debido a que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de instauración o sin balancear; lo cual es válido también para las situadas en la superficie de un sólido, donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí, reteniéndolas en su superficie que se ponen en contacto.

1.1.11. Isotermas de adsorción

Para el caso de la adsorción de un soluto sobre una superficie, una isoterma de adsorción es una función del tipo $N_{ads} = f(T, C)$, donde N_{ads} representa genéricamente la cantidad de adsorbato presente en la interface en equilibrio con una concentración C del adsorbato en la disolución a una temperatura dada. Las isotermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el área superficial del substrato, capacidad máxima de adsorción y la concentración en equilibrio del adsorbato en el líquido. Entre las isotermas más importantes se tienen la de Langmuir y Freundlich.

Figura 2. Modelos de isothermas de adsorción: Langmuir y Freundlich



Fuente: (Barrionuevo, et al., 2015)

a) Modelo de Langmuir

Uno de los objetivos fundamentales de los experimentos, es determinar el equilibrio de adsorción, en que el tiempo de contacto entre el molibdeno y el adsorbente debe ser aquel que asegure que se alcance una situación de equilibrio. Se calcula la concentración del molibdeno en la fase sólida a partir de la concentración del molibdeno remanente en la fase líquida, conociendo la cantidad del adsorbente introducido.

Es válido para la adsorción de capa simple, mientras que los modelos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) representan isothermas que reflejan la adsorción aparente de multicapa. Este modelo asume que la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios localizados idénticos y equivalentes energéticamente que forman una Mono capa. Esto ocurre sin ninguna interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas. La forma lineal del modelo de Langmuir se representa mediante la ecuación:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{1 + K_L C_e} + \frac{q_e}{q_m}$$

Donde, q_e (mg.g^{-1}) representa la capacidad de adsorción o cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio; C_e (mg.L^{-1}), es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio; $q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1}), es la capacidad máxima de adsorción y, K_L (L.mg^{-1}), representa la constante de Langmuir relacionada con el calor de adsorción. El incremento de la temperatura hace decrecer el grado de adsorción y viceversa. La adsorción de solutos involucra el establecimiento de un equilibrio entre la cantidad adsorbida en la superficie y la concentración de sustancia en la solución.

Según la teoría de *POLANYI*, en cada punto de fijación hade haber un potencial de adsorción; capaz de desarrollar el trabajo necesario, para que la solución pase desde la presión a que se encuentra a la precisa, para su condensación. Los enlaces químicos se producen por deformaciones de las orbitas electrónicas exteriores. Langmuir, admite que las fuerzas de adsorción son de igual naturaleza, aunque más débiles y que están localizadas en diversos puntos o zonas activas de la superficie del adsorbente.

Este modelo es válido para la adsorción de capa simple, mientras que los modelos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) representan isothermas que reflejan la adsorción aparente de multicapa. Ambas ecuaciones están limitadas por la suposición de una distribución uniforme de energía de adsorción sobre la superficie. El tratamiento de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante, y que no existe transmigración de adsorbato en el plano de superficie.

b) Modelo de Freundlich

Este modelo describe una adsorción no ideal, reversible y heterogénea. Se puede aplicar este modelo para una adsorción en multicapa sin una distribución uniforme de energía o afinidad de adsorción sobre una superficie heterogénea. El modelo en su forma lineal se representa por:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio y C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio. La constante K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) es un parámetro de la capacidad de adsorción del material y $1/n$ (adimensional) representa una medida de la intensidad de la adsorción. El tipo de isoterma depende del valor $1/n$; si dicho valor es mayor o igual a 0.5 la curva de la isoterma es cóncava hacia arriba y la adsorción es desfavorable.

Si bien la ecuación de Freundlich es puramente empírica, la ecuación de Langmuir ha sido deducida matemáticamente de consideraciones teóricas, a partir de su postulado que: La capa adsorbida es de una molécula en profundidad; considera Langmuir que el proceso de adsorción consiste de dos acciones opuestas, una de las cuales es de condensación de las moléculas de la fase líquida sobre la superficie y la otra evaporación de las moléculas de la superficie.

Cuando comienza la adsorción, cada molécula que choca sobre la superficie puede condensarse, pero prosiguiendo la adsorción se debe esperar que se adsorban solo aquellas moléculas que chocan sobre partes de la superficie no cubiertas por las moléculas ya adsorbidas. Esto origina que la velocidad inicial de condensación de las moléculas sea muy alta y comience luego a decaer.

Las dos velocidades de condensación y vaporación llegan a igualarse en el equilibrio. La fórmula de la Isoterma de adsorción de Langmuir, se escribe:

$$Y = \frac{a P}{1 + b P}$$

La ecuación es la isoterma de adsorción de Langmuir, donde:

La constante (a) equivale al producto kb. Las constantes a y b son características del sistema en consideración y se evalúan a partir de los datos experimentales; su magnitud depende también de la temperatura. La validez de la ecuación de Langmuir se verifica fácilmente al dividir ambos lados de la ecuación por P, y tomar los recíprocos.

La adsorción a partir de una solución por un sólido es selectiva, ya que el soluto o su solvente son adsorbidos por el sólido; pero rara vez ambos. Mientras más compleja sea la molécula del soluto, mejor será adsorbida.

A mayor temperatura, menor será la adsorción. La cantidad adsorbida aumenta con la concentración de la sustancia disuelta, hasta un valor definido de saturación. Según la teoría de POLANYI, en cada punto de fijación debe haber un potencial de adsorción; capaz de desarrollar el trabajo necesario para que la solución pase desde la presión a que se encuentra a la precisa, para su condensación.

Los enlaces químicos se producen por deformaciones de las orbitas electrónicas exteriores. Langmuir, admite que las fuerzas de adsorción son de igual naturaleza, aunque más débiles y que están localizadas en diversos puntos o zonas activas de la superficie del adsorbente.

La teoría de MAGNUS, admite como origen de la adsorción las fuerzas eléctricas que pueden establecerse entre las moléculas del adsorbente y del adsorbato.

Leyes y cálculos relativos al equilibrio de adsorción:

Indudablemente, el equilibrio se alcanza cuando la velocidad del proceso de adsorción es igual a la de desorción, es decir el equilibrio dinámico. Basado en consideraciones termodinámicas. GIBBS dedujo una ecuación:

$$\ln \frac{c}{a} = \frac{\sigma}{RT} - \frac{\sigma^2}{2RTc}$$

Que relaciona la concentración c , y la tensión superficial σ , con la cantidad de soluto a , acumulada o adsorbida en la superficie.

c) Modelo de BET

Supone que se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie y que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa. La isoterma de Langmuir viene dada por:

$$Q_e = \frac{Q_m K L C_e}{1 + K L C_e}$$

Dónde:

Q_e es la cantidad de Mo adsorbido en condiciones de equilibrio en $mg.g^{-1}$,

C_e la concentración en equilibrio en $mg.L^{-1}$,

Q_m es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa y

KL es una constante de adsorción en el equilibrio.

1.1.12. Cinética de la adsorción

Para calcular la velocidad de reacción, es imprescindible tomar en cuenta el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio; es decir la cinética de adsorción. En realidad, el proceso de adsorción en si es muy rápido, casi instantáneo; si la adsorción lleva a veces un tiempo apreciable se debe a la dificultad de penetración del adsorbato en el adsorbente y sobre todo, a la lentitud del proceso de difusión dentro de las capas del adsorbato. La penetración del adsorbato se favorece con:

- Una agitación
- Con la elevación de la temperatura, en el caso de los líquidos, por cuanto la mayor temperatura implica una mayor fluidez.

El análisis cromatográfico, que de una manera esquemática consiste en la evaluación de pequeñas cantidades de sustancia por la adsorción progresiva de numerosos constituyentes presentes de forma simultánea en una solución.

Catálisis de las reacciones en sustancias por las superficies de los sólidos: La teoría de la catálisis de contacto, comienza con el concepto de Langmuir de que una sustancia es adsorbida sobre la superficie de un sólido en una etapa cuyo espesor es la de una sola molécula. Además, no es necesario que la superficie se cubra con la sustancia adsorbida. En efecto, hay partes cubiertas y otras desnudas, pero solo en las cubiertas es donde se lleva a cabo la reacción, y por lo tanto son las que condicionan la velocidad.

1.1.13. Factores que influyen en la adsorción

a) Área superficial

La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial específica se define como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario del adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso sea el sólido.

b) Tamaño de partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (solute) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que

una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

Como el grado de una reacción superficial varía con el área superficial disponible, la velocidad de adsorción debería exhibir un aumento gradual en función del inverso del diámetro de las partículas adsorbentes.

c) Naturaleza del adsorbato

Al considerar la adsorción de una solución debemos tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción. En general, podemos anticipar una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción; esta es la regla de LUNDELIUS, que es una de las dos normas generales que pueden aplicarse para una predicción semicuantitativa del efecto del carácter químico de un soluto sobre su propia adsorción de la solución.

d) El pH

El pH de una disolución en que tiene lugar la adsorción influye en el grado de adsorción. Debido a que los iones hidronio e hidroxilo adsorben bastante fuertemente, el pH influye en la adsorción ya que gobierna el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es factor determinante para la adsorción. El pH es uno, el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales, que afecta la disponibilidad del molibdeno para la adsorción. El valor de pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones.

e) Temperatura

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto, el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura.

f) Naturaleza del adsorbente

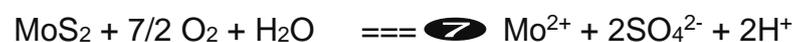
La naturaleza fisicoquímica del adsorbente puede tener efectos profundos sobre la velocidad y capacidad de adsorción respectivamente. En general, la cantidad de sustancia adsorbida a temperatura constante es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de los solutos; llevando a ejes coordenadas la cantidad de sustancia adsorbida en función de la concentración o presión del adsorbato. La tuza de maíz es un precursor adecuado para la preparación de carbones activados, ya que posee un alto contenido de materia volátil, de 75,6 %, y un contenido de carbono de alrededor de 8,5 %, el cual aumenta con los procesos de carbonización y activación; un y bajo contenido de cenizas de 3,5 %. Estos resultados aseguran una descomposición y reorganización del material una vez se someta a tratamientos térmicos para obtener carbones activados.

1.1.14. Drenaje ácido de minas

Es la formación de aguas acidas, ricas en sulfatos y metales pesados. Esto es provocado por la lixiviación de sulfuros metálicos y de la pirita presente en carbonos. Esto sucede por dos procesos: oxidación abiótica y biótica.

a) Oxidación abiótica

Este tipo de oxidación no lo hacen los microorganismos, y cuando la molibdenita entra en contacto con el O₂ atmosférico y en presencia del agua. Se produce oxidación directa.

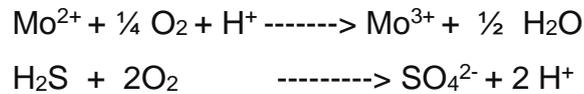


Que es lo que genera la acumulación de sulfatos.

b) Oxidación biótica

Este tipo de oxidación la hacen los microorganismos como el thiobacillus ferrooxidans, que es el principal responsable de la contaminación del drenaje de explotaciones mineras. Es una bacteria

acidófila y quimiautotrofa. Este microorganismo obtiene su energía oxidando hierro o azufre.



El drenaje de roca acida (DRA) es un proceso natural a través del cual el ácido sulfúrico se produce cuando los sulfatos de las rocas son expuestos al aire o al agua. Cuando el agua alcanza cierto nivel de acidez, un tipo de bacteria común llamada “tiobacilus ferroxidants”, puede aparecer acelerando los procesos de oxidación y acidificación, lixiviando aún más los residuos de metales de desecho. Este proceso continuara hasta que los sulfatos sean extraídos completamente. El ácido es transportado desde la mina por el agua, las lluvias o por corrientes superficiales; y posteriormente depositados en los estanques de agua, arroyos, ríos y mantos acuíferos cercanos.

El drenaje acido de mina, degrada severamente la calidad de agua y puede aniquilar la vida acuática, así como volver el agua prácticamente inservible.

c) Predicción del drenaje acido de mina (DAM)

Los métodos científicos para predecir el drenaje acido de mina, se encuentran aún muy lejos de ofrecer conclusiones. La distancia entre las pruebas teóricas y la dinámica del mundo verdadero del (DAM); se sugiere que seamos cautelosos al momento de evaluar las minas con la finalidad de permitir su operación.

d) Efectos del drenaje acido de minas sobre el medio ambiente

El drenaje acido de la minería es el mayor problema ambiental provocado por la industria minera y es también su mayor pasivo, especialmente para nuestras corrientes de agua. Una mina generadora de ácidos tiene el potencial para causar un impacto

devastador a largo plazo en los ríos, arroyos y vida acuática, volviéndose en efecto, una “máquina de contaminación perpetua”.

Los metales tienden a disolverse y moverse más fácilmente en las aguas acidas asociados con drenajes ácidos y minera. Para muchos tipos de rocas, el lixiviado de los metales solo es significativo si el nivel de ácido baja a, menos de 5,5 ó 6 en la escala pH. Sin embargo, esto no es necesariamente el caso para elementos como el molibdeno, zinc, cadmio, antimonio y arsénico; que pueden permanecer saludables en valores pH naturales o alcalinos.

Cuando los metales están en una forma disuelta, son absorbidos más rápidamente y acumulados en la vida animal, y son por lo general, más tóxicos que cuando están en su forma sólida. Debido a que la asimilación o “adaptación” de los metales puede ocurrirle al tejido animal y a las plantas, estos pueden ser pasados a otros animales en la cadena alimenticia. Entre los efectos podemos mencionar:

- Afecta a ecosistemas acuáticos, dañando animales marinos de consumo
- Impide el crecimiento de comunidades vegetales por la acumulación de hierros y de sulfuros presentes en los suelos que dificulta la penetración de raíces.
- Daña la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, afectando a las comunidades por limitar o impedir utilizar las aguas.
- Contaminación hídrica.
- Problemas de bioacumulación y biomagnificación.
- Dificulta procesos de estabilización de los recursos mineros.

e) Prevención y mitigación de contaminación de agua acida de minas

La primera y mejor línea de defensa en contra del drenaje acido de mina, consiste en prevenir que los materiales potencialmente

generadores de ácido, se mezclen con el aire y el agua con la tecnología existente.

La estrategia más confiable para la prevención del drenaje ácido de mina, consiste en sumergir las rocas ácidas y montones de tierra de desperdicio bajo el agua (detrás de un depósito o un cuerpo de agua natural) para prevenir exponerlos a la presencia del oxígeno.

1.1.15. Análisis estructural de la tusa y carbón activado por rayos infrarrojo

Estas técnicas son de gran ayuda para completar la caracterización de los grupos funcionales de los bioadsorbentes.

Espectroscopia de infrarrojos

La espectroscopia molecular es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de la radiación utilizada caracterizada por su longitud o número de onda; la interacción será de diferente naturaleza. En la técnica de espectroscopia de infrarrojos, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas, solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Un espectro infrarrojo (IR) muestra bandas a diferentes números de onda para diferentes tipos de enlace en un compuesto químico. Este número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo coincidente con las energías de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de

movimiento de los átomos al vibrar, haciendo que las bandas de absorción en espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma. Un espectro de infrarrojo es como una “huella dactilar” de la molécula y eso implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuado para cuantificar.

1.2. Antecedentes

Pirouz, Hos, Morte, & Ra bani (2009), realizaron un trabajo de investigación. El estudio tiene como título: **“Optimización de adsorción de molibdeno en solución acuosa con uso de carbón granular activado”**. Obteniendo las siguientes conclusiones:

- ❖ En este trabajo, la adsorción del molibdeno ha sido investigada en varias condiciones de operación. Los investigadores consideraron efectos de los parámetros operacionales tales como la concentración inicial de molibdeno, tiempo de mezcla, temperatura y pH de la solución.
- ❖ Para medir el contenido de molibdeno en la solución, se utilizó la longitud de onda de 319,4 nm y la rendija de anchura de 0.2 mm, para determinar el pH se utilizó el medidor Horiba F-12, con velocidad ajustable de posición hasta 6 para seis muestras en la misma condición con velocidad de la mezcla en solución acuosa a 120 rpm.
- ❖ Los resultados obtenidos revelaron que la capacidad máxima de adsorción se obtuvo en el pH optimizado de 2 a 2,35; temperatura de la solución de 21 ° C, concentración de iones de 40 ppm y tiempo de mezcla de 15 minutos. Además, la cantidad óptima del adsorbente y su tamaño de partícula se determinaron que eran 0,3 g y 15 mm, respectivamente.
- ❖ Se llegó a aseverar, que la concentración de iones incide en la eficiencia de adsorción del molibdeno; además se observó que a medida que el

tamaño de la partícula aumenta, la cantidad de ion adsorbido disminuye gradualmente. También se concluye que en concentraciones de iones de 40 ppm y tamaño de la partícula de 1,5 mm, se obtiene la máxima capacidad de adsorción. Influyen además en la eficiencia de la adsorción el tiempo de mezclado, los efectos de la masa de adsorbente, el pH de las soluciones variando en el intervalo de 2.35 a 9.48, mientras la temperatura en 20.2°C.

Rajkumar & Milton (2011), realizaron un trabajo de investigación. El estudio tiene como título: **“Uso de mazorcas de maíz como adsorbente barato para el retiro de Níquel (II) de soluciones acuosas”**. Obteniendo las siguientes conclusiones:

- ❖ Los investigadores consideraron en su trabajo la influencia de parámetros fisicoquímicos como la dosis del adsorbente, tiempo de contacto, pH, y concentración inicial del metal pesado.
- ❖ La adsorción por efecto de la dosis de adsorbente (mazorca de maíz) obtuvieron el valor de 70.08% con 6 g. de mazorca a pH 6 debido a la disponibilidad de sitios de adsorción en la superficie; el incremento de dosis de mazorca, no causó cambio en el porcentaje de adsorción. Experimentaron la adsorción en rango de pH de 1 a 9; y a pH 6 obtuvieron el mayor porcentaje de remoción (71,01%) mientras que a pH básico de 7 hasta 14 la capacidad de adsorción va disminuyendo paulatinamente.
- ❖ El tiempo de agitación de la solución acuosa favorable para la adsorción óptima calcularon en 90 minutos; a mayor tiempo no hay incremento y se mantiene constante. Para determinar el efecto de la concentración inicial de níquel realizaron pruebas desde 25 ppm a 150 ppm y obtuvieron que el 86,08% de remoción se logra con solución de 25 ppm y 67% con 150 ppm; lo cual denota que con concentración inicial menor se obtienen mayor remoción, debido a la mayor disponibilidad de sitios de unión. Para identificar el consumo metálico por peso de la unidad del

adsorbente y lograr una concentración de equilibrio con el adsorbato, utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich que se relacionan con la cantidad de adsorbato y adsorbente; calcularon la cantidad (% de remoción en 0.2942 y la capacidad de adsorción en 0,0026).

- ❖ Finalmente, con la isoterma de Freundlich determinaron la capacidad de adsorción es 0,0289; la pendiente de la línea $1/n$ dio valor de 0,78; lo que implica que el adsorbente tiene varios tipos de sitios de adsorción. Llegaron a la conclusión de que la mazorca de maíz es un bioadsorbente eficaz para la remoción de níquel de la solución acuosa, la remoción de níquel por la biomasa se incrementa con el aumento de la concentración del ion metálico.

Yan & Yang, (2010), realizaron un trabajo de investigación. El estudio tiene como título: **“La contaminación con molibdeno y especiación en los sedimentos del río NVER impactados por actividades mineras en el oeste de Liaoning, noreste de China”**. Obteniendo las siguientes conclusiones:

- ❖ Se investigó las concentraciones y especiación de molibdeno (Mo), junto con Fe, Cu y Zn, que contiene el río NVER como consecuencia de las actividades mineras. Los objetivos de la investigación fueron lograr una comprensión detallada de las concentraciones de molibdeno en la especiación y la movilidad de este metal pesado en los sedimentos del río.; determinar la contaminación con molibdeno en los sedimentos y evaluar la biodisponibilidad o la intensidad de la contaminación.
- ❖ En donde determinaron que la concentración del molibdeno y de los demás metales pesados detectados en los sedimentos exceden considerablemente s los estándares permisibles correspondientes; los altos niveles del molibdeno en los sedimentos son causados por las actividades mineras de extracción del molibdeno, lo que demuestra que los desechos de las actividades mineras y las rocas de desecho son la principal fuente de contaminación en el agua.

- ❖ En donde el estudio mostro que el molibdeno y lo metales pesados presentes en abundancia podrían generar un riesgo ambiental.
- ❖ La condición alcalina en los sedimentos es un factor significativo que rige la especiación química de molibdeno y los metales pesados. Además, este estudio indica que el molibdeno en los estanques depositados a lo largo de la orilla puede tener una estrecha relación con los altos niveles de estos metales en los sedimentos, constituyendo un posible riesgo para el medio ambiente local.

Benevenuto, y otros, (2014), realizaron un trabajo de investigación. El estudio tiene como título: **“Estudio cinético de la adsorción de Ni²⁺ desde solución acuosa sobre carbones activados de residuos de tuza de maíz (*Zea mays*)”**. Obteniendo las siguientes conclusiones:

- ❖ Realizaron pruebas de adsorción de Ni²⁺ por activación térmica de carbón activado de tusa de maíz a diferentes tiempos. Se obtiene valor área de superficie 327 y distribución de poro entre microporo y mesoporo que favorece la adsorción del Ni²⁺ a un pH de 5, y los resultados experimentales se adaptan a los modelos de Langmuir y Freundlich con valores para la capacidad máxima de adsorción entre 32.88 y 43.65 mg/g; que tienen mayor correlación con el modelo de pseudo segundo orden. Las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones con diferentes concentraciones de Ni²⁺ dieron resultados de 11 a 39 J/g que indican la variación de entalpia con la presencia del ion metálico en la solución.
- ❖ En dicho estudio de la cinética de adsorción, permite entender mejor la reacción y el mecanismo del proceso de adsorción, y es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuado.

- ❖ La química superficial de los carbones activados es otro factor importante en el proceso de adsorción, que determina la acidez total de los sólidos cuyos valores se encuentran entre 1.36 y 1.47. Estos resultados, permiten calificar a la tusa de maíz precursor adecuado para la preparación de carbones activados, ya que estos poseen un alto contenido de materia volátil y un bajo contenido de cenizas.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema

En la región de Apurímac la contaminación ambiental es evidente. Puntualmente el río Challhuahuacho (Cotabambas) que se ha convertido en receptor de efluentes mineros, drenajes ácidos provenientes de las minas, aguas servidas y residuos sólidos generados por los pobladores del ámbito de estudio. La contaminación del medio ambiente es un problema de amplio alcance y es probable que influya enormemente en la salud de las poblaciones humanas, así como en los animales y las plantas; la importancia de los factores ambientales para la salud y el bienestar de las poblaciones humanas es cada vez más evidente (Rosenstock, 2003).

Nos debe inquietar el futuro de la tierra porque es el nuestro, debemos preocuparnos por el agua que bebemos, por el aire que respiramos, por los animales con los que convivimos, por las plantas que nos dan el oxígeno y por los ríos y mares que nos alimentan; en la actualidad, la concentración de metales pesados se incrementa cada día en el medio ambiente debido al desarrollo industrial tecnológico, provocando grandes daños por su acumulación en la atmósfera, las aguas y el suelo. (Jaafari, Coma, & Benkhouja, 2001). Los efectos de los metales pesados (molibdeno) sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública, (Elagovan, Philip, & Chandraraj, 2008).

La contaminación ambiental está enredada con las actividades antropogénicas insostenibles, de los que resultan problemas sustanciales para la salud humana (Khan, 2004). Los problemas de salud ambiental no son simplemente un conglomerado de las preocupaciones sobre la salud radiológica, agua y tratamiento de aguas residuales, control de la contaminación del aire, eliminación de residuos sólidos, salud ocupacional, etc. (Lynn & Metzler, 1968). La contaminación del medio ambiente es un problema en todo el mundo y su potencial para influir en la salud de las poblaciones humanas es enorme. La contaminación puede ser producida por la actividad humana, así como por las fuerzas naturales (Fereidoun, y otros, 2007). En la actualidad, la adopción de la auditoría ambiental en cualquier sector económico es voluntaria, pero la legislación futura podría hacerlo obligatorio (Goodall, 1995).

