

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TESIS

“REMOCIÓN DE MANGANESO DE EFLUENTES ACUOSOS
EMPLEANDO COMO NANOADSORBENTES DIÓXIDO DE
MANGANESO Y MAGNETITA”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
MINERÍA Y MEDIO AMBIENTE

ELABORADO POR:
MELINA GUADALUPE PACCINI RAMOS

ASESOR:
Dra. Ing. ORFELINDA AVALO CORTEZ

LIMA – PERÚ
2023

DEDICATORIA

A mis padres, mi abuelita, y mi hermana, por su apoyo incondicional durante el tiempo que esta investigación fue gestada, y a las amistades sinceras que me ayudaron a mantener el objetivo.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados de la presente Tesis han sido posibles gracias al apoyo directo e indirecto de profesionales e instituciones que me brindaron las facilidades y orientación necesarios para culminarla con éxito.

En primera línea, admiración y gratitud infinitas a la Dra. Orfelinda Avalo Cortez, quien me brindó su apoyo, orientación, y asesoramiento desde el inicio de esta investigación; asimismo, un agradecimiento muy especial al MSc. Ing. David Martínez Aguilar, quien también fue un apoyo muy importante durante todo el proceso de experimentación.

Sincero agradecimiento y reconocimiento a la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, y concretamente, al Laboratorio de Espectrometría dirigido por el Lic. Atilio Mendoza Apolaya, por el compromiso evidenciado en el apoyo a la investigación. Del mismo modo, especial agradecimiento al MSc. Ing. Edwilde Yoplac, por el soporte profesional brindado.

Gracias a SRK Consulting (Peru) S.A., por las facilidades brindadas para poder efectuar los ensayos experimentales en horario de trabajo, mediante la suscripción de una licencia laboral.

Finalmente, un reconocimiento muy especial a mis colegas y compañeros maestrando Zaly Palacios, Yovanna Palomares, y Gerardo Prado, por el apoyo moral y la inspiración compartida en el día a día de los ensayos de laboratorio, y su amistad incondicional.

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN	15
CAPITULO I: GENERALIDADES	19
1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	20
1.1.1. Antecedentes Nacionales	20
1.1.2. Antecedentes Internacionales	22
1.1.3. Antecedentes de Normativa Ambiental	31
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL	34
2.1 MANGANESO	34
2.2 EFECTOS DEL MANGANESO SOBRE LA SALUD	36
2.3 EFECTOS AMBIENTALES DEL MANGANESO	37

	Pág.	
2.4	EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON MANGANESO	39
2.4.1	Técnicas de remoción de manganeso de efluentes acuosos	39
2.4.2	Representación de la química de la remoción	40
2.5	TÉCNICAS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO	47
2.6	MÉTODO DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES	50
2.6.1	Tratamiento de aguas empleando nanoadsorbentes	52
	CAPITULO III: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	54
3.1	DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	54
3.2	DESARROLLO DEL TRABAJO DE TESIS	56
3.2.1	Síntesis de nanopartículas de dióxido de manganeso alfa	56
3.2.2	Preparación de una solución acuosa sintética con contenido de manganeso	70
3.2.3	Análisis Químico de la solución acuosa sintética por absorción atómica	72
3.2.4	Análisis Químico de los Drenajes Ácidos y Efluentes Acuosos de Mina	72
3.2.5	Pruebas experimentales de la remoción de manganeso de la Muestra “A” y Muestra “B” por modificación del pH adicionando NaOH	74
3.2.6	Caracterización microestructural por Difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras de MnO ₂ sintetizadas, del residuo anódico de MnO ₂ y la magnetita	86
3.2.7	Caracterización microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico	87

	Pág.	
3.2.8	Determinación del Área Superficial por el método BET de las muestras de MnO ₂ sintetizadas	87
3.2.9	Pruebas Experimentales de remoción de Mn de Drenaje Ácido de Mina, Efluentes de Mina y Solución sintética empleando nanoadsorbentes de MnO ₂ - α y magnetita	87
	CAPITULO IV: RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN	94
4.1	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS	94
4.1.1	Análisis de los resultados de las Pruebas Experimentales de la remoción de manganeso del Drenaje Ácido de Mina “A” y Drenaje Ácido de Mina “B” a pH neutro	94
4.1.2	Análisis de los resultados de las Pruebas Experimentales de la remoción de manganeso de la Muestra “A” para la determinación del pH ideal	95
4.1.3	Análisis de los resultados de Difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico	97
4.1.4	Análisis de los resultados de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico	100
4.1.5	Análisis de los resultados de la determinación del Área superficial de las muestras sintetizadas.	102
4.1.6	Análisis de los resultados obtenidos de los Ensayos de remoción con MnO ₂ - α y magnetita en Drenajes ácidos de mina (“A” y “B”)	103
4.1.7	Análisis de resultados de los ensayos de remoción de Mn empleando MnO ₂ - α (residuo anódico industrial) y magnetita en Solución Acuosa Sintética y Efluentes de Mina (“V1” y “V2”)	105
	CONCLUSIONES	109
	RECOMENDACIONES	111

	Pág.
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXOS	115
ANEXO MATRIZ DE CONSISTENCIA No.1	116
ANEXO RESULTADOS DE LABORATORIO No.2	117
ANEXO OTROS No.3	118
ANEXO CURRICULUM VITAE No 4	119

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.1	LMPs establecidos por el D.S. N° 010-2010-MINAM	31
Tabla 1.2	Comparación entre la normatividad ambiental nacional e internacional - Calidad de efluentes y cuerpo receptor	33
Tabla 2.1	Características del Manganeseo (Mn)	35
Tabla 3.1	Análisis Químico de la solución acuosa sintética obtenida	72
Tabla 3.2	Muestras enviadas a Análisis Químico de Drenajes Ácidos Industriales y Efluentes de Mina a pH originales	74
Tabla 3.3	Curva de titulación volumétrica de la Muestra A	76
Tabla 3.4	Curva de titulación volumétrica de la Muestra B	77
Tabla 3.5	Muestras enviadas a análisis químico por absorción atómica de la Muestra A y Muestra B sometidas a pH neutro	78
Tabla 3.6	Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=3	81
Tabla 3.7	Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=4	82
Tabla 3.8	Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=5	84
Tabla 3.9	Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=6	85
Tabla 3.10	Aplicación de nanomateriales para remoción de Mn – Muestra “A”	89
Tabla 3.11	Aplicación de nanomateriales para remoción de Mn – Muestra “B”	89
Tabla 3.12	Aplicación de nanomateriales de MnO₂-α (residuo anódico industrial) y Magnetita sintetizada a 60 minutos de agitación – Efluentes Acuosos de Mina y Efluente Sintético	92
Tabla 4.1	Resultados del análisis químico por absorción atómica de los Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B” a pH original y pH neutro	94

		Pág.
Tabla 4.2	Resultados del análisis químico por absorción atómica del Drenaje Ácido de Mina “A” a pH variados	95
Tabla 4.3	Resultados de la determinación del Área Superficial de las muestras de MnO ₂ sintetizadas	102
Tabla 4.4	Resultados de laboratorio – Aplicación de MnO₂-α y magnetita para la remoción de manganeso en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”	103
Tabla 4.5	Porcentaje (%) de Remoción de Mn en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”	104
Tabla 4.6	Resultados de laboratorio – Aplicación de residuo anódico industrial MnO₂-α y magnetita para la remoción de manganeso en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”	106
Tabla 4.7	Porcentaje (%) de Remoción de Mn en Efluente Sintético y en Efluente Acuoso Industrial	107

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1	Diagrama de Frost para el manganeso en solución ácida	41
Figura 2.2	Diagrama de Frost para el manganeso en solución básica	42
Figura 2.3	Diagrama de Pourbaix que muestra las especies termodinámicamente estables del manganeso en función del potencial estándar, e , y el pH	45
Figura 3.1	Pesaje del insumo precursor (KMnO_4)	57
Figura 3.2	Obtención de la solución de KMnO_4	58
Figura 3.3	Titulación con alcohol etílico en 96%	59
Figura 3.4	Precipitado obtenido tras la decantación: A) vaso con el precipitado. B) aumento de precipitado tras reposo	59
Figura 3.5	Centrifugado de las muestras preparadas	60
Figura 3.6	Lavado de las muestras empleando tubos de centrifuga	61
Figura 3.7	Proceso de secado en estufa de la muestra preparada	61
Figura 3.8	Titulación del KMnO_4 con etanol absoluto	62
Figura 3.9	Formación del precipitado obtenido tras la decantación	63
Figura 3.10	Variaciones de color del precipitado formado luego de la titulación	63
Figura 3.11	Lavado de la muestra con centrifugado	64
Figura 3.12	Muestra colocada en crisol de porcelana para someterla a secado en estufa	65
Figura 3.13	Desaglomeración empleando mortero de la muestra secada en estufa	65
Figura 3.14	Calcinación de la muestra a 500°C por 2hr en horno Mufla	66
Figura 3.15	Muestras de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ obtenidos a partir de titulación con etanol absoluto	66

		Pág.
Figura 3.16	Titulación del KMnO_4 empleando Metanol	67
Figura 3.17	Variación de la coloración del precipitado obtenido tras la decantación	68
Figura 3.18	Lavado del precipitado obtenido con metanol empleando centrifuga	68
Figura 3.19	Preparación de la muestra para su posterior secado en estufa	69
Figura 3.20	A) Desaglomeración de la muestra con mortero, B) Calcinación en horno Mufla y C) Muestra calcinada y colocada en tubo	70
Figura 3.21	Pesaje del reactivo con contenido de manganeso	71
Figura 3.22	A) Apariencia original de la Muestra A y Muestra B, B) Apariencia original de la Muestra V1 y Muestra V2	73
Figura 3.23	Titulación de la Muestra A para llevar a $\text{pH}=7$	76
Figura 3.24	Obtención de solución titulante de NaOH	79
Figura 3.25	Medición del pH de la muestra original	80
Figura 3.26	Filtración de solución centrifugada a $\text{pH}=3$	82
Figura 3.27	Filtración de solución centrifugada a $\text{pH}=4$	83
Figura 3.28	Titulación de la muestra a $\text{pH}=5$	84
Figura 3.29	Muestra titulada a $\text{pH}=5$	85
Figura 3.30	Muestras resultantes de las titulaciones a $\text{pH}=3$, $\text{pH}=4$, $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=6$ de la Muestra A	86
Figura 3.31	Vortexeado de muestras con aplicación de nanomateriales	88
Figura 3.32	Pesaje y aplicación de nanopartículas a las soluciones acuosas	91
Figura 3.33	Remoción de Mn empleando nanopartículas a diferentes tiempos de remoción en Plancha de Agitación	92

		Pág.
Figura 3.34	Filtrado de las muestras tras finalizar el tiempo de agitación	93
Figura 4.1	Análisis Químico comparativo por la variación de pH en el Drenaje Ácido de Mina “A”	96
Figura 4.2	Análisis del difractograma DRX del residuo anódico industrial MnO ₂	98
Figura 4.3	Determinación del tamaño de cristalito del residuo anódico industrial MnO ₂	98
Figura 4.4	Análisis del difractograma DRX de la magnetita usando el software Profex 4.3	99
Figura 4.5	Análisis del difractograma DRX de las dos muestras de MnO ₂ -α sintetizadas con etanol y metanol	100
Figura 4.6	Muestra de residuo anódico industrial de MnO ₂ mostrando partículas en forma de varillas	101
Figura 4.7	Muestra sintetizada con etanol y calcinada a 500°C por 2 horas, mostrando partículas en forma de varillas	101
Figura 4.8	Muestra sintetizada con metanol y calcinada a 500°C por 2 horas mostrando partículas de forma cuasiesférica	102
Figura 4.9	Porcentaje (%) de remoción de Mn de Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B” empleando nanoadsorbentes	105
Figura 4.10	Porcentaje (%) de remoción de Mn de Efluente Acuoso Sintético y Efluentes Acuosos de Mina “V1” y “V2” empleando nanoadsorbentes	108

RESUMEN

Frente a las actuales dificultades existentes en el tratamiento de efluentes mineros por sistemas convencionales debido a la presencia del manganeso, metal altamente resistente y que no se encuentra regulado por la actual normativa de calidad de efluentes mineros, el presente trabajo de investigación analizó el empleo de nanopartículas de dióxido de manganeso y de magnetita para la remoción de manganeso presente en efluentes acuosos. Las concentraciones de manganeso en el agua potable van usualmente desde 1 a 100 $\mu\text{g/L}$, pero la mayoría de las fuentes contienen menos de 10 $\mu\text{g/L}$. La Agencia de Protección Ambiental (APA) de los EE.UU. recomienda 0.05 mg/L (50 $\mu\text{g/L}$) como la máxima concentración de manganeso permitida en el agua potable.

En el presente trabajo de tesis se utilizó nanopartículas de dióxido de manganeso ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$), magnetita y un residuo anódico industrial proveniente del proceso de electrolisis del zinc, como nanoadsorbentes para remover iones de manganeso presentes en efluentes acuosos industriales y en efluente sintético. Las nanopartículas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos-X (DRX) y por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) cuyos resultados mostraron que los tamaños de cristalito de las muestras de MnO_2 eran menores a 100nm y que tenían morfología en forma de varillas y cuasiesféricas. El primer efluente acuoso industrial tenía un pH casi inerte, $\text{pH}=7.20$, y con una concentración de manganeso de 27.24 mg/L mientras que el segundo efluente industrial tenía un $\text{pH}=6.45$ y una concentración de manganeso de 16.77 mg/L. El efluente sintético que fue preparado empleando $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ tenía un pH ligeramente ácido ($\text{pH}=5.65$) y una concentración de manganeso de 29.09 mg/L. De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que la mayor eficiencia para remover iones manganeso de efluentes acuosos industriales se logró empleando 0.08 gr de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ de residuo anódico en 20 ml de efluente acuoso a $\text{pH}=6.45$, tiempo de 60 minutos y una velocidad de agitación de 800RPM, alcanzando una remoción de manganeso del 86.88%.

Palabras clave: Manganeso, efluentes acuosos, nanoadsorbente, residuo anódico.

ABSTRACT

In view of the current difficulties in the treatment of mining effluents by conventional systems due to the presence of manganese, a highly resistant metal that is not regulated by the current mining effluent quality standards, this research work analyzed the use of manganese dioxide and magnetite nanoparticles for the removal of manganese from aqueous effluents. Manganese concentrations in drinking water usually range from 1 to 100 $\mu\text{g/L}$, but most sources contain less than 10 $\mu\text{g/L}$. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) recommends 0.05 mg/L (50 $\mu\text{g/L}$) as the maximum allowable manganese concentration in drinking water.

In the present thesis work, nanoparticles of manganese dioxide ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$), magnetite and an industrial anodic residue from the zinc electrolysis process were used as nanoadsorbents to remove manganese ions present in industrial aqueous effluents and synthetic effluent. The nanoparticles were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) whose results showed that the crystallite sizes of the MnO_2 samples were less than 100nm and had rod-like and quasi-spherical morphology. The first industrial aqueous effluent had an almost inert pH, pH=7.20, and with a manganese concentration of 27.24 mg/L while the second industrial effluent had a pH=6.45 and a manganese concentration of 16.77 mg/L. The synthetic effluent that was prepared using $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ had a slightly acidic pH (pH=5.65) and a manganese concentration of 29.09 mg/L. According to the results obtained, it was determined that the highest efficiency for removing manganese ions from industrial aqueous effluents was achieved using 0.08 g of $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ anodic residue in 20 ml of aqueous effluent at pH=6.45, time of 60 minutes and an agitation speed of 800 RPM, reaching a manganese removal of 86.88%.

Keywords: Manganese, aqueous effluents, nanoadsorbent, anodic waste.

INTRODUCCIÓN

La minería metálica constituye una fuente potencial de impactos asociados a la generación de drenajes industriales, de naturaleza entre muy ácida a muy básica, con altas concentraciones de elementos metálicos, los mismos que requieren la ejecución de tratamientos adicionales a los operativos para lograr el cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles (LMP) para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas (D.S. N°010-2010-MINAM) antes de su disposición en el medio ambiente (cuerpos receptores). Estos métodos implican la inversión de grandes montos de dinero, tiempo y espacio, llegándose incluso a no conseguir una eficiencia óptima, principalmente a causa de la competencia entre metales y los diferentes rangos de pH para su precipitación en medio acuoso; la necesidad de trabajar en esos escenarios implica a su vez el obtener productos colaterales asociados al tratamiento, generándose un impacto secundario, por ejemplo, en forma de lodos de precipitación, potencialmente tóxicos gracias a su concentración metálica.

Sin embargo, casos como el manganeso (Mn), causante de problemas que van desde el encalichado de las tuberías hasta afectaciones crónicas a la salud de las personas, no cuentan actualmente con una regulación a nivel de efluente en la legislación peruana, contando solo como parte de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua vigentes, para las categorías 1: Poblacional y Recreacional, y 3: Riego de vegetales y bebida de animales (D.S. N° 004-2017-MINAM), lo que ofrece un problema adicional al momento de la búsqueda por determinar los niveles más recomendables de concentración.

Si bien este tema podría ser materia de otra investigación, la presenta busca comprobar el potencial de dos tipos materiales de óxidos de manganeso y hierro, a escala nanométrica (1 a 100 nm), como potenciales agentes adsorbentes, lo cual permitiría contar con un método de remoción más amigable con el ambiente, que llegue a optimizar los procesos y costos de tratamiento, mejorando incluso la calidad del dióxido de manganeso

considerado en la experimentación y que es comercializado por la empresa minera que lo proporcionó como parte del estudio de investigación.

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Conforme se detalla en el ANEXO No.1, correspondiente a la Matriz de Consistencia de la presente investigación, el problema general corresponde al siguiente postulado:

“¿Pueden los nanomateriales de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada) actuar como agentes nanoadsorbentes para la remoción del manganeso (Mn) presente en efluentes acuosos industriales (mineros) y sintéticos?”.

A partir de este, se derivan los siguientes problemas específicos a los cuales se espera dar respuesta con el proceso experimental:

- *¿Puede el proceso de sintetización de dióxido de manganeso (sustancia y precursores originales, velocidad y tiempo de mezcla y centrifugado) influir en la capacidad de remoción de los nanomateriales (nanoadsorbentes)?*
- *¿Pueden los nanomateriales de residuo anódico industrial ($MnO_2-\alpha$) ser eficientes para la remoción del Mn de las muestras?*
- *¿Puede determinarse analíticamente la eficiencia de remoción a escala laboratorio de los nanomateriales empleados en la experimentación?*

JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

La importancia de la presente investigación radica en la búsqueda de una alternativa limpia más eficiente para el aseguramiento de la calidad de los efluentes industriales, en este caso mineros, con la finalidad de prevenir la ocurrencia de impactos al ambiente y la salud de las poblaciones adyacentes a las unidades mineras. Por ello, la nanotecnología se considera como una ciencia en desarrollo que está permitiendo contar con experiencias experimentales sobre las cuales se podrán diseñar a futuro sistemas de tratamiento innovadores, que cuenten con una mayor eficiencia, menor costo y nula o reducida generación colateral de impactos.

OBJETIVOS

Conforme se detalla en el ANEXO No.1, correspondiente a la Matriz de Consistencia, a continuación se precisan los objetivos general y específicos de la presente investigación.

Objetivo general

Comprobar a nivel de laboratorio la eficiencia de los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada) en la remoción del manganeso (Mn) presente en muestras de efluentes acuosos industriales (mineros) y sintética.

Objetivos específicos

- Sintetizar, a partir de diferentes precursores origen (alcohol etílico al 96%, etanol y metanol) los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso y magnetita, para su caracterización y empleo como agente de remoción.
- Caracterizar y determinar si el residuo anódico industrial ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$) presenta una escala nanométrica.
- Sintetizar una muestra químicamente similar al de las muestras industriales para comparar las concentraciones de metales y pH originales.
- Titular las muestras para identificar la escala de pH más propicia (remoción preliminar de metales interferentes).
- Aplicar los nanoadsorbentes a concentraciones, tiempos y velocidades de agitación diferentes, para determinar el rango de dosificación y tiempo de remoción más eficiente.

HIPÓTESIS

Conforme se detalla en el ANEXO No.1, correspondiente a la Matriz de Consistencia, la investigación se fundamenta en la siguiente hipótesis:

“Los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso y magnetita logran la remoción de manganeso en efluentes acuosos”.

A partir de esta, se derivan las siguientes:

- Las características químicas de origen y reacción del agente de adsorción (nanomateriales de Fe_3O_4 y MnO_2) influyen en su eficiencia de remoción.

- Las características del cristalito del residuo anódico industrial (MnO_2) corresponden a la escala nanométrica, siendo viable para la remoción.
- Los ensayos de remoción indican que al menos uno de los nanoadsorbentes logra reducir el contenido de Mn en las muestras.

VARIABLES E INDICADORES

A continuación, se detallan las variables e indicadores identificados como parte del diseño de la presente investigación:

VARIABLES INDEPENDIENTES: X	INDICADORES DE X
X1: Características químicas de las muestras de efluentes industriales (mineros) y sintética.	Ind X1a: Potencial de hidrógeno (pH)
	Ind X1b: Concentración inicial de Mn (mg/l)
	Ind X1c: Concentración de otros metales (mg/l)
X2: Características químicas de origen y reacción del agente de adsorción de los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada).	Ind X2a: Sustancia origen (gr)
	Ind X2b: Tipo de precursor (ml)
	Ind X2c: Velocidad de mezcla (RPM)
	Ind X2d: Tiempo de mezcla y centrifugado (minutos)
	Ind X2e: pH requerido para la remoción (u.e.)
	Ind X2f: Tamaño de nanomateriales (nm)
	Ind X2g: Área superficial de las nanopartículas (nm^2/gr)
VARIABLE DEPENDIENTE: Y	INDICADORES DE Y
Y1: Eficiencia en la remoción de manganeso (Mn)	Ind Y1a: Concentración final de Mn (mg/l)
	Ind Y1b: Porcentaje de remoción (%) $\text{Porcentaje de remoción (\%)} = \left(\frac{\text{Conc. Mn Final}}{\text{Conc. Mn Inicial}} \right) \times 100$
	Ind Y1c: Tiempo de remoción (minutos)

Fuente: Elaboración propia.

PERIODO DE ANÁLISIS

Los ensayos de laboratorio de la presente tesis fueron ejecutados en el año 2019.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

Desde la implementación de normativas de aseguramiento de la calidad ambiental orientadas a la protección del ambiente, en el Perú y en el extranjero se han venido realizando estudios e investigaciones orientados a prevenir, mitigar y/o controlar los efectos adversos de un sin número de impactos ambientales, entre los que se cuenta las cargas metálicas de los efluentes generados a partir de las actividades mineras.

Con ocasión de la presente investigación, se efectuó la revisión de antecedentes bibliográficos, esto es, estudios previos cuyo objetivo hubiese sido la comprobación de los siguientes aspectos:

- Remoción de manganeso de efluentes acuosos
- Nanoadsorbentes para la remoción de metales en medio acuoso
- Dióxido de manganeso y magnetita como nanoadsorbentes

Adicional a ello, se consideró también establecer una correlación referente a los antecedentes de normatividad ambiental nacional e internacional, con la finalidad de identificar cómo se viene regulando el manganeso en nuestro país y en el mundo, tomando en consideración que es uno de los metales que más problemas trae cuando está presente en los efluentes industriales.

En este sentido, a continuación se listan los antecedentes correspondientes a las investigaciones que sirvieron de materia referencial para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.1.1. Antecedentes Nacionales

1.1.1.1. Remoción de manganeso de efluentes acuosos

La revisión estuvo orientada a verificar la existencia de estudios o tesis de pre o posgrado cuyo desarrollo abarcara las técnicas convencionales de remoción del manganeso presente en medio acuoso. En este sentido, se consultaron las siguientes:

HUIZA & ORELLANA (2015) desarrollaron la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Ingeniero Químico, empleando la técnica de lecho pulsado de caliza en un reactor tipo Bach fluidizado que permitió la remoción de los contaminantes metálicos de las aguas impactadas por la industria minera, empleándose cerca de 500 mg/L de CaCO_3 y alcanzando un pH entre 6.5 a 7.0, lográndose una remoción del 85% para el Al y Fe, pero menos de 10% para el Zn y Mn [11].

LOARTE & SANABRIA (2015) desarrollaron la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Ingeniero Químico, empleando como adsorbentes materiales de bentonita y aserrín en aguas residuales mineras, lográndose una remoción máxima del 95.56% de Mn presente a partir de la aplicación de la bentonita a un pH=8 [19].

POMA (2015) desarrolló la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Ingeniera Ambiental y de Recursos Naturales, empleando un humedal artificial de flujo superficial compuesto por *E. crassipes* a diferentes condiciones ambientales, llegándose a determinar que la capacidad de remoción para el Cr hexavalente, hierro y manganeso del sistemas es del 87.1% en los meses cálidos, y del 69.5% para los meses fríos, para concentraciones iniciales de Mn inferiores a 40 ppm [27].

DURÁN (2016) desarrolló la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Ingeniero Sanitario, empleando 52 ensayos de pruebas de jarras con el empleo de hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio y el policloruro de aluminio, acuerdo a la turbiedad del agua cruda, determinándose que a un pH promedio de 7 se logró una remoción promedio de 85.6% para el

Mn. Adicional a ello, se estableció una planta de tratamiento a escala piloto, en la que se obtuvo una remoción promedio de Mn del 91.7% [9].

DE LA CRUZ (2019) desarrolló la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Ingeniera Ambiental, empleando la dosificación de lechada de cal en diferentes dosis al agua de mina, logrando remover un 99.57% de Mn a un pH=10.5 con una dosis de lechada de cal de 3.2 ml (equivale a 107.84 mg/L de cal) [8].

1.1.1.2. Nanoadsorbentes para la remoción de manganeso en medio acuoso

La revisión estuvo orientada a verificar la existencia de estudios o tesis de pre o posgrado cuyo desarrollo abarcara la experimentación en materia de sintetización y empleo de nanomateriales en la adsorción del Mn en medio acuoso. Sin embargo, es importante mencionar que se ubicó información muy general y recopilatoria, como el caso de **CAMPOS & MARCHÁN (2021)**, quienes buscaron determinar los avances, ventajas y desventajas de los nanomateriales en el tratamiento de aguas residuales en base a los resultados de 41 artículos científicos [6]. Asimismo, se identificó que en Perú las investigaciones relacionadas con los nanomateriales están principalmente relacionadas con su empleo en áreas como la medicina o la eficiencia biológica.

1.1.1.3. Dióxido de manganeso y magnetita como nanoadsorbentes

La revisión estuvo orientada a verificar la existencia de estudios o tesis de pre o posgrado cuyo desarrollo abarcara la experimentación relacionada con los nanomateriales empleados como adsorbentes en la presente investigación. Sin embargo, es importante mencionar que no se logró ubicar estudios previos en materia del empleo de nanoadsorbentes de dióxido de manganeso.