El agua es un recurso esencial para la vida, pero debido a la irresponsabilidad de las personas y a la ausencia de regulaciones gubernamentales que controlen la emisión de efluentes domésticos e industriales, las diversas fuentes de aguas se encuentran en muchos casos contaminadas con sustancias orgánicas y con metales pesados altamente tóxicos, que afecta tanto al ecosistema como a la salud de los pobladores que viven en las riberas de los cursos de agua (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015).

El aire que respiramos es un ingrediente esencial para nuestro bienestar y una vida saludable. Por desgracia, el aire contaminado es común en todo el mundo (Alliance european public health, 2009). El rápido crecimiento de la población, la creciente industrialización y el aumento de la demanda de vehículos y energía, son los niveles de empeoramiento de la contaminación del aire (Mishra, 2003).

El agua que tomamos son ingredientes esenciales para nuestro bienestar y una vida saludable, por desgracia el agua contaminada y el aire son comunes en todo el mundo; la OMS (organismo mundial de la salud) afirma que una sexta parte de la población mundial no tienen acceso a agua potable y 2,4 mil millones carecen de saneamiento básico (Alliance european public health, 2009). Esta contaminación del agua afecta a la salud y la calidad de los suelos

y la vegetación (Carter, 1998). Algunos efectos de la contaminación del agua se reconocen inmediatamente, mientras que otros no se muestran durante meses o años (Ashraf, Maah, Yusoff, & Mehmood, 2010).

Con el conocimiento detallado del problema, sus efectos y consecuencias, y, por ende: ¿Es posible erradicar el molibdeno presente en el agua, y descontaminar el medio ambiente del ámbito de estudio y sus alrededores?

El presente trabajo de investigación contribuirá en mayor o menor grado a la elaboración de programas de desarrollo de investigación científica y de la relación de esta con la investigación tecnológica; que se enfocará en trasvasarse en un proyecto factible de concordancia entre la capacidad de remoción del molibdeno con carbón activado de tusa de maíz. Para lograr el propósito, urge conocer con precisión la concentración inicial del molibdeno presente en agua, el drenaje ácido de mina, capacidad de remoción con carbón activado de la tusa del maíz, determinar el tamaño y peso del adsorbente, área de superficie, porosidad, pH, y, la isoterma en el equilibrio del proceso, que facilitara proyectar alternativas de solución del daño producido por el molibdeno en el ámbito de estudio y los actores involucrados.

2.2. Enunciados del problema

La investigación, toma énfasis en conocer las características de contaminación medio ambientales del ámbito de estudio; y la capacidad de adsorción del carbón activado de la tusa de maíz para remoción del molibdeno proveniente de la actividad minera “Las Bambas”, drenaje ácido de minas, aguas residuales vertidos al río Challhuahuacho.

2.2.1. Problema general

- ¿Qué relación existe entre la contaminación del río Challhuahuacho-Cotabambas, por presencia de molibdeno, aguas ácidas mineras, aguas residuales; con la capacidad de remoción del carbón activado de tusa de maíz?

2.2.2. Problemas específicos

- ¿Prevalecen las variables que influyen en la remoción del molibdeno, con carbón activado de la tusa de maíz en la contaminación del río Challhuahuacho- Cotabambas?
- ¿Cuál es el modelo de equilibrio del proceso de remoción del molibdeno, aguas acidas mineras, aguas residuales, del río Challhuahuacho; con carbón activado de tusa de maíz?

2.3. Justificación

Las razones por las cuales se ha desarrollado el presente estudio de investigación; es por la aceleración profunda del deterioro del entorno vivo de nuestro planeta y la inminente catástrofe a producirse; que afectan a los seres vivientes e inertes. La investigación es necesaria para que las empresas mineras tomen acciones correctivas de sus operaciones; para la comunidad y población y la toma de conciencia sobre el deterioro del medio ambiente y medidas mitigatorias. Existen trabajos de investigación sobre contaminación por metales pesados, pero pocos sobre el molibdeno.

La importancia de este estudio se basa en conocer las propiedades físicas y químicas, y determinar la capacidad de remoción del molibdeno de las aguas del río utilizando el carbón activado del maíz (*zea mays*). Como el uso del diagrama de Pourbaix, para determinar la solubilidad del ion molibdato, la isoterma de Langmuir para determinar la capacidad de adsorción, el instrumento Chemisorb para obtener el área superficial del carbón activado de la tusa de maíz.

Las técnicas e instrumentos utilizados en laboratorio permitieron contrastar la hipótesis de la investigación.

Se justifica porque las conclusiones arribadas, permitirán resolver los problemas sociales actuales; económicos, ambientales, tecnológicos y

científicos; para beneficio de los comuneros y sociedad apurimeña y regional. La importancia de los resultados obtenidos en la investigación radica en la utilidad de los mismos para poder iniciar un proceso de desarrollo en la provincia de Cotabambas y cambio de conciencia y conocimiento del problema latente existente.

Es trascendente en la medida que el incremento indiscriminado de contaminación ambiental, y en particular en la cuenca del río Challhuahuacho, nos muestra falta de responsabilidad y conciencia sobre la realidad que atravesamos, la necesidad social de aumentar y mejorar alternativas de mitigación y solución del problema.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

- Evaluar la capacidad de remoción de molibdeno de las aguas residuales del río Challhuahuacho- Cotabambas, generado por actividades mineras; con carbón activado de tusa de maíz (*zea mays*)

2.4.2. Objetivos específicos

- Determinar la significancia de las variables solubilidad y especiación del molibdeno, porosidad, área superficial, pH, peso de carbón activado, tamaño de partícula; que influyen en la remoción del molibdeno.
- Establecer el modelo de equilibrio del proceso de remoción de molibdeno.

2.5. Hipótesis

2.5.1. Hipótesis general

- El Carbón activado de tusa del maíz (*zea mays*), posee capacidad de remoción de molibdeno de las aguas del río Challhuahuacho-Cotabambas, proveniente de actividades mineras.

2.5.2. Hipótesis específicas

- Las variables solubilidad y especiación del molibdeno, porosidad, área superficial, pH, peso de carbón activado, tamaño de partícula de la tusa de maíz; influyen en el proceso de remoción por adsorción del molibdeno.
- El modelo de equilibrio del proceso de remoción por adsorción del molibdeno con carbón activado de la tusa de maíz (*zea mays*), generado por efluentes mineros, corresponde al modelo de Langmuir.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. Lugar de estudio

El trabajo se realizó en el distrito de Challhuahuacho, provincia de Cotabambas departamento de Apurímac en dos periodos (sequias y avenidas), ubicado a una altitud de 3698 msnm, latitud 14°07'04" Sur, y longitud 70°15'39" Oeste, con un área superficial de 439.96 Km² y una población de 7321 habitantes, según el último censo.

Su clima es templado-frío, según datos de la estación meteorológica de la capital Tambobamba ubicado a 3275 m de altitud, el mes más cálido es noviembre y el más frígido es julio. La precipitación promedio acumulada anual varía entre 854 y 1189.7 mm/año, y la precipitación máxima en 24 horas alcanzó 52.7 mm en el mes de diciembre de 2017.

3.1.1. Ambiente social

El centro poblado de Challhuahuacho, está dividido en los siguientes barrios: Huichaypampa, El salvador, Santiago, Álamos, Huayñura, Señor de Huanca. Su principal actividad es la agricultura para el autoconsumo y la cosecha se realiza una vez al año, en la ganadería realizan la crianza de ovino, alpaca, vacuno. La tierra de pastos naturales es manejada y usada colectivamente, y la tierra de cultivo es asignada a cada miembro de la comunidad para el sustento familiar; la tierra asignada es heredada

de una generación a la siguiente. Las tierras usadas por las familias no pueden ser vendidas.

3.1.2. Ambiente económico

Las principales actividades económicas son la ganadería, la textilera y la agricultura. Conforme a su estructura agraria predomina el minifundio, normalmente los comuneros conducen parcelas menores a ½ hectárea. La mano de obra en los trabajos de campo es familiar y a través de la minka.

La ganadería especialmente el vacuno, es la actividad más importante y de mayor potencial de desarrollo. Hay secciones extensas de pasto natural y fuentes de agua subterránea. El rendimiento de la agricultura es menor y la producción agrícola esta principalmente destinada al autoconsumo. La actividad comercial es ínfima, y se practica la modalidad de intercambio comercial de trueque.

3.1.3. Ambiente cultural

La lengua materna es el quechua, registrando la tasa de analfabetismo más alto del departamento de Apurímac, con un 31.52% en el distrito de Challhuahuacho. El porcentaje de las mujeres con analfabetismo es de 48.37% y en los varones es de 51.63%. La educación se desarrolla en su totalidad en centros educativos estatales; más aún, toda la población escolar se beneficia de los programas de asistencia alimentaria.

3.2. Población

La población está referida al área y población afectada y circundante del río Challhuahuacho en la jurisdicción de la provincia de Cotabambas; también se encuentran involucrados los trabajadores de la empresa minera MMG provenientes de otros lugares, pobladores miembros de las comunidades circundantes al área de estudio.

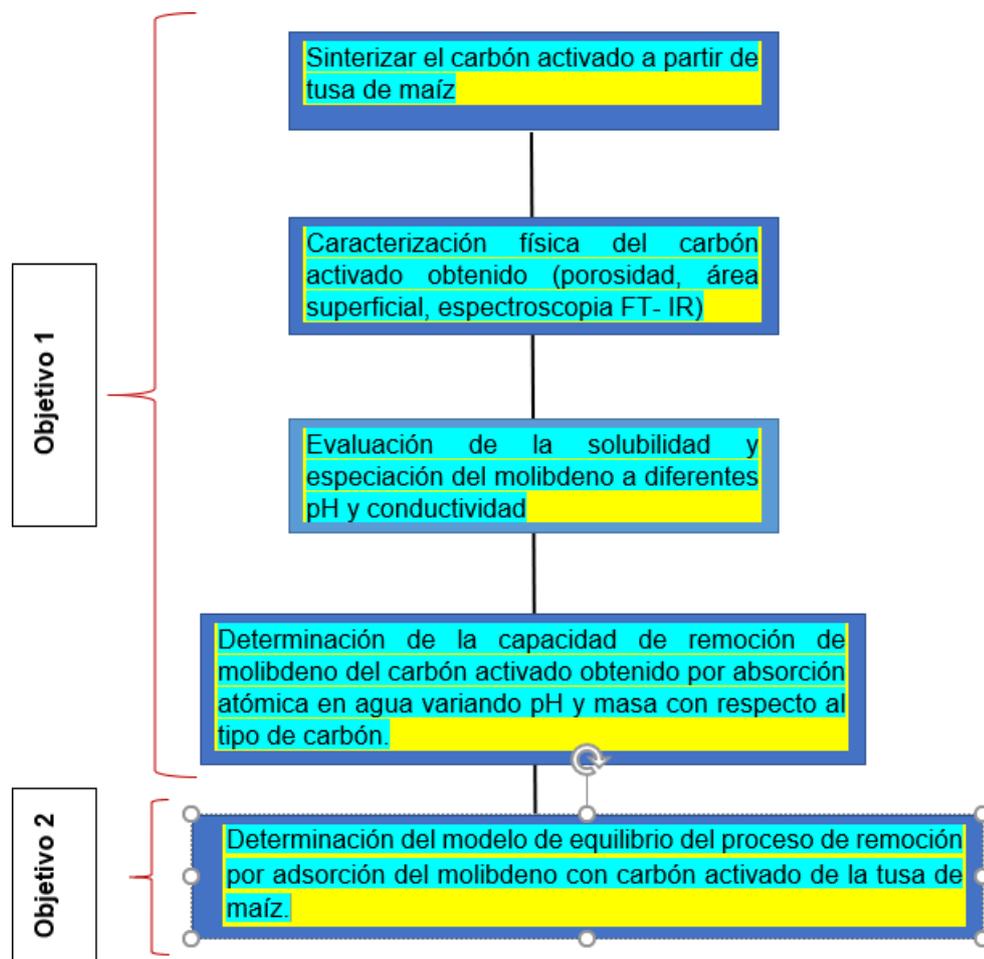
3.3. Muestra

El diseño de muestreo es probabilístico para una muestra representativa de obtención de muestras en el área de influencia del río, y será no probabilístico si se aplica a las autoridades y directivos de las empresas mineras. Sin embargo, en este estudio por los problemas sociales y el estado de emergencia actual en toda la provincia, no permitió desarrollarlos por lo que no se consideraron.

3.4. Método de investigación

Para evaluar la significancia de las variables de solubilidad y especiación de molibdeno, la porosidad, área superficial, pH, masa de carbón activado, tamaño de tusa; se siguió la siguiente metodología:

Figura 3. Diagrama del método de investigación



Preparación de carbón activado de tusa de maíz.

Materiales e instrumentos:

- Marlos de maíz
- Vaso de precipitado de 500mL
- 2 crisoles de porcelana
- Mortero de ágata
- Papel filtro watman
- Embudo
- Balanza analítica de precisión de 1 mg
- Mufla hasta 1100°C
- Estufa hasta 210°C

Procedimiento:

1. Previamente se trituro el marlo secado a temperatura ambiente
2. Se pesó 15 g de marlo triturado en un crisol previamente tarado
3. Luego se llevó el marlo a la mufla a 500°C en crisol herméticamente cerrado por 15 minutos.
4. Se apagó la mufla y se dejó enfriar por 24 horas
5. Luego se pesó el carbón obtenido (3.785 g)
6. Se puso el carbón en un vaso de precipitados y se le agregó 300 mL de agua destilada; se puso a ebulir y decantar por 6 a 7 veces para eliminar el color de los lavados, que ocupan los poros del carbón.
7. Limpio el carbón se puso en estufa a 121°C para activarlo por 8 horas
8. Finalmente quedo expedito el carbón activado.

3.4.1. Sinterización del carbón activado a partir de tusa de maíz, considerando la influencia del tamaño de partícula.

Se utilizó la activación física de carbón a partir de tusa de maíz.

Materiales

- ✓ Crisoles de porcelana

- ✓ Pinza para crisoles
- ✓ Muestra de tusa de maíz
- ✓ Agua destilada

Equipos

- ✓ Mufla
- ✓ Balanza analítica

Procedimiento

- a) Las mazorcas de maíz se seleccionaron eliminando materiales extraños, previamente secadas se ha procedido a la obtención del carbón correspondiente.
- b) La tusa de maíz se activó en laboratorio, previamente pesada se calcinó en un horno mufla refractaria a 900°C, y luego dejarlo a enfriamiento lento a la intemperie y ponerle agua.
- c) El carbón activado se trituro y tamizó obteniéndose productos en tamices (N° 50, 60, 70 y 100) de diferentes tamaños.

Tabla 3. Análisis granulométrico de tusa de maíz

C50	Tamiz 50
C60	Tamiz 60
C70	Tamiz 70
C100	Tamiz 100

3.4.2. Caracterización física del carbón activado obtenido (porosidad, área superficial, espectroscopia FT- IR)

Se realizaron pruebas experimentales en laboratorio de la UNSAAC.

3.4.2.1. Porosidad.

Se realizó por el método gravimétrico, que consiste en determinar primero la densidad aparente y luego la densidad real, se preparó la solución patrón del carbón activado de tusa de maíz, empleando

reactivos, materiales, equipos e instrumentos de medición. Luego se hicieron las pesadas respectivas y con estos datos, se procedió a realizar los cálculos y obtener los resultados.

a) Determinación de la densidad aparente

Materiales e Instrumentos:

- ✓ Probeta de 25 mL
- ✓ Tapón de jebe.
- ✓ Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

Procedimiento

- ✓ Se pesó la probeta limpia, seca y vacía
- ✓ Se colocó el carbón activado en la probeta
- ✓ Luego se pesó y se midió el volumen ocupado

Peso de la probeta = 27.595 g

Peso de la probeta + carbón activado = 29.451 g

Volumen ocupado por el carbón activado = 8 mL

DA = ((peso probeta + CA) - (peso de probeta)) /volumem ocupado
de carbón activado.

DA = (29.451 – 27.595) g/8 mL

DA = 0.232 g/mL.

b) Determinación de la densidad real

Materiales e instrumentos

- ✓ Balanza analítica precisión 0.001g
- ✓ Picnómetro de 10 mL
- ✓ Agua destilada
- ✓ Carbón activado de tusa de maíz

Procedimiento

- ✓ Se pesó el picnómetro limpio, seco y vacío.
- ✓ Se pesó el picnómetro con el carbón activado.
- ✓ Luego se pesó picnómetro con carbón activado y agua destilada en enrase.
- ✓ Se lavó y seco el picnómetro y se enraso con agua destilada y se pesó.

Cálculo

Peso del picnómetro = 20.657 g :

Peso del picnómetro + carbón activado = 21.248 g

Peso del picnómetro + CA + agua = 45.443 g

Peso del picnómetro + agua = 45.670 g

Simbología: S = peso del carbón activado

A = peso del agua

S + a = peso del carbón activado + agua

DR = $S / (S + A - (s + a))$

DR = 0.591 g / (0.591 + 25.013 - 24.591)

DR = 0.583 g/mL

c) Determinación del porcentaje de porosidad

Se desarrolla indirectamente calculando con la densidad aparente y densidad real según la siguiente ecuación.

$$\% \square = \frac{1 - \square \square}{\square} * 100$$

$$\% \square = \frac{1 - 0.232}{0.583} * 100 = 60.21\%$$

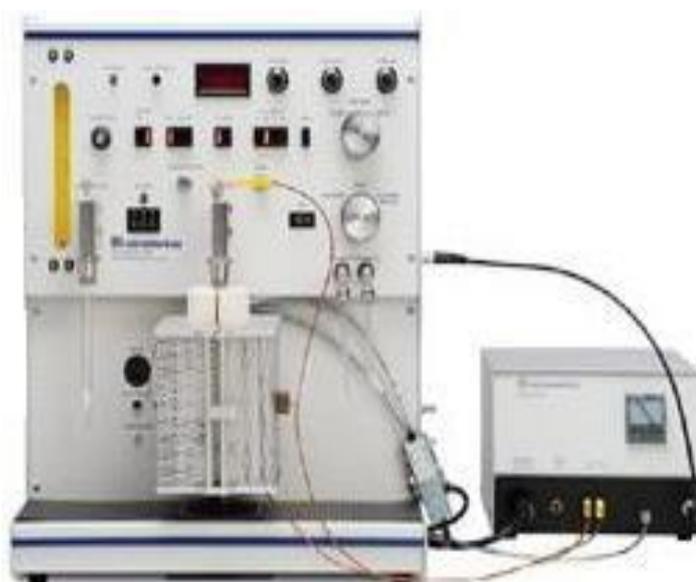
3.4.2.2. Área superficial

El área superficial se determinó con CHEMISORB 2720: MICROMERITIC que es un sistema básico que no posee la opción TPx, lleva a cabo análisis tanto de quimisorción como

de fisisorción, es accesible aún para el más modesto laboratorio. El instrumento realiza estudios de quimisorción y área de superficie de manera rápida y precisa. El ChemiSorb 2720 viene equipado con un puerto dedicado a realizar el análisis de adsorción, y un segundo puerto designado para preparar la muestra simultáneamente. Además, viene equipado con un ventilador de refrigeración en el puerto de la muestra, cuatro entradas de gas, una entrada de gas para la preparación de la muestra, y la capacidad adicional de acomodar un espectrómetro de masa u otro detector externo conectado a la salida de los gases. Además de los experimentos de quimisorción que incluyen la determinación del porcentaje de dispersión metálica, el área de metal activo, el tamaño de los cristallitos, y cuantificar los sitios tanto ácidos como básicos en el catalizador, incluye también un rango amplio de análisis de fisisorción para la determinación del área de superficie BET, el área de superficie Langmuir, y el volumen total del poro. Su calibración manual y procedimientos de dosificación lo convierten en una perfecta herramienta de aprendizaje para los estudios de la interacción gas-sólido.

Se requirió los servicios del Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes de la UNSAAC.

Figura 4. Chemisorb 2720: micromeritic.



3.4.3. Evaluación de la solubilidad y especiación del molibdeno a pH 5, 7 y 9

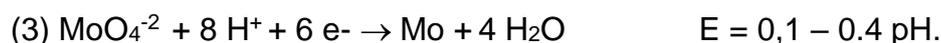
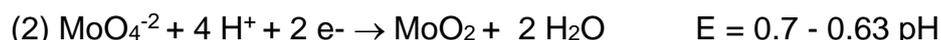
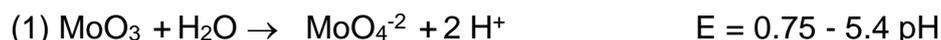
La solubilidad y especiación del molibdeno se determinó mediante la valoración de la concentración molar de molibdeno en aguas del río Challhuahuacho, tomando referencia datos de la OMS (organismo mundial de la salud); las mismas que son dependientes principalmente de la temperatura y de la composición de la solución. En el diagrama de Pourbaix de la figura N° 1, se presenta el rango de estabilidad química para los minerales y electrolitos de molibdeno.

En el río Challhuahuacho, por sus características propias la concentración de molaridad calculada es de 10^{-7} molar, que se determinó de la siguiente manera: Se tomó como punto de partida el límite máximo permisible de molibdeno en el agua (0.07 mg/L) según la OMS, hallándose que la concentración molar del molibdeno en el agua es:

$$0.07 \text{ mg/L} * 1 \text{ g/1000 mg} = 0.00007 \text{ g}$$

$$0.00007 \text{ g/L} / 96 \text{ g/mol} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L (molar).}$$

Las reacciones producidas en las diferentes fases son:



Con los valores hallados se construyó la figura N°12, y se determinó las regiones donde el molibdeno es soluble (Ev) versus pH, que presenta solubilidad y especiación pronunciada (línea verde) en el diagrama de Pourbaix. La región del MoO_4^{2-} nos indica la zona en que el molibdeno presenta solubilidad y especiación en un pH básico desde 6 hasta 14. El procedimiento y los logros obtenidos están detallados en el capítulo de resultados y discusión.

3.4.4. Determinación de la capacidad de remoción de molibdeno del carbón activado obtenido por absorción atómica a pH 5, 7 y 9

- Se tomaron diferentes pesos de carbón como adsorbente, las cuales fueron tamizadas anticipadamente en malla N° 50
- Posteriormente se prepararon soluciones de 100 mL con concentración de 20 ppm de molibdeno cada una. El carbón como adsorbente se agregó a la solución de Mo, se agito y se dejó en reposo durante 24 h para que pueda adsorber hasta el equilibrio. Finalmente se filtró e inmediatamente se procedió a leer el molibdeno no adsorbido.

3.4.4.1. Determinación del adsorbato (molibdeno) por el método tiocianato - cloruro de estaño

Figura 5. Diagrama para el proceso experimental de determinación del adsorbato



Fuente: Elaboración propia.

Determinación del adsorbato por el método tiocianato- cloruro de estaño**Materiales**

Pipetas	Soporte universal
Tubos de ensayo	Peras de decantación
Fiolas	Vasos de precipitados
Frascos de vidrio	Varillas de vidrio
Probetas	Pizetas Embudos

Reactivos

Solución buffer pH=10	Negro de Ericromo
Ácido clorhídrico 0.1 N	Tiocianato de potasio
Hidróxido de sodio 0.1 N	Cloruro de estaño
Ácido clorhídrico concentrado	Heliantina
Solución estándar sulfato de sodio	Fenofaleína KCl
(NaSO ₄) anhídrido en agua destilada y solución amortiguadora	Acetato de amonio
Solución estándar patrón de Mo	Hidróxido de amonio Alcohol etílico

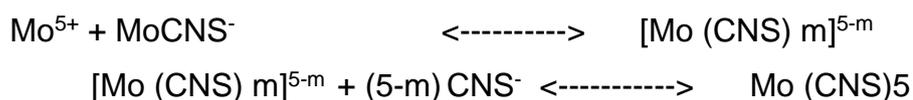
Equipos

- ✓ Conductímetro
- ✓ Espectrómetro visible
- ✓ pH metro
- ✓ Balanza analítica
- ✓ Equipo de absorción atómica. AA1N Carls Zeiss
- ✓ Turbidímetro con su respectiva celda.