En el caso de la magnetita, **CHINO (2022)** desarrolló la experimentación de su tesis para la obtención del título profesional de Licenciada en Física, efectuando la sinterización y aplicación de nanomateriales de nanomateriales híbridos de zeolita tipo 5A y nanopartículas magnéticas como la magnetita sintetizada por el método de coprecipitación química, con la finalidad de

determinar su eficiencia de remoción del plomo presente en las aguas contaminadas [7].

1.1.2. Antecedentes Internacionales

1.1.2.1. Remoción de manganeso de efluentes acuosos

La remoción del manganeso ha sido materia de muchas investigaciones, incluyendo tesis de titulación o grado, y ha abarcado metodologías asociadas a procesos de neutralización, el empleo de humedales artificiales, e inclusive el empleo de bacterias, entre otras metodologías que actualmente no ofrecen una eliminación cien por ciento efectiva y económica. Con la finalidad de tener identificadas estas experiencias y conocer los rangos promedios de neutralización del manganeso y la metodología más eficiente para su logro, a continuación se listan las experiencias previas consideradas como antecedentes de la presente investigación, las mismas que han servido como referencia para la etapa inicial de preparación de las muestras industriales y sintética.

HEVIÁNKOVÁ & BESTOVÁ (2007) estudiaron diferentes métodos de desmanganización, que consiste en el proceso de eliminación del manganeso en una sola etapa; para ello, compararon los resultados correspondientes a las siguientes técnicas: Alcalinización por medio de Ca(OH)_2 ; Oxidación por permanganato de potasio (KMnO_4), peróxido de hidrógeno y aireación; Combinación de alcalinización (Ca(OH)_2) y oxidación (KMnO_4 , H_2O_2); Desmanganización de contacto en arena de sílice; Alcalinización y absorción en Slovakite; y Alcalinización y absorción de la etringita. Para los ensayos realizados se empleó agua de mina con contenido de manganeso (efluente industrial), concluyéndose que el método más efectivo para la remoción de manganeso es la neutralización (alcalinización) por hidrato de calcio en combinación con oxidación por KMnO_4 , respetando el valor límite de manganeso para descargas en agua superficial, establecido por la normativa ambiental checa en 1 mg/L [10].

KURTZ, BILEK, SCHLENSTEDT & KOCHAN (2009) realizaron ensayos en aguas de una mina de carbón con contenido de hierro y manganeso, determinando que era posible la separación de los sólidos junto con los

hidróxidos precipitados. La densidad del lodo resultante es mucho mayor que la del lodo de hidróxido puro, y su estructura y sedimentación depende en gran medida de la concentración de hierro ferroso en el agua; por este motivo, consideraron que no es necesario el reciclaje de los lodos (técnica HDS), dado que la densidad del lodo demostró ser suficiente para una efectiva deshidratación. Con referencia al manganeso, su eliminación fue parcialmente realizable durante la oxidación y la neutralización en una cuenca de reacción, incluso utilizando valores de hasta $\text{pH}=9$. En función a sus resultados, determinaron que el tratamiento de agua de mina con contenido de hierro y manganeso diseñado en su estudio no necesitaba de la adición de un coadyuvante de floculación, porque el lodo creado se depositó suficientemente dentro del tiempo de residencia hidráulica de 2h en el depósito de sedimentación; el tratamiento final del lodo recomendado por el estudio es la deshidratación efectiva [16].

JING-CHENG et al (2009) comprobaron que un humedal construido con mineral de manganeso constituye una tecnología de tratamiento más factible y rentable en comparación con un humedal de grava simple, habiéndose evidenciado una mejor eliminación de las concentraciones de DQO, turbidez, nitrógeno amoniacal y fósforo total, y a nivel de metales pesados, especialmente para el hierro y el manganeso, lográndose concentraciones constantes por debajo de 0.1 mg/L bajo condiciones desfavorables para la oxidación química, demostrándose la contribución del mineral de manganeso; los ensayos se basaron en un medio de cultivo de hierro y manganeso, donde se aislaron dos cepas de los humedales, identificándose una similitud morfológica con las bacterias oxidantes y una destacada capacidad de oxidación de manganeso en la prueba por lotes, durante las cuales se comprobó la suposición de oxidación biológica de manganeso en los humedales construidos. Además, a lo largo de la prueba, el rendimiento del humedal construido con mineral de manganeso mostró poca dependencia de la velocidad de carga hidráulica, obteniéndose como resultado final, el tiempo de retención hidráulica (TRH) del humedal de mineral de manganeso se redujo de 5 días a 1.5 días [15].

MAČINGOVÁ, UBALDINI, & LUPTÁKOVÁ (2016) efectuaron una comparación entre tres metodologías de remoción de manganeso en drenaje ácido de mina (DAM): Aplicación de hidróxido de sodio para elevar el pH del DAM procesado a $\text{pH}=9.5$ para promover la oxidación abiótica de especies divalentes solubles en forma insoluble de manganeso; aplicación de KMnO_4 a un pH cercano a la neutralidad para la eliminación del manganeso por precipitación oxidativa; y finalmente, la electrodeposición, con la finalidad de lograr la recuperación anódica de Mn en forma de MnO_2 . El estudio concluyó que la alcalinización no mostró una selectividad suficiente debido a la coprecipitación observada de manganeso y magnesio (primer método); por otro lado, la precipitación oxidativa por KMnO_4 mejoró el proceso y pureza de los sólidos de manganeso adquiridos en el segundo experimento, sugiriéndose una mayor investigación para determinar si el producto Mn obtenido en dicho segundo procedimiento podría ser reutilizado; finalmente, mediante el proceso de electrodeposición, se logró una alta recuperación de Mn (más del 95% en forma de MnO_2), con un grado de pureza de aproximadamente el 99% [21].

ISLAM, MORTON, JOHNSON (2018) informaron de las investigaciones sobre la síntesis, caracterización y aplicación de óxidos de manganeso y sus compuestos para el tratamiento de aguas residuales, evaluando sus características de adsorción y las condiciones experimentales de desarrollo de los mismos; se indicó también que los óxidos de Mn II, III, IV y VII son empleados en la remoción de materiales inseguros mediante adsorción, incluyendo al Mn disuelto en aguas de drenaje ácido de mina a través de procesos bióticos o abióticos, mediante la adición de lechada de cal para incrementar el pH del sistema y promover la formación de óxidos solubles de Mn (III/IV). El estudio concluyó que los óxidos de manganeso son capaces de remover cuando las concentraciones de contaminantes están a niveles de ppb, y en una amplia gama de condiciones, requiriéndose una dosis de adsorbente bastante baja, lo que hace que su aplicación sea económica [14].

LI, XU, MA (2019) realizaron una investigación relacionada con la oxidación biológica y la eliminación del Mn (II) por bacterias oxidantes del Mn (MnOB), técnica que ha demostrado ser un efectivo método para el tratamiento de las

aguas subterráneas o aguas residuales artificiales en condiciones neutras. Para el Mn en las aguas residuales de los minerales, su intensa acidez y la falta de OD pueden inhibir la eliminación del Mn(II) usando la tradicional oxidación biológica del Mn. Sin embargo, estas limitaciones pueden abordarse utilizando microalgas, porque el crecimiento de las algas puede aumentar los niveles de OD de la solución y los valores de pH, creando así condiciones óptimas para la oxidación microbiana de Mn(II) en aguas ácidas de mina. Se tiene constancia previa de que las MnOB pueden oxidar eficazmente el Mn (II) disuelto a Mn (III, IV) mediante catálisis enzimática, mientras que las microalgas pueden acelerar la oxidación del Mn (II) a través de la oxidación indirecta al aumentar el pH de la solución y la producción de oxígeno disuelto durante su crecimiento. Debido a la naturaleza ácida de las aguas de mina y su bajo contenido de oxígeno disuelto, los cuales no permiten la actuación de las MnOB, el estudio propuso la interacción sinérgica del Mn en las aguas residuales con MnBO/microalgas co-inmovilizadas [17].

1.1.2.2. Nanoadsorbentes para la remoción de manganeso en medio acuoso

El empleo de nanoadsorbentes forma parte de investigaciones recientes, inicialmente asociados a su aplicación sobre otros agentes de neutralización, como el empleo de zeolita, u otros componentes asociados o derivados del carbono. Con la finalidad de tener identificadas estas experiencias y conocer referencialmente qué nanoadsorbentes o adsorbentes mostraron una mejor eficiencia al momento de la remoción, a continuación se listan las experiencias previas consideradas como antecedentes de la presente investigación, las mismas que han servido como referencia para la verificación y elección de los nanoadsorbentes materia de la experimentación.

LYU, YANG, ZHANG (2017) estudiaron el empleo de zeolita recubierta de óxido de manganeso (MOCZ) para la eliminación de la contaminación de Mn (II) en las aguas subterráneas. La condición óptima para la preparación de MOCZ se dio de la siguiente manera: activación ácida de la zeolita con un porcentaje de masa de HCl del 5% durante 12 h, luego remojo de la zeolita

activada por el ácido con un porcentaje de masa de KMnO_4 del 7% durante 8 h y, finalmente, calcinación a 300°C durante 5 h. La activación ácida amplió significativamente la superficie específica de la zeolita ($>79 \text{ m}^2/\text{gr}$), mejorando posteriormente el recubrimiento de óxidos de manganeso en la superficie de la zeolita. Esto se vio apoyado además por la relación manganeso-zeolita (γMn) y el análisis-mapa de dispersión de energía. El γMn era de más de 12.26 mg de zeolita/gr Mn, lo que representaba sitios más activos para la adsorción y la oxidación catalítica del Mn (II). A partir del experimento de filtración, se obtuvo la alta eficiencia de eliminación de Mn (II) por MOCZ y se mantuvo estable en un amplio rango de tiempo de retención hidráulica (TRH, 4–40 min) en 60 días, concluyéndose que el MOCZ tiene un buen potencial para la remoción de Mn (II) en obras hidráulicas, especialmente pequeñas obras hidráulicas en los pueblos/ciudades [20].

MATAMOROS (2019) realizó un análisis de los procesos de adsorción usando como sustratos de estudio zeolitas, fly ash y oxi-hidróxidos férricos; para ello, ejecutó ensayos de adsorción de manganeso (II) termodinámico y cinético, durante 90 min, bajo concentraciones del metal de 100 mg/L , 50 mg/L , 25 mg/L y 10 mg/L , con un porcentaje de sólido en peso de 20% como condición base de trabajo, a un $\text{pH}=7$ y temperatura ambiente de 25°C , determinándose que el mejor sustrato utilizado fue la zeolita, seguida por el fly ash y, por último, el oxi-hidróxido férrico, con 0.247 mg/g , 0.247 mg/g y 0.239 mg/g respectivamente. Adicional a la eficiencia, el estudio determinó que el uso de zeolita poseía un costo total 0.8% menor comparado al uso de fly ash y un 12% menor que el uso de oxi-hidróxidos férricos. Por ello, se concluyó que la zeolita es la mejor alternativa de tratamiento para las condiciones evaluadas, por su bajo costo, y porque ofrece un resultado por debajo de la norma NCh 409 (norma chilena de calidad y muestreo de agua potable), siendo también de fácil acceso en todo el territorio chileno [22].

YANG et al (2019) realizaron una revisión de las nuevas metodologías de revisión de metales pesados en aguas residuales, basadas en la aplicación de nanomateriales a base de carbono, a base de óxido de metal, vapores metálicos y nanocompuestos, haciéndose una comparación su eficiencia, limitaciones y

ventajas. Entre las conclusiones a las que se llegó, se indicó que los nanotubos de carbono tienen excelentes efectos de adsorción para el Mn (VII) gracias a su superficie exterior, canales intersticiales, sitios internos y de surcos externos. En el caso de la Goethita (α -FeOOH), se indicó que el proceso de adsorción fue espontáneo y endotérmico, logrando la remoción del Mn (II), mientras que en el caso de la Hematita (α -Fe₂O₃), se identificó que sus nanomateriales son un adsorbente eficiente para múltiples metales pesados, y en el caso del manganeso, la hematita superparamagnética para el Mn (II) presente en el drenaje ácido de mina (AMD), mientras que la nanohematita puede llegar a eliminar totalmente el Mn (II). Respecto a la maghemita (γ -Fe₂O₃), se determinó que, para nanopartículas de 14 nm de diámetro, existe afinidad para la remoción del Mn (II) en un solo paso (en aguas residuales). Por otro lado, nanopartículas de Magnetita (Fe₃O₄) obtenidas por coprecipitación demostraron ser más eficientes en el proceso de adsorción para el Pb (II) (0.180 mmol/g), pero menos eficientes para el Mn (II) (0.140 mmol/g). Finalmente, en el caso de los nanomateriales a base de óxidos de manganeso, el estudio de adsorción por lotes mostró que las capacidades máximas de adsorción hacia Pb (II) y Cd (II) fueron 318.7 y 105.1 mg/g respectivamente, mientras que en el caso de la remoción del Tl (I), esta podría alcanzarse en 15 minutos, alcanzándose una capacidad máxima de extracción de 672 mg/g; adicionalmente, se informó que los nanomateriales de óxidos de manganeso son también competentes para la remoción de metales pesados como U, Cd (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II), Hg (II), entre otros [30].

1.1.2.3. Dióxido de manganeso y magnetita como nanoadsorbentes

Los óxidos de manganeso y hierro, especialmente en su forma de dióxido de manganeso (MnO₂) y magnetita (Fe₃O₄), han sido materia de innumerables estudios desde hace poco más de una década atrás, siendo dos de los principales nanoadsorbentes eficientes y eficaces en el proceso de remoción del manganeso en medio acuoso; actualmente, las investigaciones están orientadas a determinar si a escala nanométrica, pueden llegar a comportarse como nanoadsorbentes para la remoción de los metales pesados presentes en los

efluentes industriales y/o sintéticos, muy especialmente, en el caso del manganeso.

Con la finalidad de tener identificadas estas experiencias y conocer el proceso de sintetización y/o dosificación de estos nanoadsorbentes para la remoción del manganeso, a continuación se listan las experiencias previas consideradas como antecedentes de la presente investigación, las mismas que han servido como referencia para el diseño de la parte experimental asociada a la remoción. **AGUIAR, XAVIER, & LADEIRA (2010)** destacaron la importancia del pH en el logro de una precipitación efectiva de Mn, lo que significa un efluente final dentro de los valores recomendados para la descarga; también confirmaron la necesidad de un pH alcalino en la formación de formas sólidas estables del metal. Al usar un adsorbente/catalizador no convencional (residuo de MnO_2) fue posible alcanzar el valor recomendado para la descarga de manganeso, es decir, 1.0 mg/L, en un rango de pH de 6.8-7.2, mientras que cuando este adsorbente/catalizador no convencional no era utilizado, se requirió casi un pH=10. La eliminación de Mn a pH próximo a la neutralidad redujo el volumen de precipitado hasta un 50%, lo que significó un menor volumen de residuos para su eliminación. Las capacidades máximas de adsorción ($Q_{\text{máx}}$) del residuo MnO_2 se calcularon finalmente entre 17 mg/g y 32 mg/g [1].

AGUIAR, DUARTE, & LADEIRA (2013) investigaron la eliminación de manganeso de un efluente ácido de mina y soluciones sintéticas mediante el uso de un residuo industrial compuesto por dióxido de manganeso (MnO_2); el pH del efluente ácido bordeó el valor de 2.7, con una concentración de manganeso de aproximadamente 140 mg/L. Tras la experimentación, concluyeron que es posible eliminar el Mn^{+2} a pH neutro con el uso de MnO_2 , obteniéndose una concentración final inferior a 1 mg/L. La capacidad de carga del MnO_2 varió de 7.1 a 20.7 mg/g y se obtuvo un mejor resultado con la solución sintética neutralizada con cal. Este hecho sugiere que otros iones presentes en el agua ácida de la mina inhiben la eliminación de Mn^{+2} . Con referencia a la composición del óxido, la espectroscopía RAMAN indicó que el residuo de MnO_2 consiste esencialmente en pirolusita, presentándose sobre

la superficie de esta la hausmannita (Mn_3O_4) después de su contacto con las soluciones de Mn^{+2} , lo que sugiere que la fase de hausmannita se forma durante la eliminación de Mn^{+2} [2].

CAMARGO, DE LEUCAS & LADEIRA (2015) realizaron ensayos de eliminación de manganeso mediante la adsorción de Mn (II) soluble en presencia de un sustrato sólido, dióxido de manganeso (MnO_2), que es un residuo del proceso de electro obtención de zinc. El pH de los experimentos fue de alrededor de $\text{pH}=7$, ajustado con NaOH o cal a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). La adición de NaClO y KMnO_4 se empleó durante los experimentos con el propósito de la activación continua de los sitios de la superficie del sustrato MnO_2 . Los experimentos por lotes no mostraron ninguna diferencia entre los niveles de NaClO añadidos. La mayor captación de Mn fue de alrededor del 80 % y ocurrió cuando la solución inicial de pH se ajustó con cal. Para los experimentos en columna llenos de MnO_2 sólido y el tiempo de residencia de 3.3 h, los niveles de manganeso se mantuvieron tan bajos como 1 mg/L, hasta el volumen de cama (BV) número 60. Durante el experimento, el pH del efluente saliente disminuyó de 9.9 a 7.1. La capacidad máxima de carga del sólido fue de 18.6 mg/g. Los intentos de regenerar el lecho con KMnO_4 y NaOCl demostraron que no era posible lograr la capacidad de carga total del sustrato fresco. Analizaron la eliminación del Mn (II) a un $\text{pH}=7.0$ en soluciones de laboratorio, siendo posible gracias al MnO_2 , lo que permitió reducir los costos, ya que no es necesario elevar el $\text{pH}=10$ para alcanzar el nivel de Mn (II) exigido por la legislación brasileña para descargar el efluente. La capacidad máxima de carga alcanzada fue de 18.4 mg/g de MnO_2 [5].

ICONARU et al (2016) desarrollaron nanopartículas de magnetita sintética ($n\text{Fe}_3\text{O}_4$) con reactividad preferente para oligoelementos (TE) para posibles aplicaciones ambientales como adsorbentes. Los materiales de magnetita sintética obtenidos mediante la coprecipitación de iones tanto de Fe^{3+} como de Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.5$) se caracterizaron por un conjunto de técnicas complementarias como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de transmisión y de barrido, la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier y Raman, y el método de adsorción BET. El $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ resultante mostró

una amplia superficie específica ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) con partículas que alcanzaban un tamaño de unos 10 nm, más pequeñas que las de las comerciales bien cristalizadas (cFe_3O_4) estimadas en 80 nm, mientras que mostró una superficie BET de $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Las propiedades de adsorción de las nanopartículas de magnetita sintética nFe_3O_4 se caracterizaron y compararon con las de los análogos comerciales con la adsorción tanto de arsénico como de cobre. Las isothermas de adsorción de equilibrio se ajustaron adecuadamente con los modelos de ecuación de Langmuir y Freundlich. La capacidad máxima de adsorción para la fase sólida (q_m), obtenida para la adsorción de arsénico en el nFe_3O_4 tuvo un aumento del 69.46%, en comparación con el valor obtenido para la adsorción de arsénico en el cFe_3O_4 . Los resultados sugirieron que las nanopartículas de óxido de hierro mostraban un potencial definitivo para la eliminación y/o inmovilización de ET de aguas contaminadas y/o suelos [13].

ORIMOLADE, ADEKOLA y ADEBAYO (2018) sintetizaron una nanopartícula de magnetita recubierta de silicio como modelo de adsorbente para la eliminación de Fe(II) y Mn(II) , que son los principales contaminantes de las aguas superficiales. El adsorbente preparado se caracterizó completamente usando espectroscopía infrarroja transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Las condiciones óptimas de adsorción se determinaron investigando el efecto de la concentración inicial de iones metálicos, el tiempo de contacto, la dosis de adsorbente, el pH de la solución acuosa y la temperatura. Se encontró que el tiempo de equilibrio de la adsorción era de 60 minutos tanto para el Fe(II) como para el Mn(II) , comprobándose que los datos experimentales de equilibrio de adsorción para los dos metales se ajustaban mejor a las isothermas de adsorción de Langmuir con un valor de regresión de 0.989 y 0.979 para el Fe(II) y el Mn(II) respectivamente. Se encontró que el modelo cinético de pseudo segundo orden describía con mayor eficacia la cinética de adsorción de ambos metales. Los procesos de adsorción de ambos metales eran endotérmicos. Finalmente, el adsorbente se aplicó al agua cruda típica con concentraciones iniciales de manganeso y hierro de 1.45 mg/l y

3.67 mg/l, respectivamente, y la eficiencia de eliminación fue del 90% para el Mn y del 47% para el Fe [25].

HUSNAIN et al (2020) utilizaron varios tipos de adsorbentes de MnO₂ para la absorción de iones de metales pesados y tintes del agua debido a sus notables propiedades físico-químicas, considerándose viable para la remoción de iones metálicos incluyendo Pb(II), Cr(VI), Cd(II), As(III,V), Cu(II), Sb(III,V), Zn(II) y Ni(II) y tintes del agua. Entre los mecanismos de adsorción observados en diferentes investigaciones, referenciaron la quimisorción, la fisioabsorción, el intercambio de iones, el intercambio de ligaduras, la complejación de la superficie, la interacción química y la interacción electrostática entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la superficie. Durante los ensayos, se observó que la dosificación, morfología y estructura cristalina del MnO₂, además del pH, el tiempo de contacto, la temperatura, la carga superficial y la fuerza iónica, juegan un papel clave en la adsorción de iones metálicos y colorantes en las estructuras de MnO₂. Se puede anticipar que las aplicaciones comerciales del MnO₂ para plantas de tratamiento de agua serán un gran avance en el futuro. Sin embargo, es fundamental realizar más estudios para poner énfasis en la posible fabricación a gran escala de MnO₂ [12].

1.1.3. Antecedentes de Normativa Ambiental

Si bien el objetivo primordial de la presente investigación es determinar la eficiencia de remoción de dos (02) Nanoadsorbentes, es importante también precisar que actualmente la norma peruana vigente que regula los efluentes industriales mineros corresponde al D.S. N° 010-2010-MINAM, Límites Máximos Permisibles (LMPs) para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas, cuyos valores regulatorios no incluyen al Mn, como se detalla a continuación:

Tabla 1.1: LMPs establecidos por el D.S. N° 010-2010-MINAM

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el Promedio Anual
pH		6 - 9	6 - 9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el Promedio Anual
Cianuro Total	mg/L	1	0.8
Arsénico Total	mg/L	0.1	0.08
Cadmio Total	mg/L	0.05	0.04
Cromo Hexavalente ^(*)	mg/L	0.1	0.08
Cobre Total	mg/L	0.5	0.4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1.6
Plomo Total	mg/L	0.2	0.16
Mercurio Total	mg/L	0.002	0.0016
Zinc Total	mg/L	1.5	1.2

Nota:

(*) En muestra no filtrada.

Fuente: D.S. N° 010-2010-MINAM.

Es importante mencionar que, en nuestro país, la Autoridad Nacional del Agua (ANA), es el órgano encargado de establecer la Clasificación de los Cuerpos de Agua Continentales Superficiales, cuya actual versión corresponde a la aprobada mediante R.J. N° 056-2018-ANA; esta clasificación se basa en el uso de los cursos y cuerpos de agua, y sirve de base para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental para Agua (ECA Agua), aprobados mediante D.S. N° 004-2017-MINAM.

Si bien los ECA Agua, a diferencia de los LMPs, no tienen carácter regulatorio, las autoridades a cargo de la evaluación de los instrumentos de gestión ambiental, permisos y/o fiscalizaciones suelen tomarlos como referencia al momento de evaluar la gestión ambiental de las empresas mineras. En este sentido, es importante mencionar que los ECA Agua listan una serie de parámetros, entre fisicoquímicos, inorgánicos (incluyendo los metales pesados), orgánicos, organolépticos, microbiológicos y parasitológicos) que hacen parte del interés y responsabilidad de los titulares mineros, para lo cual se implementan los sistemas de tratamiento necesarios para la protección de los cursos y cuerpos de agua receptores.

Bajo este contexto, cabe precisar que los LMPs y ECA Agua no regulan la misma cantidad de parámetros, por lo que respecto a los metales pesados, por ejemplo, para la *Categoría 3 Riego de vegetales y bebida de animales*, los ECA Agua no poseen su par comparativo al no existir LMPs para el Aluminio, Bario, Berilio, Boro, Cobalto, Cromo total, Hierro disuelto, Litio, Magnesio, Níquel,

Selenio, y alineado a la presente investigación, el Manganeso, pese a que, como se detallará en apartados posteriores, este metal genera efectos adversos a pequeñas concentraciones.

En ausencia de un valor referencial para el Mn en efluentes acuosos, se investigó sobre referencias internacionales para los cuatro metales pesados que serán considerados por su representatividad típica en asociación con el manganeso en los efluentes mineros, los cuales serán considerados como un referente para el análisis y comparación con los resultados de la experimentación de laboratorio; es importante precisar que, por convención, la mayoría de antecedentes establecen 1 mg/L como valor aceptable para el Mn.

Tabla 1.2: Comparación entre la normatividad ambiental nacional e internacional - Calidad de efluentes y cuerpo receptor

Normas		Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
<i>D.S. N° 010-2010-MINAM (LMP Perú)</i>		2 (disuelto)	N.A.	1.5	N.A.
<i>D.S. N° 004-2017-MINAM (ECA Perú)</i>	<i>3D1</i>	5	0.2	2	5
	<i>3D2</i>	N.A.	0.2	24	5
	<i>4E2</i>	N.A.	N.A.	0.12	N.A.
<i>D.S. 90/00 (LMP Chile)</i>	<i>Ríos SCD: Ríos sin capacidad de dilución</i>	N.A.	0.3	3	5
	<i>Ríos CCD: Ríos con capacidad de dilución</i>	N.A.	3	20	10
<i>Guía Australiana</i>	<i>Ecosistema Acuático: Agua dulce</i>	N.A.	3.6	0.031	0.15
	<i>Ganadería</i>	N.A.	N.A.	20	5
<i>Ontario Regulation 560/94 (Canadá)</i>		N.A.	N.A.	0.5	N.A.
<i>Directive sur les industries minières (019) (Canadá)</i>		3	N.A.	0.5	N.A.
<i>British Columbia (Canadá)</i>		0.3 - 1	0.1 - 1	0.2 - 1	0.5 - 1
<i>Mineral Industry Environmental Protection Regulations (Canadá)</i>		N.A.	N.A.	0.5	N.A.
<i>Environmental Control Water and Sewage Regulations (Canadá)</i>		10	N.A.	0.5	N.A.
<i>Metal Mining Effluent Discharge Regulation (Canadá)</i>		N.A.	N.A.	0.5	N.A.
<i>Ore mining and Dressing Point Source Category (Estados Unidos)</i>		0.5 - 1	N.A.	0.5 - 0.75	1
<i>Guidelines for Base Metal and Iron Ore Mining (Banco mundial)</i>		3.5	N.A.	2	N.A.

Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL

2.1 MANGANESO

El manganeso es un metal de transición blanco grisáceo, parecido al hierro, caracterizado por ser duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable; puede ser ferromagnético, pero sólo después de sufrir un tratamiento especial, empleándose habitualmente aleado con el hierro en aceros y en otras aleaciones. Sus estados de oxidación más comunes son 2^+ , 3^+ , 4^+ , 6^+ y 7^+ , aunque se han encontrado compuestos con todos los números de oxidación desde el 1^+ al 7^+ ; aquellos compuestos que presentan estado de oxidación 7^+ son agentes oxidantes muy enérgicos. En los ecosistemas, el catión Mn^{2+} compite frecuentemente con el Mg^{2+} [3]. En la **Tabla 2.1** se detallan las características del manganeso.

Desde los orígenes de la humanidad, el MnO_2 ha estado presente, por ejemplo, en pinturas rupestres (dando un color negro), además de las culturas egipcia y romana, quienes usaron compuestos de manganeso para decolorar el vidrio o bien darle color. Asimismo, se ha encontrado manganeso en láminas de hierro utilizadas por los espartanos, y se piensa que tal vez sea debido a esto la especial dureza de sus aceros. En el siglo XVII, el químico alemán Glauber, produjo por primera vez permanganato, un reactivo de laboratorio bastante utilizado, mientras que, a mediados del siglo XVIII, el MnO_2 se empleó para la producción de cloro.

Tabla 2.1. Características del Manganeso (Mn)

General					
Nombre, símbolo, número		Manganeso, Mn, 25			
Grupo, periodo, bloque		7, 4, d			
Densidad, dureza Mohs		7470 kg/m ³ , 6.0			
Propiedades atómicas					
Masa atómica		54.938049 u			
Radio medio†		140 pm			
Radio atómico calculado		161 pm			
Radio covalente		139 pm			
Configuración electrónica		[Ar]3d ⁵ 4s ²			
Estados de oxidación (óxido)		7, 6, 4, 2, 3 (ácido fuerte)			
Estructura cristalina		Cúbica centrada en el cuerpo			
Propiedades físicas					
Estado de la materia		Sólido (generalmente no magnético)			
Punto de fusión		1517 K			
Punto de ebullición		2235 K			
Entalpía de vaporización		226 kJ/mol			
Entalpía de fusión		12.05 kJ/mol			
Presión de vapor		121 Pa a 1517 K			
Velocidad del sonido		5150 m/s a 293.15 K			
Información diversa					
Electronegatividad		1.55 (Pauling)			
Calor específico		480 J/(kg·K)			
Conductividad eléctrica		0.695 × 10 ⁶ m ⁻¹ ·Ω ⁻¹			
Conductividad térmica		7.82 W/(m·K)			
1er potencial de ionización		717.3 kJ/mol			
2º potencial de ionización		1509 kJ/mol			
3er potencial de ionización		3248 kJ/mol			
4º potencial de ionización		4940 kJ/mol			
5º potencial de ionización		6990 kJ/mol			
6º potencial de ionización		9220 kJ/mol			
7º potencial de ionización		11500 kJ/mol			
Isótopos más estables					
Iso.	AN	Periodo de semi desintegración	MD	ED MeV	PD
52Mn	Sintético	5.591 d	ε	4712	52Cr
53Mn	Sintético	3.74 × 10 ⁶ años	ε	0.597	53Cr
54Mn	Sintético	312.3 d	ε	1377	54Cr
			β-	0.697	54Fe
55Mn	1	Mn es estable con 30 neutrones			

Fuente: QUÍMICA.ES. (02 de Junio de 2020). QUÍMICA.ES - Enciclopedia. Obtenido de <https://www.quimica.es/enciclopedia/Manganeso.html>.

El químico sueco Scheele fue el primero que descubrió que el manganeso era un elemento, pero fue J. G. Gahn quien lo aisló por reducción del dióxido con carbono; a principios del siglo XIX se comenzó a probar su empleo en aleaciones de acero, y en 1816 se comprobó que endurecía al acero, sin hacerlo más frágil [3].

El KMnO_4 es un reactivo de laboratorio muy común debido a sus propiedades oxidantes. El MnO_2 se emplea como despolarizador en pilas secas; también se puede usar para decolorar vidrio que presente color verde debido a la presencia de trazas de hierro; asimismo, se emplea para dar color amatista al vidrio, y es responsable del color de la amatista (una variedad del cuarzo), y en la producción de cloro y oxígeno. Algunas monedas de Aluminio contienen Manganeso como aleación [3].

2.2 EFECTOS DEL MANGANESO SOBRE LA SALUD

Aunque las concentraciones de manganeso inferiores a 0.1 mg/L resultan generalmente aceptables para los consumidores, esto puede variar según las circunstancias locales. En concentraciones superiores a 0.1 mg/L, el manganeso contenido en el agua mancha las instalaciones de fontanería y la ropa lavada, otorgando a las bebidas un sabor desagradable. Como en el caso del hierro, la presencia de manganeso en el agua potable puede hacer que se acumulen depósitos en el sistema de distribución; incluso una concentración de 0.02 mg/L ocasiona con frecuencia la aparición en las tuberías de un revestimiento que puede desprenderse en forma de un precipitado negro. Además, ciertos organismos de efectos molestos concentran el manganeso, lo cual hace que el agua distribuida presente problemas de sabor, olor y turbiedad; por este motivo, el valor guía provisional basado en criterios sanitarios que se ha establecido para el manganeso es cinco veces superior al umbral de 0.1 mg/L indicado para la aceptación de este elemento [24].

El manganeso es un oligoelemento; es considerado un elemento químico esencial para todas las formas de vida. Se ha comprobado que el manganeso tiene un papel tanto estructural como enzimático. Está presente en distintas enzimas, destacando el superóxido dismutasa de manganeso (Mn-SOD), que

cataliza la dismutación de superóxidos (O_2^-); la Mn-catalasa, que cataliza la dismutación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 ; así como en la concavanila A (de la familia de las lectinas), en donde el manganeso tiene un papel estructural. En humanos, el manganeso se absorbe en el intestino delgado, acabando la mayor parte en el hígado, de donde se reparte a diferentes partes del organismo [3].

Según las estimaciones, se necesitan diariamente de 30 a 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal. Su tasa de absorción puede variar considerablemente según la ingesta efectiva, la forma química y la presencia de otros metales, como el hierro y el cobre, en el régimen de alimentación. En los lactantes y los animales jóvenes se han detectado tasas de absorción muy altas [24].

El manganeso es un elemento esencial, siendo necesario un aporte de entre 1 a 5 mg por día, cantidad que se consigue a través de los alimentos; sin embargo, en exceso es tóxico; las exposiciones prolongadas a sus compuestos, de forma inhalada u oral, pueden provocar efectos adversos en el sistema nervioso, respiratorio, y otros. Por otro lado, el $KMnO_4$ es corrosivo [16].

Se ha observado que el manganeso parece ser neurotóxico para los mineros, tras una prolongada exposición a polvo que lo contiene. No hay datos convincentes que indiquen la aparición de efectos tóxicos en los seres humanos debido al consumo de manganeso en el agua de bebida, pero sólo se dispone de estudios limitados [24].

2.3 EFECTOS AMBIENTALES DEL MANGANESO

El manganeso es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y, por lo general, se presenta junto con el hierro. Las concentraciones de manganeso disuelto en las aguas subterráneas y superficiales pobres en oxígeno pueden alcanzar varios miligramos por litro. En presencia de oxígeno, el manganeso formará óxidos insolubles que pueden provocar la aparición de depósitos no deseables y causar problemas de color en los sistemas de distribución [24]. Adicional a ello, el manganeso es un elemento que a menudo se encuentra en el suelo [29]. Es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre y está ampliamente distribuido; se encuentra en cientos de

minerales, aunque sólo una docena tiene interés industrial, destacando: pirolusita (MnO_2), psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodonita (MnSiO_3), rodocrosita (MnCO_3), hübnerita (MnWO_4), entre otros. También se ha encontrado en nódulos marinos, en donde el contenido en manganeso oscila entre el 15 y 30%, y en donde sería posible extraerlo. Los países con mayores yacimientos de minerales de manganeso son Sudáfrica, Ucrania, Bolivia y China; el metal se obtiene por reducción de los óxidos con aluminio, y el ferromanganeso se obtiene también reduciendo los óxidos de hierro y manganeso con carbono [28].

En agua natural, el manganeso generalmente estará presente en la forma ionizada soluble Mn^{2+} , y algunas veces como MnOH^+ (pH muy básico). Puede formar compuestos con los bicarbonatos, sulfatos y silicatos presentes al mismo tiempo y también con algunos tipos de OM (ácidos húmicos y fúlvicos). El manganeso a menudo estará presente en agua natural en combinación con hierro y amonio. Sin embargo, hay casos en los que el manganeso está presente por sí solo [29].

En un medio anaeróbico o anóxico, las formas oxidadas de Fe (III) y Mn (IV) pueden actuar como aceptores de electrones permitiendo así que las diferentes materias orgánicas biodegradables (glúcidos, ácidos orgánicos, entre otros) se oxiden a través del método bacteriano, siendo la etapa final el CO_2 . Este proceso, denominado "reducción disimuladora", hace que el hierro y el manganeso se vuelvan solubles, como resultado de una reducción simultánea de ORP y pH, y la aparición de iones Fe^{2+} y Mn^{2+} reducidos en el agua. Estas reacciones son causadas por muchas bacterias heterotróficas donde *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas* están presentes en cantidades significativas. En el entorno natural, estas bacterias se presentan con frecuencia en las aguas subterráneas y los sedimentos, donde constituyen uno de los fenómenos biogeoquímicos más importantes (razón por la cual el hierro y el manganeso deben eliminarse del agua subterránea y del agua del lecho del lago). Estas bacterias también se pueden encontrar en filtros sucios cuando entran en un estado anóxico durante un período de apagado. En un medio aeróbico o microaeróbico, dependiendo de su pH, algunas bacterias específicas

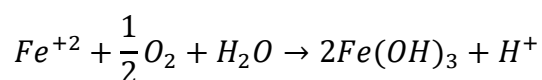
pueden encontrar condiciones que fomentan su desarrollo al provocar la oxidación de Fe (II) y Mn (II). La mayoría de estos organismos (excepto Gallionelia) también son capaces de convertir manganeso en MnO₂ a través de la oxidación, siempre que la oxidación de hierro se haya completado cuando estos dos elementos estuvieron presentes juntos desde el principio. La acción ejercida por estos microorganismos constituye la base del tratamiento biológico utilizado para eliminar el hierro y el manganeso del agua subterránea. Sin embargo, esta acción puede ser dañina en las cuencas de captación de agua cruda al obstruir los pozos, y dentro de las tuberías de hierro o acero de la casta al causar corrosión bacteriana [29].

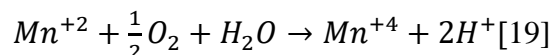
2.4 EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON MANGANESO

Los drenajes ácidos de mina además de un bajo pH contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión con un alto contenido en sulfato y metales (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, Ni), del orden de varios cientos de miligramos por litro. Estos elementos en altas concentraciones son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cursos de aguas y pueden llegar a causar daños a las estructuras construidas por el hombre. Debido al elevado coste que representa el tratamiento en depuradoras convencionales, es necesario buscar una solución a este problema [20].

2.4.1 Técnicas de remoción de manganeso de efluentes acuosos

La solubilidad del manganeso en el agua depende no solamente del pH del agua, sino también de la presencia de otros iones y del estado de oxidación del manganeso. En ausencia de aire, puede formarse carbono manganeso soluble; en condiciones reductoras (anaerobias), el manganeso en forma de dióxido es reducido del estado de oxidación +4 al estado de oxidación +2, siendo así, de manera similar al hierro, que ocurre su solubilización. En presencia de oxígeno disuelto, tanto el Fe⁺² como el Mn⁺² son termodinámicamente inestables a todos los valores de pH de las aguas naturales, esquematizándose esto con las siguientes reacciones químicas:





Las aguas que tienen color tienen su origen en las materias orgánicas presentes en ella. El hierro y el manganeso en estas aguas se hallan en forma orgánica, la cual, al estar en suspensión en forma coloidal, tiene un efecto de protección sobre el hierro y el manganeso, haciendo de esta forma muy difícil la remoción, ya que estos no precipitan con la aireación [19].

La solubilidad del hierro y manganeso bivalente (Fe^{++} , Mn^{++}) es muy alta en relación con el hierro trivalente (Fe^{+++}) y manganeso tetravalente (Mn^{++++}), como se desprende de los productos de solubilidad de los compuestos respectivos. Por esta razón, los compuestos inorgánicos de hierro y manganeso se encuentran en mayor concentración en agua de bajo contenido de oxígeno; sin embargo, pueden mantenerse en solución aún en presencia de oxígeno si el pH es relativamente bajo. La combinación de hierro y manganeso con materia orgánica es bastante estable, por lo que se deduce que los métodos para eliminar el hierro y manganeso se basan fundamentalmente en procesos que permiten subir el pH del agua u oxidar los compuestos para producir un precipitado que posteriormente, se elimina por coagulación, sedimentación y filtración. El método a elegir para la eliminación del hierro y del manganeso depende de las características del agua y la naturaleza del compuesto [21].

2.4.2 Representación de la química de la remoción

a) *Diagramas de Frost (de estados de oxidación)*

Es preferible mostrar la información acerca de los numerosos estados de oxidación de un elemento en forma de diagrama de estados de oxidación, o diagrama de Frost, como también se le conoce, el cual permite extraer visualmente información acerca de las propiedades de los diferentes estados de oxidación, sin tener que efectuar cálculos. Muestra la energía libre relativa (en vez del potencial) en el eje vertical, y el estado de oxidación en el eje horizontal. La energía se denota como $-nE^0$; por tanto, los valores de energía suelen trazarse en unidades de volt por mol de electrones para ese paso redox ($V \cdot mol e^-$), obteniéndose el mismo valor

dividiendo la energía libre entre la constante de Faraday, $\Delta G^\circ/F$. Por coherencia, se considera que el elemento que está en el estado de oxidación 0 tiene cero energías libres; el diagrama expresa los estados de oxidación mediante uniones de las líneas adyacentes (ver **Figura 2.1**).

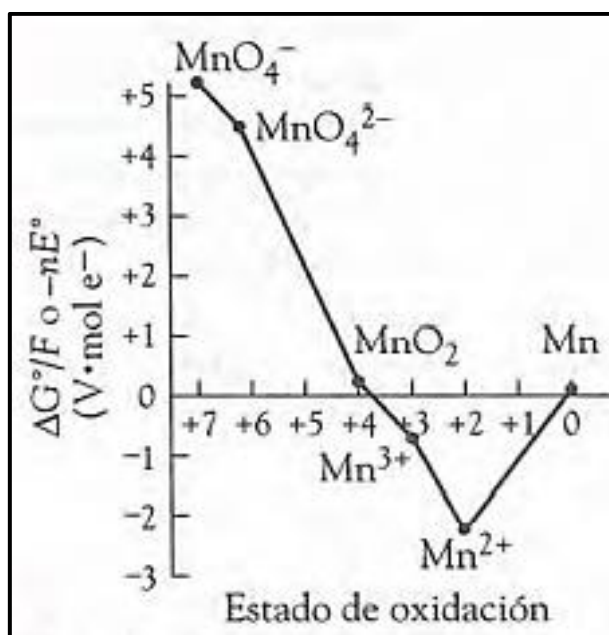


Figura 2.1. Diagrama de Frost para el manganeso en solución ácida

Fuente: RAYNER-CANHAM, G. (2006). Química Inorgánica descriptiva - Segunda Edición. México: Pearson Educación.

Se puede observar todas las características de un diagrama de Frost estudiando la química redox del manganeso, pudiendo obtenerse a partir de su observación las siguientes conclusiones [4]:

1. Los estados más estables termodinámicamente están más abajo en el diagrama. Así, el ion manganeso (II) es la más estable (desde una perspectiva redox) de todas las especies del manganeso.
2. Una especie que está en una curva convexa [como el ion manganato, MnO_4^{2-} , y el ion manganeso (III)] tienden a dismutar.
3. Una especie que está en una curva cóncava [como el óxido de manganeso (IV), MnO_2] no dismuta.
4. Una especie que está en un punto alto y a la izquierda del diagrama (como el ion permanganato, MnO_4^-) es fuertemente oxidante.

5. Una especie que está en un punto alto y a la derecha del diagrama es fuertemente reductora. Así, el manganeso metálico es moderadamente reductor.

La interpretación no es siempre tan sencilla; en primer lugar, el diagrama representa la energía libre comparativa para condiciones estándar, es decir, una solución con concentración de 1 mol/L y pH=0 (una concentración de ion hidrógeno de 1 mol/L). Si las condiciones cambian, la energía será diferente, y las estabilidades relativas podrían ser distintas.

A medida que el pH cambia, el potencial de cualquier semirreacción en la que interviene el ion hidrógeno también cambia, pero lo más importante es que a menudo también cambian las especies participantes. Por ejemplo, el ion manganeso (II) acuoso no existe a valores de pH altos, siendo que bajo estas estas condiciones se forma hidróxido de manganeso (II), Mn(OH)_2 , que es insoluble, siendo este y no el Mn^{2+} , el que aparece en el diagrama de Frost para el manganeso (II) en solución básica, tal como se muestra en la **Figura 2.2** [4].

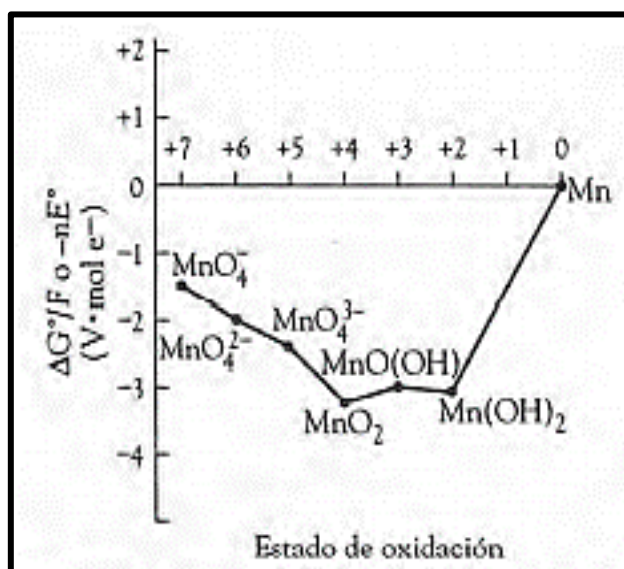


Figura 2.2. Diagrama de Frost para el manganeso en solución básica

Fuente: RAYNER-CANHAM, G. (2006). Química Inorgánica descriptiva - Segunda Edición. México: Pearson Educación.

En solución básica encontramos una situación diferente, como se aprecia en la **Figura 2.2**, pudiendo resumirse las diferencias de la siguiente manera:

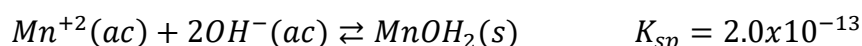
1. Para un estado de oxidación dado, muchos de los compuestos son únicos. Si el pH es alto, el manganeso, al igual que la mayor parte de los metales, forma hidróxidos insolubles (y óxido-hidróxidos) en los que el metal tiene estados de oxidación bajos.
2. Los estados de oxidación más altos no son fuertemente oxidantes, como en solución ácida, lo que puede explicarse en términos de reducciones en las que interviene la concentración de ion hidrógeno, ya que tales reducciones dependen mucho del pH. En el diagrama de Frost para solución ácida, la concentración de este es de 1 mol/L, mientras que en el diagrama para solución básica de 10^{-14} mol/L (es decir, concentración de 1 mol/L de ion hidróxido). Con la ayuda de la ecuación de Nernst, podemos demostrar que este cambio en la concentración de los iones tiene un efecto importante sobre el potencial de reducción estándar.
3. Estados de oxidación que son muy inestables en ácido pueden existir en solución básica (y viceversa); de esta manera, el ion manganito de color azul brillante, $[\text{MnO}_4]^{3-}$, se puede formar en solución básica.
4. En solución básica, la especie más estable termodinámicamente es el óxido de manganeso (IV), aunque también el óxido hidróxido de manganeso (III), $\text{MnO}(\text{OH})$, y el hidróxido de manganeso (II) son moderadamente estables. De hecho, por arriba de $\text{pH}=14$ el óxido hidróxido de manganeso (III) es más estable termodinámicamente que el hidróxido de manganeso (II).

Por último, cabe precisar que los diagramas de Frost son funciones termodinámicas y no contienen información acerca de la rapidez de descomposición de una especie termodinámicamente inestable, siendo el KMnO_4 un buen ejemplo. Aunque se favorece la reducción del ion permanganato a un estado de oxidación más bajo y estable, es

cinéticamente lenta (excepto en presencia de un catalizador); es por ello que se puede trabajar con soluciones del ion permanganato [4].

b) Diagramas de Pourbaix

La **Figura 2.3** muestra un diagrama de Pourbaix del sistema del manganeso; las especies más oxidadas, como el permanganato, se encuentran hacia la parte superior del potencial positivo del diagrama, en tanto que las especies más reducidas, como el manganeso metálico, se localizan hacia la sección inferior de potencial negativo del diagrama. Análogamente, las especies más básicas se encuentran hacia la derecha (pH alto) y las especies más ácidas (pH bajo) hacia la izquierda. Una división vertical, como la que hay entre el ion manganeso (II) y el hidróxido de manganeso (II), indica un equilibrio que depende exclusivamente del pH, mas no de un proceso redox:

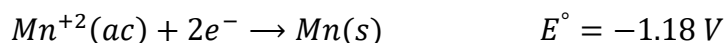


En este sentido, cuando el manganeso (II) se encuentra en su concentración estándar de 1 mol/L, considerando $K_{sp} = [Mn^{+2}][OH^{-}]^2$, entonces:

$$[OH^{-}] = \sqrt{(2.0 \times 10^{-13})} = 4.4 \times 10^{-7}, \text{ y el pH} = 7.65 \text{ u.e.}$$

Por consiguiente, a un pH superior a este, el hidróxido es la forma preferente del manganeso (II).

A la inversa, una línea horizontal representa una transformación redox pura, como en el caso existente entre el manganeso metálico y el ion manganeso (II):



La mayor parte de los límites se encuentran entre estos extremos porque dependen tanto del pH como del potencial, como en el caso de la reducción del óxido de manganeso (IV) a ion manganeso (II), proceso que se representa como:



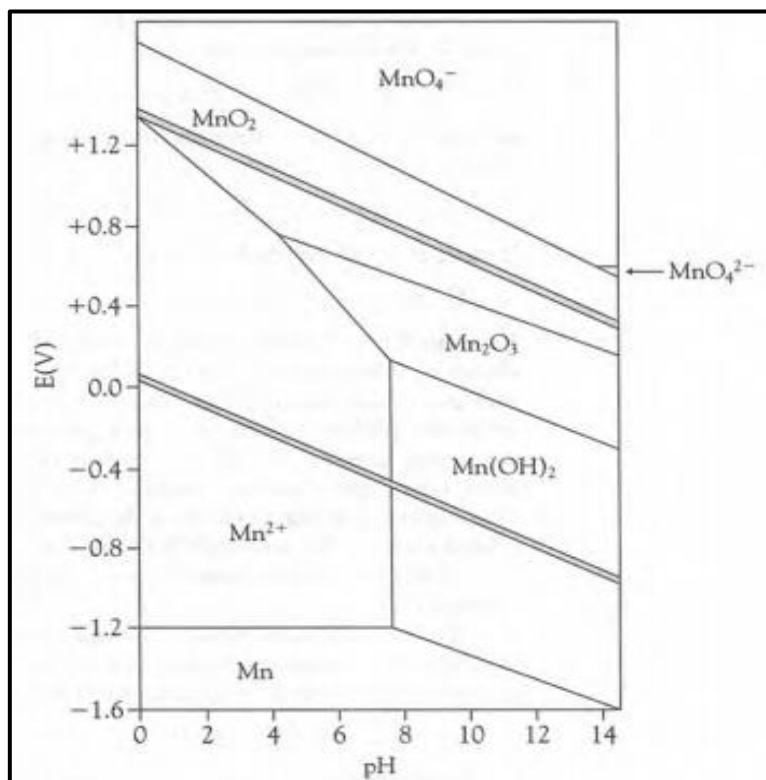


Figura 2.3. Diagrama de Pourbaix que muestra las especies termodinámicamente estables del manganeso en función del potencial estándar, e , y el pH

Nota texto original: Adaptado de J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4ª ed. [Nueva York: HarperCollins, 1993], p.592.).

Fuente: RAYNER-CANHAM, G. (2006). *Química Inorgánica descriptiva - Segunda Edición*. México: Pearson Educación.

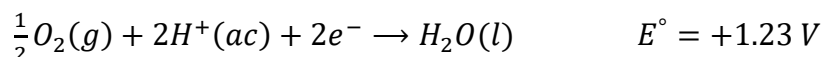
El límite entre los dos estados en estas circunstancias puede ser graficado mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mn^{+2}]}{[H^+]^4}$$

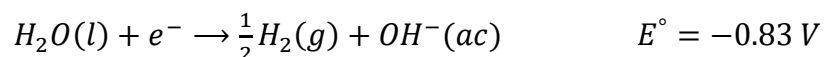
Insertando los valores de E° , R , T y F , fijando $[Mn^{2+}]$ como 1 mol/L y convirtiendo \ln a \log_{10} (multiplicando por 2.303) se obtiene:

$$E = 1.23 V - 0.118 pH$$

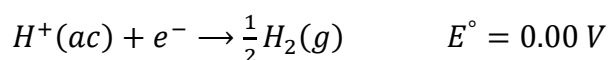
Mediante la sustitución de diferentes valores de pH podemos calcular el valor correspondiente de E y construir una línea limítrofe en el diagrama de Pourbaix, el cual muestra también dos líneas sombreadas, correspondiendo la línea superior a la oxidación del agua:



En tanto que la línea punteada inferior representa la reducción del agua a hidrógeno gaseoso:



En condiciones de 1 mol/L de H^+ , lo anterior se representa como:



Estas dos líneas sombreadas representan los límites dentro de los cuales las reacciones en solución acuosa son posibles; si el potencial es más alto, el agua comenzará a oxidarse; con un potencial más bajo, el agua comenzará a reducirse. De este modo, se observa que el ion permanganato está fuera del límite de las soluciones acuosas. No obstante, pueden existir soluciones de permanganato en agua; pese a que este es termodinámicamente inestable en solución acuosa, hay una alta barrera de energía de activación que proporciona estabilidad cinética. Sin embargo, las soluciones de permanganatos no son estables a largo plazo y se pueden descomponer con gran rapidez en presencia de especies catalizadoras.

El ion manganato (MnO_4^{2-}) ocupa un pequeñísimo nicho a un pH muy alto y fuera de los límites acuosos. Por tanto, para sintetizar este ion se recurre a la oxidación del óxido de manganeso (IV) en hidróxido de potasio fundido.