En una solución ácida en presencia de un agente reductor tal como es el cloruro de estaño, el tiocianato reacciona con el molibdeno dando un complejo de color rojo - naranja, este complejo es del

molibdeno con valencia 5 el cual puede ser extraído con ciertos solventes orgánicos tales como etil éter, acetato de butilo o ciclo hexanol.

De acuerdo a Babko varios complejos pueden ser formados con el molibdeno pentavalente y tiocianato. De la siguiente forma:



a) Extracción del complejo con alcohol isoamílico

Se utilizó 10 – 15 mL de la muestra en un embudo de decantación, se adiciono 2 mL de ácido clorhídrico concentrado, 1 mL de solución de sulfato de amonio ferroso, y 3 mL de una solución de tiocianato de potasio. Luego de mezclar estos reactivos, se adiciono 3 mL de cloruro de estaño diluyendo con agua a 25 mL; se mezcló nuevamente, y se agregó luego 5 mL de alcohol isoamílico agitando vigorosamente por medio minuto; proceso que permitió la separación de fases y vaciar solo la parte correspondiente al líquido. Se filtró el alcohol amílico a través de un tapón de lana de vidrio en un pequeño embudo para remover gotas de agua y cualquier materia insoluble que pudiera estar presente.

Una pequeña cantidad de miligramos de cloruro de estaño se colocó en el tapón para impedir la oxidación del hierro ferroso y la aparición de un color rojo debido al tiocianato en el filtrado. Se obtuvo la transmitancia de la solución de alcohol a 475 m μ , usando 1 o 2 cm de celda, se preparó las extracciones estándar de la misma manera como el extracto de la muestra. Si la extracción del complejo de molibdeno es muy baja, se trasfiere el extracto de alcohol a un tubo estrecho y comparar visualmente contra estándares.

b) Preparación de la curva patrón de molibdeno con solución estándar

Materiales estándar recomendados:

- ✓ Molibdeno metálico 99.99%
- ✓ Solución técnica.

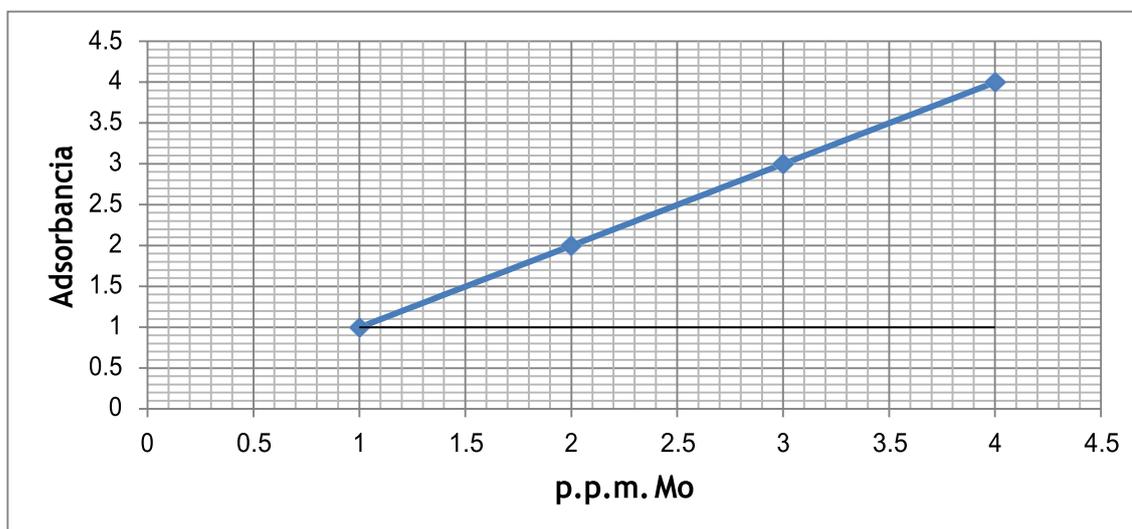
Se disolvió 1 gr. de molibdeno en ácido nítrico concentrado, y luego se diluyó con agua destilada en 1L para dar 1000 µg/mL Mo. La curva se ha preparado a partir de la solución de Mo metálico disuelto en ácido nítrico 1g/L. Las concentraciones en ppm que se muestran en la tabla se preparan a partir de la solución patrón.

Tabla 4. Concentraciones de molibdeno en ppm

[□□]□□ □	Absorbancia
1	1.0
2	2.0
3	3.0
4	4.0

Utilizando el método antes descrito, y mediante el espectrómetro visible se ha obtenido el cuadro de absorbancia mostrado. La gráfica correspondiente es:

Figura 6. Solución estándar para adsorbancia vs ppm. Mo



En la figura observamos que la recuperación del molibdeno en partes por millón es directamente proporcional a la absorbancia de la tusa de maíz, lo que denota que el material de tusa posee propiedades específicas adecuadas (porosidad, área superficial, pH, etc.), que proporcionaran mayor eficacia y efectividad en el proceso.

c) Determinación del % de remoción y capacidad de adsorción del carbón activado de la tusa de maíz con diferentes pesos de carbón y a pH 5, 7 y 9

Método de análisis por absorción atómica

Materiales estándar recomendados:

- ✓ Molibdeno metálico 99.99%
- ✓ Solución técnica

Se disuelve 1 g de molibdeno en ácido nítrico concentrado, y se diluye en 1L para dar 1000 µg/mL de Mo.

Parámetros de instrumentos recomendados: absorción atómica

Condiciones de trabajo

Corriente	7 mA
Combustible	Acetileno
Sustancia auxiliar	óxido nítrico
Estequiometría de llama	reduciendo fuertemente 2-3 cm

Condiciones de trabajo (variables)

Longitud de onda nm	Ventana nm	Rango óptimo de trabajo µg/mL
313.3	0.5	0.2 – 100
320.9	0.2	5 – 1000

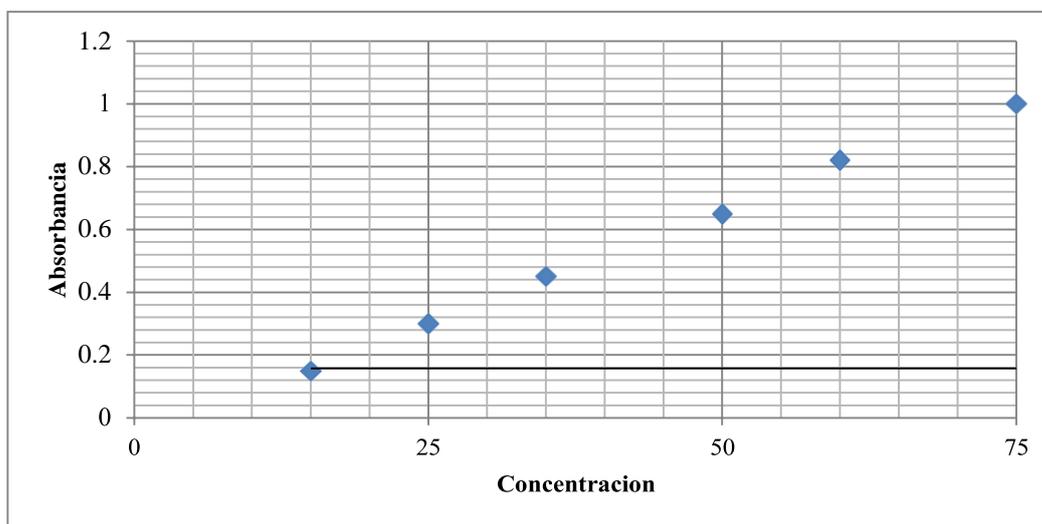
Datos tomados para la gráfica de adsorción: Emisión de llama

Longitud de onda	390.3 nm
Ventana	0.1 nm
Combustible	Acetileno
Sustancia auxiliar	Óxido nítrico

Las interferencias de la llama producida por óxido nítrico-acetileno, pueden ser suprimidas por la adición en exceso de un elemento refractario (1000 µg/mL Al).

[□]□□	Absorbancia
□	
15	0.15
25	0.3
35	0.45
50	0.65
60	0.82
75	1.00

Figura 7. Diagrama absorbancia vs. Concentración



Fuente: David, D.J Analyst, 86, 730 (1961), Ramakrishna, T.V, West, P.W, & Robinson (1969), Kirkbright, G.D., Smith, A.M (1966)

3.4.5. Determinación del modelo de equilibrio del proceso de remoción por adsorción del molibdeno con carbón activado de la tusa de maíz.

Determinación de la capacidad de adsorción del carbón activado de la tusa de maíz con azul de metileno

Materiales e instrumentos:

- ✓ 5 frascos de 50 mL
- ✓ Pizeta
- ✓ Balanza analítica con precisión de 1 mg
- ✓ 5 vasos de precipitados de 50 mL
- ✓ Espectrofotómetro UV-Visible
- ✓ Papel filtro watman
- ✓ 5 embudos
- ✓ Agitador magnético

Reactivo:

- ✓ Solución patrón de 50 ppm de azul de metileno

Procedimiento:

Se prepararon diluciones con concentraciones de 1, 4, 7, 10, 12 ppm, a partir de la solución patrón, se dio lectura en el fotómetro a una longitud de onda de 665 nm, se añadió 0,030g de carbón activado a cada dilución y se agito por 30 min en el agitador magnético y finalmente se filtraron cada dilución después de la adsorción para luego ser leídas en el espectrofotómetro UV-Visible cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Valores para determinación de la capacidad de adsorción.

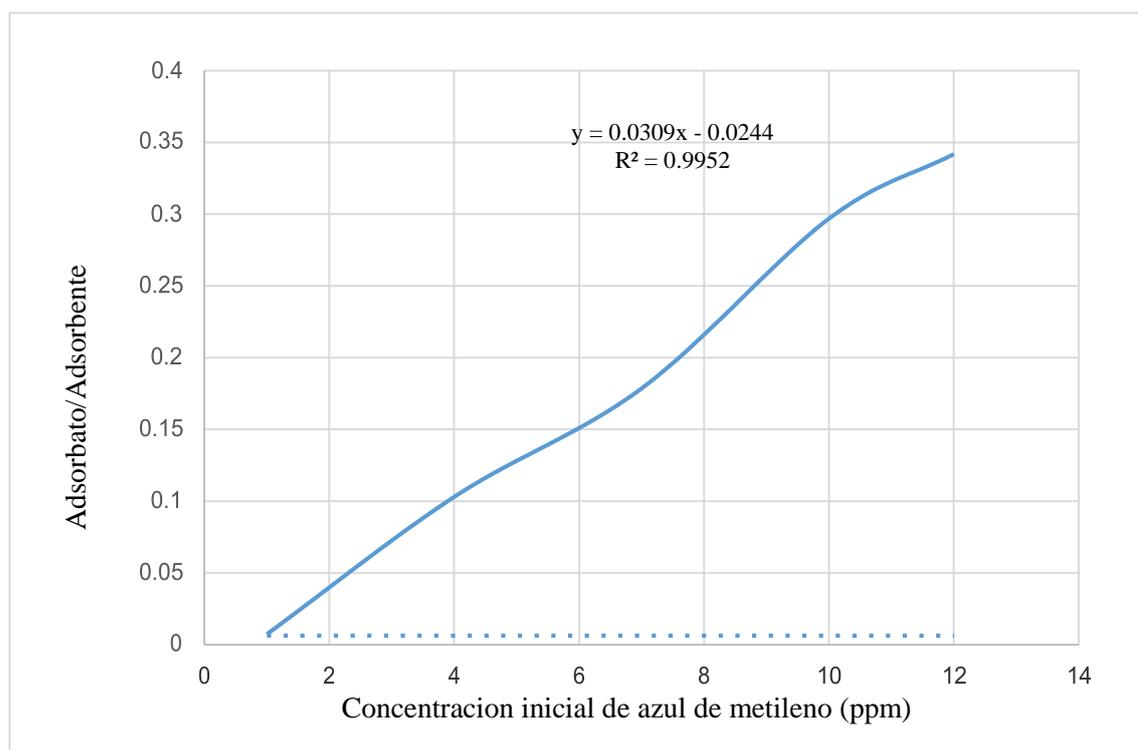
Lagmuir

Dilución	Concentración (ppm)	Adsorbancia inicial	Adsorbancia final	Adsorbente (g)
1	1	0.137	0.107	0.03
2	4	0.612	0.138	0.03
3	7	1.164	0.273	0.03
4	10	1.624	0.177	0.03
5	12	2.054	0.298	0.03

Con el siguiente cuadro se construye la isoterma de adsorción con ajuste a la isoterma de Langmuir. Con valores de las dos últimas celdas de la tabla 6 se determina la ecuación de Langmuir y se construye la respectiva figura 8, nos muestra el comportamiento lineal ($y = 0.0309x - 0.0244$) de adsorbente en función a la concentración inicial de azul de metileno con un ajuste de $R^2 = 0.9995$ del modelo lineal a la variable que explica el comportamiento de la concentración inicial de azul de metileno, lo que nos indica la cantidad de molibdeno adsorbido con el carbón activado de la tusa de maíz; que nos infiere que son directamente proporcionales.

Tabla 6. Valores obtenidos para elaborar la isoterma de Langmuir

Concentración (ppm)	adsorbancia inicial	adsorbancia final	adsorbente (g)	(adsorb inic) - (adsorb final)	Concentrac inicial) $\times(\Delta$ adsorb/adsorb inicial)	Concentrac No adsorb = (concent inicial) - (concent adsorbida)	masa de soluto adsorb = (Concentrac adsorb) \times (volumen de solución) (mg)	Adsorbato = (masa de soluto adsorb) * (1g/1000mg) (g)	Y = (adsorbato)/(adsorbente)
1	0.137	0.107	0.03	0.03	0.218978102	0.781021898	0.2189781	0.000218978	0.00729927
4	0.612	0.139	0.03	0.473	3.091503268	0.908496732	3.09150327	0.003091503	0.103050109
7	1.164	0.273	0.03	0.891	5.358247423	1.641752577	5.35824742	0.005358247	0.178608247
10	1.624	0.177	0.03	1.447	8.910098522	1.089901478	8.91009852	0.008910099	0.297003284
12	2.054	0.298	0.03	1.756	10.25900682	1.740993184	10.2590068	0.010259007	0.341966894

Figura 8. Diagrama de isoterma de Langmuir con azul de metileno

El diagrama indica que la relación adsorbato/adsorbente de la solución preparada para la determinación de la adsorción del molibdeno, es directamente proporcional a la concentración inicial de azul de metileno con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9952 que es muy próximo a la unidad, cuya pendiente de la curva de la función de experimento es positivo de 0.0309 lo que nos indica que tiene una relación directa entre las variables de estudio con aproximación de 99.52%.

La forma lineal del modelo de la isoterma de Langmuir está dada por la ecuación:

$$C_{eq}/q = (1/C) C_{eq} + (1/C*b)$$

$$C_{eq}/q = 0.0309 C_{eq} + 0.0244$$

Dónde:

C_{eq} = Es la concentración de equilibrio del adsorbato (AM) en (mg/L)

q = Es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa adsorbente (mg/L)

C = Es la capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b = Es una constante de la velocidad de adsorción.

$1/C$ = pendiente

C = $1/\text{pendiente}$

C = $1/0.0309$

C = 32.36 mg/g.

Determinación de la capacidad de adsorción del carbón activado de la tusa de maíz con ácido acético.

Materiales e instrumentos:

- ✓ Carbón activado de la tusa de maíz
- ✓ Ácido acético 0.01M
- ✓ Hidróxido de sodio 0.001M
- ✓ Fenolftaleína
- ✓ 6 frascos de 50 ml
- ✓ 6 tubos de ensayo 10mL
- ✓ Pizeta
- ✓ Balanza analítica con precisión de 1 mg
- ✓ 6 vasos de precipitados de 50 mL
- ✓ Centrifuga a 3000 rpm

Procedimiento:

- Preparar 100mL de solución de ácido acético de concentración 0.01M.
- Preparar 100mL de solución de hidróxido de sodio 0.001M.
- Según el diseño experimental se procederá:

Tabla 7. Valores para determinación de capacidad de adsorción

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
Carbón activado (g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Agua (mL)	0	4	8	12	16	18
CH ₃ COOH (mL)	20	16	12	8	4	2
[CH ₃ COOH] _{inicial}	0	2x10 ⁻³	4x10 ⁻³	6x10 ⁻³	8x10 ⁻³	9x10 ⁻³

- A cada matraz se colocó el carbón activado y luego se añadió las soluciones de ácido acético se remueve por 30 segundos cada 10 minutos hasta completar los 40 minutos a temperatura de 25°C
- Se trasvaso las muestras a 6 tubos de ensayo y luego se puso en el centrifugador por 5 minutos.
- Luego se retiró un alícuota de 1 mL de cada tubo y se valoró al ácido restante con hidróxido de sodio según el siguiente cuadro.
- Se registró los resultados.

Tabla 8. Valores de volumen gastado y ácido acético para adsorción

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
V _g NaOH (mL)	0	0.08	0.11	0.12	0.15	0.17
[CH ₃ COOH] _{equilibrio}	0	8x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻⁴	1.2x10 ⁻⁴	1.5x10 ⁻⁴	1.7x10 ⁻⁴

Con las tablas 7 y 8 se elabora la tabla 9 para la curva de adsorción.

Tabla 9. Valores para construir la isoterma de Langmuir

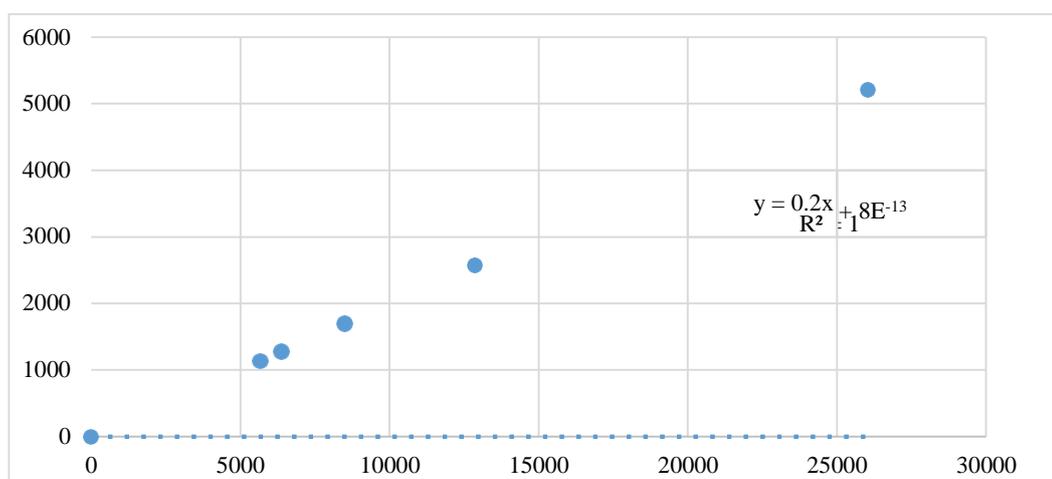
Matraz N°	1	2	3	4	5	6
Moles iniciales CH ₃ COOH	0	4x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻⁴
Moles finales CH ₃ COOH	0	1.6x10 ⁻⁶	2.2x10 ⁻⁶	2.4x10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁶	3.4x10 ⁻⁶
n _{ads} = Moles adsorbidos CH ₃ COOH	0	3.8x10 ⁻⁵	7.8x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻⁴

Con los datos obtenidos en las tablas anteriores, se construye la isoterma de Langmuir. 1/moles adsorbidos frente a adsorbente/n adsorbidos.

Tabla 10. Valores de la isoterma de Langmuir

N° Matraz	Adsorbente carbón activado	[aAc] inicial	n inicial HAc	[HAc] equilibrio	n equilibrio	N adsorbidos	n adsorbidos / adsorbente	1/n adsorbidos	Adsorbente / n adsorbidos
1	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.2	0.002	4E-05	0.0003	0.0000016	0.0000384	0.000192	26041.7	5208.33333
3	0.2	0.004	8E-05	0.000375	0.0000022	0.0000778	0.000389	12853.5	2570.69409
4	0.2	0.006	0.0001	0.00055	0.0000024	0.0001176	0.000588	8503.4	1700.68027
5	0.2	0.008	0.0002	0.0009	0.000003	0.000157	0.000785	6369.43	1273.88535
6	0.2	0.009	0.0002	0.0011	0.0000034	0.0001766	0.000883	5662.51	1132.50283

Figura 9. Isotherma de adsorción de Langmuir con ácido acético



La forma lineal del modelo de la isoterma de Langmuir está dada por la ecuación:

$$Ceq/q = (1/C) Ceq + (1/C*b)$$

$$Ceq/q = 0.2Ceq + 8 \times 10^{-13}$$

Donde:

Ceq = es la concentración de equilibrio del adsorbato (AM) en (mg/L)

q= es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa adsorbente (mg/L)

C = es la capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b = es una constante de la velocidad de adsorción.

$1/C$ = pendiente

C = $1/\text{pendiente}$

C = $1/0.2$

C = 5 mg/g

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tusa de maíz es un precursor adecuado para la preparación de carbón activado, ya que posee un alto contenido de materia volátil de 76.5%, y un contenido de carbono de alrededor 8.5% el cual aumenta con los procesos de carbonización y activación; con contenido bajo de cenizas de 3.5%. Estos resultados aseguran una descomposición y reorganización del material una vez se someta a tratamientos térmicos para obtener carbones activados, (Rafael A. Fonseca, *et al.*, 2014).

4.1. Obtención de carbón activado a partir de tusa de maíz

El proceso de obtención del carbón activado a partir de tusa de maíz se divide en dos etapas:

- a) **Activación física (térmica).** Se realizaron en dos etapas: La carbonización que elimina elementos como hidrogeno y oxígeno para dar lugar a una estructura porosa rudimentaria; y la etapa de gasificación del carbonizado que se expone a una atmosfera oxidante que elimina los productos volátiles, aumentando el volumen de los poros y la superficie específica.
- b) **Activación química,** donde el material se impregnó con un agente químico (hidróxido de sodio); y se calcino en un horno a elevadas temperatura (500 - 700°C). Este agente químico redujo la formación de material volátil aumentando el rendimiento del carbón. Si bien es cierto

no alcanzaron valores altos, pero incrementó el área superficial original de la tusa no tratada.

El tipo de material para producir carbón activado afecta el tamaño de los poros y las características de regeneración del carbón activado; porque se determinó que los materiales que poseen en su estructura celulosa, hemicelulosa y lignina cumplen con estos parámetros.

4.2. Caracterización física del adsorbato

Tabla 11. Densidad aparente, real y porcentaje de porosidad del carbón activado de tusa maíz

Parámetro	Densidad Aparente (DA)	Densidad Real (DR)	% Porosidad =%P
Ensayo 1	0.232 g/mL	0.583 g/mL	60.21%

4.2.1. Porcentaje porosidad

El porcentaje de porosidad calculado es 60.21% en promedio, nos muestra un resultado interesante porque el material original presenta porosidad que son los sitios que sirven para la adherencia del molibdeno sobre la tusa de maíz.

En la figura N° 18 se puede observar el tipo de porosidad que presenta el carbón activado que en este caso es del tipo IV según las isothermas de Langmuir, indicando que la porosidad del carbón activado tiene micro poros y macro poros que uno seguido de otro se van saturando con molibdeno; y que al someterlo a activación el contenido de microporos aumenta; que son los sitios que sirven de comunicación para que se lleve a cabo la adsorción del molibdeno sobre los microporos.

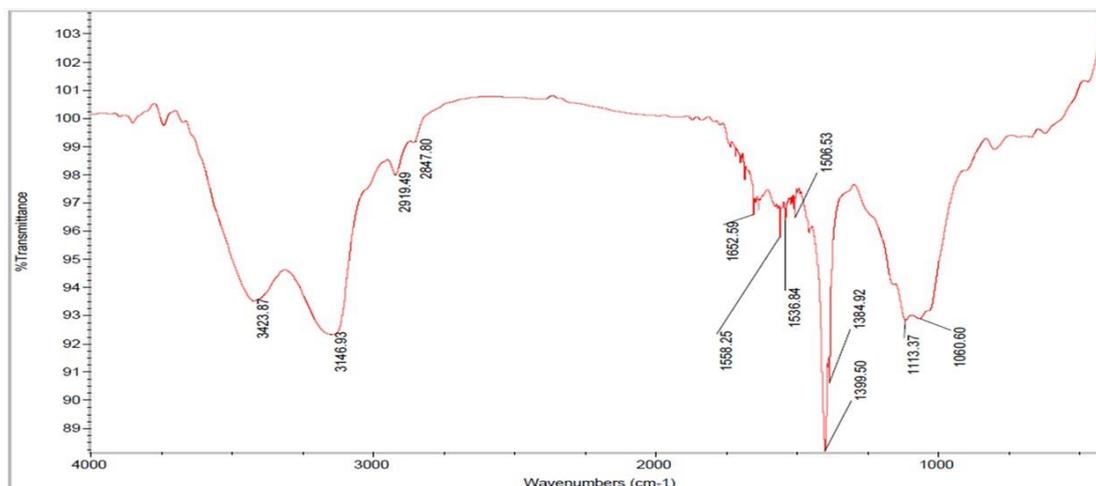
4.2.2. Área superficial específica

La química superficial de los carbones activados es otro factor importante en el proceso de adsorción desde solución acuosa, por esta razón se determina la acidez total de la tusa de maíz, que indican que el carbón activado es de carácter ácido, lo cual favorece la adsorción de los iones molibdeno.

Si bien en la investigación de (Rafael A. Fonseca, *et. al*) obtienen el área superficial de 327 m²/g, para la adsorción del Ni²⁺ con carbón activado de tusa de maíz, esto se debe a que la solución de níquel es más soluble que el del molibdeno en el agua; sin embargo, la adsorción con este material es óptimo porque con este carbón activado de tusa de maíz se puede lograr adsorción de iones metálicos como el molibdeno presente con poca solubilidad. Además, el área superficial de los carbones activados de la cascara de naranja y plátano son inferiores 133.58 y 123.28 m²/g respectivamente; mientras que otra biomasa como la del carbón activado del coco poseen área superficial elevada hasta 800 m²/g, pero lo inconveniente es que solo proceden para ciertos metales pesados que son altamente solubles. Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que, a pesar de ser una propiedad importante de la tusa de maíz y el área de superficie (**174.55m²/g**) sea menor a otros materiales, el hecho de que un adsorbente posea mayor superficie específica no supone una mayor capacidad de adsorción de metales pesados.

4.2.3. Análisis estructural de carbón activado y no activado por espectroscopia de FT-IR

Figura 10. Espectro infrarrojo del carbón activado Merck



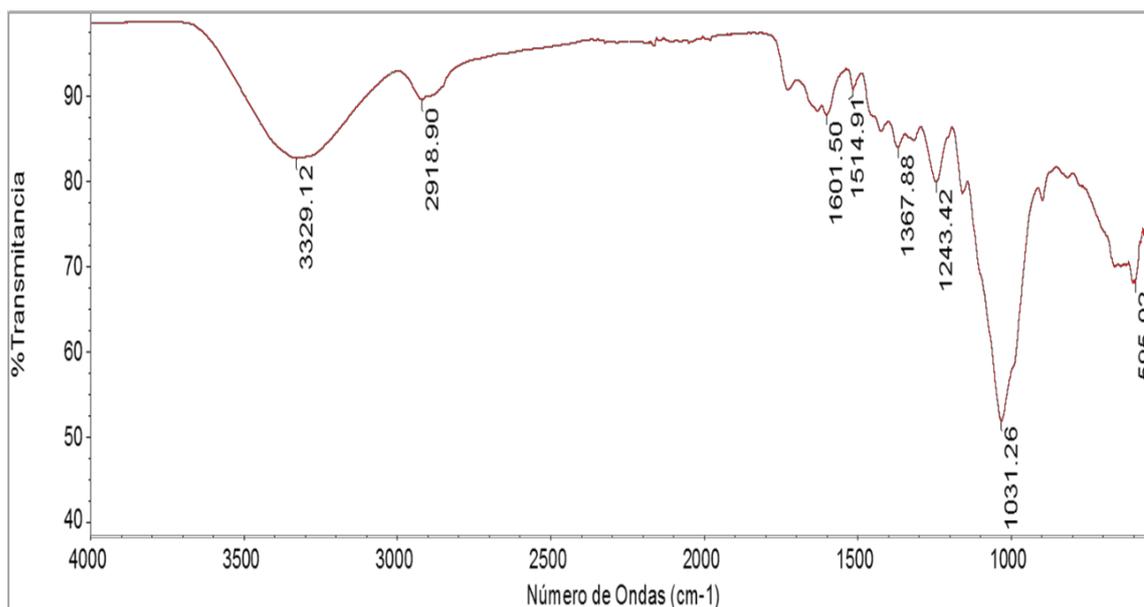
Fuente: (La reformación, carbono, calcio, & activado)

Espectrometría FTIR: Los espectros se realizaron en el carbón activado sólido que fue aplicado en forma sólida en el aditamento ATR (Reflectancia total atenuada) del espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier FTIR Nicolet iS10, en el rango de infrarrojo medio de 400 a 4000 cm⁻¹. Teniéndose en cuenta los siguientes parámetros de método standard. número de barridos de la muestra 32, número de muestras de fondo 32, resolución 4, espaciado 0.482 cm⁻¹, ganancia de la muestra (auto ganancia), velocidad del espejo 0.4747, apertura 80.00, el procesamiento e interpretación de los espectros se realizó usando el software OMNI(Castillo *et al.*, 2010),(Barragan Condori & Aro Aro, 2017).

De los espectros FTIR - ATR de las antocianinas

Se determinó los espectros FTIR en el carbón activado sólido en el espectrómetro infrarrojo con accesorio ATR, siendo los espectros resultantes la figura.

Figura 11. Espectros FTIR – ATR de carbón activado en medio ácido (HCl)



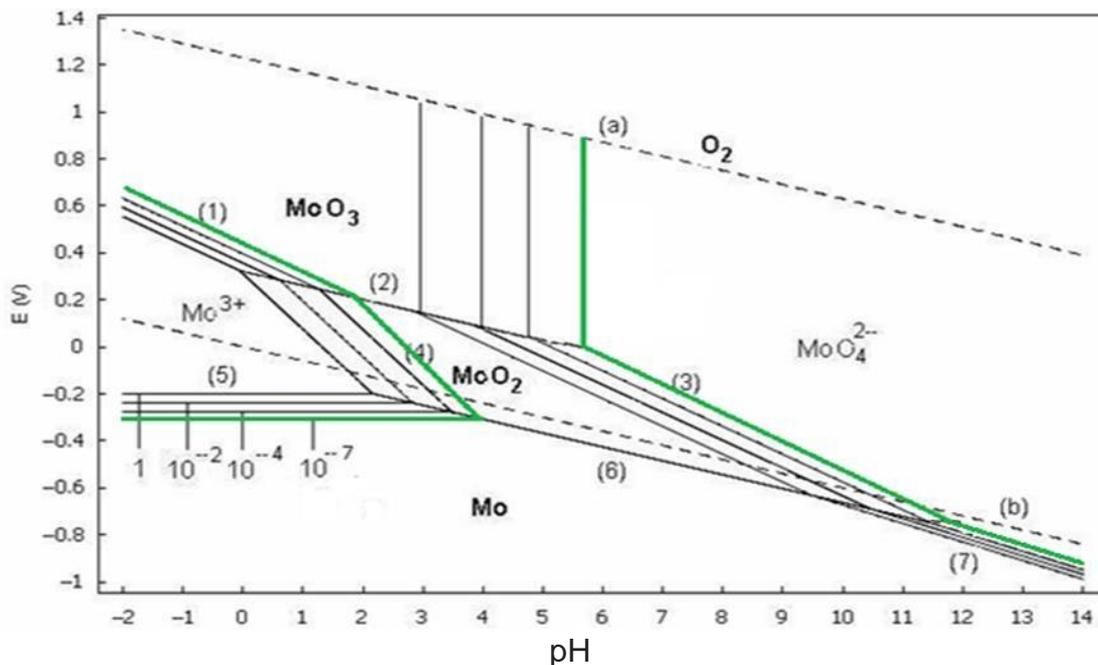
Observando los grupos funcionales indicados por FTIR, se puede deducir que corresponden a grupos funcionales del carbono activado en medio ácido (HCl) (Pavia, Lampman, Kriz, & Vyvyan, 2008), la técnica IR en el análisis de carbón activado en la figura indica una banda en un número de onda de 3329 cm^{-1} , la cual es característica de vibraciones hidroxilo (OH^-) de los grupos básicos o sistemas acuosos, lo cual indica la hidratación de la muestra. Paralelamente aparece el pico en 2918 cm^{-1} los mismos que son atribuidas a las vibraciones **C - H** de los grupos básicos (cetonas, quinonas, éteres cíclicos). También se observan picos entre 1000 y 1400 cm^{-1} , que corresponden a los movimientos H-C=C , C-O-H y C-O-C ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), también se debe mencionar la tensión C-Cl : banda intensa $730 - 550\text{ cm}^{-1}$, por lo que se puede concluir que el carbón activado sintetizado en medio ácido posee grupos funcionales similares al carbón activado Merck tal como se ha determinado las característica en el trabajo de investigación “Estudio de las variables operativas sobre la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel y calcio soportados en carbón activado”. También existen trabajos de investigación de síntesis de carbón activado donde se indica que los picos alrededor de 1100 cm^{-1} como en el presente trabajo de

investigación que es en (1031 cm^{-1}) son propios del estiramiento asimétrico del enlace C - O (Peña, Giraldo, & Moreno, 2012).

4.3. Evaluación de la solubilidad y especiación del molibdeno a pH 5, 7 y 9

La solubilidad y especiación del molibdeno se determinó con la construcción del diagrama de Pourbaix, debido al cálculo de la concentración de 10^{-7} molar del agua de Challhuahuacho (Figura 12) línea verde, que indica que el molibdeno es un metal relativamente noble debido a que su zona de inmunidad tiene una parte en común con la zona de estabilidad del agua. Esto significa que el molibdeno no podrá reducir al agua en esta área. En disoluciones débiles y fuertemente alcalinas, el molibdeno se pasiva con formación del compuesto molibdato (MoO_4^{2-}). Del mismo modo el diagrama indica que el molibdeno es estable en condiciones reductoras ($E = 0.75$ voltios) y su estabilidad disminuye a medida que se aumenta el pH de la solución. El MoO_2 , producto de la oxidación de la molibdenita (MoS_2) es estable en condiciones moderadamente reductoras ($E < 0.3$ voltios) y desde condiciones ácidas (pH < 1.8) y su estabilidad disminuye con el aumento del pH de la solución.

Figura 12. Solubilidad y especiación del molibdeno en el agua



La solubilidad del MoO_4^{2-} en el agua es muy alta del orden de 20 - 200 veces mayor que el del MoO_3 (Haight y Boston, 1973). En soluciones acuosas el Mo (VI) forma complejos iónicos o neutros según el valor de pH. El Mo (VI) generalmente se encuentra disuelto como anión molibdato (MoO_4^{2-}) a pH mayores a 6 - 8, formando una solución incolora (Elvers *et al.*, 1990).

Los metales pesados se definen como los elementos metálicos que tienen una densidad relativamente alta con relación al agua. La toxicidad de los metales pesados depende de su de oxidación y la solubilidad, así como muchos otros factores intrínsecos y extrínsecos (Tchounwou, Yediou, & Patlolla, 2010). El molibdeno tiene cinco estados de oxidación (6, 5, 4, 3, 2). El MoO_3 , el producto de mayor oxidación de la molibdenita es estable desde un $\text{pH} < 5.6$ y en condiciones oxidantes ($\text{Eh} > 0.1$ voltios). El proceso de minado expone el mineral de molibdenita al ambiente donde hay presencia de oxígeno. La molibdenita se oxida gradualmente a MoO_2 y luego a MoO_3 . Los óxidos al entrar en contacto con el agua de lluvia y agua de escorrentía forman molibdato (MoO_4^{2-}) el cual es estable desde $\text{pH} > 5, 6$; incrementa su solubilidad con el incremento del pH. La solubilidad de los iones molibdato incrementa en medio ácido ($\text{pH} < 5$) y disminuye en pH básico ($\text{pH} 5-14$). A partir de estos resultados, se indica que el molibdeno presente en las aguas del río Challhuahuacho es insoluble, por tanto, no contaminante; concordante con estudios donde los suelos de áreas industriales, con presencia de fracciones insolubles de metales pesados (Fe, Cr, Cu, Zn y Ni) son los menos contaminantes (Shivakumar, Srikantaswamy, & Kiran, 2012) .

En el diagrama de Pourbaix en el sistema Mo (VI) – H_2O – H_2SO_4 - NaOH, elaborado por Jesús M. Casas (2007) “Especiación y solubilidad de compuestos de molibdeno en el sistema Mo (VI) - H_2O - H_2SO_4 – NaOH. Se observa que $\text{Eh} = 1$, y el pH fluctúa en el rango de 8 -13.6, indicando que la muestra tratada tiene menor solubilidad que el obtenido en el presente estudio; de lo que se infiere, que las distintas soluciones de los ríos poseen menor o mayor solubilidad y especiación. Así como

también influyen las titulaciones potenciométricas en condiciones ácidas o básicas.

El diagrama de Pourbaix (Figura. 1) muestra que, en las pruebas realizadas, las aguas tienen menores concentraciones molares, y que las solubilidades menores a pH; es decir que la región de la solubilidad del molibdato es menor.

4.4. Influencia del peso de carbón activado, el pH y el tipo de carbón utilizado en la determinación del porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción del molibdeno

La capacidad del carbón activado de la tusa de maíz para la retención del molibdeno y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, suelen estar relacionados con el peso y tamaño del sorbente. Diversos investigadores han mostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva al disminuir el tamaño de la partícula del sorbente, principalmente si el proceso está controlado por adsorción superficial, pero con mayor cantidad se logra mayor adsorción.

Una vez determinado el pH óptimo se procedió a variar la masa de acuerdo al siguiente diseño experimental.

4.4.1. Pruebas: Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido

a) Preparación del adsorbente con expansión

Las mazorcas de maíz se seleccionaron eliminando materiales extraños, seguidamente se cortaron para ser llevados al tostador donde se lleva a cabo el proceso de expansión, obteniendo carbón. Finalmente se ha triturado y tamizado en tamices de diferentes tamaños (N° 50, 60, 70 y 100).

Figura 13. Preparación del adsorbente con carbón expandido



Pruebas: Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido a pH 5

En malla N°100 se tamizo el adsorbente (carbón), y de igual manera se tomaron diferentes pesos del adsorbente, obteniendo los siguientes resultados:

- ✓ [Mo] inicial = 20 ppm
- ✓ pH = 5

Tabla 12. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido a pH =5

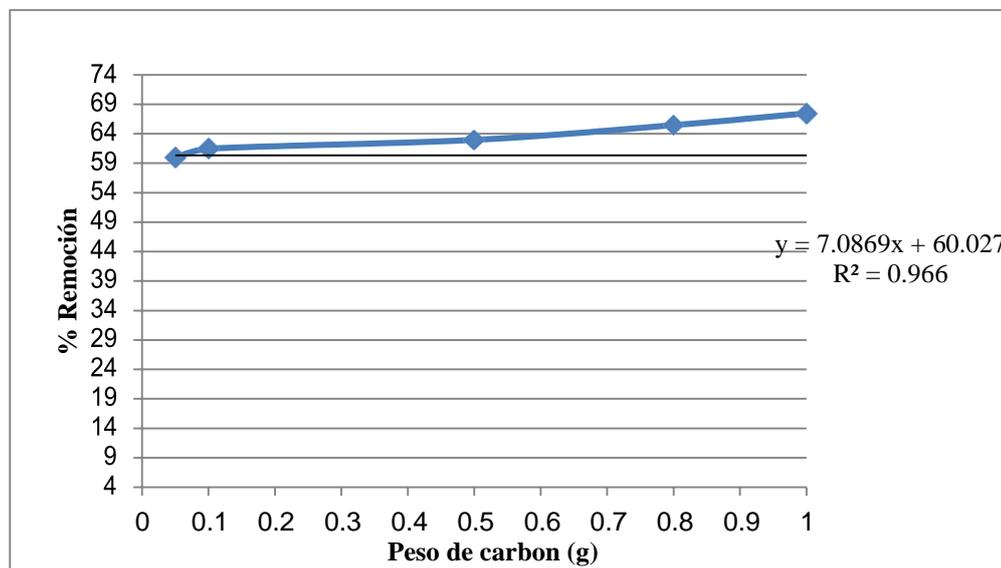
Peso carbón (g)	[Mo] ppm inicial	[Mo] ppm final	[Mo] adsorbida	%R	□□
0.05	20	8	12	60	2.4
0.1	20	7.7	12.3	61.5	1.23
0.5	20	7.4	12.6	63	0.252
0.8	20	6.9	13.1	65.5	0.16375
1	20	6.5	13.5	67.5	0.135

Donde: %R = porcentaje de Mo removido

Q_e= Capacidad de adsorción (mg Mo/g), y se calcula con:

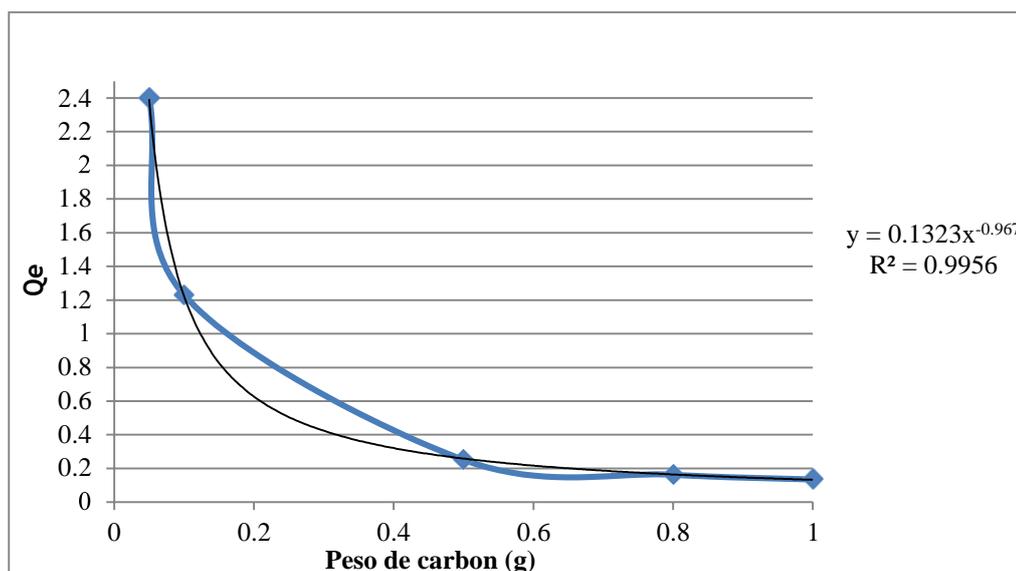
$$Q_e = \frac{[Mo] \text{ adsorbida Peso}}{\text{carbon}}$$

Figura 14. Diagrama % remoción vs peso de carbón expandido pH 5



En la figura se observa que existe una relación lineal positiva o directa entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, *a mayor peso de carbón es mayor porcentaje de remoción*; con un coeficiente de determinación (R^2) de 96,6% de la variabilidad del porcentaje de la remoción es explicada en función a la variabilidad en el peso del carbón.

Figura 15. Diagrama capacidad adsorción vs peso carbón expandido pH 5



Mediante la figura la relación que existe una relación exponencial inversa entre el peso de carbón expandido y la capacidad de adsorción, cuya función que describe es $Q_e = 0.1323Q_e^{-0.967}$, dicho modelo de capacidad de adsorción se ajusta en un 99.56%, o sea a mayor peso de carbón menor es la capacidad de adsorción.

Tabla 13. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido pH= 7

Peso carbón (g)	[Mo] ppm inicial	[Mo] ppm final	[Mo] adsorbida	%Remoción	Q_e
0.05	20	9.5	10.5	52.5	2.1
0.1	20	7.6	12.4	62	1.24
0.5	20	4.8	15.2	76	0.304
0.8	20	1.8	18.2	91	0.2275
1	20	1.7	18.3	91.5	0.183

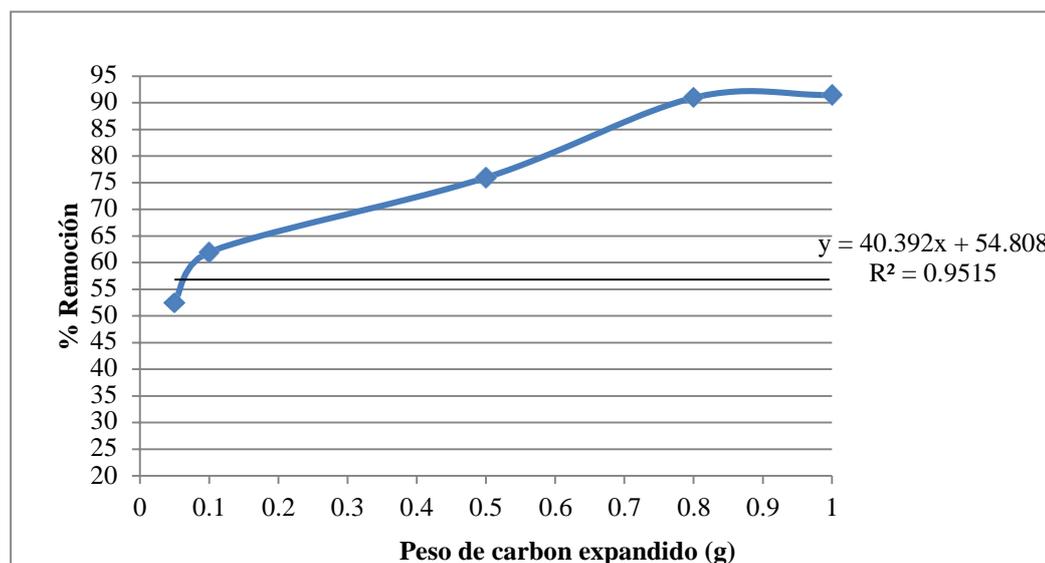
Dónde:

%R=porcentaje de Mo removido

Q_e = Capacidad de adsorción (mg Mo/g), y se calcula de la siguiente manera:

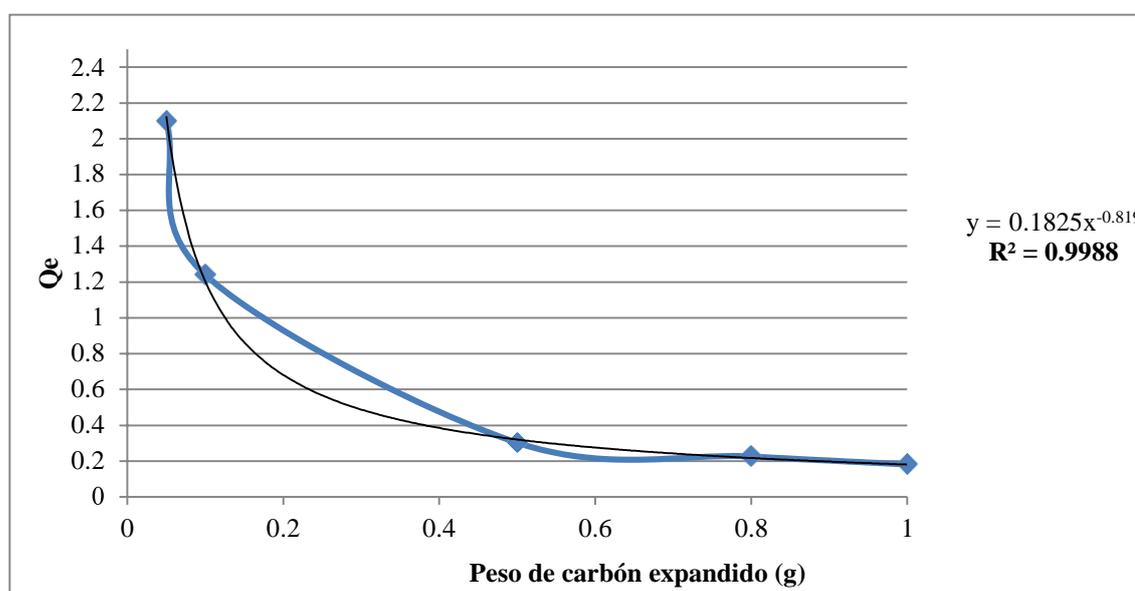
$$Q_e = \frac{[Mo]_{adsorbida}}{\text{Peso carbón}}$$

Figura 16. Porcentaje remoción Vs peso de carbón expandido a pH 7



En la figura se observa que existe una relación lineal positiva excelente entre el peso de carbón expandido y el porcentaje de remoción con un comportamiento lineal que describe la función $y = 40.392x + 54.808$ con un ajuste de 95.15%, a mayor peso de carbón expandido es mayor el porcentaje de remoción de variabilidad de la remoción es explicado por la variabilidad directa en el peso del carbón expandido.