Es más fácil identificar las principales especies acuosas en diferentes condiciones de pH y E a partir de un diagrama de Pourbaix, pero es mejor efectuar el estudio de las estabilidades relativas de los diferentes estados de oxidación con la ayuda de un diagrama de Frost. Cabe destacar que los diagramas de Pourbaix muestran las especies termodinámicamente preferidas, por lo que podrían dejarse fuera del diagrama ciertas especies, para simplificar.

Otras especies quedan fuera de los límites del diagrama, como por ejemplo, el ion manganeso (III) acuoso, que solo se convierte en la especie termodinámicamente estable cuando $[H^+]$ es de alrededor de 10 mol/L y el potencial es del orden de + 1.5 V [4].

2.5 TÉCNICAS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO

a) *Proceso de ablandamiento con cal*

La precipitación del hierro y manganeso por medio de la cal es tan efectiva como para el calcio y el magnesio en aguas duras. Sin embargo, el proceso requiere de un alto pH, por lo que este sistema se ha limitado exclusivamente a las aguas que simultáneamente necesitan ser ablandadas, o en casos especiales, estabilizadas. En efecto, las plantas que no requieren ablandamiento pueden eliminar el hierro y el manganeso por agregado de cal en suficiente cantidad como para subir el pH a un valor superior a 8.3 el cual depende de varios factores. Se precisa por lo menos un pH=9.4 para eliminar el manganeso de aguas relativamente blandas, mientras que los óxidos hidratados de hierro y manganeso se eliminan efectivamente por coagulación y filtración [29].

b) *Proceso de oxidación*

La aireación se utiliza con doble propósito, subir el pH con la eliminación del anhídrido carbónico e incrementar el oxígeno disuelto. Esto hace disminuir la solubilidad del hierro y del manganeso. Debido a las bajas concentraciones permitidas para estos elementos por las normas de agua potable y requisitos más rigurosos aún exigidos por ciertos procesos industriales, en muchos casos la precipitación natural no es suficiente para lograr un rendimiento satisfactorio, debiendo recurrirse a aumentar la tasa de coagulación mediante un proceso de contacto y acción catalítica. En la práctica, el agua se hace pasar a través de camas o lechos de contacto con piedra triturada, coque u otro material. Ambos elementos se depositan en la superficie y catalizan la precipitación de los óxidos ferrosos y

manganesos residuales, siendo la piedra caliza un medio bastante efectivo por su acción básica. Por su parte, el mineral de manganeso denominado pirolusita (MnO_2) posee un alto poder catalítico. Los lechos de contacto para la eliminación de hierro y manganeso tienen una profundidad que varía de 1.80 a 3.00 m para cargas de 20 a 58 $\text{l/m}^2/\text{min}$. Trabajan como filtros percoladores o inundados con flujo ascendentes. El material recomendado tiene un tamaño de 1 ½” a 2”, a pesar de que se ha logrado resultados satisfactorios con grava de mayor o menor tamaño. La acumulación de hierro y manganeso en la superficie de contacto se elimina por un lavado similar al de los filtros rápidos o por un drenaje rápido después que se ha inundado el filtro. Generalmente se proyecta coagulación, sedimentación y filtración como proceso posterior al tratamiento de contacto. La superficie de los materiales de los lechos de contacto acumula MnO_2 y a veces bacterias del hierro y manganeso. El MnO_2 actúa como un catalizador en la precipitación del hierro y manganeso a valores de pH inferiores a los requeridos para el uso de sustancias químicas. Por otra parte, las bacterias adsorben hierro y manganeso. El proceso completo de eliminación de hierro y manganeso por oxidación abarca las siguientes etapas:

- Aireación
- Lecho de contacto
- Coagulación
- Sedimentación
- Filtración

Los compuestos de hierro y manganeso de combinaciones orgánicas no se eliminan eficazmente por simple aireación y filtración, requiriéndose en muchos casos una oxidación previa de la materia orgánica con cloro, KMnO_4 y otro oxidante. El ciclo completo esquemático es el siguiente:

- Oxidación de la materia orgánica con cloro o KMnO_4
- Aireación, con parrillas con coque u otro material
- Lecho de contacto
- Coagulación

- Sedimentación Filtración

Las parrillas de coque nos e requieren para oxidar el hierro y el manganeso, sino APRA eliminar el anhídrido carbónico que controla en parte la corrosión [24].

c) ***Proceso de intercambio de base***

La zeolita de sodio del tipo natural correctamente tratada, zeolita carbonatada u otro intercambiador iónico similar, puede ser usada para eliminar el hierro y el manganeso. Recordando que los óxidos ferrosos y manganosos se oxidan en contacto con el aire y precipitan en la superficie de contacto, interfiriendo el proceso de intercambio de cationes, el agua debe inyectarse a presión sin exponerla a la acción del oxígeno atmosférico. La regeneración se hace con cloruro de sodio (NaCl). El hierro soluble puede eliminarse sin ablandar el agua con zeolita de calcio, el lugar de zeolita de sodio, siendo regeneradas con cloruro de calcio (CaCl₂). Los filtros de zeolita de manganeso son los más eficaces para eliminar el hierro y manganeso cuando se desea disponer de agua con bajísimo contenido de estos elementos, siendo que las aguas a tratar deben ser claras y de una concentración de hierro y manganeso relativamente baja, no superior a 1 ppm. La zeolita de manganeso es una zeolita de sodio tratada con cloruro o sulfato de manganeso y oxidada con KMnO₄; este material actúa en el proceso como una fuente permanente de oxígeno que oxida los iones ferrosos y manganosos al estado férrico y mangánico, los cuales precipitan como óxidos hidratados. Los precipitados y óxidos que se acumulan en el lecho de zeolita son eliminados por lavados una vez que la pérdida de carga se hace excesiva. La regeneración se efectúa por una solución de KMnO₄ al 0.5 %. Se requiere alrededor de 0.6 kg de KMnO₄ por Kg de manganeso eliminado [18].

2.6 MÉTODO DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES

Durante algunas décadas, se han desarrollado y utilizado diferentes métodos para el tratamiento del agua. Los métodos más importantes son: cribado, filtración, centrifugación, micro y ultrafiltración, cristalización, sedimentación y separación por gravedad, flotación, precipitación, coagulación, oxidación, extracción con solventes, evaporación, destilación, ósmosis inversa, intercambio iónico, electrodiálisis, electrólisis, adsorción. etc.

La adsorción es un proceso en el que los contaminantes se adsorben en la superficie sólida. Básicamente, es un fenómeno de superficie, teniendo lugar por fuerzas físicas, pero, a veces, los enlaces químicos débiles también participan en el proceso de adsorción. Una molécula (contaminante) adherida a la superficie sólida se llama adsorbato, y la superficie sólida adsorbente.

La adsorción se controla mediante varios parámetros, como la temperatura, la naturaleza del adsorbato y el adsorbente, y la presencia de otros contaminantes junto con las condiciones experimentales (pH, concentración de contaminantes, tiempo de contacto, tamaño de partículas y temperatura). Se establece un equilibrio cuando las concentraciones de contaminantes adsorbidos y en el agua se vuelven constantes. La relación entre las cantidades de contaminantes adsorbidos y en el agua, se llama isoterma de adsorción.

Los modelos más importantes de cálculo de la adsorción son: Langmuir, Freundlich, Halsey, Henderson, Smith, difusión de película líquida Elovich, difusión intrapartícula y Lagergren. Estos modelos se basan en principios casi similares con poca diferencia en sus enfoques. El estudio cinético se lleva a cabo calculando la entalpía, la energía libre, la entropía y la energía de activación, mientras que la tecnología de adsorción se desarrolla mediante un proceso por lotes seguido de los estudios de columna. La tecnología de adsorción desarrollada se aplica primero a escala piloto y luego a escala industrial mediante el uso de columnas de gran tamaño.[23]

La adsorción se considera uno de los métodos de tratamiento de agua adecuados debido a su facilidad de operación y la disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes. Además, la adsorción también se puede aplicar para la

eliminación de contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos solubles e insolubles. Además, también se puede usar para la reducción y recuperación de fuentes para fines de agua potable, industrial y otros. A pesar de estos hechos, la adsorción tiene ciertas limitaciones, que van desde el nivel comercial, hasta la ausencia de adsorbentes adecuados de alta capacidad de adsorción y columnas a escala comercial, por cuanto un solo adsorbente no se puede utilizar para todo tipo de contaminantes.

El orden de rentabilidad en función a los sistemas de tratamiento es el siguiente: adsorción> evaporación> aeróbica> anaeróbica> intercambio iónico> electrodiálisis> micro y ultrafiltración> ósmosis inversa> precipitación> destilación> oxidación> extracción con disolventes. A pesar de algunas limitaciones, la adsorción será una buena tecnología de tratamiento de agua en el futuro cercano; existen varios estudios sobre la eliminación de diferentes contaminantes del agua mediante el uso de modos de adsorción por lotes. Inicialmente, se utilizó carbón activado para la eliminación de contaminantes del agua, que ha sido reemplazado por algunos adsorbentes rentables; en las últimas dos décadas, la nanotecnología se ha desarrollado con sus aplicaciones en casi todas las ramas de la ciencia y la tecnología.

El tratamiento del agua no está privado de la nanotecnología; los adsorbentes de tamaño nanométrico se han preparado y utilizado para la eliminación de contaminantes del agua. En vista de la importancia de la calidad del agua y las utilidades emergentes de la nanotecnología, se han hecho intentos para discutir varios aspectos del tratamiento del agua por adsorción usando nanoadsorbentes.[23]

Las partículas de 1 a 100 nm de tamaño denominadas nanopartículas, ofrecen el potencial para el tratamiento del agua contaminada. Las nanopartículas han demostrado ser excelentes adsorbentes debido a sus características únicas, siendo las principales: su pequeño tamaño, potencial catalítico, alta reactividad, gran área superficial, facilidad de separación y gran cantidad de sitios activos para la interacción con diferentes contaminantes. Estas propiedades son responsables de las altas capacidades de adsorción al aumentar el área de superficie, las valencias activas libres y las energías de superficie de las

nanopartículas. Las nanopartículas comúnmente usadas para el tratamiento del agua están hechas de alúmina, anatasa, akaganeita, sulfuro de cadmio, ferrita de cobalto, óxido de cobre, oro, maghemita, hierro, óxido de hierro, hidróxido de hierro, óxido de níquel, sílice, óxido estañoso, óxido de titanio, óxido de titanio, sulfuro de zinc, óxido de zinc, circonia y algunas aleaciones.

Anteriormente, se discutió la eliminación de un ion metálico específico en una nanopartícula específica, pero pocos documentos describieron la eliminación de más de un ion metálico en una sola nanopartícula.

Zhang y col. desarrollaron un híbrido polimérico sorbente de nanopartículas (ZrPS-001) y lo usó para la sorción de iones de plomo, cadmio y zinc de una solución acuosa; el contenido de metales pesados en los efluentes tratados se acercó o cumplió con el estándar de agua potable de la OMS.

Afkhami y col. 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) desarrollada inmovilizada en nanoalumina recubierta con dodecilsulfato de sodio para la eliminación de cationes metálicos, es decir, Pb (II), Cd (II), Cr (III), Co (II), Ni (II) y Mn (II), de muestras de agua. La mayor capacidad de adsorción fue de iones Pb (II), Cr (III) y Cd (II). Las variables optimizadas fueron pH, dosis de adsorbente y tiempo de contacto. Los datos se ajustaron bien a los modelos Langmuir y Freundlich. El mejor ajuste de los datos experimentales fue en la ecuación de Freundlich para los iones Mn (II), Pb (II), Cr (III) y Cd (II) y el modelo Langmuir para iones Ni (II) y Co (II), respectivamente. Deliyanni y col. informó una alta capacidad de eliminación de iones de zinc en nanopartículas de akaganeita. La adsorción fue exotérmica, con un 95% como máximo a pH=7.5 [26].

2.6.1 Tratamiento de aguas empleando nanoadsorbentes

a) Adsorción con óxidos de hierro

La aplicación de nanomateriales de óxido de hierro como adsorbentes para varios contaminantes ha recibido mucha atención debido a la singularidad de sus propiedades, en comparación con su forma global, como:

- (i) El infinito tamaño pequeño,
- (ii) La alta relación superficie-volumen,

- (iii) La superficie modificabilidad,
- (iv) Las excelentes propiedades magnéticas, ya que las partículas con un tamaño de diámetro entre 2 y 20 nm y una gran superficie son excepcionalmente súper paramagnéticos,
- (v) La gran biocompatibilidad,
- (vi) La facilidad de separación mediante un campo magnético externo,
- (vii) Reutilización después de la eliminación de los contaminantes tóxicos adsorbidos, y (viii) bajo costo de producción en comparación con otros nanomateriales [29].

b) Adsorción con óxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso tienen varias formas diferentes de MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 . El MnO_2 tiene varias estructuras cristalinas, que incluyen $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2$. Los métodos anteriores para preparar MnO_2 incluyen descomposición térmica, electrodeposición, mezcla física, sol-gel y síntesis asistida por microondas. Además, al controlar la concentración de reactivo, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, se obtuvo MnO_2 con diferentes tamaños y estructuras, y también se reportaron nanocorreas, nanocables, arquitecturas florales y tubulares. En ambientes más oxidantes, el oxígeno disuelto y el MnO_2 podrían oxidar el Cr (III) a Cr (VI), y entre estos dos oxidantes, solo la reacción llevada a cabo por el óxido de manganeso parece tener una cinética apreciable en los sistemas del suelo. De hecho, considerando solo la presencia de oxígeno disuelto, la oxidación se vuelve significativa después de dos o tres meses [29].

El residuo anódico industrial de MnO_2 proveniente del proceso de electrolisis del Zinc al ser una muestra con tamaño de partícula muy pequeña puede ser utilizada como nanoadsorbente para poder remover iones manganeso presentes en efluentes acuosos.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Como parte del diseño de la investigación, se determinaron las siguientes características:

- **Tipo de Investigación:** Experimental, Aplicada, Descriptiva y Explicativa.
- **Nivel de Investigación:** Exploratoria, Descriptiva y Explicativa.
- **Diseño de Investigación:** Experimental y Cuantitativa.
- **Población:**
 - Drenaje ácido de mina.
 - Sustancias precursoras para generación de muestra sintética.
 - Sustancias y solventes precursores de nanomateriales potencialmente removedores de Mn en medio acuoso.
 - Sustancias químicas para titulación.
- **Muestra:**
 - Muestras de efluentes industriales mineros (dos con pH < 3 u.e., y dos con pH cercano a 7 u.e.); todas con contenido de Mn por encima de 20 mg/L.
 - Muestra sintética de características similares.
 - Nanomateriales de magnetita (Fe₃O₄) sintetizados en laboratorio.
 - Nanomateriales de dióxido de manganeso (MnO₂) sintetizados en laboratorio.
 - Nanomateriales de residuo anódico industrial de MnO₂.

– **Técnicas e instrumentos para recoger información:** La investigación consideró las siguientes técnicas de registro de información:

- Medición del pH original de las muestras industriales y sintética, así como determinación del contenido metálico (prioridad Mn).
- Sintetización de muestra con contenido de Mn.
- Sintetización y caracterización de nanomateriales de dióxido de manganeso (MnO_2) y magnetita (Fe_3O_4).
- Caracterización de nanomateriales de residuo anódico industrial de MnO_2 .
- Ensayos de remoción del Mn empleando los nanoadsorbentes caracterizados.
- Determinación de la concentración final de Mn.

Asimismo, si bien en apartados posteriores se describe con mayor detalle los materiales, instrumentos y equipos empleados durante la experimentación, es importante señalar en líneas generales a los siguientes:

- Equipos y materiales de laboratorio.
- Sustancias y solventes precursores.
- Agua destilada.
- Laptop y softwares (Office) para el procesamiento y análisis de los resultados e informes.

– **Técnicas de procedimiento de datos:** En líneas generales, se consideraron los siguientes procedimientos:

- Síntesis de nanopartículas de dióxido de manganeso alfa.
- Preparación de solución acuosa sintética con contenido de manganeso y su Análisis químico por absorción atómica.
- Análisis químico de los efluentes industriales.
- Pruebas experimentales de la remoción de manganeso por modificación del pH adicionando NaOH.
- Caracterización microestructural por Difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras de MnO_2 sintetizadas, del residuo anódico de MnO_2 y la magnetita.
- Caracterización microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico.

- Determinación del Área Superficial por el método BET de las muestras de MnO_2 sintetizadas.
- Pruebas Experimentales de remoción de manganeso de las muestras empleando nanoadsorbentes.
- Ensayos de remoción de Mn con $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ y magnetita.

3.2 DESARROLLO DEL TRABAJO DE TESIS

Para realizar las pruebas de remoción de manganeso se utilizaron nanoadsorbentes, entre los que se consideró el empleo de magnetita y residuo anódico industrial (MnO_2) que fueron otorgados por un tesista colaborador y una empresa minera, respectivamente, además de realizar a nivel experimental la síntesis de muestras de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ empleando como precursor al KMnO_4 , y como agentes reductores al etanol y metanol, y de forma referencial al alcohol etílico al 96%.

A continuación, se describen procedimientos desarrollados en la fase experimental de la investigación.

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de manganeso alfa

Para la síntesis del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ se emplearon tres solventes orgánicos que actuaron como titulantes de una solución con contenido de manganeso KMnO_4 .

a) *Reactivos*

- 1.003 gr de KMnO_4 (PM: 158.0336 gr/mol)
- Agua destilada
- 20 ml de alcohol etílico al 96%
- 20 ml de etanol absoluto
- 20 ml de metanol

b) *Materiales*

- Probetas de 50 y 100 ml
- Bureta de 100 ml
- Vasos de precipitados de 300 ml
- Piseta
- Bagueta
- Tubos de centrifugado

- Crisol de porcelana
- Papel filtro
- Embudo de vidrio
- Tubos de microcentrifugado

c) Equipos

Para la experimentación, se emplearon los siguientes equipos:

- Plancha de calentamiento con agitador magnético (a 300 RPM por 5 min)
- Balanza Analítica de laboratorio
- Centrífuga (a 3500 RPM por 5 y 10 min)
- Estufa de secado a 50°C
- Horno tipo Mufla a 500°C

Procedimiento Experimental

Los siguientes pasos aplicados como parte del procedimiento de sintetización del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ son aplicables a las tres titulaciones, tal y como se describe a continuación:

1. Se pesaron los gramos requeridos de precursor (KMnO_4) con ayuda de una luna de vidrio y una cucharita metálica (ver **Figura 3.1**).



Figura 3.1. Pesaje del insumo precursor (KMnO_4)

Fuente: Elaboración propia.

2. En un vaso de precipitados, se colocó el KMnO_4 y 60 ml de agua destilada, enjugando las partículas que quedaron en la luna.

3. Se mezcló con la bagueta hasta que la disolución estuvo completa (color violeta), alcanzándose una molaridad de 0.11 moles/L (ver **Figura 3.2**).

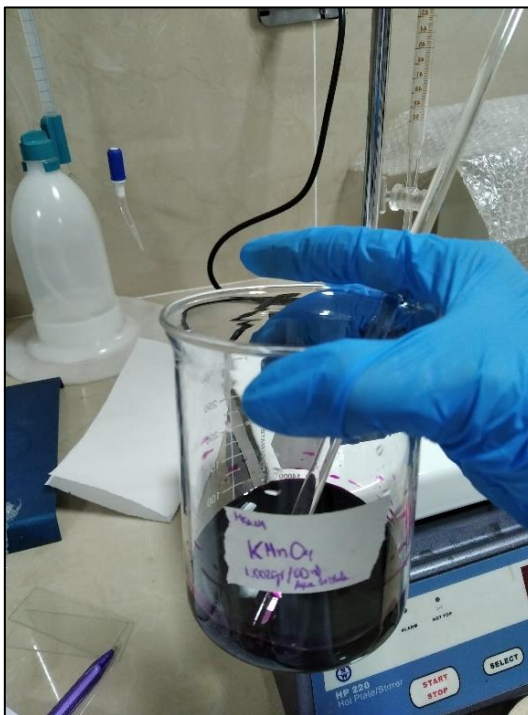


Figura 3.2. Obtención de la solución de KMnO_4

Fuente: Elaboración propia.

4. Se homogeneizó la solución aplicando un agitador magnético durante 5 minutos a una velocidad de 300 RPM.

Procedimientos específicos:

a) Síntesis de MnO_2 empleando Alcohol Etilico al 96%

1. Se midieron 20 ml de alcohol etílico con una probeta, los cuáles se colocaron en una bureta para proceder con la titulación.
2. Luego de cinco minutos, se inició la titulación con el alcohol bajo agitación magnética, a un ritmo de goteo medio hasta el consumo total del titulante, y a una velocidad de 300 RPM, tal como se observa en la **Figura 3.3**.



Figura 3.3. Titulación con alcohol etílico en 96%

Fuente: Elaboración propia.

- Tras retirar el magneto de agitación, se dejó reposar para favorecer la precipitación de las partículas, tal como se observa en la **Figura 3.4**.

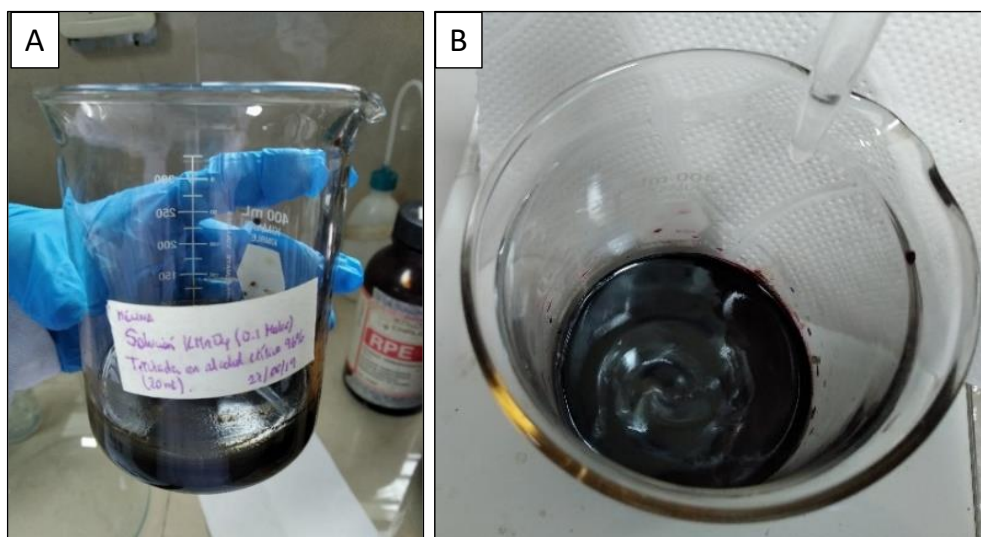


Figura 3.4. Precipitado obtenido tras la decantación: A) vaso con el precipitado. B) aumento de precipitado tras reposo

Fuente: Elaboración propia.

- Una vez decantada la muestra, se procedió a lavar la solución cinco veces empleando una centrifuga sometiénndose al siguiente procedimiento:

- Se separó en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 20 ml de solución cada una), y se enrazó a 35 ml con agua destilada.
- Se agitaron los 4 tubos antes de colocarlos en contrapeso en la centrifuga, para llevarlos luego a centrifugación a una velocidad de 3500 RPM durante 5 minutos (ver **Figura 3.5**).

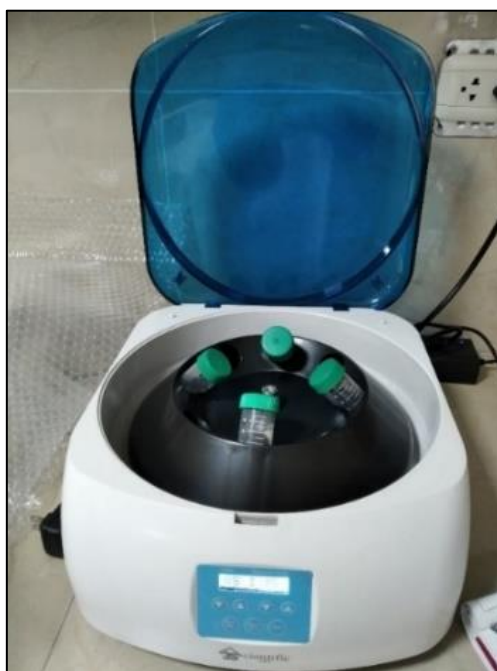


Figura 3.5. Centrifugado de las muestras preparadas

Fuente: Elaboración propia.

- Una vez concluido el tiempo, se procedió a descartar el agua sobrenadante de cada tubo, completando a 35 ml con agua destilada y agitando bien la solución para desprender las partículas asentadas en la base de los tubos, tal como se observa en la **Figura 3.6**.



Figura 3.6. Lavado de las muestras empleando tubos de centrifuga

Fuente: Elaboración propia.

- Una vez lograda la remoción, se llevó nuevamente a la centrifuga a la misma velocidad y por el mismo tiempo, hasta completar las 5 lavadas.
5. Dada la densidad del precipitado (con apariencia lodosa), tras el descarte del último líquido sobrenadante, se retiró de los tubos con ayuda de una cucharita de vidrio, y se colocó en un crisol de porcelana.
 6. Se tomó nota de que el precipitado tenía una coloración negruzca.
 7. Se llevó a la estufa para su secado a 50°C por 2 horas iniciales tal como se muestra en la **Figura 3.7**, completándose posteriormente 4 horas adicionales.

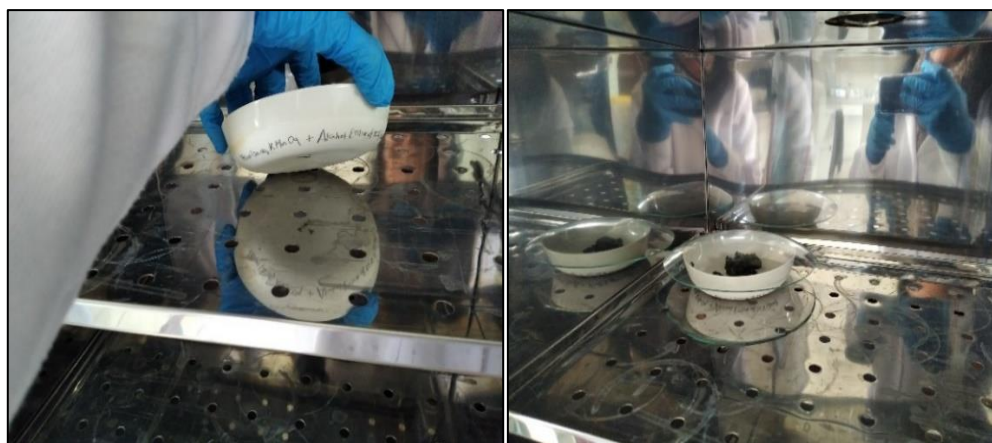


Figura 3.7. Proceso de secado en estufa de la muestra preparada

Fuente: Elaboración propia.