Figura 17. Diagrama capacidad adsorción Vs peso de carbón expandido a pH 7



En la figura se presenta la relación exponencial inversa o negativa excelente que explica entre el peso de carbón expandido y la capacidad de adsorción cuyo comportamiento describe es un modelo exponencial $Q_e = 0.1825x^{-0.819}$ con un porcentaje de ajuste del modelo de 99.88%, a mayor peso de carbón expandido menor capacidad de adsorción.

Tabla 14. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con carbón expandido pH 9

Peso carbón (g)	[Mo] ppm inicial	[Mo] ppm final	[Mo] adsorbida	% Remoción	□ □
0.05	20	8.9	11.1	55.5	2.22
0.1	20	7.1	12.9	64.5	1.29
0.5	20	4.5	15.5	77.5	0.31
0.8	20	1.9	18.1	90.5	0.226
1	20	1.6	18.4	92	0.184

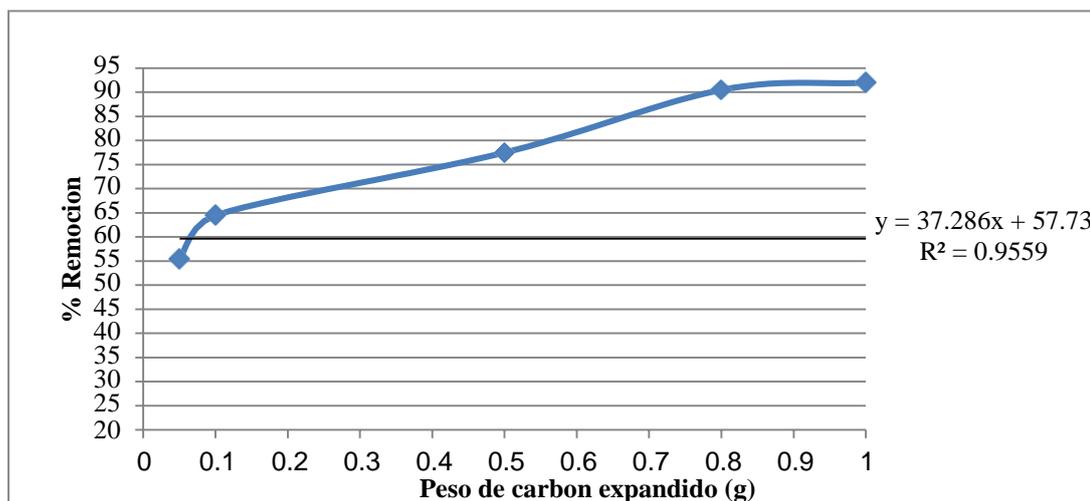
Dónde:

%R=porcentaje de Mo removido

Q_e= Capacidad de adsorción (mg Mo/g), y se calcula de la siguiente manera:

$$Q_e = \frac{[Mo] \text{ adsorbida} \text{ Peso}}{\text{carbón}}$$

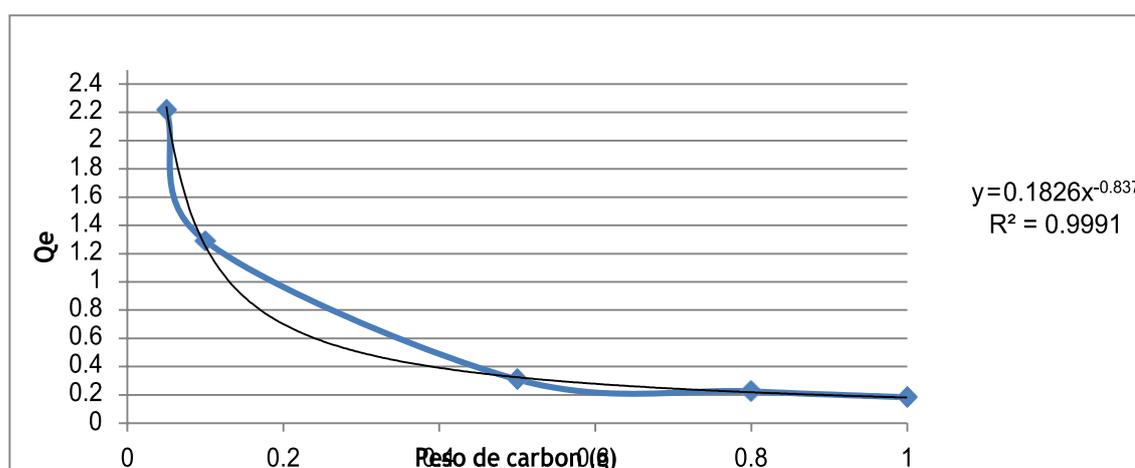
Figura 18. Diagrama porcentual remoción Vs peso carbón expandido a pH 9



Según la figura 18 se puede observar el tipo de porosidad que presenta el carbón activado que en este caso es del tipo IV según las isotermas de adsorción de Langmuir, indicando que la porosidad del carbón activado

tiene microporos y macro poros que uno seguido de otro se van saturando con Molibdeno. En la figura se observa que existe una relación lineal positiva o directa excelente entre el peso de carbón expandido y el porcentaje de remoción, a mayor peso de carbón activado es mayor el porcentaje de remoción; con un coeficiente de determinación del 95.59% de la variabilidad en el porcentaje de la remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón expandido.

**Figura 19. Diagrama capacidad Adsorción Vs peso de carbón expandido
pH 9**



En la figura 19, se observa que existe una relación potencial negativa o inversa excelente entre el peso de carbón y la capacidad de adsorción, a mayor peso menor capacidad de adsorción; además el 99.91% de la variabilidad en la capacidad de adsorción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón expandido.

De acuerdo a las curvas presentadas se concluye que:

El pH adecuado en el que se observa mayor remoción es 9, comparado con pH 5 y

pH 7.

La capacidad mínima de adsorción por parte del adsorbente es 0.184, correspondiente a un pH 9.

Las curvas que representan % remoción Vs peso de carbón, son asintóticas y similares en todos los casos, indicando así, que a medida que aumenta la cantidad de adsorbente aumenta también el porcentaje de remoción.

Tabla 15. Determinación del porcentaje de remoción y capacidad de adsorción de los carbones sin/con tratamiento y expandido a pH 5, 7 y 9 experimentados

	Peso carbón (g)	[Mo]ppm inicial	carbon expandido				carbon sin tratamiento				carbon con tratamiento			
			[Mo]ppm final	[Mo] adsorbida	%R	Qe	[Mo]ppm final	[Mo] adsorbida	%R	Qe	[Mo]ppm final	[Mo] adsorbida	%R	Qe
pH 5	0.05	20	8	12	60	240	19.2	0.8	4	16	19.1	0.9	4.5	18
	0.1	20	7.7	12.3	61.5	123	18	2	10	20	18.5	1.5	7.5	15
	0.5	20	7.4	12.6	63	25.2	16.4	3.6	18	7.2	16.2	3.8	19	7.6
	0.8	20	6.9	13.1	65.5	16.375	16	4	20	5	15.2	4.8	24	6
	1	20	6.5	13.5	67.5	13.5	16	4Q _e	20	4	15	5Q _e	25	5
pH 7	0.05	20	9.5	10.5	52.5	210	17	3	15	60	18.8	1.2	6	24
	0.1	20	7.6	12.4	62	124	16.4	3.6	18	36	17.9	2.1	10.5	21
	0.5	20	4.8	15.2	76	30.4	14.6	5.4	27	10.8	13.5	6.5	32.5	13
	0.8	20	1.8	18.2	91	22.75	14	6	30	7.5	12	8	40	10
	1	20	1.7	18.3	91.5	18.3	14	6	30	6	11.5	8.5	42.5	8.5
pH 9	0.05	20	8.9	11.1	55.5	222	14.8	5.2	26	104	18.8	1.2	6	24
	0.1	20	7.1	12.9	64.5	129	13.8	6.2	31	62	18	2	10	20
	0.5	20	4.5	15.5	77.5	31	12	8	40	16	12.8	7.2	36	14.4
	0.8	20	1.9	18.1	90.5	22.625	11	9	45	11.25	10.4	9.6	48	12
	1	20	1.6	18.4	92	18.4	10	10	50	10	10	10	50	10
					Max	240				104				24

De los experimentos para determinar el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción obtenidos con **carbón expandido** mostrados en las tablas 12, 13 y 14 observamos que el mayor porcentaje de remoción se obtiene a un pH= 9 (92%) y con mayor peso de carbón (1 gr.); La mayor capacidad de adsorción (Q_e) 2.40, se logra a un pH=5 y con menor peso de carbón (0.05); y según se incrementa el pH básico la capacidad de adsorción disminuye (18.4) según se muestran en las figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19.

Con carbón sin tratamiento, según las figuras 23, 24 y 25 se observa que el máximo % de remoción se obtiene a un pH = 9 con un peso máximo de 1gr. de carbón, lo que infiere que a mayor peso de carbón sin tratamiento mayor es el porcentaje de remoción (50). Pero la mayor capacidad de

adsorción (Q_e) se logra con el menor peso de carbón en un pH = 9 (104) con carbón sin tratamiento y 24 con carbón tratado.

Los valores obtenidos en los experimentos muestran que el porcentaje de remoción del molibdeno logrado es con carbón expandido en pH = 5 (60%); y según se incrementa el peso de carbón también se incrementa el porcentaje de remoción (67.5%).

La capacidad de adsorción (Q_e) con 0.05 gramos de carbón expandido es de (240 mg de Mo/g), sin embargo, con el incremento de peso de carbón la capacidad de adsorción disminuye (13.5) lo que nos denota que la capacidad máxima de adsorción del molibdeno se logra con menor peso de carbón. Por consiguiente, el óptimo de material empleado es el expandido y a un máximo pH.

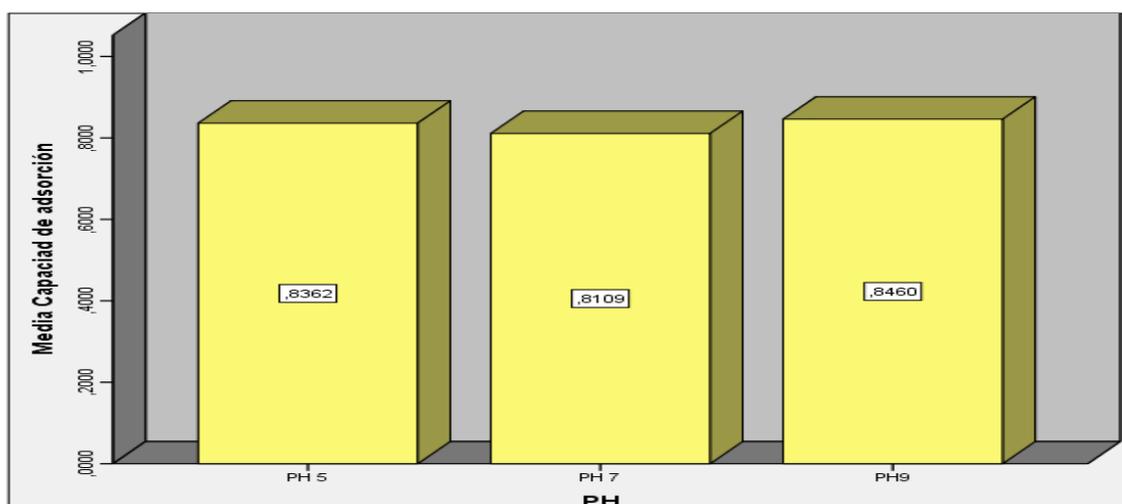
Pruebas: ANOVA y Duncan para determinar capacidad de adsorción a pH 5, 7 y 9
ANOVA

Capacidad de adsorción

pH	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0.003	2	0.002	0.002	0.998
Dentro de grupos	9.918	12	0.827		
Total	9.921	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es mayor que 0,05 se afirma que no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción debido a los diferentes pH al utilizar carbón expandido y es ratificado por la prueba de Fisher de que la F_c es menor a la F_t .

Figura 20. Media capacidad de adsorción Vs pH 5, 7 y 9



pH 5
ANOVA

% Remoción

Tipo de carbón	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	7020.412	2	3510.206	70.643	0.000
Dentro de grupos	596.272	12	49.689		
Total	7616.684	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia altamente significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes tipos de carbón utilizados y estos es corroborado por la prueba de Fisher que la F_c es mayor que F_t .

% Remoción de Molibdeno

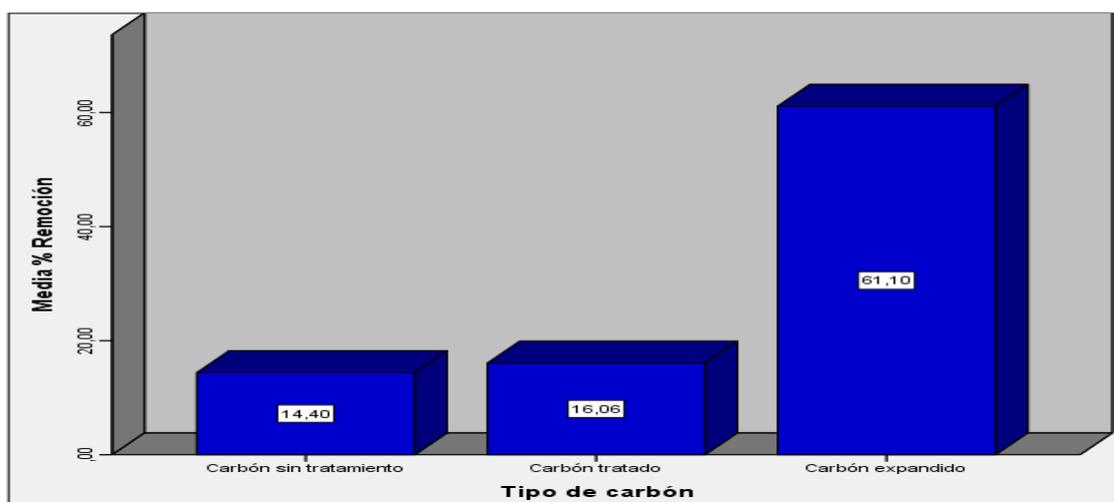
Duncan^a

Tipo de carbón	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
Carbón sin tratamiento	5	14.4000	
Carbón tratado	5	16.0600	
Carbón expandido	5		61.1000
Sig.		0.716	1.000

En la prueba de Duncan se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el carbón sin y con tratamiento, no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los tipos de carbón mencionados, también se observa que hubo mayor porcentaje de remoción al utilizar el carbón expandido.

Figura 21. Diagrama media porcentaje de remoción vs. tipo de carbón pH

5



pH 7

ANOVA

% Remoción

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	7636.432	2	3818.216	17.513	0.000
Dentro de grupos	2616.192	12	218.016		
Total	10252.624	14			

Tipo de carbón

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia altamente significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes tipos de carbón utilizados y es corroborado por la prueba F de Fisher, donde la Fc es mayor que la Ft.

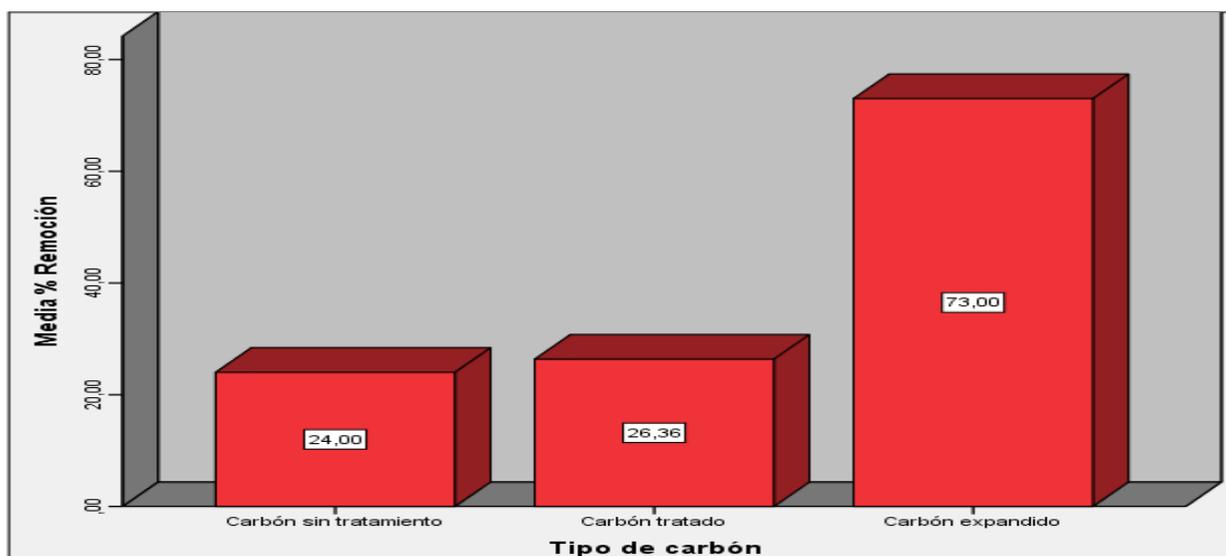
% Remoción de Molibdeno

Duncan^a

Tipo de carbón	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
Carbón sin tratamiento	5	24.0000	
Carbón tratado	5	26.3600	
Carbón expandido	5		73.0000
Sig.		0.805	1.000

En la prueba de Duncan se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el carbón sin y con tratamiento, no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los tipos de carbón mencionados, también se observa que hubo mayor porcentaje de remoción al utilizar el carbón expandido

Figura 22. Diagrama media porcentaje de remoción Vs tipo de carbón pH 7



pH 9
ANOVA

% Remoción

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	5703.888	2	2851.944	10.994	0.002
Dentro de grupos	3113.008	12	259.417		
Total	8816.896	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia altamente significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes tipos de carbón utilizados y esta significancia es corroborada por la prueba de Fisher donde la F_c es mayor que la F_t .

% Remoción de Molibdeno

Duncan^a

Tipo de carbón	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
Carbón tratado	5	30.1200	
Carbón sin tratamiento	5	38.4000	
Carbón expandido	5		75.0000
Sig.		0.432	1.000

En la prueba de Duncan se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el carbón sin y con tratamiento, no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los tipos de carbón mencionados, también se observa que hubo mayor porcentaje de remoción al utilizar el carbón expandido

Figura 23. Diagrama media porcentaje de remoción Vs tipo de carbón pH

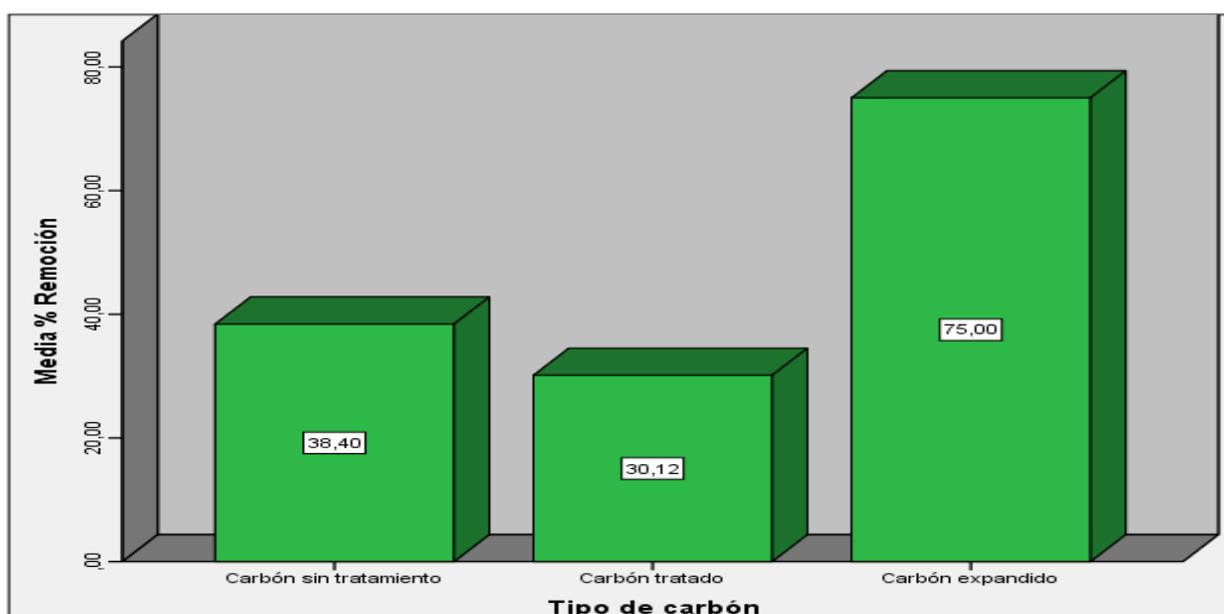


Tabla 16. ANOVA, desviación estándar, promedio medio, mínima y máxima

Replicas	Carbón sin tratamiento.			Carbon con tratamiento.			Carbon expandido			Para PH P(valor)
	pH 5	pH 7	pH 9	pH 5	pH 7	pH 9	pH 5	pH 7	pH 9	
1	4	15	26	4.5	6.3	6.3	57.5	50	55	0.314
2	10	18	31	7.5	10.5	10	60	60	63.5	
3	18	27	40	19.3	32.5	36.3	60	75	76	
4	20	30	45	24	40	48	63.5	90	90	
5	20	30	50	25	42.5	50	64.5	90	90.5	
Promedio.	14.4	24	38.4	16.06	26.36	30.12	61.1	73	75	
Desv. Est.	6.374951	6.2928531	8.822698	8.4896643	15.08769	18.575834	2.5573424	16	14.131525	
CV, %	0.4427049	0.2622022	0.2297578	0.5286217	0.5723707	0.6167275	0.041855	0.2191781	0.1884203	
P(valor)	0.002			0.000			0.269			
Promedio	25.6			24.180			69.7			
Desv. Est.	12.676186€			16.374			14.3325304€			
CV, %	0.495163551			0.677			0.205631714			
Para tipo de Carbón P(valor)	0.000									

Tabla 17. Media, desviación estándar, mínima y máximo con tipos de carbón

	N	Media	Desviación estándar	Mínima	Máximo
Carbón sin tratamiento	5	144.000	712.741	4.00	20.00
Carbón tratado	5	160.600	949.173	4.50	25.00
Carbon expandido	5	611.000	285.920	57.50	64.50
Total	15	305.200	2,332.485	4.00	64.50

En la tabla 16 al realizar 5 réplicas con carbón sin/tratado y expandido y a pH 5, 7 y 9, observamos con carbón expandido y a pH 9 el promedio de remoción de molibdeno es 69.7 valor muy superior a 25.6 y 24.18 que son promedios de carbón sin tratamiento y tratado respectivamente, de lo que deducimos que la remoción óptima se logra a un pH básico y con carbón expandido; la desviación estándar es menor que los carbón tratado y sin tratamiento lo que nos infiere que la recuperación es regular a pH 9.

Análisis estadístico de los datos experimentales: El tratamiento estadístico de los datos de bioadsorción se llevó a cabo con el programa informático SPSS 19.0 (Statistical Package for the Social Sciences). Se calculó el coeficiente de correlación de Pearson (r) entre los distintos parámetros, con el fin de determinar el grado de correlación lineal de los mismos. Además, el rendimiento del ajuste de los diferentes modelos cinéticos propuestos se calculó por medio de la distribución de probabilidad continua F- Snedecor, el coeficiente de correlación (R), el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R^2 adj), un índice este último muy útil para comparar el poder explicativo de los diferentes modelos (Para los estudios de adsorción- desorción, se empleó el estadístico t- Student. Así mismo, se empleó el estadístico de Durbin-Watson para detectar la ausencia de autocorrelación en los valores residuales de los modelos cinéticos.

Cuando el valor de Durbin- Watson converge a cero, hay una fuerte correlación entre los residuos del Capítulo 4. Materiales y Métodos Trabajo Fin de Máster (UPCT) 70 regresión. Por el contrario, un valor de Durbin-Watson alrededor de 2.0 indica una correlación débil o distribución aleatoria entre puntos sucesivos (Rutledge y Barros, 2002).

Para la validación de los resultados obtenidos de pruebas de la capacidad de adsorción del molibdeno con carbón activado de la tusa de maíz, se aplicó la prueba estadística inferencial cuantitativa ANOVA, ya que se realizaron más de dos experimentos, y, R cuadrado de PEARSON, por la asociación de dos variables en las pruebas.

CONCLUSIONES

Primera:

Se evaluó que la superficie del adsorbente proveniente del carbón activado de la tusa de maíz (*Zea mays*), tiene la capacidad de adsorber molibdeno de soluciones acuosas de 32.36 mg/g en un tiempo de 6 horas con un pH 9.

Segunda:

El tamaño de partícula de carbón activado está comprendido entre 500 – 700 nm, con una porosidad de 62.21% y un área superficial específica de mono capa de 174.55m²/g.

Tercera:

la isoterma de Langmuir nos indica una ecuación lineal que se ajusta al modelo de un pseudo primer orden, mientras que la isoterma de Freundlich indica que se ajusta a una ecuación pseudo segundo orden.

RECOMENDACIONES

De acuerdo al trabajo realizado se puede afirmar que se requiere mayor investigación y experimentación en los sistemas acuosos de molibdeno, con el objeto de poder completar la determinación de las propiedades termodinámicas para las distintas reacciones y especies participantes.

La solubilidad y especiación del agua en el ámbito de estudio, está en relación directa con la contaminación ambiental, de ahí las consecuencias imprevisibles. Se recomienda que las autoridades del gobierno nacional, regionales y locales, promuevan un programa de concientización y sensibilización sobre los daños producidos por la contaminación con molibdeno y otros metales pesados para mitigarlos o erradicarlos.

La porosidad del carbón activado de la tusa de maíz, deben ser experimentados con nuevas tecnologías y superar los valores obtenidos. Este parámetro es significativo para una remoción óptima del molibdeno.

Se deben realizar más investigaciones, considerando el valor del pH que influye notoriamente en la remoción del molibdeno y realizar experimentos a otros pHs.

Se recomienda a los investigadores, realizar estudios sobre los efectos dañinos del molibdeno y la adecuada minimización de estos. Toda vez que existen escasas o pocas investigaciones sobre este metal pesado.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbas, L. A., Siti, A., Mohd, R., Mohd, I., & Moradpour, M. (2016). Seed germination and seedling growth of hexaploid wheat (*Triticumaestivum* L.) varieties as influenced by different levels of sodium chloride. *Department of Agricultural Technology Faculty of Agriculture, University Putra Malaysia*, 446-478.
- Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour Ind*, 12:8 - 24.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015). Haven Well Community Advisory Board Meeting City of Portsmouth, NH.
- Aksu, Z., & Kutsal, L. T. (1998). A bioseparation process for removing Pb(II) ions from wastewater by using *C. vulgaris*. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 108-118.
- Alliance european public health. (2009). *Air water polution and health effects*. Obtenido de from <http://www.eph.org/r/54>
- Argun, M. E., Dursun, S., Özdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by oak sawdust: thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater*, 141, 77 - 85.
- Aroua, M., Leong, L., Teo, C., Yin, Y., & Daud, W. (2008). Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. *Biores Technol*, 5786 - 5792.
- Ashraf, M. A., Maah, M. J., Yusoff, I., & Mehmood, K. (2010). Effects of Polluted Water Irrigation on Environment and Health of People in Jamber,. *International Journal of Basic & Applied Sciences.*, 37-57.
- Ashraf, S., Farzin, Z. A., & Kaghazchi, T. (2007). Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 311-316.
- Asmanguljan, T. A. (1965). *Determination of the maximum permissible concentration of molybdenum in open bodies of water*. in Russian: *Gigiena i sanitarija*, 30:1-5.
- Barakat, M. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 361 - 377.
- Barrionuevo, M., Danie, A., Garavaglia, L., Méndez, N., Sosa, G., Candal, R., & Cerdeira, S. (2015). *Tratamiento biológico de efluentes industriales con contenido en metales: factores a tener en cuenta para un diseño eficiente*. Buenos Aires: Universidad Nacional de General Sarmiento .
- Benevenuto, R. F., Sarah, Z. A., Tenfen, A., V., V., Macagnan, C., & Onofre, R. (2014). Effect of stacking insecticidal cry and herbicide tolerance epsps transgenes on transgenic maize proteome. *Research article BMC plant Biology*.

- Bosco, D. M., Sarti, J., & Carvalho, W. A. (2005). Removal of toxic metals from wastewater by Brazilia natural scolecite. *Journal Colloid an Interface Scienes*, 287,424.
- Bosco, S. M., Jimenez, R. S., Vignado, C., Fontana, J., & Geraldo, B. (2006). Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays. *Adsorption*. 133-146.
- Buah, W., MacCarthy, J., & Ndur, S. (2016). Conversion of corn cobs waste into activated carbons for adsorption of heavy metals from minerals processing wastewater. *International Journal of Environmental Protection and Policy*, 98 - 103.
- Buseti, F., Badoer, M., Cuomo, B., & Rubino, P. (2005). *Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment plant of Fusina*. Italy: Ind. Eng. Chem 9264.
- Cao, F. (2006). Internet addiction among Chinese adolescents: Prevalence and psychological features. *Child: Care, Health and Development.*, 33(3): 275 - 278.
- Carter, F. W. (1998). *Pollution Problems in Post-War Czechoslovakia, Transactions of the Institute of British Geographers* ,. Czechoslovakia.
- Casas, J. M. (2007). Especializacion y Solubilidad de compuestos de Molibdeno en el sistema de Mo (VI)- H₂O - H₂SO₄ - Na OH. *XII ENTMME / VII MSHMT*.
- Chantawong, V., Harvey, N. W., & Bashkin, V. N. (2003.). Comparison of heavy metal adsorptions of thai kaolin and ball clay. *Water Air Soil Pollut.*, 111-125.
- Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., & Tyrer, M. (2008). *Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide*. 43.
- De Rosa, M., Zarrilli, S., Paesano, L., Carbone, U., Boggia, B., Petretta, M., . . . Lombardi, G. (2003). *Traffic pollutants affect fertility in men. Hum. Reprod.* 1055-1061.
- Elagovan, R., Philip, L., & Chandraraj, K. (2008). *Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower*.
- Elangovan, R., Philip, L., & Chandraraj, K. (2008). Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (Borassus aethiopum). *Chemical Engineering Journal*, 99-111.
- El-Sayed, G., Yehia, A., & Asaad, A. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 66 - 75.
- Fereidoun, H., Nourddin, M., Rreza, N., Mohsen, A., Ahmad, R., & Pouria, H. (2007). The effect of long- term exposure to particulate pollution on the lung function of teheranian an zanjianian students. *Pakistan jorunal of physiology*, 1 - 5.
- Ferreira, S. L., Dos Santos, H., Fernandes, M., & De Carvalho, M. (2001). Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental

variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea- water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal Homepage.At,Spectrom., First published as an Advance*, 17-115-120.

- Freudenberg, K., & Nash, E. (1968). *Constitution and biosynthesis of lignin*. Berlin: Springer.
- Gaikwad, R. W. (2014). Removal of CD (II) From Aqueous Solution by Activated Charcoal Derived from Coconut Shell. *Electronic Journal of Environmental, Agricultura and food chemistry.*, 702-709.
- Goodall, B. (1995). Environmental Auditing: A Tool for Assessing the Environmental. *The Geographical Journal*, 29-37.
- Goodall, B. (1995). Environmental auditing. *The geographical journal*, 29 - 37.
- Gunatilake, S. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 12 - 18.
- Hayden, V., & Der, C. (2004). Groundwater pollution on the Zambian copperbelt: deciphering the source and the risk. *Sci. total environ*, 327,17 - 30.
- Hegazi, A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*, Volume 9, Pages 276-282.
- Hu, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., & Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water / wastewater by nanosized metal oxides. *Journal of hazardous materials*, 317 - 331.
- Jaafari, S., Coma, J., & Benkhouja, K. (2001). Notas de Adsorción de Iones Metálicos. *Equilibrium and Kinetics of nitrate removal by protonated cross- linked chitosan. Water*, 27(1)9-14.
- Jafari, M., Shafiee, A., & Razmkhah, A. (2002). Dynamic properties of fine grained soils in south of tehran. *Journal of seismological earthquake engineering*, 25 - 35.
- Jafari, N. (2010). Ecological and socio-economic utilization of water hyacinth. *Journal of Applied Sciences ences and Environmental Management*, 43-49.
- Johanna Obreque-Contreras, D. P.-F.-C. (2015). Acid Mine Drainage in Chile: An Opportunity to Apply Bioremediation Technology. *Hydrology: Current Research*.
- John, O. P., & Robins, R. W. (1998). *Recent trends in Big Five research: Development, predictive*. The Netherlands: Tilbourg University Press. Vol. 6, pp. 6-16.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite,. *Energy Procedia*, 113-120.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 113 - 120.

- Khan, S. (2004). *Dumping of solid waste : a threat to environment, the dawn*, retrieved. Obtenido de from <http://66.219.30.210/weekly/science/archive/040214/science13.htm>
- Khan, S. I. (2004). *Dumping of Solid Waste: A Threat to Environment, The Dawn*. Obtenido de from <http://66.219.30.210/weekly/science/archive/040214/science13.htm>
- Khan, S. I. (03 de 2004). *Dumping of Solid Waste: A threat to Environment, The Dawn Retrieved*. Obtenido de from <http://66.219.30.210/weekly/science/archive/040214/science13.htm>
- Kimani, N. (2007). Environmental pollution and impacts on public health. *Implication of the dandora fumpig site unicipal in nairobi*, 1 - 31.
- Kimani, N. G. (s.f.). Environmental Pollution and Impacts on Public Health: Implications of the Dandora Dumping Site Municipal in Nairobi, Kenya, United Nations. *Environment Programme*, 1-31.
- Kurniawan, G., Chan, W., & Babel, S. (2006). Técnicas de tratamiento fisicoquimico para aguas residuales cargadas de metales pesados. *Science direct*, 83 - 98.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., & Lo, Y. W. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 118, 83-98.
- Laasri, L., Elamrani, M. K., & Cherkaoui, O. (2007). Removal of Two Cationic Dyes from a Textile Effluent by. *Environmental Science and Pollution Research - International - Springer link*, volume 14, 237-240.
- Laasri, L., Elamrani, M., & Cherkaoui, O. (2007). Elamrani, and O. Cherkaoui. 2007. Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust, *Environ. Pollut Res*, 237 - 240.
- Latiff, M., Abustan, M., Ahmad, A., Khalid, A., & Fauzi, M. (2016). AIP Conference Proceedings. Fauzi.
- Liang, J., Saad, Y., Lei, T., Wang, J., Yang, O., Pappachan, E., & Fu, M. (2010). MCP-induced protein 1 deubiquitinates TRAF proteins and negatively regulates JNK and NF- κ B signaling. *Journal Experimental Medicine*.
- Lillo, M. A., & Cazorla, D. (2006). "*Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations*, *Carbon*,. 43(8), pp. 1758-1767.
- Linares, H. (2006). Tratamiento de aguas residuales por medio de un sistema de electrocoagulacion - bioasorcion.
- Liu, Q., Zheng, P., Wang, J., Jiang, S., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 348 - 356.
- Lynn, W. R., & Metzler, D. F. (1968). Environmental Health Decision-Making. *Journal-Water*, 1311-1313.

- Miretzky, P., & Fernandez, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 1-19.
- Miretzky, P., & Fernandez, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials. *A review. Journal of Hazardous Materials*, 180 - 1-19.
- Mishra, V. (2003). Health Effects of Air Pollution, Background paper for Population-Environment Research Network (PERN) Cyberseminar,. Retrieved from , 1-15.
- Mishra, V. (2003). *Health effects of air pollution, background paper for populaion*. Obtenido de December 1-15. http://www.mnforsustain.org/climate_health_effects_of_air_pollution_mishra_per.htm
- Monu, A., Bala, K., Shweta, R., Anchal, R., Barinder, K., & Neeraj, M. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 811-815.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. (2013). Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr. *Bioresource Technology*, 94 - 100.
- Noroozi, B., & Sorial, A. (2013). Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. *Environ. Sci*, 419 - 429.
- O'Connor, K. P., Brault, M., Robillard, S., Loiselle, J., Borgeat, F., & Stip, E. (2001). Evaluation of a cognitive behavioral program for the management of chronic tic and habit disorders. *Behaviour Research and Therapy*, 39, 667-681.
- Organizacion Mundial de la Salud. (2003). *Molybdenum in drinking - Water*. Ginebra - Suiza: WHO/SDE/WSH/03.04.11.
- Palma, J., & Col, T. (2003). *Programacion concurrente*. 57.
- Pirouz, D., Hos, G., Morte, K., & Ra bani, M. (2009). Optimización de la adsorción de molibdeno de acuosa Solución usando carbón activado granular. *World Applied Sciences Journal*, 230.
- Rajkumar, J. S., & Milton, M. J. (2011). Biochemical changes induced by cadmium, copper, lead and zinc exposure to *Perna viridis* under longterm toxicity test. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 50-59.
- Rosenstock, L. (2003). The environment as a cornerstone of public health. *Environmental health persectives*, 111.
- Sanchez, P. (15 de 01 de 2004). *Estudio de la capacidad de sorcion del alginato de calcio en la remocion de Cr (III) en competencia con Fe(III) prsentas en soluciones acuosas*. Cusco: Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.
- Sanchis, M. (2010). ELIMINACIÓN DEL METALES PESADOS EN AGUAS. *ELIMINACIÓN DEL METALES PESADOS EN AGUAS*. MADRID, ESPAÑA.

- Sarkanen, K., & Ludwing, C. (1971). *Lignins, occurrence, foration,structure and reactions*. New york: Wiley - interscience.
- Seader, J., & Henley, E. (2006). *Separation process principles*. New Jersey: John wiley & sons.
- Shivakumar, D., Srikantaswamy, S., & Kiran, B. M. (2012). Speciation and geochemical behaviour of heavy in industrial area soil of Mysore city. India: Journal of Environmental Protection.
- Silke, S., & Bohumil, V. (1995). Modeling of the proton - metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.*, 3049 - 3058.
- Tchounwou, P. B., Yediou, .. K., & Patlolla, D. (2010). Heavy metals toxicity and the environment.
- Tejada, C., Villabona, A., & Jiménez, M. (2017). Removing of Hexavalent Chromium on Chemically Pretreated Cacao Waste. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 20(1), 139-147.
- Tsai, J. L., & Levenson, R. W. (1997). Cultural influences on emotional responding: Chinese American and European American dating couples during interpersonal conflict. *Journal of Cross-Cultural Psychology*, 600-625.
- Tsai, W., Chang, Y., & Lee, L. (1998). A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 211 - 217.
- Turrell, F., & Fisher, P. (1942). Los constitutivos quimicos proximados de citrus woods , con especial referencia a lignin. *Planta physiological*, 58 - 81.
- Valdes, P. (1999). La contaminacion por metales pesados en Torreón Coahuila. *Defensa del ambiente*, 11 - 50.
- Vílchez, R. (2005). *Eliminación de metales pesados de aguas subterranas mediante sistemas de lechos sumergidos*. Granada: Universidad de Granada.
- Volesky, B. (1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. Biosorption of Heavy Metals. . *Boca.Ration,International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 7-43.
- Yan, H., & Yang, C. (2010). Adequacy of Asian Emerging Economies" Reserve Holdings: Intertemporal. *Balance Perspective. Feng Chia University, Taichung, Taiwan*.
- Zhang, M., Pan, S., & Zhang, B. (2012). Heavy metal removal from water / wastewater by nanosized metal oxides. *Journall of hazardous materials.*, 211-212, 317- 331.
- Zinkus, G. A., Byers, W. D., & Doerr, W. W. (1998). Identify appropriate water reclamation technologies. *Chem. Eng. Progress.*, 19-31.

ANEXOS

Anexo Nro. 1: Cuadro de operacionalización de variables

Anexo Nro. 2: Pruebas de remoción por adsorción con carbón sin tratamiento

Anexo Nro. 3: Análisis realizados

Anexo Nro. 4: Datos estadísticos de remoción del MO con carbón activado de tusa de maíz.

Anexo Nro. 5: Evidencias fotográficas

ANEXO Nro. 1
CUADRO DE OPERACIONALIZACION DE VARIABLES

PROBLEMA	INTERROGANTES	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES DE ESTUDIO	INDICADOR	METODOS
En la región de Apurímac la contaminación ambiental es evidente. Puntualmente el río Challhuahuacho (Cotabambas) que se ha convertido en receptor de efluentes mineros, drenajes ácidos provenientes de las minas, aguas servidas y residuos sólidos generados por los pobladores	¿Cuál es la capacidad del carbón activado de la tusa de maíz para la remoción de molibdeno de la actividad minera, drenaje ácido Las de mina, del río Challhuahuacho – Cotabambas.	Determinar la capacidad del carbón activado de la tusa de maíz (Zea mays) en la remoción por adsorción del molibdeno generado por efluentes mineros, drenaje ácido de mina, y aguas residuales; del río Challhuahuacho-Cotabambas	El Carbón activado de la tusa del maíz (Zea Mays), posee capacidad de remoción del molibdeno por proceso de adsorción para la descontaminación del río Challhuahuacho.	De la obtención del carbón activado <u>Variables Dependientes</u> X0: tiempo de calcinación X1: método de activación X2: tamaño de tusa de maíz <u>Variables Independientes</u> Y0: carbón activado de la de maíz De la capacidad de adsorción del carbón activado <u>Variables Dependientes</u> x0: área superficial x1: tamaño de partícula x2: naturaleza del adsorbato x3: pH x4: temperatura x5: naturaleza del adsorbente <u>Variables Independientes</u> Y0: CAPACIDAD DE ADSORCION carbón activado de la de maíz De la remoción de molibdeno con carbón activado	Diagrama De Pourbaix	Método de activación química con NAOH y calcinación a 900°C. Decoloración de azul de metileno granulometría Método gravimétrico Determinación de área superficial monocapa Chemisob 2720 Medición directa pH –ph-metro

<p>del ámbito de estudio.</p>				<p><u>Variables Dependientes</u> X0: Porosidad X1: área superficial X2: pH X3: Solubilidad Molibdeno X4: Especiación del molibdeno X5: masa de carbón activado utilizado X6: concentración final de molibdeno después de tratamiento con carbón activado X7: Concentración de Mo removido</p> <p><u>Variables Independientes</u> Y0: % Remoción de molibdeno</p>		<p>pH metro Conductímetro Espectroscopia de UV-VisibleAA (método tiocianato - cloruro de estaño.) Molibdeno 0,07 mg/L OMS1x 10-7 mol/L</p>
-------------------------------	--	--	--	---	--	--

<p>¿Prevalcen las variables que influyen en la remoción del molibdeno, con carbón activado de la tusa de maíz en la contaminación del río Challhuahuacho-Cotabambas?</p>	<p>Evaluar la significancia de las variables de solubilidad y especiación del molibdeno, porosidad, área superficial, pH, peso de carbón activado, tamaño de la tusa de maíz; influyen en el proceso de remoción por adsorción del molibdeno</p>	<p>variables de solubilidad y especiación del molibdeno, porosidad, área superficial, pH, peso de carbón activado, tamaño de la tusa de maíz; influyen en el proceso de remoción por adsorción del molibdeno</p>
--	--	--

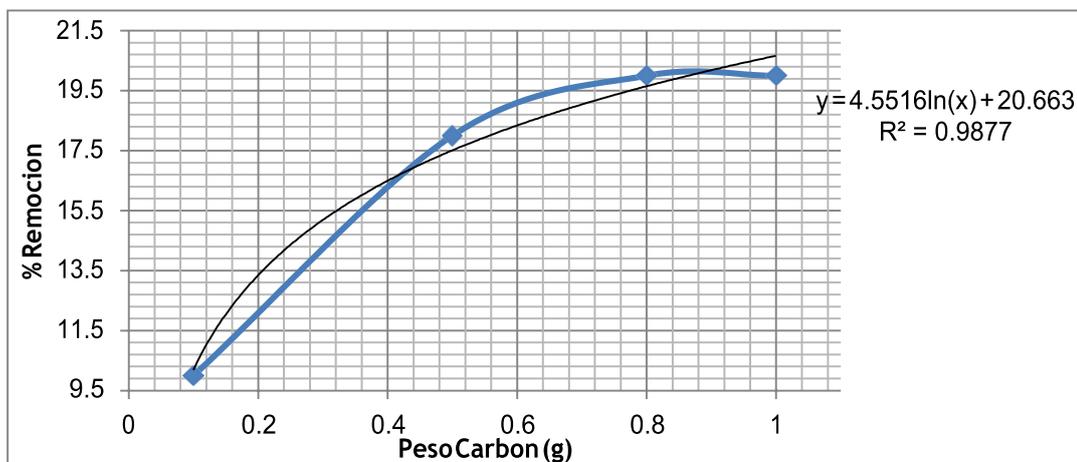
ANEXO Nro. 2**PRUEBAS DE REMOCIÓN POR ADSORCIÓN CON CARBÓN SIN
TRATAMIENTO****Preparación del adsorbente**

Las mazorcas de maíz se seleccionaron eliminando materiales extraños, previamente secado se ha procedido a la obtención del carbón correspondiente finalmente se ha triturado y tamizado obteniéndose productos en tamices (N° 50, 60, 70 y 100) de diferentes tamaños.