8. Luego del secado de la muestra se procedió con la desaglomeración empleando un mortero de porcelana con la finalidad de separar las partículas.
9. La muestra desaglomerada se colocó en un crisol de porcelana para su posterior calcinación en un horno tipo Mufla a 500 °C por 4 horas, obteniéndose un peso final de material de 0.40 gr, el mismo que fue colocado en un tubo de microcentrifugado.

b) Síntesis de MnO_2 empleando Etanol absoluto

1. Se midieron 20 ml de etanol absoluto con una probeta, los cuáles se colocaron en una bureta para proceder con la titulación del $KMnO_4$ (ver **Figura 3.8**).



Figura 3.8. Titulación del $KMnO_4$ con etanol absoluto

Fuente: Elaboración propia.

2. Luego de cinco minutos, se inició la titulación con el etanol bajo agitación magnética, a un ritmo de goteo medio hasta el consumo total del titulante, y a una velocidad de 300 RPM (ver **Figura 3.9**).



Figura 3.9. Formación del precipitado obtenido tras la decantación

Fuente: Elaboración propia.

3. Tras retirar el magneto de agitación, se dejó reposar para favorecer la precipitación de las partículas.
4. Se tomó nota de que el precipitado tenía una coloración inicial ligeramente morada oscura, para posteriormente tornarse ligeramente marrón-verdosa, tal como se puede observar en la **Figura 3.10**.

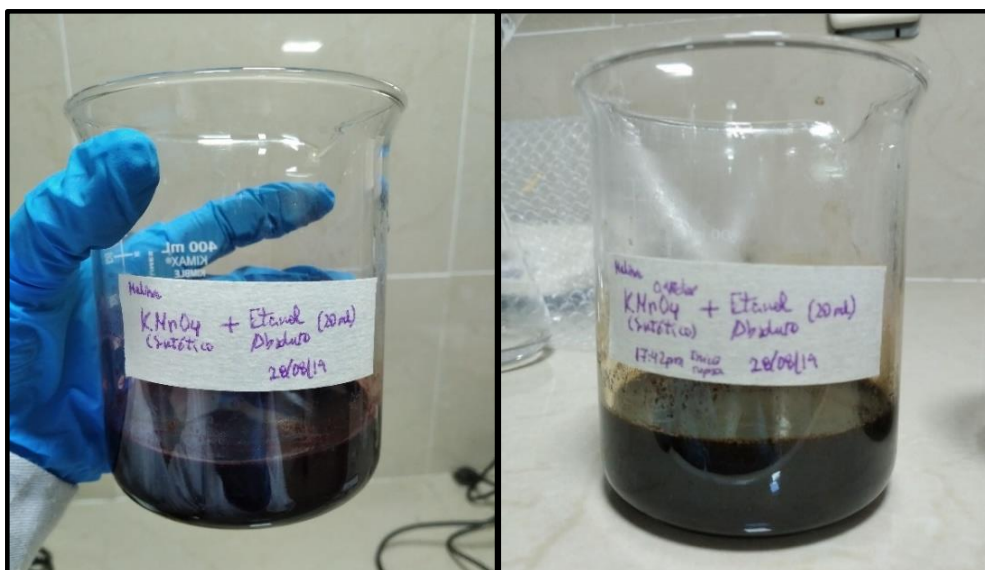


Figura 3.10. Variaciones de color del precipitado formado luego de la titulación

Fuente: Elaboración propia.

5. Luego de lograr la precipitación, se procedió a lavar la solución seis veces, para la obtención de los nanomateriales, sometiéndose al siguiente procedimiento:
- Se separó en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 20 ml de solución cada una), y se enrazó a 40 ml con agua destilada.
 - Se agitaron los 4 tubos antes de colocarlos en contrapeso en la centrifuga, para llevarlos luego a centrifugación a una velocidad de 3500 RPM durante 5 minutos.
 - Una vez concluido el tiempo, se procedió a descartar el agua sobrenadante de cada tubo, completando a 40 ml con agua destilada y agitando bien la solución para desprender las partículas asentadas en la base de los tubos.
 - Una vez lograda la remoción, se llevó nuevamente a la centrífuga a la misma velocidad y por el mismo tiempo, hasta completar las 5 lavadas restantes (ver **Figura 3.11**).



Figura 3.11. Lavado de la muestra con centrifugado

Fuente: Elaboración propia.

Dada la densidad del precipitado (con apariencia lodosa), tras el descarte del último líquido sobrenadante, se retiró de los tubos con ayuda de una cucharita de vidrio, y se procedió a realizar el filtrado, haciendo un enjuague de los tubos de centrifugación con un poco de alcohol etílico al 96%. Se procedió luego a colocar el papel filtro en un crisol de porcelana, notándose su coloración negruzca; se llevó a la estufa para su secado a 50°C por 6 horas. (ver **Figura 3.12**).



Figura 3.12. Muestra colocada en crisol de porcelana para someterla a secado en estufa

Fuente: Elaboración propia.

6. Luego se desaglomeró en un mortero de porcelana con la finalidad de separar las partículas (ver **Figura 3.13**).



Figura 3.13. Desaglomeración empleando mortero de la muestra secada en estufa

Fuente: Elaboración propia.

7. La muestra se colocó en un crisol de porcelana para su posterior calcinación en el horno tipo Mufla a 500 °C por 2 horas (ver **Figura 3.14**).



Figura 3.14. Calcinación de la muestra a 500°C por 2hr en horno Mufla

Fuente: Elaboración propia.

8. Finalmente, se recuperó la muestra para colocarla en dos tubos de microcentrifugado (ver **Figura 3.15**).



Figura 3.15. Muestras de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ obtenidos a partir de titulación con etanol absoluto

Fuente: Elaboración propia.

c) Síntesis de MnO_2 empleando Metanol absoluto

1. Se midieron 20 ml de metanol con una probeta, los cuáles se colocaron en una bureta para proceder con la titulación.
2. Luego de cinco minutos, se inició la titulación con el metanol bajo agitación magnética, a un ritmo de goteo medio hasta el consumo total del titulante, y a una velocidad de 300 RPM (ver **Figura 3.16**).

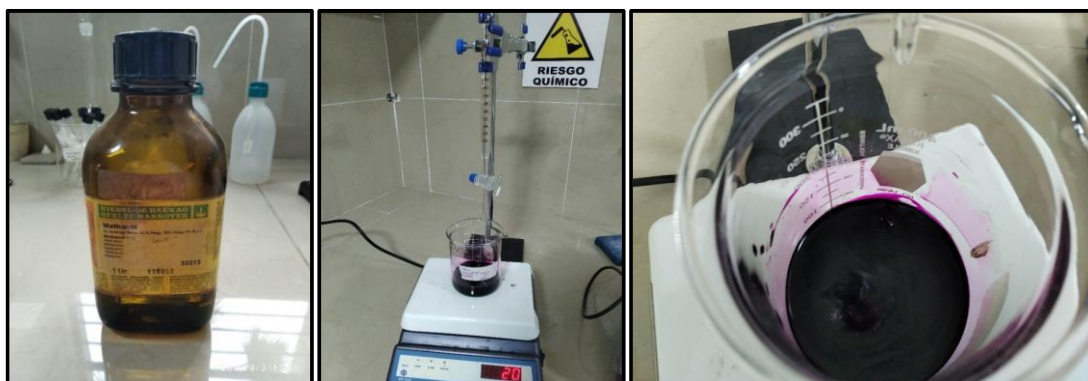


Figura 3.16. Titulación del $KMnO_4$ empleando Metanol

Fuente: Elaboración propia.

3. Tras retirar el magneto de agitación, se dejó reposar para favorecer la precipitación de las partículas.
4. La solución titulada originalmente mantuvo la coloración violácea de la titulación. Sin embargo, a partir de las 19:00 pm del mismo día, se empezó a observar un cambio a marrón, y una aparente liberación de gases (ver **Figura 3.17**).
5. Luego de lograr la precipitación, se procedió a lavar la solución seis veces, para la obtención de los nanomateriales, sometiéndose al siguiente procedimiento:
 - Se separó en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 20 ml de solución cada una), y se enrazó a 40 ml con agua destilada.
 - Se agitaron los 4 tubos antes de colocarlos en contrapeso en la centrifugadora, para llevarlos luego a centrifugación a una velocidad de 3500 RPM durante 5 minutos.

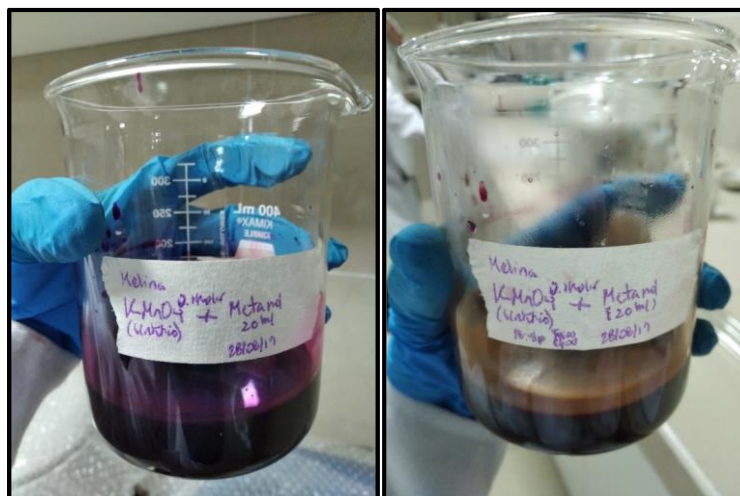


Figura 3.17. Variación de la coloración del precipitado obtenido tras la decantación

Fuente: Elaboración propia.

- Una vez concluido el tiempo, se procedió a descartar el agua sobrenadante de cada tubo, completando a 40 ml con agua destilada y agitando bien la solución para desprender las partículas asentadas en la base de los tubos.
- Una vez lograda la remoción, se llevó nuevamente a la centrífuga a la misma velocidad y por el mismo tiempo, hasta completar las 5 lavadas restantes (ver **Figura 3.18**).

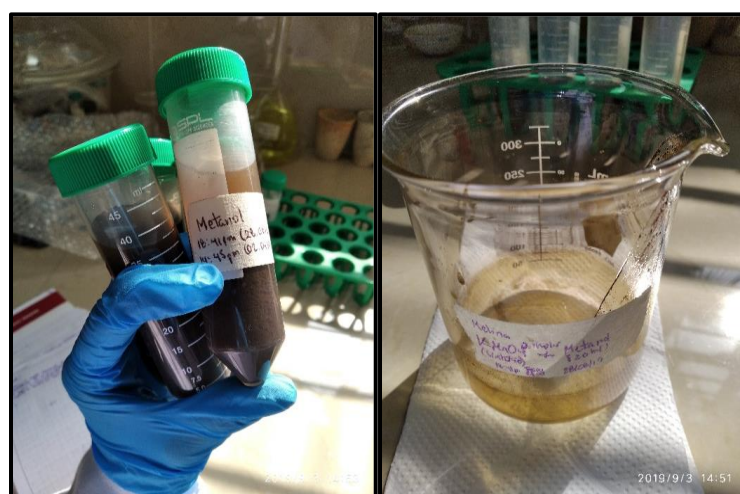


Figura 3.18. Lavado del precipitado obtenido con metanol empleando centrifuga

Fuente: Elaboración propia.

6. Dada la densidad del precipitado (con apariencia lodosa), tras el descarte del último líquido sobrenadante, se retiró de los tubos con ayuda de una cucharita de vidrio, y se procedió a realizar el filtrado, haciendo un enjuague de los tubos de centrifugación con un poco de alcohol etílico al 96%.
7. Luego se procedió a colocar el papel filtro en un crisol de porcelana, notándose su coloración marrón; se llevó a la estufa para su secado a 50°C por 6 horas (ver **Figura 3.19**).



Figura 3.19. Preparación de la muestra para su posterior secado en estufa

Fuente: Elaboración propia.

8. Después del secado se procedió a desaglomerar la muestra en un mortero de porcelana con la finalidad de separar las partículas (ver **Figura 3.20-A**) y se colocó en un crisol de porcelana para su posterior calcinación a 500 °C por 2 horas (ver **Figura 3.20-B**). Finalmente, se recuperó la muestra calcinada para colocarlo en dos tubos de microcentrifugado (ver **Figura 3.20-C**).

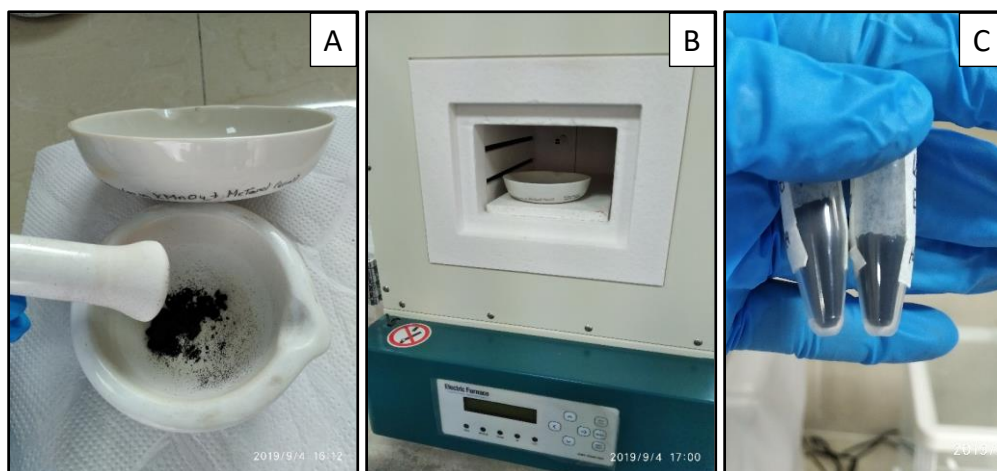


Figura 3.20. A) Desaglomeración de la muestra con mortero, B) Calcinación en horno Mufla y C) Muestra calcinada y colocada en tubo

Fuente: Elaboración propia.

3.2.2 Preparación de una solución acuosa sintética con contenido de manganeso

Con la finalidad de realizar un comparativo entre la eficiencia de remoción de manganeso presente en un efluente acuoso industrial (agua de mina) y de manganeso presente en una solución sintética, se procedió a su preparación empleando un precursor con contenido de manganeso, tal como se describe a continuación:

a) *Insumos*

Para la obtención de la solución acuosa sintética con contenido de manganeso se emplearon los siguientes insumos:

- 0.0190 gr de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2.072 gr de NaOH
- Agua destilada

b) *Materiales*

Para la experimentación, se emplearon los siguientes materiales:

- Vaso de precipitados de 100 ml
- Probeta de 50 ml
- Piseta
- Bagueta

c) Equipos

Para la experimentación, se emplearon los siguientes equipos:

- pHmetro
- Balanza analítica de laboratorio

d) Procedimiento Experimental

Se siguieron los siguientes pasos:

1. Se pesaron 0.0190 gr de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, usado como insumo para la solución sintética con contenido de manganeso y sulfato (ver **Figura 3.21**)



Figura 3.21. Pesaje del reactivo con contenido de manganeso

Fuente: Elaboración propia.

2. Posteriormente, se diluyó en 100 ml de agua destilada, hasta lograr una dilución homogénea.
3. Finalmente, se midió el pH de la muestra sintética.

3.2.3 Análisis Químico de la solución acuosa sintética por absorción atómica

Como parte de los ensayos realizados en el marco de la presente investigación, se determinó el análisis químico de la solución acuosa sintética, para lo cual se tomó 20 ml de solución en un tubo de ensayo para su análisis correspondiente bajo el código interno **SMn-0** y fue enviada al Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM para su análisis químico por Absorción Atómica, obteniendo como resultado lo mostrado en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Análisis Químico de la solución acuosa sintética obtenida

Muestra	Descripción	pH (u.e.)	Mn (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/l)
SMn-0	Muestra sintética de manganeso	5.65	29.09	280

Fuente: Elaboración propia.

Como se observa, dada la naturaleza del precursor, solo se determinó la presencia de iones manganeso y sulfato; los ensayos de remoción estarán orientados a verificar y comparar la eficiencia con respecto a las aguas industriales.

3.2.4 Análisis Químico de los Drenajes Ácidos y Efluentes Acuoso de Mina

A fin de determinar la presencia de iones manganeso en los 4 efluentes acuoso industriales de mina que se muestran en la **Figura 3.22**, estos fueron enviados al Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM:

- **Muestra A:** Drenaje ácido de mina de apariencia oscura; la coloración intensamente ámbar del agua sugirió un alto contenido de hierro.
- **Muestra B:** Drenaje ácido de mina de apariencia clara; la coloración ligeramente ámbar del agua sugirió un contenido de hierro mucho menor que la de la Muestra A.
- **Muestra V1:** Agua de mina proveniente de labores subterráneas; visualmente, se evidenció la presencia de hierro.
- **Muestra V2:** Efluente de tratamiento de agua de mina; visualmente, no se evidenció la presencia de hierro.

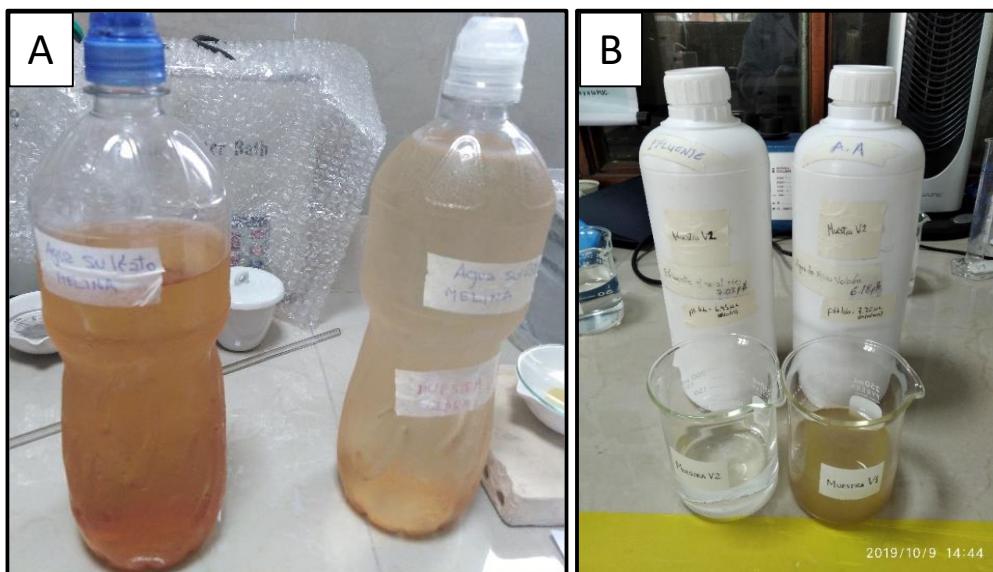


Figura 3.22. A) Apariencia original de la **Muestra A** y **Muestra B**
B) Apariencia original de la **Muestra V1** y **Muestra V2**

Fuente: Elaboración propia.

Cabe precisar que las dos primeras muestras corresponden a un titular minero diferente de las otras dos, por lo que los ensayos posteriores se trabajaron en función a las características referenciales previas y a las condiciones organolépticas identificadas.

Para efectos de la caracterización de los efluentes acuosos, como primer paso, se determinó el pH y se enviaron muestras en tubos de ensayo a ser analizadas por absorción atómica para determinar las concentraciones originales de metales pesados, especialmente de iones de manganeso de cada una de las muestras de drenaje ácido de mina y de efluentes de mina, con la finalidad de obtener la línea base comparativa previa a la ejecución de los ensayos. Para ello, se tomaron 20 ml de cada muestra original en un tubo de ensayo, a las que se etiquetó como muestra “**A0**” (pH=2.59), “**B0**” (pH=2.56), “**V1-0**” (pH=7.2), y “**V2-0**” (pH=6.45); posterior a ello, se envió a analizar al Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM. Los resultados obtenidos son mostrados en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Muestras enviadas a Análisis Químico de Drenajes Ácidos Industriales y Efluentes de Mina a pH originales

Muestra	Descripción	pH	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
A0	Drenaje ácido de mina apariencia oscura	2.59	796.88	130.88	34.73	32
B0	Drenaje ácido de mina apariencia clara	2.56	409.02	94.99	26.58	22.002
V1-0	Efluente de mina	7.2	0.056	27.24	ND	NM
V2-0	Efluente de tratamiento de mina	6.45	NM	16.77	ND	NM

Notas:

NM: No medido.

ND: No detectado.

Fuente: Elaboración propia.

Conforme a lo detallado en la **Tabla 3.2**, en los dos Drenajes Ácidos de Mina se evidencia una alta concentración de hierro (Fe) tanto en la **Muestra A0** como en la **Muestra B0**, además de la naturaleza extremadamente ácida de las mismas ($\text{pH} < 3$). En el caso de la concentración de manganeso en los Drenajes Ácidos de Mina se puede observar en la **Tabla 3.2** que los valores son muy elevados y se hace evidente que estos son contenidos superiores al referencial establecido por normativas internacionales (1 mg/L).

En este sentido, y en consideración a que la presencia de hierro es considerada como una de las principales interferencias en el tratamiento de las aguas con contenido de manganeso, conforme a lo detallado en el marco teórico materia de la presente investigación, se consideró una etapa previa a los ensayos de remoción, la misma que se detallará más adelante. En el caso de los Efluentes de Mina que son las muestras **V1-0** y **V2-0** se puede establecer que casi no tienen presencia de hierro (Fe) y las concentraciones de manganeso son mucho menores que las presentes en los Drenajes Ácidos de Mina.

3.2.5 Pruebas experimentales de la remoción de manganeso de la Muestra “A” y Muestra “B” por modificación del pH adicionando NaOH

Como se determinó que los Drenajes Ácidos de Mina eran los que tenían los más altos valores de manganeso, se decidió realizar un ensayo inicial de la remoción de manganeso empleando las **Muestras A y B**, trabajando a un pH

igual o cercano a 7, con la finalidad de establecer un límite referencial conservador a fin de evaluar el comportamiento del manganeso frente a la variación del pH.

a) ***Ensayo inicial para remoción de manganeso: Medio neutro (pH=7)***

Para ello, se consideró el siguiente procedimiento:

Insumos

Se requirieron los siguientes insumos:

- 2.09 gr de NaOH (hidróxido de sodio)
- 100 ml de agua destilada
- 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina, **Muestra “A”** (oscura)
- 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina, **Muestra “B”** (clara)

Materiales

Se emplearon los siguientes materiales:

- Probetas de 100 ml
- Bureta de 100 ml
- Vasos de precipitados de 300 ml
- Piseta
- Bagueta

Equipos

Se emplearon los siguientes equipos:

- Plancha de Calentamiento con Agitador magnético (a 300 RPM)
- Balanza Analítica de Laboratorio

Procedimiento Experimental

❖ **Drenaje ácido de mina, Muestra “A”**

1. Se pesaron los 2.09 gr requeridos de hidróxido de sodio (NaOH).
2. En un vaso de precipitados, se colocó el NaOH y 100 ml de agua destilada.
3. Se mezcló con la bagueta hasta que la disolución estuvo completa (solución transparente con molaridad 0.52 moles/L).
4. Se procedió a medir 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina con apoyo de una probeta.

5. Se midió el pH inicial de la muestra homogeneizada con agitación magnética a 300 RPM, determinándose un valor de $\text{pH}=2.59$
6. Luego, se procedió con la titulación de la muestra con agitación magnética a 300 RPM, y empleando dosificación de NaOH con una bureta de 100 ml, hasta alcanzar $\text{pH}=7$ (ver **Figura 3.23** y **Tabla 3.3**)



Figura 3.23. Titulación de la **Muestra A** para llevar a $\text{pH}=7$

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.3. Curva de titulación volumétrica de la **Muestra A**

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.0	2.59
2	10.0	3.85
3	15.0	4.10
4	20.0	4.37
5	25.0	5.56
6	26.0	6.02
7	27.0	6.40
8	27.5	6.67
9	28.0	6.85
10	28.6	7.38

Fuente: Elaboración propia.

7. Se procedió a separar el líquido sobrenadante, para verificar el valor de pH final.
8. Alcanzado el pH, se procede a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 35 ml cada uno, completándose a 40 ml), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM.
9. Se filtró el líquido sobrenadante del proceso de titulación (pH=7.38) y se tomaron 20 ml en un tubo de ensayo, al que se etiquetó como **Muestra “A1”**.

❖ **Drenaje ácido de mina, Muestra “B”**

1. Se procedió básicamente con el mismo procedimiento que con la **Muestra “A”** para la titulación a pH=7 (aproximado), obteniéndose los siguientes datos mostrados en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Curva de titulación volumétrica de la **Muestra B**

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.0	2.56
2	10.0	4.25
3	11.0	4.69
4	19.0	6.91
5	19.5	7.27

Fuente: Elaboración propia.

2. Se procedió a separar el líquido sobrenadante, para verificar el valor de pH final.
3. Alcanzado el pH, se procedió a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 35 ml cada uno, completándose a 40 ml), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM.
4. Se filtró el líquido sobrenadante del proceso de titulación (pH=7.27), y se tomaron 20 ml en un tubo de ensayo, al que se etiquetó como **Muestra “B1”**.

Las muestras **A1** y **B1** fueron enviadas al Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM tal como se muestra en la **Tabla 3.5** a ser analizadas para determinar el porcentaje (%) de remoción de manganeso debido al cambio de pH ácido a pH neutro.

Tabla 3.5. Muestras enviadas a análisis químico por absorción atómica de la **Muestra A** y **Muestra B** sometidas a pH neutro

Código	Descripción	pH
A1	Drenaje ácido de mina apariencia oscura	7.38
B1	Drenaje ácido de mina apariencia clara	7.27

Fuente: Elaboración propia.

b) Ensayos para la determinación de pH ideal: pH=3, pH=4, pH=5 y pH=6 para la Muestra A

Si bien con el ensayo inicial se quiso comprobar que la variación de pH tiene un efecto directo sobre la precipitación del hierro presente en la muestra, se consideró realizar un ensayo adicional para la determinación del pH al que debería estar la Muestra A que tiene mayor contenido de manganeso, con la finalidad de realizar los ensayos de remoción del manganeso con aplicación de nanomateriales.

Insumos

Se requirieron los siguientes insumos:

- Entre 2.10 gr y 2.12 gr de NaOH (hidróxido de sodio)
- 700 ml de muestra de drenaje ácido de mina (Muestra A)
- 700 ml de muestra de drenaje ácido de mina (Muestra B)
- 100 ml de agua destilada

Materiales

Se emplearon los siguientes materiales:

- Probetas de 100 ml
- Bureta de 100 ml
- Vasos de precipitados de 300 ml
- Piseta
- Bagueta

- Embudos de vidrio
- Papel filtro
- Tubos de centrifugado
- Tubos de ensayo para envío de muestras (con tapa)

Equipos

Se emplearon los siguientes equipos:

- pHmetro
- Plancha de calentamiento con agitador magnético (a 300 RPM)
- Balanza analítica de laboratorio
- Centrífuga (a 3500 RPM por 5 min)

Procedimiento Experimental

1. Se pesaron los gramos requeridos de hidróxido de sodio (NaOH) con ayuda de una luna de vidrio y una cucharita metálica.
2. En un vaso de precipitados, se colocó el NaOH y 100 ml de agua destilada, enjuagando las partículas que quedaron en la luna; dado que se trabajaron condiciones de pH diferentes, se procuró mantener la misma molaridad (0.53 moles/L). Se mezcló con la bagueta hasta que la disolución estuvo completa (solución transparente) como se observa en la **Figura 3.24**.

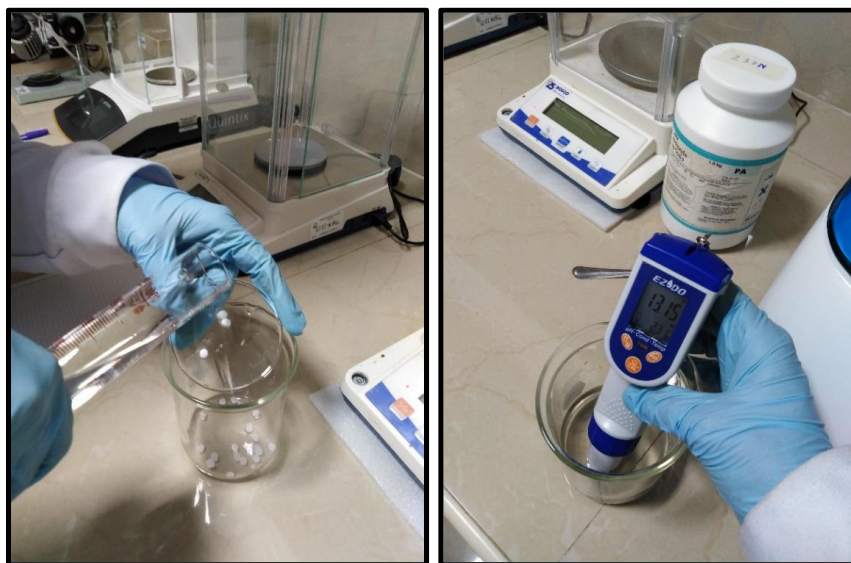


Figura 3.24. Obtención de solución titulante de NaOH

Fuente: Elaboración propia.

❖ Drenaje ácido de mina, Muestra “A”

A continuación, se detalla el procedimiento correspondiente a la titulación para cada escenario. Cabe precisar que, dado que estos ensayos se realizaron posteriormente a la determinación de la composición de las muestras originales, descritas en el apartado anterior, se aplicó una codificación no correlativa, la misma que se detalla a continuación en la descripción de cada experimentación:

Experimentación para pH=3, pH=4, pH=5 y pH=6

Con referencia al pH de inicio de las muestras, se registró un valor de pH=2.53 (ver **Figura 3.25**), mientras que durante la titulación de cada escenario, con agitación magnética a 300 RPM; se observó un rango entre pH=2.54 y pH=2.94.

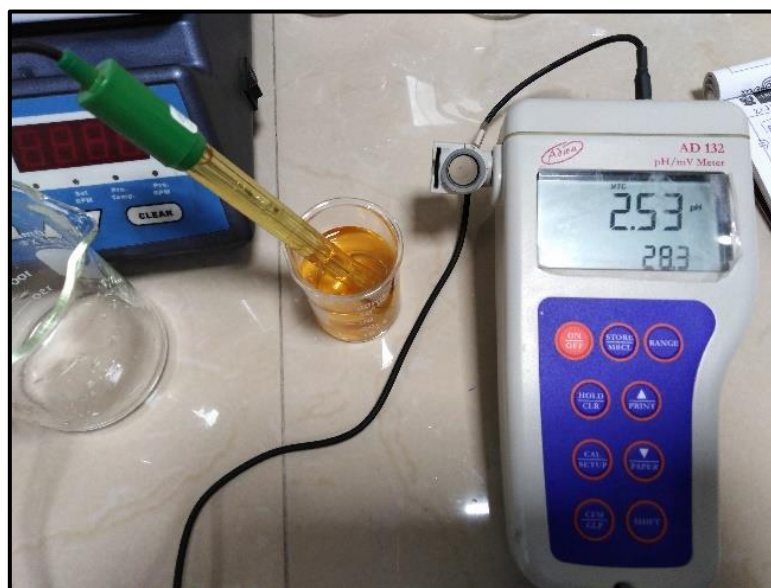


Figura 3.25. Medición del pH de la muestra original

Fuente: Elaboración propia.

Luego, se procedió con la titulación de la muestra con agitación magnética a 300 RPM, y empleando dosificación de NaOH con una bureta de 100 ml, hasta alcanzar los valores de pH requeridos:

a) pH=3

1. Se midieron 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina con apoyo de una probeta.

2. Dado que el pH inicial era cercano al valor esperado (pH=2.62), se empleó un gotero de vidrio para la titulación, haciéndose posteriormente el cálculo del número de gotas en mililitros (ver **Tabla 3.6**).
3. Alcanzado el pH, se procedió a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 25 ml cada uno), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM.
4. En el caso particular de este pH, se requirió adicionar 10 minutos a la misma velocidad; posterior a ello, se filtró el líquido sobrenadante (ver **Figura 3.26**), y se etiquetó en un tubo de ensayo como “**Muestra N°1**”.

Tabla 3.6. Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=3

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.00	2.54
2	0.55	2.72
3	1.10	2.87
4	1.60	2.96
5	1.75	2.93
6	2.00	2.93
7	2.25	2.93
8	2.55	2.93
9	3.00	2.90
10	3.50	3.01

Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.26. Filtración de solución centrifugada a pH=3

Fuente: Elaboración propia.

b) pH=4

1. Se midieron 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina con apoyo de una probeta.
2. Dado que el pH inicial era cercano al valor esperado (pH=2.54), se empleó un gotero de vidrio para la titulación, haciéndose posteriormente el cálculo del número de gotas en mililitros (ver **Tabla 3.7**).

Tabla 3.7. Curva de titulación volumétrica para alcanzar el **pH=4**

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.00	2.54
2	3.20	2.73
3	4.25	3.20
4	5.25	3.52
5	6.30	3.90
6	6.80	3.95
7	7.30	4.01

Fuente: Elaboración propia.

3. Alcanzado el pH, se procedió a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 25 ml cada uno), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM.
4. En el caso particular de este pH, se requirió adicionar 10 minutos a la misma velocidad.
5. Posterior a ello, se filtró el líquido sobrenadante (ver **Figura 3.27**), y se etiquetó en un tubo de ensayo como “**Muestra N°2**”.



Figura 3.27. Filtración de solución centrifugada a pH=4

Fuente: Elaboración propia.

c) pH=5

1. Se midieron 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina con apoyo de una probeta.
2. Dado que el pH inicial era cercano al valor esperado (pH=2.94), se empleó una bureta para la titulación (ver **Figura 3.28**), haciéndose posteriormente el cálculo del número de gotas en mililitros (ver **Tabla 3.8**).



Figura 3.28. Titulación de la muestra a pH=5

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.8. Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=5

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.00	2.94
2	4.00	3.42
3	7.00	3.60
4	8.50	4.00
5	22.00	5.00

Fuente: Elaboración propia.

3. Alcanzado el pH, se procedió a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 30 ml cada uno), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM (ver **Figura 3.29**)
4. Posterior a ello, se filtró el líquido sobrenadante, y se etiquetó en un tubo de ensayo como “**Muestra N°3**”.



Figura 3.29. Muestra titulada a pH=5

Fuente: Elaboración propia.

d) pH=6

1. Se midieron 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina con apoyo de una probeta.
2. Dado que el pH inicial era cercano al valor esperado (pH=2.89), se empleó un gotero de vidrio para la titulación, haciéndose posteriormente el cálculo del número de gotas en mililitros (ver **Tabla 3.9**)

Tabla 3.9. Curva de titulación volumétrica para alcanzar el pH=6

Medición	Volumen de NaOH (ml)	pH de la muestra
1	0.00	2.54
2	3.20	3.00
3	12.00	4.00
4	22.00	4.55
5	24.00	5.00
6	27.50	6.05

Fuente: Elaboración propia.

3. Alcanzado el pH, se procedió a lavar la muestra, separando en 4 tubos de centrifugación (aproximadamente 31 ml cada uno), llevándose a la centrífuga por 5 minutos iniciales a una velocidad de 3500 RPM.
4. Posterior a ello, se filtró el líquido sobrenadante, y se etiquetó en un tubo de ensayo como “**Muestra N°4**”.

La **Muestra N°5** fue sometida a $\text{pH}=7.38$, y fue enviada también al análisis químico por adsorción atómica. En la **Figura 3.30** se observa el total de las muestras obtenidas y que fueron enviadas al Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM para hacer el análisis químico por Absorción Atómica.



Figura 3.30. Muestras resultantes de las titulaciones a $\text{pH}=3$, $\text{pH}=4$, $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=6$ de la **Muestra A**

Fuente: Elaboración propia.

3.2.6 Caracterización microestructural por Difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras de MnO_2 sintetizadas, del residuo anódico de MnO_2 y la magnetita

Las muestras de MnO_2 sintetizadas y las muestras recepcionadas (residuo anódico de MnO_2 y magnetita) fueron enviadas al Laboratorio de Ciencias de

la Universidad Nacional de Ingeniería para ser analizadas por Difracción de Rayos-X (DRX), empleando un Difractómetro Bruker y luego se recibió los difractogramas de las muestras las cuales fueron analizadas empleando el Software PowderCell 2.4.

3.2.7 Caracterización microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico

Las muestras de MnO₂ sintetizadas y la muestra recepcionada de residuo anódico de MnO₂ fueron enviadas al Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería para ser analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), y luego se recibió las imágenes micrográficas de las muestras las cuales fueron analizadas empleando el Software ImageJ.

3.2.8 Determinación del Área Superficial por el método BET de las muestras de MnO₂ sintetizadas

Las muestras de MnO₂ sintetizadas fueron enviadas al Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería para determinar el Area Superficial de las muestras empleando el método BET (Brunauer, Emmet y Teller).

3.2.9 Pruebas Experimentales de remoción de Mn de Drenaje Ácido de Mina, Efluentes de Mina y Solución sintética empleando nanoadsorbentes de MnO₂- α y magnetita

Insumos

- 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina **Muestra “A”** (oscura)
- 100 ml de muestra de drenaje ácido de mina **Muestra “B”** (clara)
- MnO₂- α (residuo anódico industrial y muestra sintetizada) y magnetita (sintetizada)

Materiales

- Vasos de precipitados de 300 ml
- Piseta
- Bagueta
- Tubos de ensayo colectores de muestra con tapa

Equipos

- Balanza Analítica de laboratorio
- Vortex a 800 RPM (tiempo variable)

Procedimiento Experimental

a) *Remoción de Manganeso de drenaje ácido de mina, Muestra “A” y “B”*

1. Se filtró el líquido sobrenadante del proceso de titulación ($\text{pH}=7.38$), y se tomaron 20 ml en un tubo de ensayo, al que se etiquetó como muestra “A1”.
2. Con la finalidad de determinar el grado de remoción que puede alcanzarse, se consideró la aplicación de dióxido de manganeso alfa (residuo anódico industrial y muestra sintetizada) en las muestras “A2”, “A3” y “A4”, y la magnetita (muestra sintetizada) en la muestra “A5”; para ello se procedió a tomar 20 ml de drenajes ácidos de mina, en los cuáles se agregaron **0.04 gr.** de cada nanomaterial, el cual fue sometido a un proceso de vortexeado a **800 RPM** (ver **Figura 3.31**), a tiempos de 30min y 60min, tal como se observa en la **Tabla 3.10**.



Figura 3.31. Vortexeado de muestras con aplicación de nanomateriales

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.10. Aplicación de nanomateriales para remoción de Mn – Muestra “A”

Muestra	pH	Minutos de vortexeado	Nanomaterial
A0	2.59	0	Ninguno
A1	7.38	0	Ninguno
A2	7.38	30	0.04 gr MnO ₂ (Residuo Anódico Industrial)
A3	7.38	60	0.04 gr MnO ₂ (Residuo Anódico Industrial)
A4	7.38	30	0.04 gr MnO ₂ (Muestra Sintetizada)
A5	7.38	30	0.04 gr Magnetita (Muestra Sintetizada)

Fuente: Elaboración propia.

- Finalmente, se envió al laboratorio para el correspondiente análisis por contenido de manganeso, hierro, aluminio y zinc.

b) Remoción de Manganeso de drenaje ácido de mina, Muestra “B”.

- Se filtró el líquido sobrenadante del proceso de titulación (pH=7.27), y se tomaron 20 ml en un tubo de ensayo, al que se etiquetó como muestra “B1”.
- Con la finalidad de determinar el grado de remoción de Mn con la aplicación de dióxido de manganeso alfa (residuo anódico industrial y muestra sintetizada) “B2”, “B3”, “B4” y la magnetita (muestra sintetizada) “B5”, se procedió a tomar 20 ml de drenaje ácido de mina, en los cuáles se agregaron **0.04 gr.** de cada nanomaterial, sometiéndose a un proceso de vortexeado a 800 RPM, a tiempos de 30 y 60 minutos, tal como se muestra en la **Tabla 3.11.**

Tabla 3.11. Aplicación de nanomateriales para remoción de Mn – Muestra “B”

Muestra	pH	Minutos de vortexeado	Nanomaterial
B0	2.56	0	Ninguno
B1	7.27	0	Ninguno
B2	7.27	30	0.04 gr MnO ₂ (Residuo Anódico Industrial)
B3	7.27	60	0.04 gr MnO ₂ (Residuo Anódico Industrial)

Muestra	pH	Minutos de vortexeado	Nanomaterial
B4	7.27	30	0.04 gr MnO ₂ (Muestra Sintetizada)
B5	7.27	30	0.04 gr Magnetita (Muestra Sintetizada)

Fuente: Elaboración propia.

3. Finalmente, se envió al laboratorio para el correspondiente análisis por contenido de manganeso, hierro, aluminio y zinc.

c) Ensayos de remoción de Mn con MnO₂-α y magnetita de Efluentes Acuosos de Mina (“V1” y “V2”) y Solución Acuosa Sintética

Insumos

- 0.0190 gr de MnSO₄.H₂O
- 60 ml de cada muestra de agua industrial:
 - Muestra V1: Agua de mina (pH indicado en el frasco: pH=6.10)
 - Muestra V2: Efluente de tratamiento (pH indicado en el frasco: pH=7.03)
- Nanomateriales de MnO₂-α (residuo anódico industrial) y magnetita sintetizada
- Agua destilada

Materiales

- Vasos de precipitados de 100 ml
- Probetas de 50 ml
- Piseta
- Bagueta
- Papel filtro
- Matraces
- Tubos de ensayo para envío de muestras (con tapa)

Equipos

- pHmetro
- Balanza Analítica de laboratorio
- Plancha de Agitación a 800 RPM (para tiempos variados)

Procedimiento Experimental

- Se midió el pH de las dos muestras de Efluente de Mina industrial y la solución acuosa sintética (su procedimiento de obtención fue detallado en acápites previos), determinándose:
 - Muestra V1: pH=7.20
 - Muestra V2: pH=6.45
 - Muestra SMn-0: pH=5.65
- Luego, se procedió a tomar 20 ml de cada efluente de mina, incluyendo la solución acuosa sintética, y fueron colocados en vasos para ensayo de laboratorio, rotulándose las respectivamente como **MP-SMn-0**, **MP-V1-0** y **MP-V2-0**.
- Posterior a ello, se procedió a pesar **0.08 gr** de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ (residuo anódico industrial y Magnetita sintetizada), siendo esta la cantidad de nanopartículas que servirán para determinar el potencial de remoción a 60 minutos de agitación (ver **Figura 3.32** y **Tabla 3.12**)

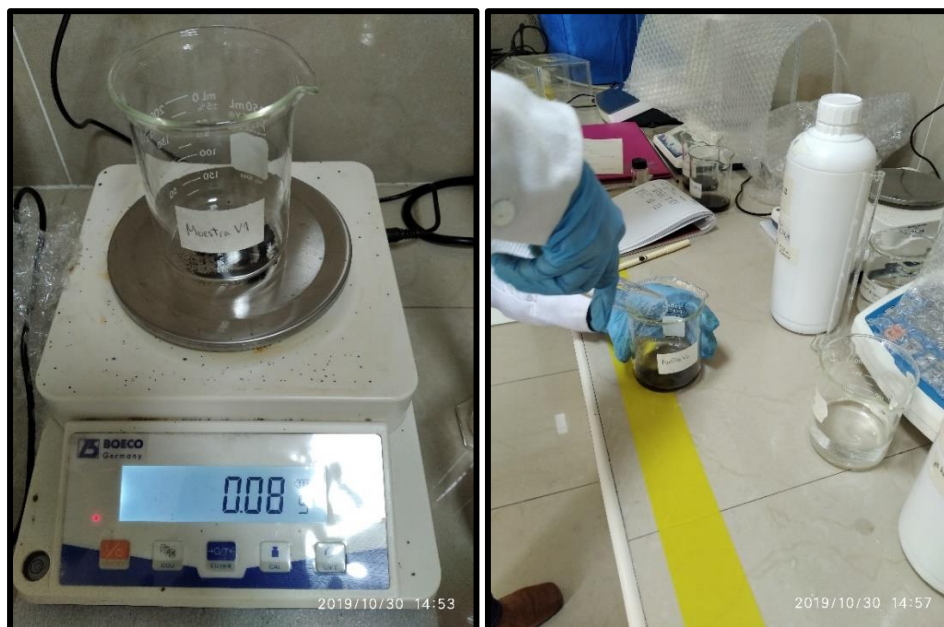


Figura 3.32. Pesaje y aplicación de nanopartículas a las soluciones acuosas

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.12. Aplicación de nanomateriales de **MnO₂- α (residuo anódico industrial)** y **Magnetita** sintetizada a **60 minutos** de agitación – Efluentes Acuosos de Mina y Efluente Sintético

Muestra	pH	Minutos de vortexeado	Nanomaterial
MP-SMn-0	5.65	0	Ninguno
MP-SMn-1	5.65	60	0.08 gr Fe ₃ O ₄ Inversa
MP-SMn-2	5.65	60	0.08 gr MnO ₂ Industrial
MP-V1-0	7.20	0	Ninguno
MP-V1-1	7.20	60	0.08 gr Fe ₃ O ₄ Inversa
MP-V1-2	7.20	60	0.08 gr MnO ₂ Industrial
MP-V2-0	6.45	0	Ninguno
MP-V2-1	6.45	60	0.08 gr Fe ₃ O ₄ Inversa
MP-V2-2	6.45	60	0.08 gr MnO ₂ Industrial

Fuente: Elaboración propia.

- Midiéndose 20 ml con apoyo de una probeta, se fueron adicionando los gramos de nanomateriales, llevándose a la Plancha de Agitación a una velocidad de 800 RPM (ver **Figura 3.33**).



Figura 3.33. Remoción de Mn empleando nanopartículas a diferentes tiempos de remoción en Plancha de Agitación

Fuente: Elaboración propia.

- Luego de cumplirse cada tiempo de agitación, se procedió a filtrar las muestras para obtener la solución libre de nanomateriales (ver **Figura 3.34**), procediéndose a rotular cada tubo con su respectivo código para el posterior análisis de laboratorio por absorción atómica en el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM.



Figura 3.34. Filtrado de las muestras tras finalizar el tiempo de agitación

Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS

4.1.1 Análisis de los resultados de las Pruebas Experimentales de la remoción de manganeso del Drenaje Ácido de Mina “A” y Drenaje Ácido de Mina “B” a pH neutro

Los resultados de los análisis químicos de los Drenajes Ácidos de Mina, **Muestra “A”** y **Muestra “B”** a pH neutro (pH=7) para ver la remoción de manganeso son mostrados en la **Tabla 4.1** y además aparecen las concentraciones de los iones presentes en las muestras originales a fin de hacer la comparación y verificar los porcentajes de remoción de los iones a pH neutro.

Tabla 4.1. Resultados del análisis químico por absorción atómica de los Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B” a pH original y pH neutro

Código	Descripción	pH	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
A0	Drenaje ácido de mina apariencia oscura	2.59	796.88	130.88	34.73	32
A1	Drenaje ácido de mina apariencia oscura	7.38	0.001	23.26	0.001	0.001
B0	Drenaje ácido de mina apariencia clara	2.56	409.02	94.99	26.58	22.002
B1	Drenaje ácido de mina apariencia clara	7.27	0.001	28.83	0.001	0.001

Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en la **Tabla 4.1**, las muestras originales presentan concentraciones de hierro (Fe) por encima de los 400 mg/L, siendo mayor en la **Muestra A** (796.880 mg/L), correspondiente a la de coloración más intensa; una vez alcanzado el pH objetivo (aproximado a pH=7), se observa la eliminación casi total de este ion metálico (Fe) en ambas muestras. Además, también se eliminan los iones metálicos de Zinc y Aluminio.

En el caso del manganeso, las muestras originales presentan concentraciones por encima de los 90 mg/L, siendo mayor en la **Muestra A** (130.88 mg/L), correspondiente a la de coloración más intensa; una vez alcanzado el pH objetivo (aproximado a pH=7), se observa que si bien la concentración original es mayor en la **Muestra A** (de mayor contenido de hierro), tras alcanzar el pH=7 la **Muestra B** presenta más contenido de manganeso (23.26 mg/L en la **Muestra A1** y 28.83 mg/L en la **Muestra B1**), es decir en la **Muestra A** se elimina el 82.23% de Mn y en la **Muestra B** se elimina el 69.65% de Mn. Por tanto, se establece que solo con la modificación del pH=7 no se logra remover el total de los iones de manganeso.

4.1.2 Análisis de los resultados de las Pruebas Experimentales de la remoción de manganeso de la Muestra “A” para la determinación del pH ideal

En la **Tabla 4.2** se pueden observar los resultados del Análisis Químico por Absorción Atómica de las pruebas de remoción aplicando NaOH para la variación de pH y en la **Figura 4.1** se puede observar los resultados comparativos.

Tabla 4.2. Resultados del análisis químico por absorción atómica del Drenaje Ácido de Mina “A” a pH variados.

Código	pH	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
N°0	2.53	796.88	130.88	34.73	32.00
N°1	3.01	150.000	127.98	30.55	21.00
N°2	4.01	5.180	102.95	30.45	2.00
N°3	5.00	0.001	63.18	22.13	2.11
N°4	6.05	0.001	62.46	11.23	1.08

Código	pH	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
N°5	7.38	0.001	23.26	0.001	0.001

Fuente: Elaboración propia.

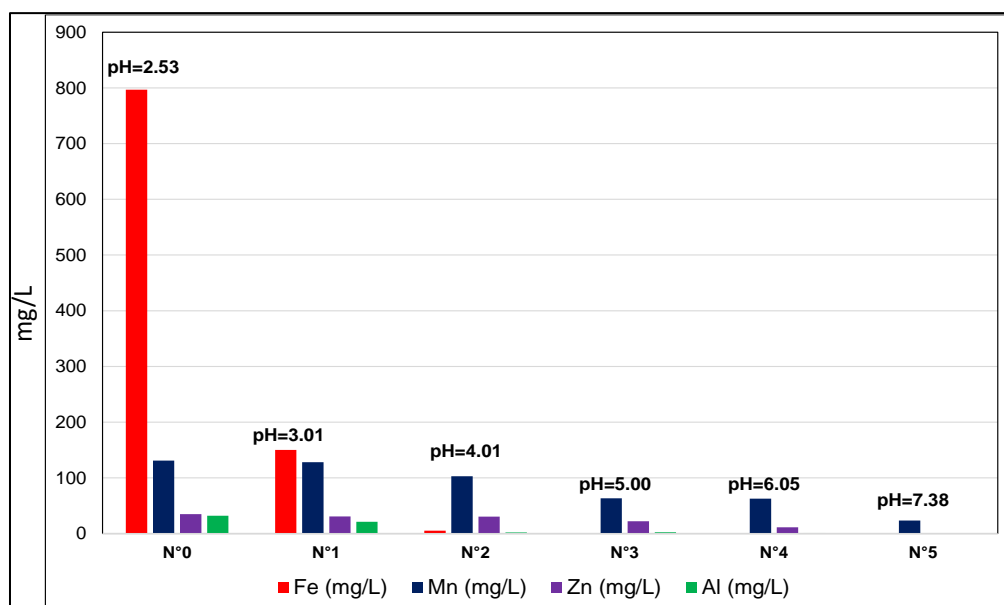


Figura 4.1. Análisis Químico comparativo por la variación de pH en el Drenaje Ácido de Mina “A”.

Fuente: Elaboración propia.

Tomando en consideración los resultados de la muestra original tomados en la fecha misma del análisis de variaciones de pH de 3 a 7, se determinó que para el Drenaje Ácido de Mina “A” la mayor concentración bajo el pH original de la muestra (pH=2.53), corresponde al hierro (796.88 mg/L), seguida por el manganeso (130.88 mg/L) y zinc (34.73 mg/L), siendo la menor la reportada para el aluminio (32.00 mg/L).

A un pH=3.01, la concentración de hierro es de 150.000 mg/L, la de manganeso 127.98 mg/L, la de zinc 30.55 mg/L, y la de aluminio 21.00 mg/L; de estos resultados, se deduce que para el manganeso, zinc y aluminio se presentó en esta condición un proceso de remoción muy pequeño, que se tradujo en un contenido de estos metales casi parecido al del pH original, mientras que el hierro se reporta más disminuido.

Por otro lado, a un pH=4.01, la concentración de hierro es de 5.180 mg/L, la de manganeso 102.95 mg/L, la de zinc 30.45 mg/L, y la de

aluminio 2.00 mg/L; de estos resultados, se deduce que también se presentó poca desorción para el manganeso y zinc, mientras que el hierro es significativamente precipitado al igual que el aluminio.

En el caso del ensayo a pH=5.00, el hierro se reporta como inexistente, el manganeso con 63.18 mg/L, el zinc con 22.13 mg/L, y el aluminio con 2.11 mg/L; de estos resultados, se deduce que, a este pH, el contenido de hierro de la muestra es removido totalmente, reduciéndose también el aluminio (aunque en menor escala que en el caso anterior), mientras que el manganeso tiene una disminución apreciable.

Con respecto al pH alcanzado de 6.05, el hierro se reporta como inexistente, el manganeso con 62.46 mg/L, el zinc con 11.23 mg/L, y el aluminio con 1.08 mg/L; de estos resultados, se deduce que, a este pH, el contenido de hierro de la muestra es removido totalmente, mientras que los demás metales son precipitados también de manera significativa, siendo el manganeso el más persistente.