Pruebas preliminares de adsorción de molibdeno

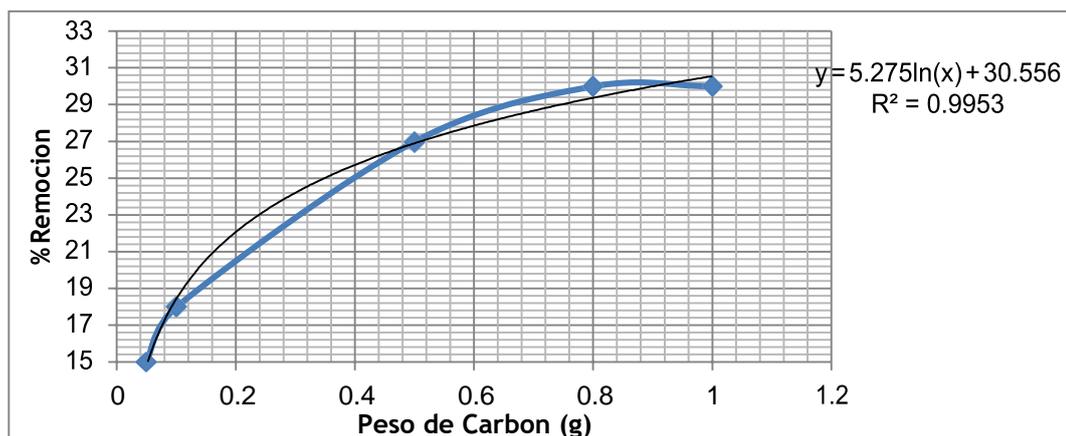
Se ha tomado diferentes pesos de carbón como adsorbente, las cuales fueron tamizadas anticipadamente en malla N° 50, seguidamente se han preparado soluciones de 100 ml con concentración de 20 ppm de Mo cada una. El carbón como adsorbente se agregó a la solución de Mo, se agito y se dejó durante 24 h para que pueda adsorber hasta el equilibrio. Posteriormente se filtró e inmediatamente se procedió a leer el Mo no adsorbido. Los cuadros que se muestran a continuación están calculados para 1L de solución, de manera que se puedan utilizar los miligramos disueltos para los valores de remoción en forma directa. Obteniéndose lo siguiente:

**Figura 24. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón sin
tratamiento pH 5**



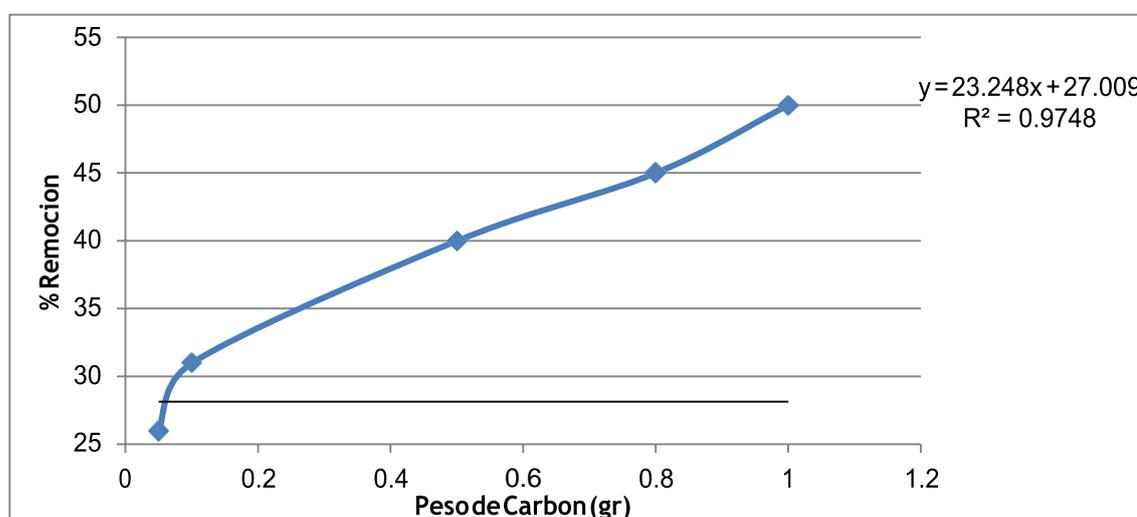
En la figura se observa que existe una relación logarítmica positiva excelente entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 98.77% de la variabilidad en el % de la remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón sin tratamiento.

Figura 25. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón sin tratamiento pH 7



En la figura se aprecia que existe una relación logarítmica positiva excelente entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 99.53% de la variabilidad en el porcentaje de remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón sin tratamiento.

Figura 26. Diagrama porcentual de remoción vs. peso carbón sin tratamiento pH 9



En la figura se observa que existe una relación lineal positiva excelente entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 97.48% de la variabilidad en el porcentaje de remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón sin tratamiento.

Para hallar el porcentaje de adsorción en todos los casos, se utilizó la fórmula:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100$$

Dónde:

%R=porcentaje de Mo removido

C₀ = Concentración de Mo inicial

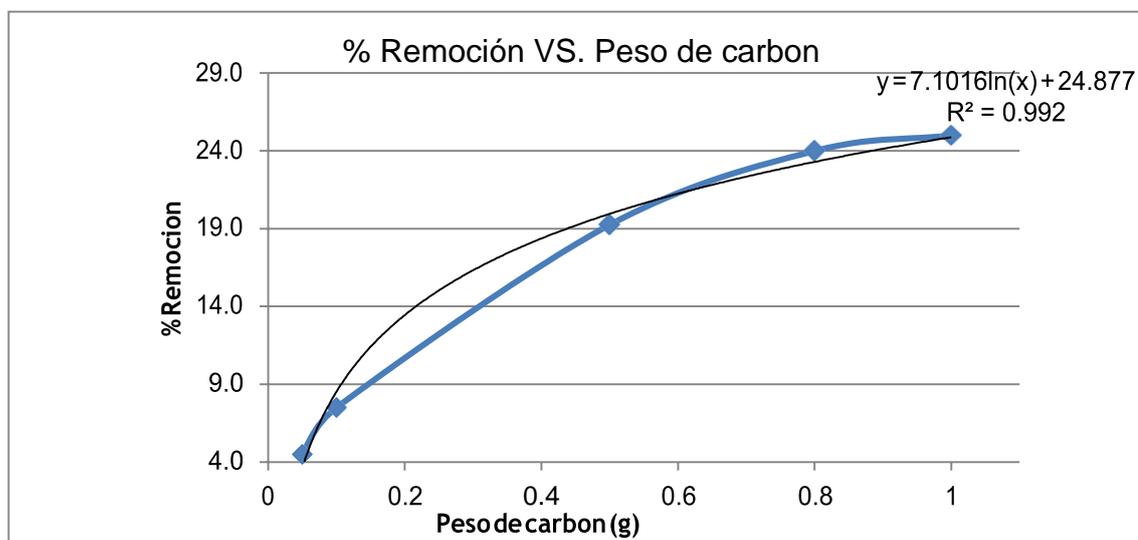
C_f = Concentración de Mo final

Nota: Las lecturas de las concentraciones se han realizado en las curvas patrón antes calculadas.

Pruebas de adsorción con carbón tratado

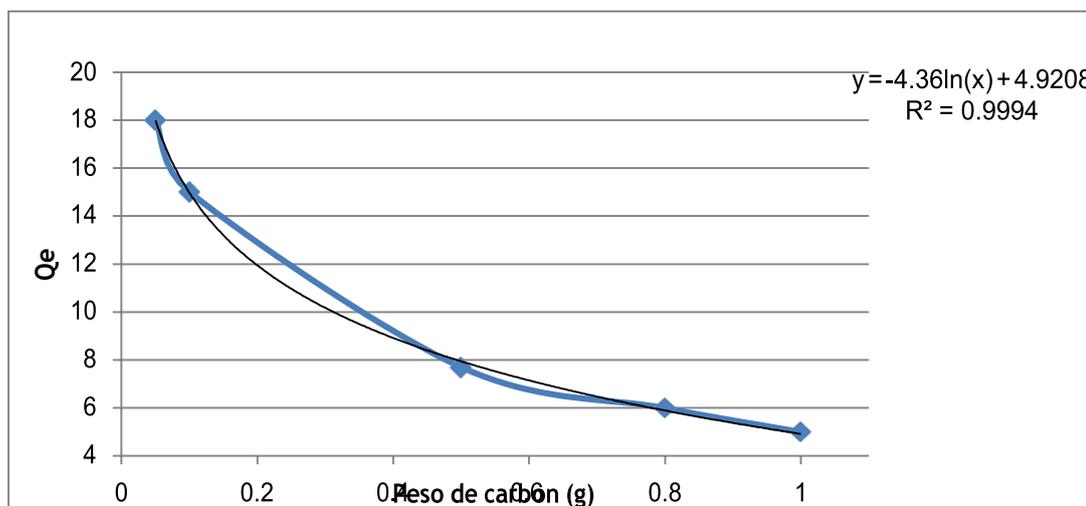
De igual manera, se han tomado diferentes pesos de carbón como adsorbente, las cuales fueron tamizadas anticipadamente en malla N° 100, obteniéndose los siguientes resultados:

Figura 27. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón tratado pH 5



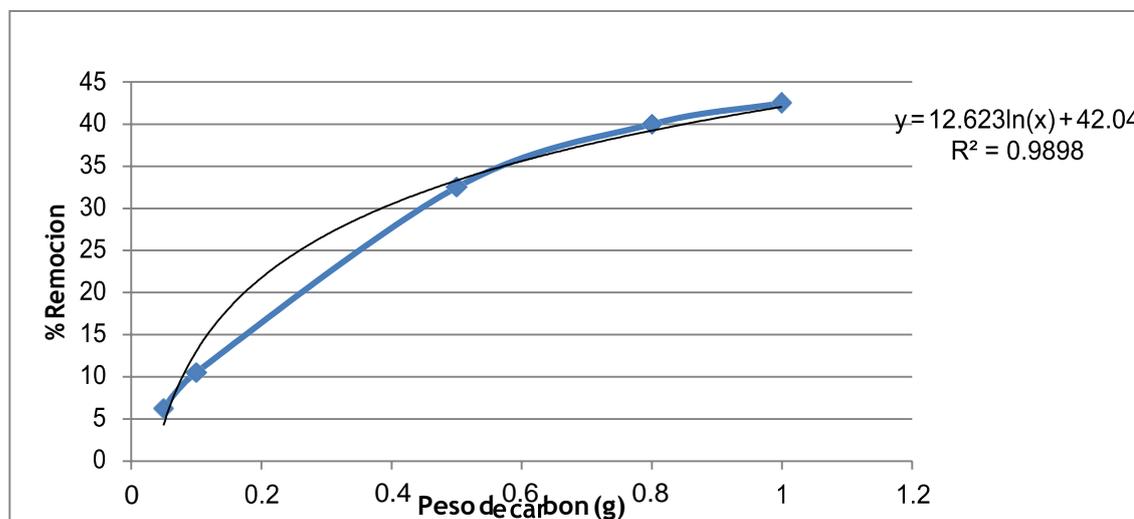
En la figura se observa que existe una relación logarítmica positiva o directa excelente entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 99.2% de la variabilidad en el porcentaje de la remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón tratado.

Figura 28. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 5



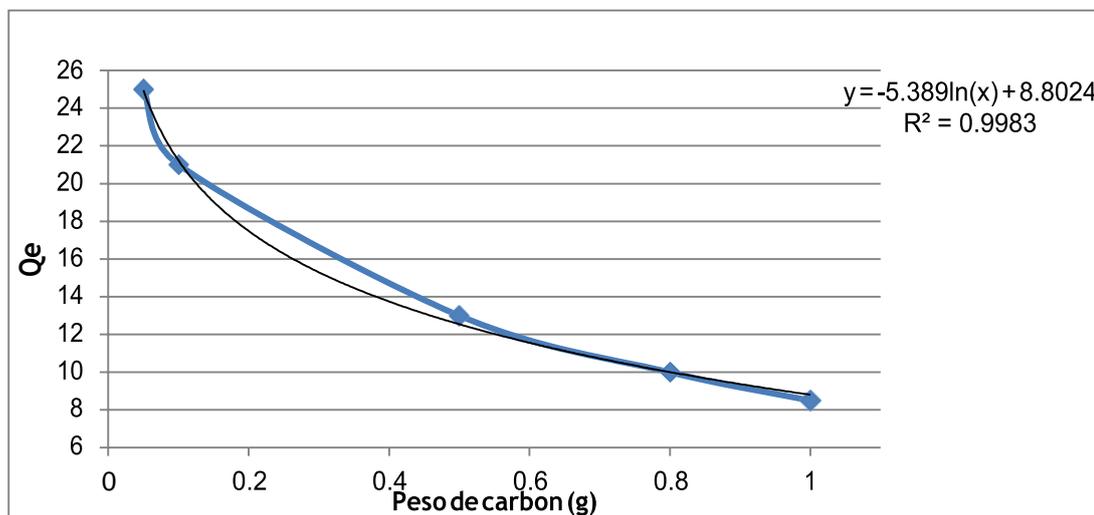
En la figura se observa que existe una relación logarítmica negativa o inversa entre el peso de carbón y la capacidad de adsorción, a mayor peso menos capacidad de adsorción; además el 99.94% de la variabilidad en la capacidad de adsorción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón tratado.

Figura 29. Diagrama porcentual de remoción vs peso carbón tratado pH 7



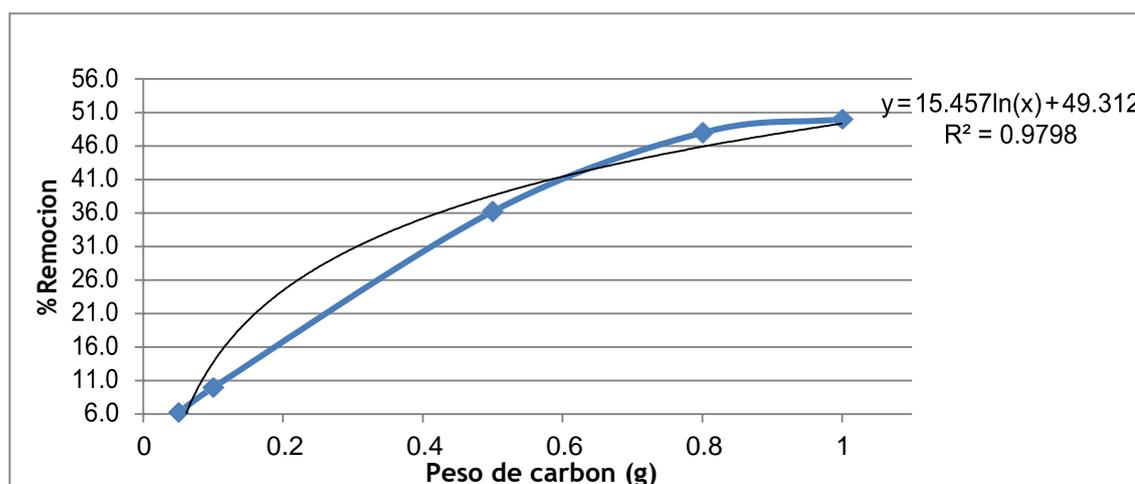
En la figura se observa que existe una relación logarítmica positiva o directa entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 98.98% de la variabilidad en el porcentaje de la remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón.

Figura 30. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 7



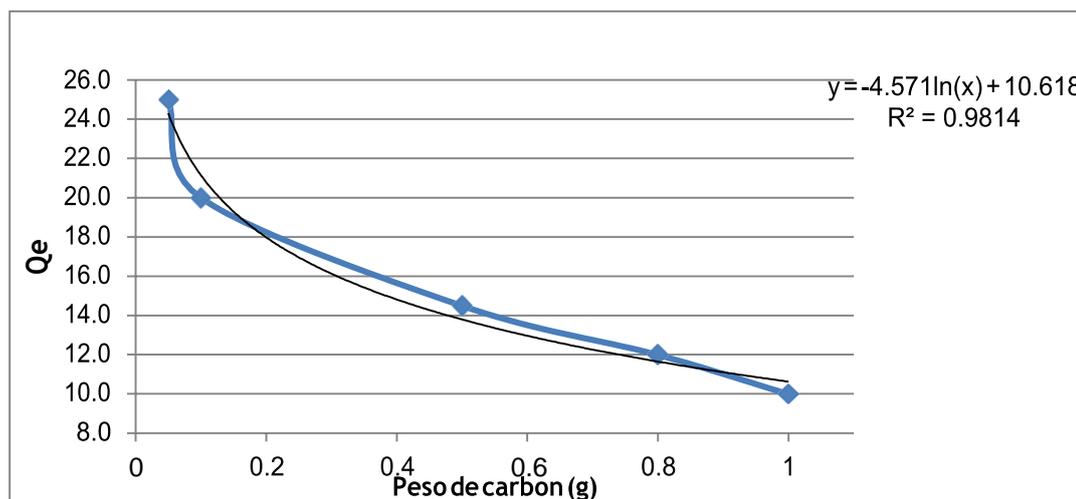
En la figura se observa que existe una relación logarítmica negativa o inversa excelente entre el peso de carbón y la capacidad de adsorción, a mayor peso menos capacidad de adsorción; además el 99.83% de la variabilidad en la capacidad de adsorción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón tratado.

Figura 31. Diagrama porcentual de remoción vs. peso carbón tratado pH 9



En la figura se observa que existe una relación logarítmica positiva o directa excelente entre el peso de carbón y el porcentaje de remoción, a mayor peso mayor porcentaje de remoción; además el 97.98% de la variabilidad en el porcentaje de la remoción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón tratado.

Figura 32. Diagrama capacidad adsorción vs. peso carbón tratado pH 9



Nota: Las lecturas de las concentraciones se han realizado en las curvas patrón antes calculadas.

En la figura se observa que existe una relación logarítmica negativa o inversa excelente entre el peso de carbón y la capacidad de adsorción, a mayor peso menos capacidad de adsorción; además el 98.14% de la variabilidad en la capacidad de adsorción es explicada por la variabilidad en el peso del carbón tratado. De acuerdo a las curvas presentadas anteriormente se concluye que: El pH adecuado en el que se observa mayor remoción es 9, comparado con los demás. La capacidad mínima de adsorción por parte del adsorbente es 10 mg Mo/gr, correspondiente a un pH 9. Las curvas que representan peso de Carbón VS % remoción, son asintóticas y similares en todos los casos, indicando así, que a medida que aumenta la cantidad de adsorbente aumenta también el porcentaje de remoción.

ANEXO Nro. 3

ANÁLISIS REALIZADOS

Determinación de la superficie específica del carbón activado de la tusa de maíz



Lab. Catalisis y Absorbentes
Area de Fisicoquímica.
Carrera Profesional de Química
Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

Chemisorb 2720

INFORME 001-2017/Lab. Catalisis y Adsorbentes-UNSAAC.

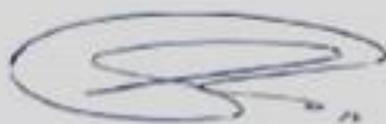
Solicitante : Gustavo JANQUI G.
Operador: : Washington Candia Amao
Almacenado en : D:\Ing CORINA

Inicio de Análisis : 20/04/2017
Término de Análisis : 21/04/2017

CONDICIONES DE ANALISIS:

TEMPERATURA : 200°C (desgasificación)
FLUJO : 15 SCCM (N₂=70%, He= 30%)
TIEMPO : 20 min
MASA : 0.1g.

RESULTADOS:	AREA SUPERFICIAL BET DE PUNTO SIMPLE:
MUESTRA	AREA SUPERFICIAL
1.- Carbón Activado TUSA de MAIZ	174.55 m ² /g



Firma del Operador

firma de responsable de laboratorio

Informe 001 – 2017/ Laboratorio. Catálisis y adsorbentes.

ANEXO Nro. 4

DATOS ESTADÍSTICOS DE REMOCIÓN DEL MO CON CARBÓN ACTIVADO DE TUSA DE MAÍZ.

ANOVA

% Remoción

pH	Suma de cuadrados	de gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	1459.200	2	729.600	11.077	0.002
Dentro de grupos	790.400	12	65.867		
Total	2249.600	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes pHs al utilizar carbón sin tratamiento.

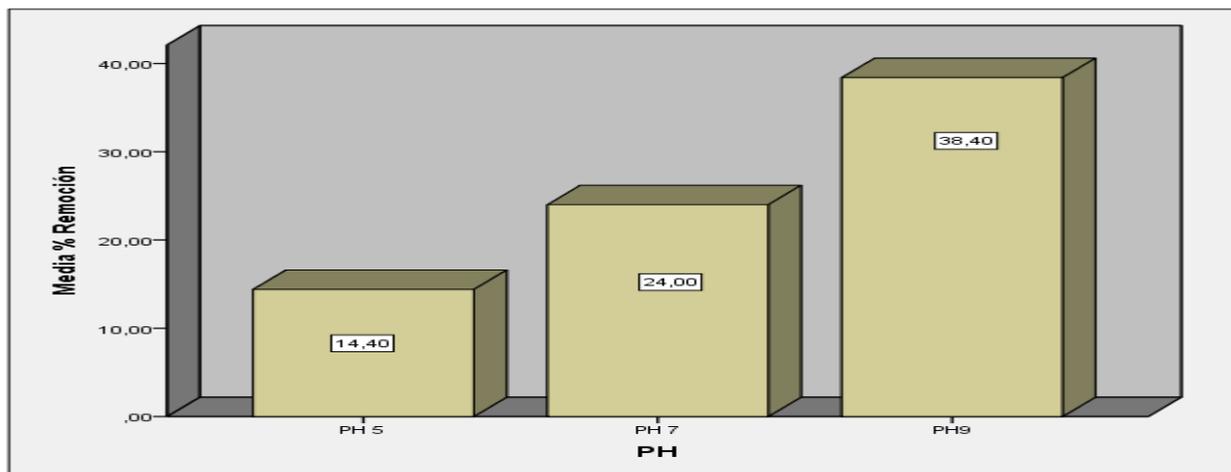
% Remoción

Duncan^a

pH	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
pH 5	5	14.4000	
pH 7	5	24.0000	
pH9	5		38.4000
Sig.		0.086	1.000

En la prueba de Duncan se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el pH 5 y con el pH 7 no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los pH mencionados, también se observa que hubo mayor porcentaje de remoción con el pH 9.

Figura 33. Media porcentual remoción vs. pH 5, 7 y 9 con carbón sin tratamiento



De igual manera, se han tomado diferentes pesos de carbón como adsorbente, las cuales fueron tamizadas anticipadamente en malla N° 100, obteniéndose los siguientes resultados:

ANOVA

% Remoción

pH	Suma de cuadrados	de gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	9909.772	2	4954.886	23.811	0.000
Dentro de grupos	2497.064	12	208.089		
Total	12406.836	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia altamente significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes pHs al utilizar carbón tratado.

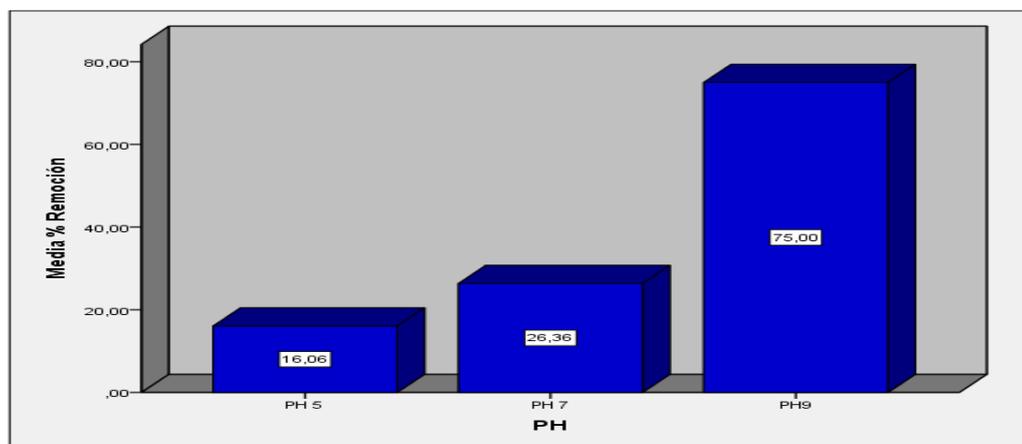
% Remoción

Duncan^a

		Subconjunto para alfa = 0.05	
pH	N	1	2
pH 5	5	16-0600	
pH 7	5	26.3600	
pH 9	5		75.0000
Sig.		0.281	1.000

En la prueba de Duncan se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el pH 5 y con el pH 7 no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los pH mencionados, se observa que hubo mayor porcentaje de remoción con el pH 9.