Finalmente, en la experimentación previa a la presente en la que se alcanzó un pH=7.38, se había verificado que a pH neutro se producía la precipitación casi total de los metales, comprobándose en la presente que esto se cumple para el zinc (0.01 mg/L) y aluminio (0.01 mg/L). Sin embargo, comparativamente con los resultados a pH=6.05, se observa la presencia de manganeso a 23.26 mg/L es decir no se logra la remoción completa del manganeso y lo cierto es que no llega a alcanzarse el ideal establecido por convención para la presente investigación (1 mg/L, referenciados a partir de la normatividad internacional). Por tanto, se debe recurrir a la aplicación de los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (MnO_2), para lograr una mayor remoción de los iones manganeso en los Drenajes Ácidos de Mina y en los Efluentes Acuáticos de Mina.

4.1.3 Análisis de los resultados de Difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico

Los resultados de la Caracterización Microestructural por Difracción de Rayos-X del residuo anódico industrial se muestra en la **Figura 4.2**, donde se puede observar que el residuo anódico está constituido principalmente por dióxido de

manganeso alfa ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$) pero hay picos que corresponden al compuesto que contiene un poco de plomo. Por la anchura de los picos se puede establecer que la muestra es un nanomaterial y es por eso que empleando el Software Powder Cell 2.4 se pudo determinar el tamaño de cristalito, cuyo valor promedio es de 14.82 nm tal como se muestra en la **Figura 4.3**.

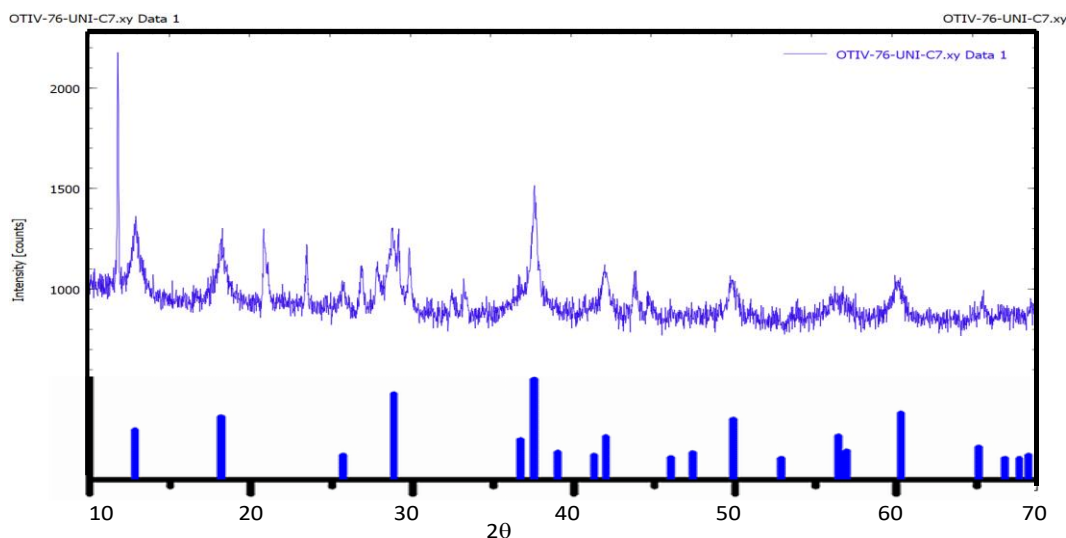


Figura 4.2. Análisis del difractograma DRX del residuo anódico industrial (MnO_2)

Fuente: Elaboración propia.

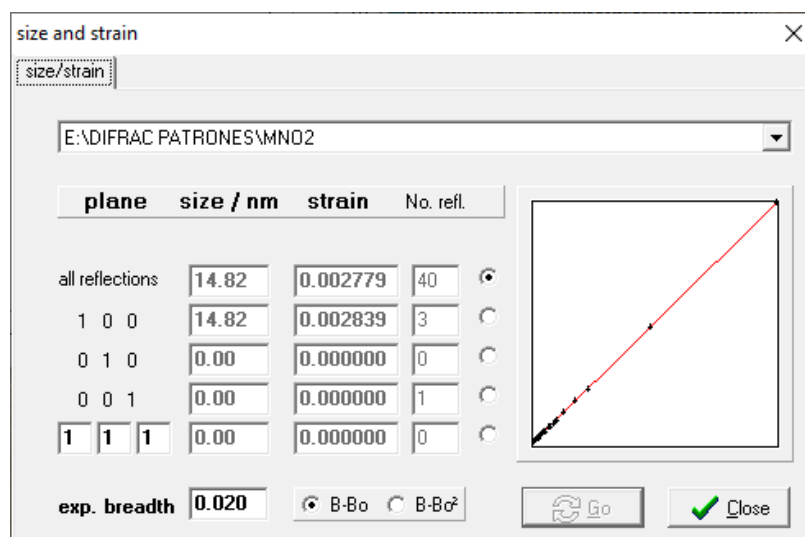


Figura 4.3. Determinación del tamaño de cristalito del residuo anódico industrial (MnO_2)

Fuente: Elaboración propia.

El análisis del difractograma DRX de la magnetita se muestra en la **Figura 4.4**, se puede observar que también es una muestra con tamaño de cristalito pequeño, es decir es una muestra nanométrica y puede ser empleada como un nanoadsorbente. El análisis del difractograma fue realizado utilizando el Software Profex 4.3 que es un software libre y el valor del tamaño de cristalino determinado fue de 42.44 nm.

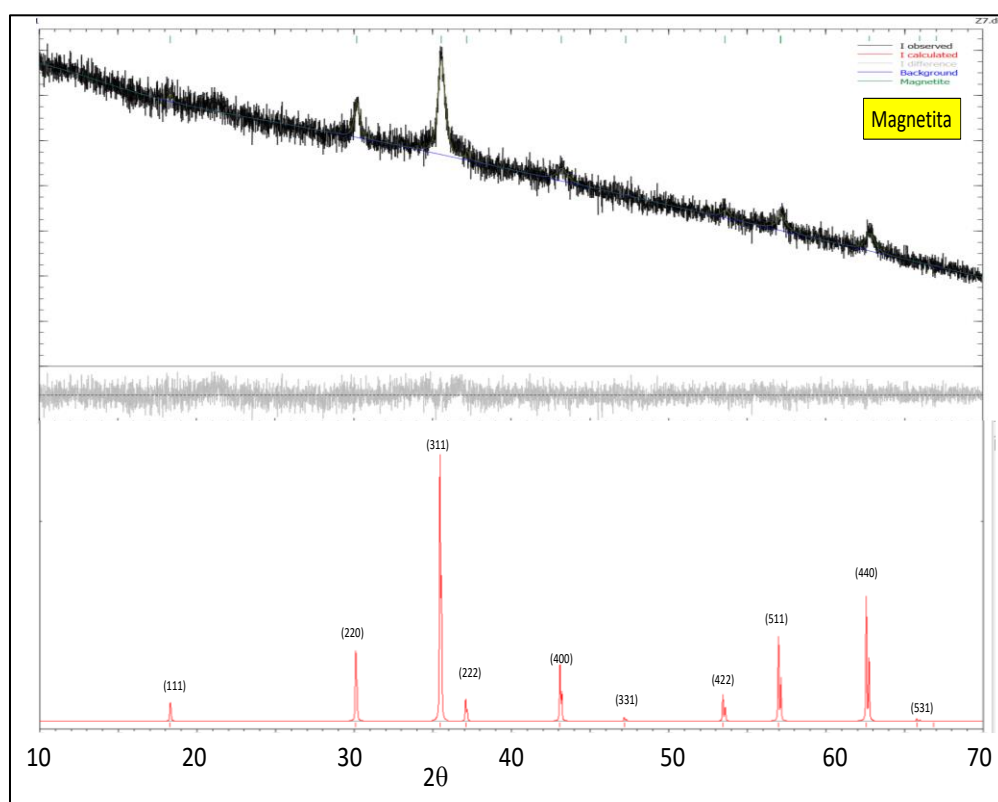


Figura 4.4. Análisis del difractograma DRX de la magnetita usando el software Profex 4.3

Fuente: Elaboración propia.

El análisis del difractograma DRX de las muestras sintetizadas utilizando etanol y metanol para la formación de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ se muestran en la **Figura 4.5**. El difractograma patrón empleado fue el **JCPDS N°44-0141** y se puede observar que al igual que en las muestras anteriores (residuo anódico industrial y magnetita) el tamaño de cristalito es pequeño y por eso pueden ser utilizados como nanoadsorbentes. En el caso de la síntesis con metanol el tamaño de cristalito obtenido fue de 19.5 nm y en la síntesis del MnO_2 con etanol el

tamaño de cristalito fue de 38.8 nm, los cuales fueron determinados usando el Software Profex 4.3.

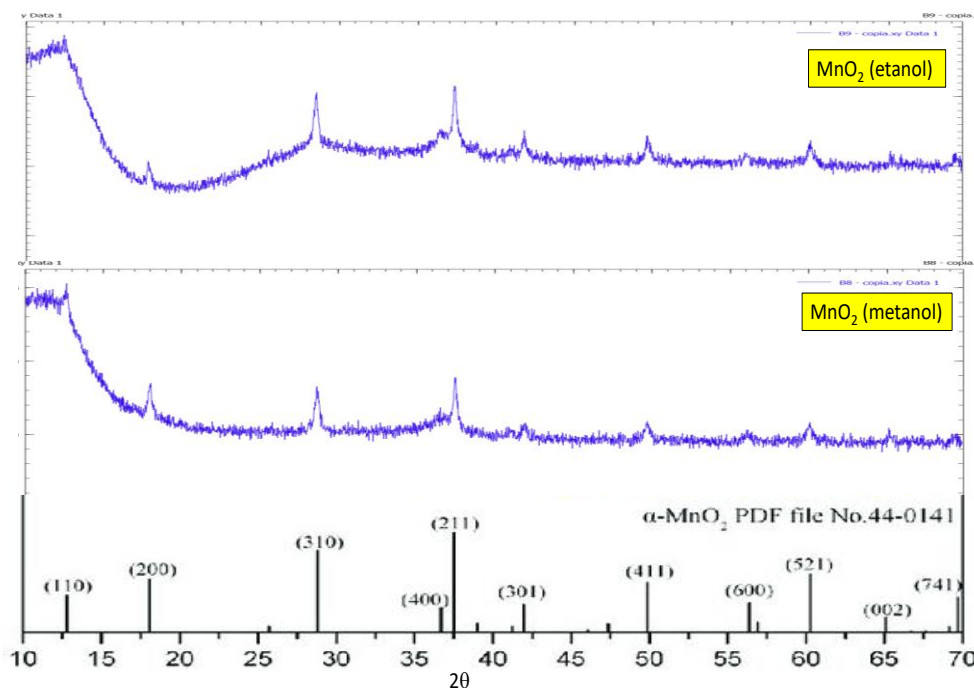


Figura 4.5. Análisis del difractograma DRX de las dos muestras de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ sintetizadas con etanol y metanol

Fuente: Elaboración propia.

4.1.4 Análisis de los resultados de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sintetizadas y del residuo anódico

De acuerdo con los resultados del Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido mostrados en la **Figura 4.6**, **Figura 4.7** y **Figura 4.8** y analizados empleando el Software Image J, se establece que las muestras de MnO_2 son “nanopartículas” porque los tamaños de partícula son bien pequeños, menores a 100nm; por tanto, se confirma que estas muestras pueden ser empleadas como nanoadsorbentes, es decir predominan las fuerzas de atracción y es por eso que los iones existentes en los efluentes pueden ser adsorbidos por estas muestras. Las muestras de MnO_2 tanto del residuo anódico industrial como la muestra sintetizada con etanol tienen una forma de varillas mientras que el MnO_2 sintetizado con metanol tiene una forma cuasiesférica.

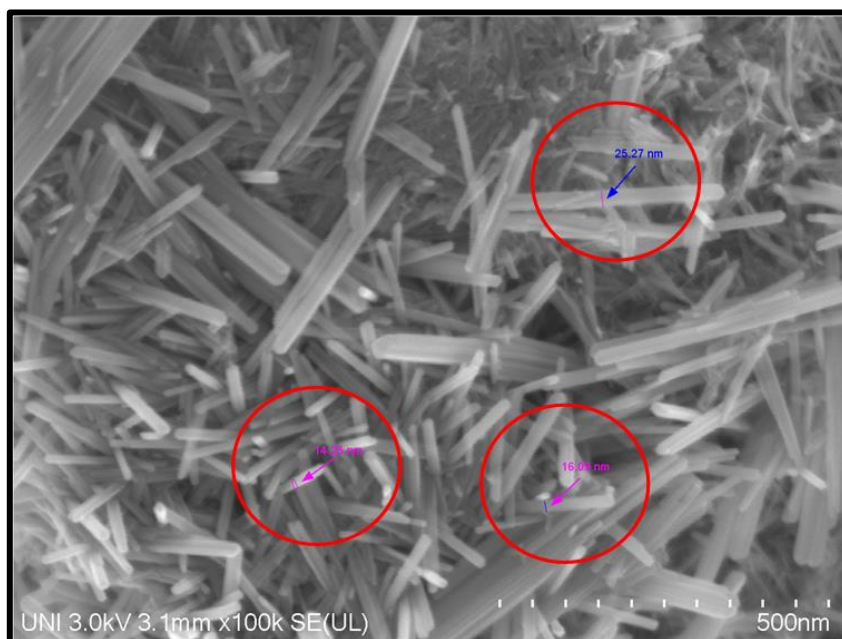


Figura 4.6. Muestra de residuo anódico industrial de MnO_2 mostrando partículas en forma de varillas

Fuente: Elaboración propia.

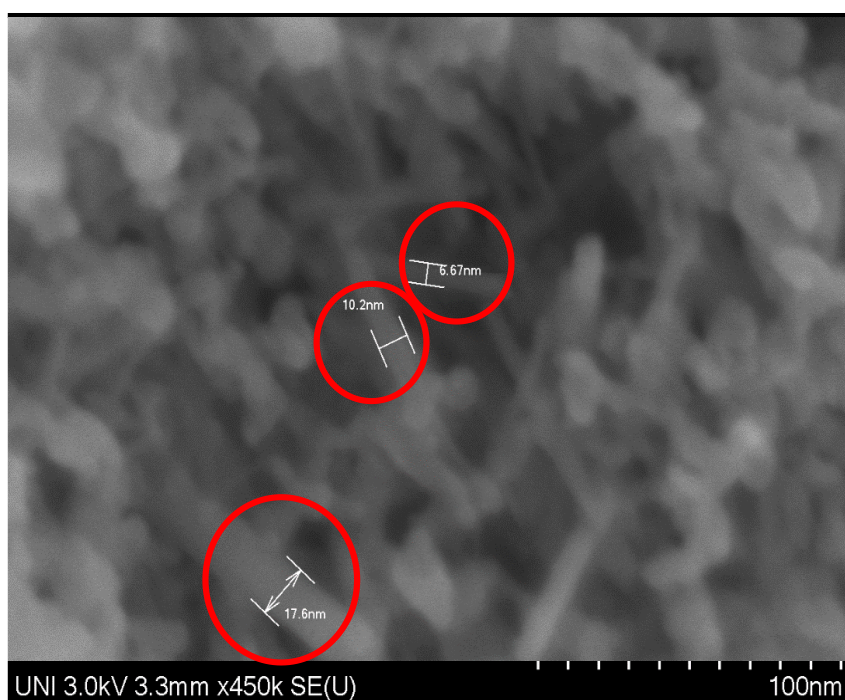


Figura 4.7. Muestra sintetizada con etanol y calcinada a 500°C por 2 horas, mostrando partículas en forma de varillas

Fuente: Elaboración propia.

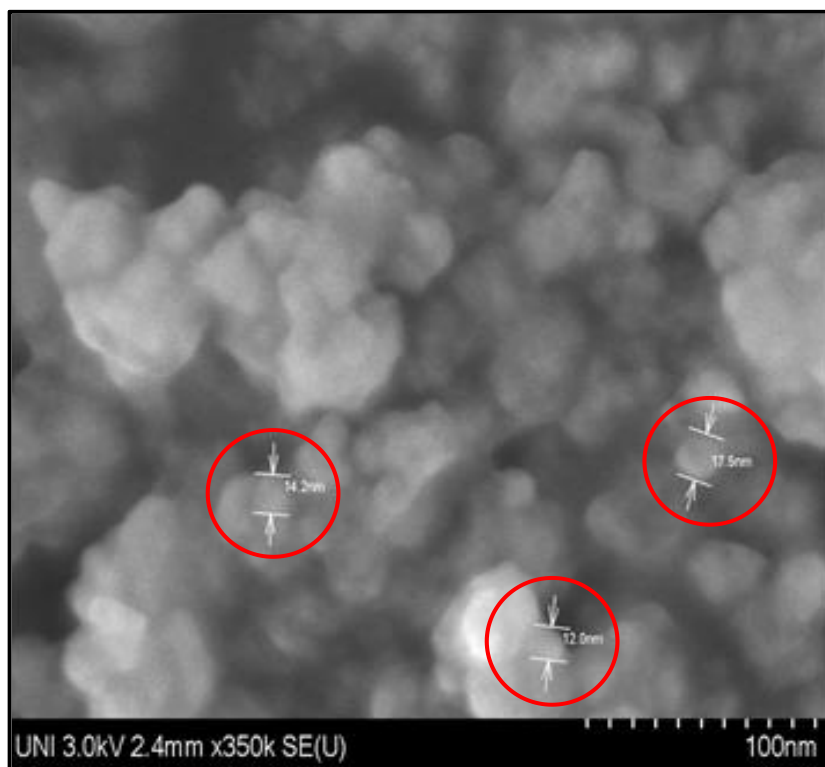


Figura 4.8. Muestra sintetizada con metanol y calcinada a 500°C por 2 horas mostrando partículas de forma cuasiesférica

Fuente: Elaboración propia.

4.1.5 Análisis de los resultados de la determinación del Área superficial de las muestras sintetizadas

En la **Tabla 4.3** se observa los valores de las áreas superficiales de las muestras de MnO₂ sintetizadas y la que presenta una mayor área superficial es la muestra sintetizada con etanol, por lo que esta fue la muestra que se empleó para las pruebas de remoción de manganeso.

Tabla 4.3. Resultados de la determinación del Área Superficial de las muestras de MnO₂ sintetizadas.

Muestra de MnO ₂	Área Superficial (BET) m ² /gr
Sintetizada con KMnO ₄ +Etanol	109.20
Sintetizada con KMnO ₄ +Metanol	61.93
Sintetizada con KMnO ₄ + Alcohol Etilico	80.21

Fuente: Elaboración propia.

4.1.6 Análisis de los resultados obtenidos de los Ensayos de remoción con $MnO_2-\alpha$ y magnetita en Drenajes ácidos de mina (“A” y “B”)

Los resultados de la remoción de manganeso de los drenajes ácidos de mina de las muestras “A” y “B” empleando el residuo anódico industrial, el MnO_2 sintetizado con etanol y la magnetita, son mostrados en la **Tabla 4.4**. Se puede observar que en el Drenaje Ácido de Mina “A” el residuo anódico industrial ($MnO_2-\alpha$) es el que presenta una menor concentración de Mn (15.48 mg/L), mientras que en el Drenaje Ácido de Mina “B” ocurre lo mismo, el residuo anódico industrial ($MnO_2-\alpha$) presenta una concentración de Mn de 21.31 mg/L, que es el menor valor de Mn. Por tanto, el hacer la remoción empleando un tiempo de 60 minutos es lo que favorece para la disminución del contenido de Mn. En la **Tabla 4.5** se puede observar los porcentajes (%) de remoción de Mn, donde se alcanza un 88.17% en el drenaje ácido de mina “A” y un 77.56% en el Drenaje ácido de mina “B”.

Tabla 4.4. Resultados de laboratorio – Aplicación de $MnO_2-\alpha$ y magnetita para la remoción de manganeso en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”

N° de muestra	Nanoadsorbentes (MnO_2 y Fe_3O_4)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)
1	A0 (pH=2.59)	796.880	130.88	34.730	32.000
2	A1 (pH=7.38)	0.001	23.26	0.001	0.001
3	A2 (t=30 min, 0.04gr MnO_2 (Residuo Anódico Industrial)	0.315	18.08	2.070	0.008
4	A3 (t=60 min, 0.04 gr MnO_2 (Residuo Anódico Industrial)	0.371	15.48	2.090	0.992
5	A4 (t=30 min, 0.04 gr MnO_2 (Muestra sintetizada)	0.426	16.59	0.001	0.822
6	A5 (t=30 min, 0.04 gr Magnetita)	0.503	19.18	0.001	0.261
7	B0 (pH=2.56)	409.020	94.99	26.580	22.002
8	B1 (pH=7.27)	0.001	28.83	0.001	0.001
9	B2 (t=30 min, 0.04 gr MnO_2 (Residuo Anódico Industrial)	0.639	22.71	1.520	0.001
10	B3 (t= 60 min, MnO_2 (Residuo Anódico Industrial)	0.210	21.31	1.960	0.112
11	B4 (t= 30 min, 0.04 gr MnO_2 (Muestra sintetizada)	0.328	23.30	0.001	0.213
12	B5 (t= 30 min, 0.04 gr Magnetita)	0.485	23.51	0.001	0.100

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.5. Porcentaje (%) de Remoción de Mn en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”

Efluente Acuoso	Nanoadsorbente 0.04gr	pH	Mn (mg/L)	% remoción de Mn
A-0 Drenaje ácido de mina	Ninguno	2.59	130.88	-----
A-1 Drenaje ácido de mina	NaOH	7.38	23.26	82.23
A-2 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α residuo anódico industrial (t=30min)	7.38	18.08	86.18
A-3 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α residuo anódico industrial (t=60min)	7.38	15.48	88.17
A-4 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α sintetizado (t=30min)	7.38	16.59	87.32
A-5 Drenaje ácido de mina	Magnetita sintetizada (t=30min)	7.38	19.18	85.34
B-0 Drenaje ácido de mina	Ninguno	2.56	94.99	-----
B-1 Drenaje ácido de mina	NaOH	7.38	28.83	69.65
B-2 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α residuo anódico industrial (t=30min)	7.38	22.71	76.09
B-3 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α residuo anódico industrial (t=60min)	7.38	21.31	77.56
B-4 Drenaje ácido de mina	MnO ₂ - α sintetizado (t=30min)	7.38	23.30	75.47
B-5 Drenaje ácido de mina	Magnetita sintetizada (t=30min)	7.38	23.51	75.25

Fuente: Elaboración propia.

Para poder comparar los porcentajes (%) de remoción de manganeso de los Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B” empleando el MnO₂ sintetizado, la magnetita y el residuo anódico industrial MnO₂ se realizó la **Figura 4.9**, donde se establece que en todos los casos se logra mayor remoción de manganeso del Drenaje Ácido de Mina “A”.

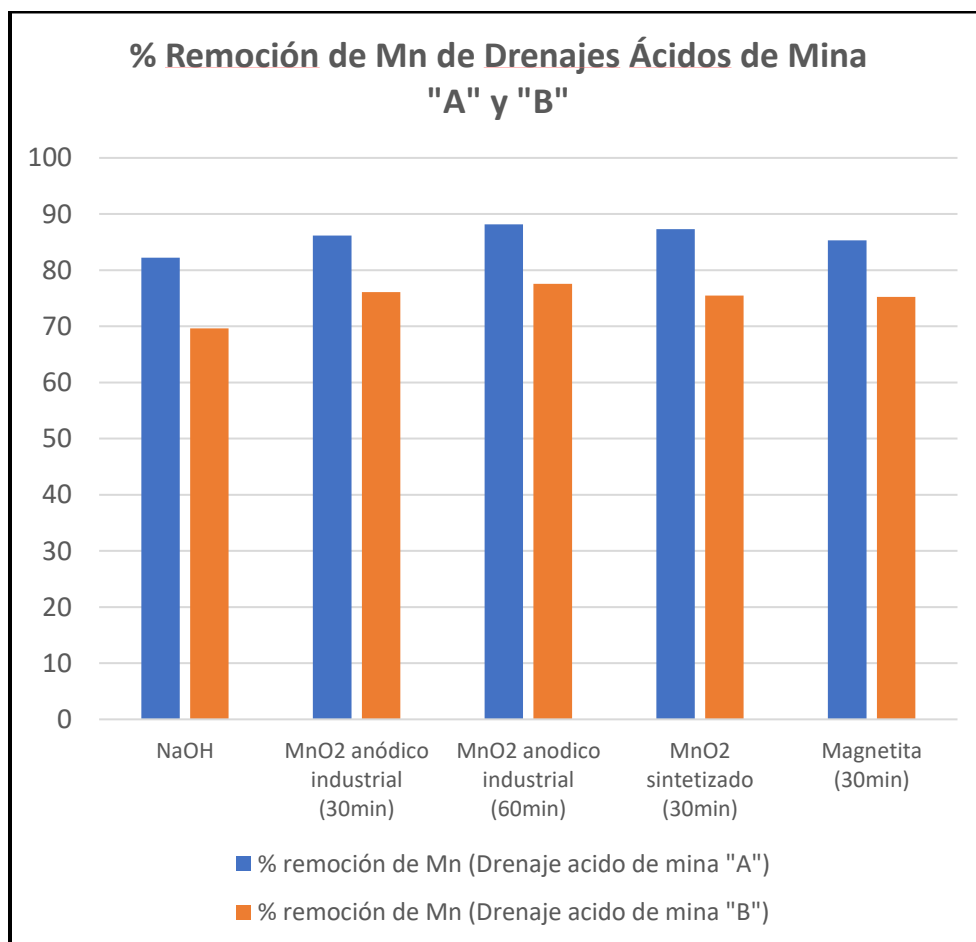


Figura 4.9. Porcentaje (%) de remoción de Mn de Drenajes Ácidos de Mina "A" y "B" empleando nanoadsorbentes.

Fuente: Elaboración propia.

4.1.7 Análisis de resultados de los ensayos de remoción de Mn empleando MnO₂- α (residuo anódico industrial) y magnetita en Solución Acuosa Sintética y Efluentes de Mina ("V1" y "V2")

Los resultados de la remoción de manganeso de la Solución Acuosa Sintética y de los Efluentes Acuosos de Mina "V1" y "V2" empleando el residuo anódico industrial y la magnetita, en cantidades de 0.08gr en tiempos de 60 minutos, son mostrados en la **Tabla 4.6**. Se puede observar que en el Efluente Acuoso de Mina "V2" se logra el valor más bajo de concentración de Mn (2.2 mg/L).