Figura 34. Media porcentual de remoción vs. pH 5, 7 y 9 con carbón expandido



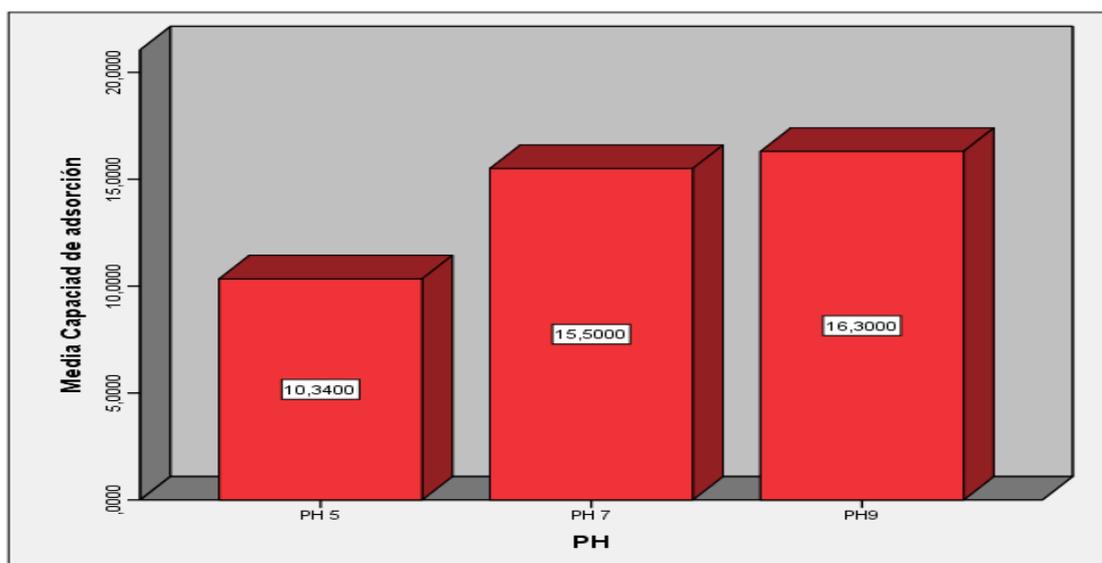
ANOVA

Capacidad de adsorción

pH	Suma de cuadrados	de gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	104.645	2	52.323	1.277	0.314
Dentro de grupos	491.512	12	40.959		
Total	596.157	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es mayor que 0.05 se afirma que no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción debido a los diferentes pH al utilizar carbón tratado.

Figura 35. Media capacidad de adsorción vs. pH 5, 7 y 9 con carbón tratado



PRUEBAS DE REMOCIÓN CON CARBÓN EXPANDIDO

ANOVA

% Remoción

PH	Suma de cuadrados	de gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	564.700	2	282.350	1.466	0.269
Dentro de grupos	2311.200	12	192.600		
Total	2875.900	14			

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es mayor que 0.05 se afirma que no existe diferencia significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes PH al utilizar carbón expandido.

Descriptivos capacidad de adsorción

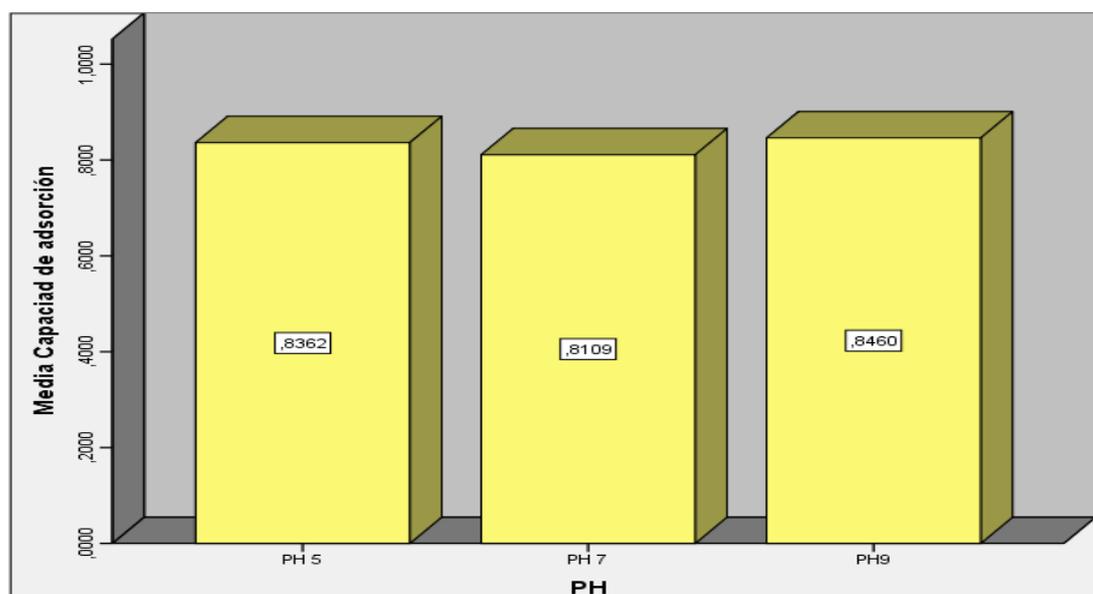
Tabla 18. Capacidad de adsorción con carbón expandido a pH. 5. 7 y 9

	N	Media	Desviación estándar	Mínimo	Máximo
pH 5	5	0.836150	0.9856101	0.1350	2.4000
pH 7	5	0.810900	0.8422392	0.1830	2.1000
pH9	5	0.846000	0.8937214	0.1840	2.2200
Total	15	0.831017	0.8418265	0.1350	2.4000

Sig=0,998

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es mayor que 0.05 se afirma que no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción debido a los diferentes pH al utilizar carbón expandido.

Figura 36. Media capacidad de adsorción con carbón expandido a pHs. 5,7 y 9



De acuerdo a las tablas y gráficos presentados se concluye que:

El pH adecuado en el que se observa mayor capacidad de adsorción es a pH 9, comparado con el pH 5 y pH7. La capacidad mínima de adsorción por parte del adsorbente es 0.184, correspondiente a un pH 9. Las curvas que representan % remoción vs Peso de Carbón, son asintóticas y similares en todos los casos, indicando así, que a medida que aumenta la cantidad de adsorbente aumenta también el porcentaje de remoción. Se realizaron pruebas con carbón de tusa de maíz sin tratamiento, así como con carbón tratado; de cuyos resultados deducimos que los resultados óptimos para la remoción y la capacidad de adsorción de la tusa de maíz fue a un pH=9.

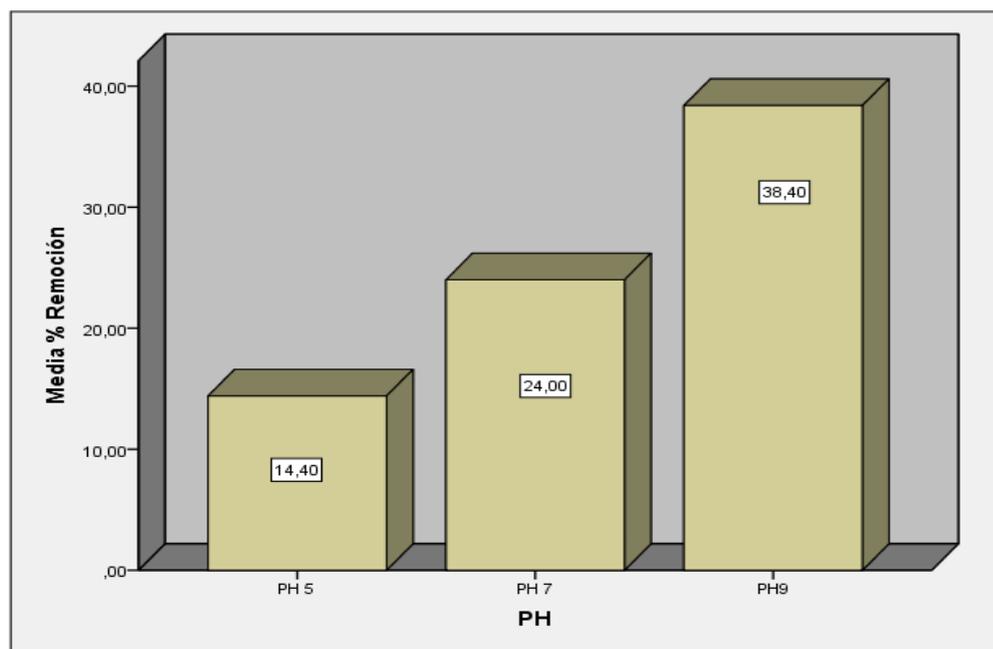
Descriptivos. Media % Remoción**Tabla 19. Descriptivos. Media porcentual de remoción con carbón sin tratamiento pH 5, 7 y 9**

	N	Media	Desviación estándar	Mínimo	Máximo
pH 5	5	14.4000	7,12741	4,00	20,00
pH 7	5	24.0000	7.03562	15.00	30.00
pH9	5	38.4000	9.86408	26.00	50.00
Total	15	25.6000	12.67619	4.00	50.00

Sig=0.002

Como el valor de Sig en la prueba de ANOVA es menor que 0.05 se afirma que existe diferencia significativa en el porcentaje de remoción debido a los diferentes pH al utilizar carbón sin tratamiento.

Además, se observa que hubo menor porcentaje de remoción con el pH5 y con el pH7 no existiendo diferencia significativa de porcentaje de remoción al aplicar cualquiera de los pHs mencionados, también se observa que hubo mayor porcentaje de remoción con el pH.

Figura 37. Descriptivos. Media porcentual de remoción a pH. 5, 7 y 9

De la tabla 19, deducimos que la media de % de remoción óptima se logra a pH=9 (38.40) en medio básico, en contraste al obtenido a pH 5 y 7 (14.40 y 24.00)

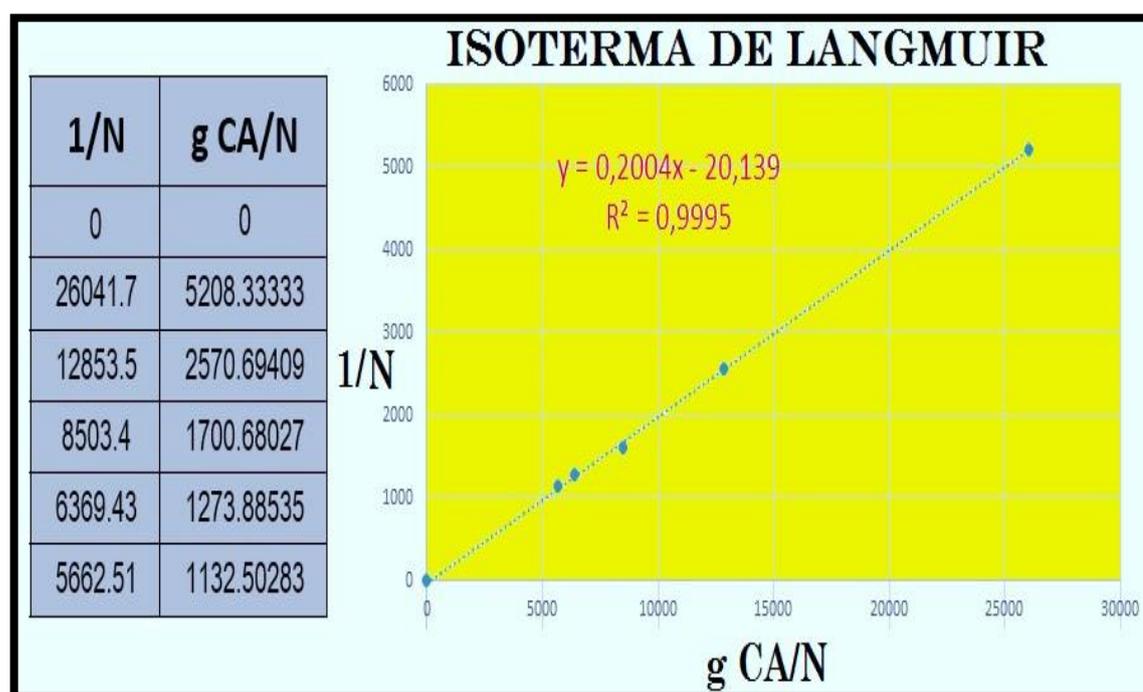
DETERMINACIÓN DEL MODELO DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE REMOCIÓN POR ADSORCIÓN DEL MOLIBDENO CON CARBÓN ACTIVADO DE LA TUSA DE MAÍZ.

Los valores de la tabla N°7 para la construcción de la isoterma de Langmuir, fueron calculados con diferentes cantidades de agua, empleando el ácido acético como titulante para determinar el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción de la tusa de maíz; para determinar con estos datos el modelo de equilibrio. Con valores de la tabla N° 7 y con valores de las dos últimas celdas se determina la ecuación de Langmuir y se construye la respectiva Figura N° 4 que nos proporciona el valor de $R^2= 0.9995$ que nos indica la cantidad de molibdeno adsorbido con el carbón activado de la tusa de maíz; que nos infiere que son proporcionales.

Tabla 20. Valores para determinación de la capacidad de adsorción. Langmuir con ácido acético

agua	a. ac	Volu-men	[AA]o	[AA]eq	[AA]equi	No	[Nf]equi	Nads	%adsorción	Qe	1/Nads	CA/Nads
20	0	20	0.0000	0.0000000	0	0	0	0		0	0	0
16	4	20	0.0020	0.0000016	0.00008	0.00004	0.0000016	0.0000384	96.0000	11.52	26041.66667	5208.333333
12	8	20	0.0040	0.0000022	0.00011	0.00008	0.0000022	0.0000778	97.2500	23.34	12853.47044	2570.694087
8	12	20	0.0060	0.0000024	0.001833	0.00012	0.00003666	0.00008334	69.4500	25.002	11999.04008	2399,808015
4	16	20	0.0080	0.0000030	0.00015	0.00016	0.000003	0.000157	98.1250	47.1	6369.426752	1273.88535
2	18	20	0.0090	0.0000034	0.00725	0.00018	0.000145	0.000035	19.4444	10.5	28571.42857	5714.285714

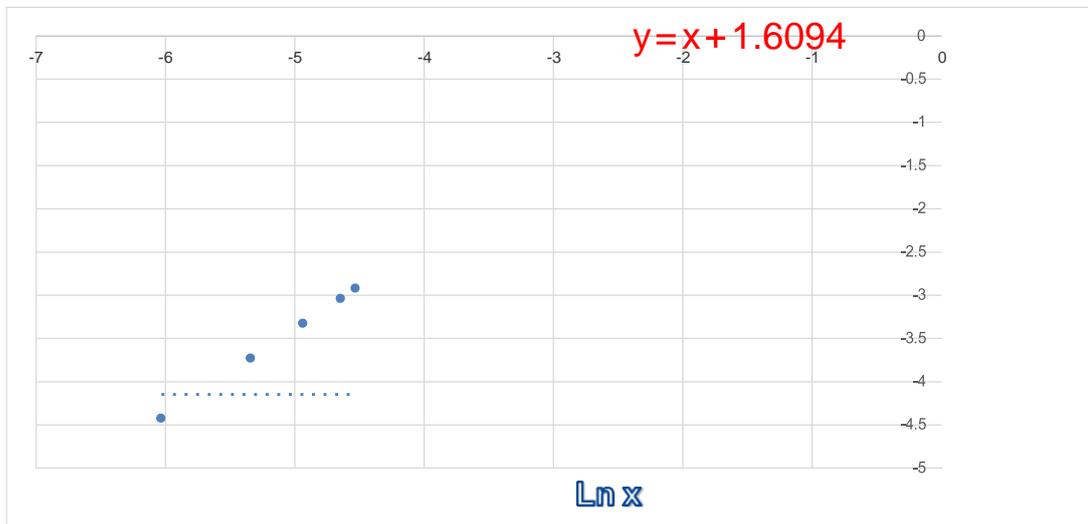
Figura 38. Diagrama de la isoterma de Langmuir



Se observa en la isoterma de Langmuir que los valores obtenidos están ubicados en la línea diagonal y sus pendientes respectivos nos indica una ecuación lineal que se ajusta al modelo de primer pseudo primer orden; mientras que en la isoterma de Freundlich se observa que los valores obtenidos se encuentran alejados de la línea diagonal, lo que nos indica que se ajusta a la ecuación de pseudo segundo orden.

Ln x	Ln y
-6.03228654	-4.42284863
-5.33913936	-3.72970145
-4.93367425	-3.32423634
-4.64599218	-3.03655427
-4.52820914	-2.91877123

Figura 39. Diagrama de la isoterma de Freundlich



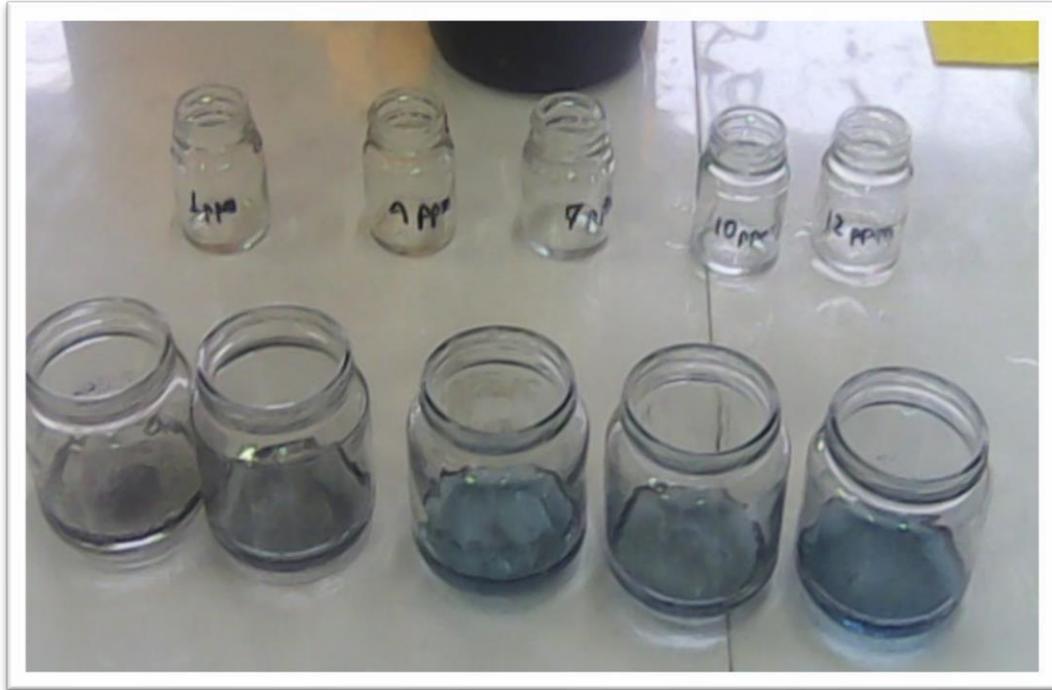
ANEXO Nro. 5
EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS



Mufla conteniendo la tusa de maiz



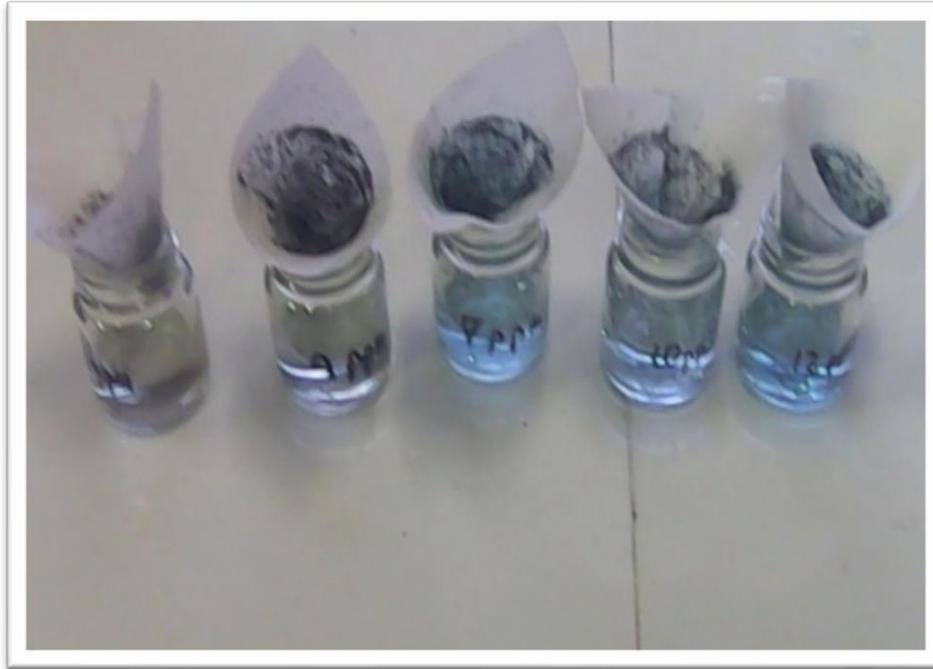
Mufla encendida para produccion de carbon por calcinacion para su posterior activacion.



Curva patrón de azul de metileno desde 1ppm a 12ppm. Para construir las absorbancias.



Se agrega el carbon activado de la en el espectrofotómetro UV-Visible tusa de maiz a cada frasco de azul de metileno de la curva patron y se deja en contacto por el tiempo.



Se filtra cada frasco luego de adsorción



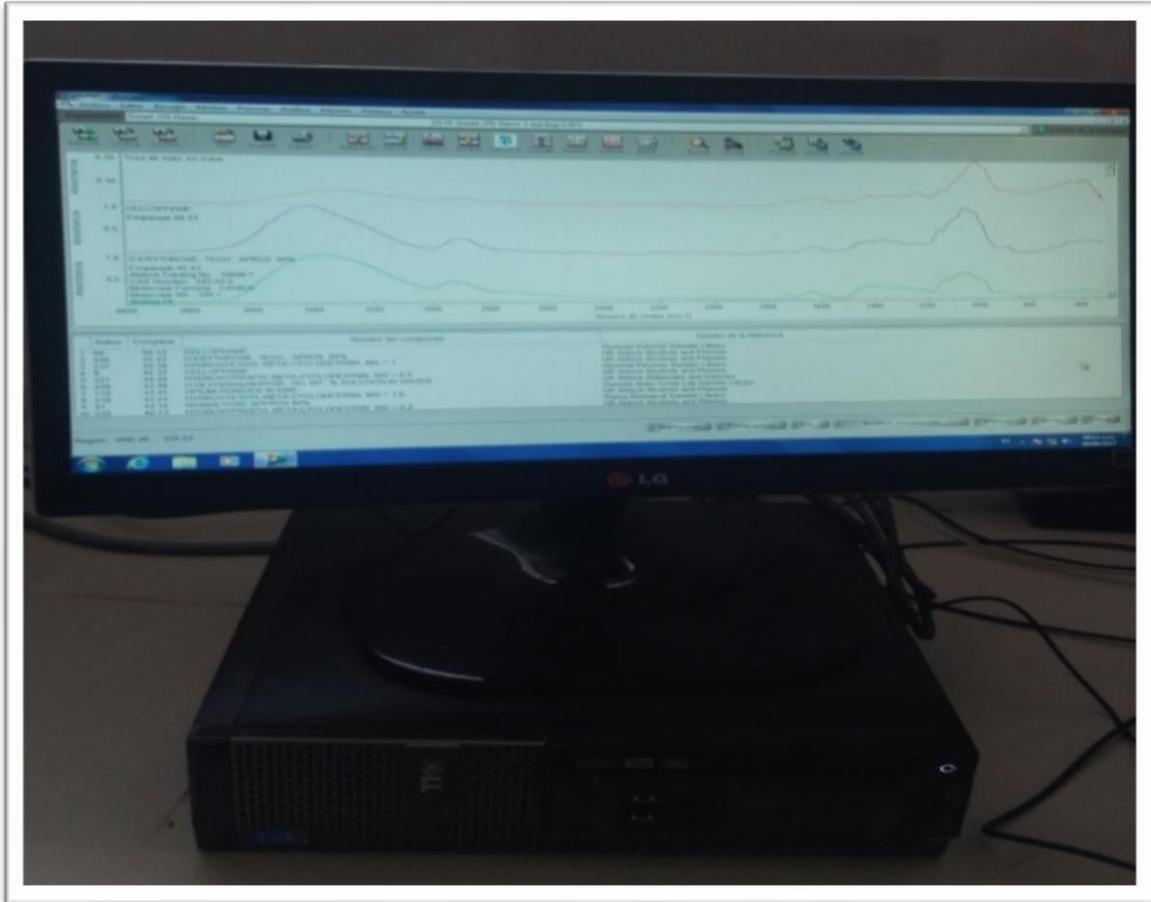
Preparación de la solución del azul de metileno por el carbono activado de patrón de 100ppm y la muestra de la tusa de maíz y luego se lee las absorbancias carbono activado en el espectrofotómetro para evidenciar la adsorción



Prueba de rayos infrarrojo en ejecucion



Equipo de espectroscopia para analisis con rayos infrarrojo



Lectura del espectrómetro en pantalla