Tabla 4.6. Resultados de laboratorio – Aplicación de **residuo anódico industrial ($MnO_2-\alpha$)** y **magnetita** para la remoción de manganeso en Drenajes Ácidos de Mina “A” y “B”

N° de muestra	Nanoadsorbentes	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
SMn-0	Ninguno	-	29.09
MP-SMn-1	0.08 gr – Magnetita, t = 60min	-	9.08
MP-SMn-2	0.08 gr - MnO_2 (Residuo Anódico Industrial), t = 60min	0.001	7.33
V1-0	Ninguno	0.056	27.24
MP-V1-1	0.08 gr – Magnetita, t = 60min	0.012	15.73
MP-V1-2	0.08 gr – MnO_2 (Residuo Anódico Industrial), t = 60min	-	8.03
V2-0	Ninguno	-	16.77
MP-V2-1	0.08 gr – Magnetita, t = 60min	N.M.	9.61
MP-V2-2	0.08 gr MnO_2 – (Residuo Anódico Industrial), t = 60min	N.M.	2.2

Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en la **Tabla 4.6**, ninguna de las concentraciones de hierro, excede los valores nacionales de regulación para efluentes y medio receptor, así como tampoco el rango más conservador, correspondiente a la British Columbia (0.3 – 1 mg/L); caso contrario se presenta para el manganeso, que excede inclusive el valor menos conservador establecido por la Guía Australiana para Ecosistema Acuático: Agua dulce (3.6 mg/L), en todos los casos, con excepción de la prueba MP-V2-2 que registró una concentración de 2.2 mg/L, representando el ensayo más efectivo.

Como en el caso anterior, para poder comparar los porcentajes (%) de remoción de manganeso de la Solución Acuosa Sintética y de Efluentes Acuosos de Mina “V1” y “V2” empleando la magnetita y el residuo anódico industrial ($MnO_2-\alpha$) se elaboró la **Tabla 4.7** donde se establece que se logra mayor remoción de manganeso en el Efluente Acuoso de Mina “V2”, con un 86.88%, mientras que en el Efluente Acuoso Sintético se logra remover un 74.80% y en el Efluente

Acuoso de Mina un 70.52% de Mn empleando el residuo anódico industrial ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$). También se observa en la **Figura 4.10**, que la magnetita es la que remueve la menor cantidad de Mn especialmente en los efluentes acuosos de mina. Por tanto, el nanoadsorbente más recomendable para la remoción del Mn es el residuo anódico industrial ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$) en tiempos de 60 minutos y en cantidades de muestra de 0.08gr tal como se observa en la **Figura 4.10**.

Tabla 4.7. Porcentaje (%) de Remoción de Mn en Efluente Sintético y en Efluente Acuoso Industrial

Muestra	Nanoadsorbente 0.08 gr (t=60 min)	pH	Mn (mg/L)	% remoción de Mn
MP-SMn-0 efluente sintético	Ninguno	5.65	29.09	-----
MP-SMn-1 efluente sintético	Magnetita	5.65	9.08	68.78
MP-SMn-2 efluente sintético	$\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ residuo anódico	5.65	7.33	74.80
MP-V1-0 efluente industrial	Ninguno	7.20	27.24	-----
MP-V1-1 efluente industrial	Magnetita	7.20	15.73	42.25
MP-V1-2 efluente industrial	$\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ residuo anódico	7.20	8.03	70.52
MP-V2-0 efluente industrial	Ninguno	6.45	16.77	-----
MP-V2-1 efluente industrial	Magnetita	6.45	9.61	42.69
MP-V2-2 efluente industrial	$\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ residuo anódico	6.45	2.2	86.88

Fuente: Elaboración propia.

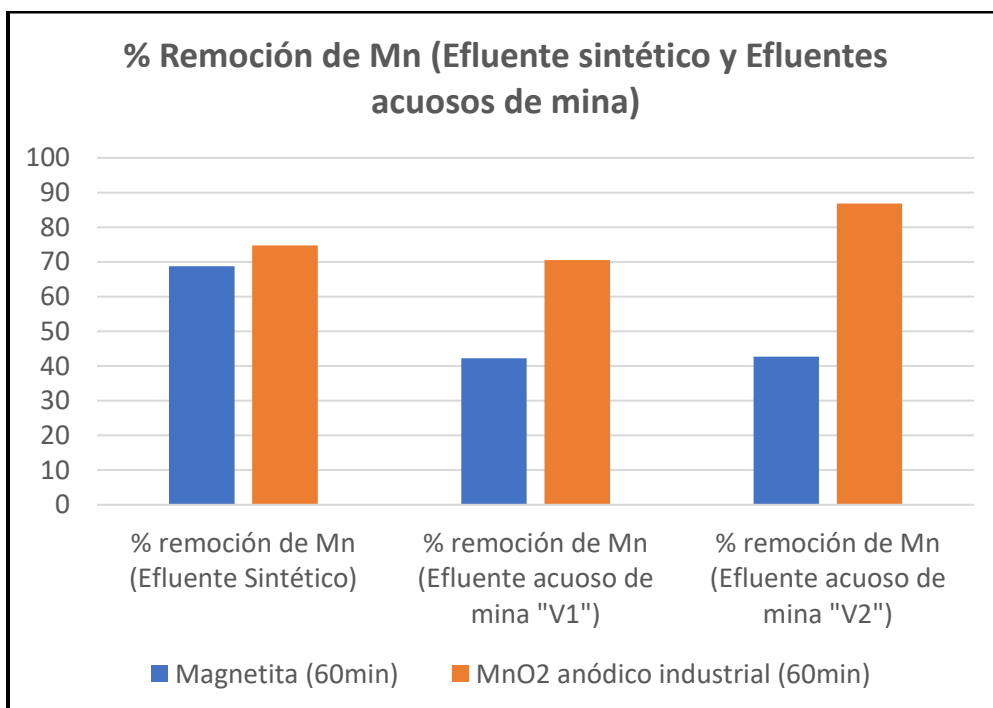


Figura 4.10. Porcentaje (%) de remoción de Mn de Efluente Acuoso Sintético y Efluentes Acuosos de Mina "V1" y "V2" empleando nanoadsorbentes

Fuente: Elaboración propia.

CONCLUSIONES

1. Los ensayos de sintetización de los nanomateriales de MnO_2 determinaron que correspondía al tipo $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$, siendo el precursor etanol el que sintetizó las partículas con mayor área superficial disponible ($109.20 \text{ m}^2/\text{gr}$).
2. Con referencia al residuo anódico industrial empleado, el análisis por Difracción de Rayos X (DRX) mostró que estaba constituido por dióxido de manganeso alfa ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$), con un tamaño de cristalito promedio de 14.82 nm , siendo viable su empleo en la experimentación como nanoadsorbente.
3. La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) confirmó que la morfología del residuo anódico era de forma de nanovarillas, mientras que el análisis EDS (acoplado al MEB) mostró porcentajes en peso de plomo y manganeso de 4.84% y 53.34% respectivamente, que corresponden a un residuo anódico industrial proveniente de la etapa de la electrolisis del zinc. Es importante precisar que la adsorción de Mn por parte de estos materiales mejoraría también el porcentaje original de este metal, mejorando su calidad y favoreciendo de esta manera la comercialización por parte de la empresa minera que lo vende a terceros especializados en la recuperación del Mn.
4. El ensayo de titulación a $\text{pH}=7$ determinó una remoción total del Fe, Al y Zn, mas no del Mn, lográndose únicamente un porcentaje de remoción del 80% para la muestra A y del 70% para la muestra B.
5. Con referencia a los ensayos de remoción a una dosis de 0.04 gr de Nanoadsorbentes, se determinó que la magnetita logra, a los 30 minutos , una remoción del 85% para la muestra A y 75% para la muestra B; en el caso del Residuo anódico ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$), a los 30 minutos se logró una remoción del 86% para la muestra A y 76% para la muestra, mientras que a los 60 minutos , un 88% para la muestra A y 78% para la muestra B.
6. Finalmente, a una dosis de 0.08 gr de Nanoadsorbentes y 60 minutos de exposición, se determinó que la magnetita logra una remoción del 42% para la muestra V1,

43% para la muestra V2 y 69% para la muestra sintética; en el caso del Residuo anódico ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$), logra una remoción del 71% para la muestra V1, 87% para la muestra V2 y 75% para la muestra sintética.

7. A partir de lo anterior, se concluye que el residuo anódico demostró tener una excelente capacidad de remoción de manganeso en efluentes acuosos ya que en tiempos de contacto relativamente cortos (60 minutos) se logró la remoción del 87% en concentraciones de 16.77 mg/L de manganeso, comparado con las experimentaciones de otros investigadores, que lograron el 80% de remoción con tiempos de exposición de 3.3 horas, y del 100% a una dosificación de 2.25 gr durante 6 horas, previa titulación a $\text{pH}=7$.
8. La magnetita como nanoadsorbente también puede remover manganeso, pero solo alcanza un porcentaje de remoción promedio de 50% en efluentes acuosos de mina, mientras que en drenajes ácidos de mina se obtuvieron porcentajes de remoción de Mn de 75 y 85%.
9. Finalmente, se puede establecer que el residuo anódico formado durante la electrolisis del zinc puede ser comercializado y empleado como nanoadsorbente para la remoción de manganeso de efluentes acuosos industriales y sintéticos.

RECOMENDACIONES

1. Ampliar los ensayos con el residuo anódico industrial para determinar la dosificación ideal para alcanzar una concentración inferior al valor ideal de 1 mg/L y/o la remoción total del Mn.
2. Realizar ensayos orientados a verificar la eficiencia de remoción del residuo anódico como adsorbente de otros metales.
3. Ampliar la investigación a efluentes con diferentes rangos de pH e introducir, por ejemplo, la variable sólidos disueltos como factor potencial de interferencia.
4. Ampliar la investigación sobre el empleo del alcohol etílico al 96% como precursor de los nanomateriales de MnO₂ sintético, ya que al ser de fácil acceso y bajo costo, es una alternativa que podría ser viable, de alcanzarse la escala nanométrica.
5. Ampliar la investigación sobre el empleo de magnetita a otras dosificaciones para determinar su máxima eficiencia de remoción para el Mn.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUIAR, A., XAVIER, G., & LADEIRA, A. (2010). *The use of limestone, lime and MnO₂ in the removal of soluble manganese from acid mine drainage*. Brazil: Water Pollution X 267.
- [2] AGUIAR, A., DUARTE, R., & LADEIRA, A. (2013). *The Application of MnO₂ in the Removal of Manganese from Acid Mine Water*. Brazil: Water Air Soil Pollut (2013) 224:1690.
- [3] ALI, I. (2012). *New generation adsorbents for water treatment*. India: American Chemical Society Publications.
- [4] BELTRÁN, J. (2020). *Recuperación del teluro del agua madre en la Refinería de Cobre de Ilo*. Obtenido de Revista Minería - Instituto de Ingenieros de Minas del Perú: <https://www.mineriaonline.com.pe/tecnico-cientifico/recuperacion-del-teluro--del-agua-madre-en-la-refineria-de-cobre-de-ilo>.
- [5] CAMARGO, F., DE LEUCAS, H., & LADEIRA, A. C. (2015). *Sorption/Oxidation of Manganese in Aqueous System*. Brazil: 10 th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference.
- [6] CAMPOS, M. & MARCHÁN, J. (2021). *Tesis: Avances, ventajas y desventajas de los nanomateriales en el tratamiento de aguas residuales: Una revisión sistemática*. Perú. Universidad César Vallejo.
- [7] CHINO, A. (2022). *Tesis: Nanohíbridos magnéticos para la nanorremediación de agua real contaminada con plomo*. Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- [8] DE LA CRUZ, Y. (2019). *Tesis: Efecto de la dosificación de lechada de cal en la remoción del manganeso del agua de mina de la UM Huarón 2018*. Perú. Universidad Continental.
- [9] DURÁN, J. (2016). *Tesis: Remoción del aluminio, manganeso y hierro de las aguas del río Auqui, para su potabilización, en la planta de tratamiento de agua potable de Bellavista, Huaraz - Ancash, Julio 2014 - junio 2015*. Perú. Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo.

- [10] HEVIÁNKOVÁ, S. & BESTOVÁ, I. (2007). *Removal of manganese from acid mine water*. República Checa: Journal of Mining and Metallurgy, 43 A (2007) 43 - 52.
- [11] HUIZA, A. & ORELLANA, W. (2015). *Tesis: Remoción de metales del drenaje ácido de mina mediante lecho pulsado de caliza del pasivo ambiental minero Apu Campanayoc I Huancavelica*. Perú. Universidad Nacional del Centro del Perú.
- [12] HUSNAIN, S. M., ASIM, U., YAQUB, A., SHAHZAD, F., & ABBAS, N. (2020). *Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review*. Pakistán: The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique.
- [13] ICONARU, S. et al (2016). *Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal*. *Applied Clay Science*. 134, pp. 128-135.
- [14] ISLAM, A., MORTON, D., JOHNSON, B. (2018). *Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater*. Australia: Journal of Water Process Engineering 26 (2018) 264–280.
- [15] JING-CHENG, X. et al (2009). *Iron and manganese removal by using manganese ore constructed wetlands in the reclamation of steel wastewater*. China: Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 309–317.
- [16] KURTZ, S., BILEK, F., SCHLENSTEDT, J. (2009). *Treating Mine Water contaminated with Iron, Manganese and high solid Carbon Loads under Tropical Conditions*. Alemania.
- [17] LI, Y., XU, Z., MA, H. (2019). *Removal of Manganese (II) from Acid Mine Wastewater: A Review of the Challenges and Opportunities with Special Emphasis on Mn-Oxidizing Bacteria and Microalgae*. China: Water 2019, 11, 2493; doi:10.3390/w11122493.
- [18] LITTER, M. I., QUICI, N., & MEICHTRY, M. (2018). *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. Estados Unidos: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
- [19] LOARTE, A. & SANABRIA, V. (2015). *Tesis: Efecto del pH y tipo de adsorbente en la remoción de manganeso de aguas superficiales contaminadas por relaves mineros*. Perú. Universidad Nacional del Centro del Perú.

- [20] LYU, C., YANG, X., ZHANG, S. (2017). *Preparation and performance of manganese-oxide-coated zeolite for the removal of manganese-contamination in groundwater*. China: Environmental Technology, 2019, VOL. 40, NO. 7, 878–887.
- [21] MAČINGOVÁ, E., UBALDINI, S., & LUPTÁKOVÁ, A. (2016). *Study of Manganese Removal in the Process of Mine Water Remediation*. Polonia: Inżynieria Mineralna — Styczeń – Czerwiec <2016> January – June, Journal of the Polish Mineral Engineering Society.
- [22] MATAMOROS, F. N. (2019). *Tesis: Evaluación Técnico-Económica de la remoción de manganeso desde soluciones acuosas mediante el uso de procesos de adsorción*. Chile. Universidad de Chile.
- [23] MINERÍA, M. D., CORFO, & CHILE, F. (2015). *Catastro de Medidas y Tecnologías para la Prevención, Control y Tratamiento del Drenaje Minero*. Chile: Fundación Chile.
- [24] ORELLANA, J. (2005). *Unidad Temática N° 6 - Tratamiento de las aguas*. Argentina: Ingeniería Sanitaria- UTN - FRRO.
- [25] ORIMOLADE, B., ADEKOLA, F., ADEBAYO, G. (2016). *Silica-coated magnetite nanoparticles as a novel adsorbent for the removal of Iron (II) and Manganese (II) from surface water: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies*. Marruecos. Moroccan Journal of Chemistry.
- [26] PINZA, J., IBÁÑEZ, J. P., PAGLIERO, A., & VERGARA, F. (2007). *Mecanismo de la formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos*. Chile: Revista de Metalurgia, 43. Enero-Febrero, 11-19.
- [27] POMA, S. (2015). *Tesis: Estimación de la remoción de cromo, hierro y manganeso mediante un humedal artificial utilizando Eichhornia crassipes*. Perú. Universidad Nacional del Callao.
- [28] QUÍMICA.ES. (02 de Junio de 2020). *QUÍMICA.ES - Enciclopedia*. Obtenido de <https://www.quimica.es/enciclopedia/Manganeso.html>.
- [29] RAYNER-CANHAM, G. (2006). *Química Inorgánica descriptiva - Segunda Edición*. México: Pearson Educación.
- [30] YANG, J. et al (2019). *Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals*. China: Tianjin University.

ANEXOS

- **ANEXO No.1: MATRIZ DE CONSISTENCIA**
- **ANEXO No.2: RESULTADOS DE LABORATORIO**
- **ANEXO No.3: CURRICULUM VITAE**

ANEXO No.1: MATRIZ DE CONSISTENCIA

“REMOCIÓN DE MANGANESO DE EFLUENTES ACUOSOS EMPLEANDO COMO NANOADSORBENTES DIÓXIDO DE MANGANESO Y MAGNETITA”

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	INDICADORES	DISEÑO METODOLÓGICO
<p><u>PROBLEMA GENERAL</u></p> <p>PG1: ¿Pueden los nanomateriales de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada) actuar como agentes nanoadsorbentes para la remoción del manganeso (Mn) presente en efluentes acuosos industriales (mineros) y sintéticos?</p> <p><u>PROBLEMAS ESPECÍFICOS</u></p> <p>PE1: ¿Puede el proceso de sintetización de dióxido de manganeso y magnetita (sustancia y precursores originales, velocidad y tiempo de mezcla y centrifugado) influir en la capacidad de remoción de los nanomateriales (nanoadsorbentes)?</p> <p>PE2: ¿Pueden los nanomateriales de residuo anódico industrial (MnO₂-α) ser eficientes para la remoción del Mn de las muestras?</p> <p>PE2: ¿Puede determinarse analíticamente la eficiencia de remoción a escala laboratorio de los nanomateriales empleados en la experimentación?</p>	<p><u>OBJETIVO GENERAL</u></p> <p>OG1: Comprobar a nivel de laboratorio la eficiencia de los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada) en la remoción del manganeso (Mn) presente en muestras de efluentes acuosos industriales (mineros) y sintética.</p> <p><u>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</u></p> <p>OE1: Sintetizar, a partir de diferentes precursores origen (etanol y metanol) los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso y magnetita, para su caracterización y empleo como agente de remoción.</p> <p>OE2: Caracterizar y determinar si el residuo anódico industrial (MnO₂-α) presenta una escala nanométrica.</p> <p>OE3: Sintetizar una muestra químicamente similar al de las muestras industriales para comparar las concentraciones de metales y pH originales.</p> <p>OE4: Titular las muestras para identificar la escala de pH más propicia (remoción preliminar de metales interferentes).</p> <p>OE4: Aplicar los nanoadsorbentes a concentraciones, tiempos y velocidades de agitación diferentes, para determinar el rango de dosificación y tiempo de remoción más eficiente.</p>	<p><u>HIPÓTESIS GENERAL</u></p> <p>HG1: Los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintético) y magnetita (sintética) logran la remoción de Mn en las muestras de efluentes acuosos industriales (mineros) y sintética.</p> <p><u>HIPÓTESIS ESPECÍFICAS</u></p> <p>HE1: Las características químicas de origen y reacción del agente de adsorción (nanomateriales de Fe₃O₄ y MnO₂) influyen en su eficiencia de remoción.</p> <p>HE2: Las características del cristalito del residuo anódico industrial (MnO₂-α) corresponden a la escala nanométrica, siendo viable para la remoción.</p> <p>HE3: Los ensayos de remoción indican que al menos uno de los nanoadsorbentes logra reducir el contenido de Mn en las muestras.</p>	<p><u>VARIABLES INDEPENDIENTES: X</u></p> <p>X1: Características químicas de las muestras de efluentes industriales (mineros) y sintética.</p> <p>X2: Características químicas de origen y reacción del agente de adsorción de los nanoadsorbentes de dióxido de manganeso (residuo industrial y sintetizado) y magnetita (sintetizada).</p> <p><u>VARIABLE DEPENDIENTE: Y</u></p> <p>Y1: Eficiencia en la remoción de manganeso (Mn)</p>	<p><u>INDICADORES DE X</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ind X1a: Potencial de hidrógeno (pH) ▪ Ind X1b: Concentración inicial de Mn (mg/l) ▪ Ind X1c: Concentración de otros metales (mg/l) ▪ Ind X2a: Sustancia origen (gr) ▪ Ind X2b: Tipo de precursor (ml) ▪ Ind X2c: Velocidad de mezcla (RPM) ▪ Ind X2d: Tiempo de mezcla y centrifugado (minutos) ▪ Ind X2e: pH requerido para la remoción (u.e.) ▪ Ind X2f: Tamaño de nanomateriales (nm) ▪ Ind X2g: Área superficial de las nanopartículas (nm²/gr) <p><u>INDICADORES DE Y</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ind Y1a: Concentración final de Mn (mg/l) ▪ Ind Y1b: Porcentaje de remoción (%) <p>$Porcentaje\ de\ remoción\ (\%) = \left(\frac{Conc.\ Mn\ Final}{Conc.\ Mn\ Inicial} \right) \times 100$</p> ▪ Ind Y1c: Tiempo de remoción (minutos)	<p><u>TIPO DE INVESTIGACIÓN</u></p> <p>Experimental, Aplicada, Descriptiva y Explicativa</p> <p><u>NIVEL DE INVESTIGACIÓN</u></p> <p>Exploratoria, Descriptiva y Explicativa</p> <p><u>DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN</u></p> <p>Experimental y Cuantitativa</p> <p><u>POBLACIÓN</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Drenaje ácido de mina. ▪ Sustancias precursoras para generación de muestra sintética. ▪ Sustancias y solventes precursores de nanomateriales potencialmente removedores de Mn en medio acuoso. ▪ Sustancias químicas para titulación. <p><u>MUESTRA</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Muestras de efluentes industriales mineros (dos con pH < 3 u.e., y dos con pH cercano a 7 u.e.); todas con contenido de Mn por encima de 20 mg/L. ▪ Muestra sintética de características similares. ▪ Nanomateriales de magnetita sintetizados en laboratorio. ▪ Nanomateriales de dióxido de manganeso sintetizados en laboratorio. ▪ Nanomateriales de residuo anódico industrial (MnO₂-α). <p><u>TÉCNICAS EN RECOLECCIÓN</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Medición del pH original de las muestras industriales y sintética, así como determinación del contenido metálico (prioridad Mn). ▪ Sintetización de muestra con contenido de Mn. ▪ Sintetización y caracterización de nanomateriales de dióxido de manganeso y magnetita. ▪ Caracterización de nanomateriales de residuo anódico industrial (MnO₂-α). ▪ Ensayos de remoción del Mn empleando los nanoadsorbentes caracterizados. ▪ Determinación de la concentración final de Mn. <p><u>INSTRUMENTOS</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Equipos y materiales de laboratorio. ▪ Sustancias y solventes precursores. ▪ Agua destilada. ▪ Laptop y softwares (Office) para el procesamiento y análisis de los resultados e informes.

ANEXO No.2: RESULTADOS DE LABORATORIO. Remoción de Mn empleando MnO₂ y magnetita en Drenajes Ácidos de Mina



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA
Laboratorio de Espectrometría

ANÁLISIS DE 18 SOLUCIONES

ATENCIÓN : Ing. E. Yoplac C./Curso :Hidrometalurgia
Recepción de muestras : Lima, 21 de Junio del 2019

RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SOLUCIONES

N°	Muestra	Fe(mg/L)	Mn(mg/L)	Zn(mg/L)	Al(mg/L)
1	A0	796.88	130.88	34.73	32.000
2	A1	0.001	23.26	0.001	0.001
3	A2	0.315	18.08	2.07	0.008
4	A3	0.371	15.48	2.09	0.992
5	A4	0.426	16.59	0.001	0.822
6	A5	0.503	19.18	0.001	0.261
7	B0	409.02	94.99	26.58	22.002
8	B1	0.001	28.83	0.001	0.001
9	B2	0.639	22.71	1.52	0.001
10	B3	0.210	21.31	1.96	0.112
11	B4	0.328	23.30	0.001	0.213
12	B5	0.485	23.51	0.001	0.100

N°	Muestra	Cr(mg/L)
13	C0	7.84
14	C1	6.60
15	C2	6.53
16	C3	4.78
17	C4	7.18
18	C5	5.75

Lima, 26 de Junio del 2019

MSc. Atilio Mendoza A.
Jefe Lab. Espectrometría



ANEXO No.3



Ley N°30035
Respositorio Nacional Digital



**UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
INGENIERIA**

**FORMULARIO DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN
ELECTRÓNICA EN EL PORTAL DEL REPOSITORIO INSTITUCIONAL
DE LA UNI**

1. DATOS PERSONALES

Apellidos y nombres: PACCINI RAMOS, MELINA GUADALUPE

D.N.I: 41712033

Teléfono casa: - celular: 954 692 567

Correos electrónicos: melinapaccini@gmail.com

2. DATOS ACADÉMICOS

Grado académico: Bachiller

Mención: Ingeniería Ambiental

3. DATOS DE LA TESIS

Título:

“Remoción de Manganeso de Efluentes Acuáticos Empleando como Nanoadsorbentes Dióxido de Manganeso y Magnetita”

Año de publicación: 2023

A través del presente, autorizo a la Biblioteca Central de la Universidad Nacional de Ingeniería, la publicación electrónica a texto completo en el Repositorio Institucional, el citado título.

Firma:

Fecha de recepción: 29/05/2023

ANEXO No.4: CURRICULUM VITAE
MELINA GUADALUPE PACCINI RAMOS
INGENIERA AMBIENTAL CIP N° 129572



DATOS PERSONALES

Nacionalidad : Peruana
Lugar de nacimiento : Jesús María, Lima – Perú
Fecha de nacimiento : 14 de diciembre de 1982
Email : melinapaccini@gmail.com

DATOS PROFESIONALES:

Grado académico : Egresada de la Maestría en Minería y Medio Ambiente
 Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).
 Lima, 2013.
Título profesional : Ingeniera Ambiental
 Universidad Nacional Federico Villarreal
 Lima, 2004.
Colegiatura : CIP N° 129572

ESPECIALIZACIÓN

Especialista en evaluación de impactos ambientales, elaboración de líneas bases ambientales, formulación de planes de manejo ambiental y programas de contingencia, además de estar familiarizada con los aspectos relacionados a la gestión de la seguridad y salud en el trabajo.

EXPERIENCIA

Ingeniera Ambiental egresada de la maestría en Minería y Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería. Se desempeña como Consultora Senior en el Área de Geoambiente de la Consultora SRK Consulting (Peru) S.A. Cuenta con más de 13 años de experiencia en la elaboración de Instrumentos de Gestión Ambiental para el Sector Minero y Energético: responsable y/o participante en Estudios de Impacto Ambiental Detallados (EIA) y Semidetallados (EIASd), Planes de Cierre de Minas (PCM), Evaluaciones Ambientales (EA), Informes Técnicos Sustentatorios (ITS), Memorias Técnicas Detalladas (MTD), entre otros, desde la recopilación de información en campo hasta el procesamiento en gabinete, y su sustentación frente al cliente y equipos revisores de las autoridades competentes. Asimismo, cuenta con experiencia en la evaluación de Instrumentos de Gestión Ambiental para los sectores agricultura, industria, hidrocarburos y construcción. Formó parte del Comité de Seguridad y Salud en el Trabajo (CSST) de SRK Consulting (Peru) S.A. hasta el periodo 2014 – 2016; entre los años 2019 y 2021, ejerció el cargo de Vicepresidenta del Comité de la Revista Ambiental del Capítulo de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – CIP Lima.

PUBLICACIÓN TÉCNICA

- PACCINI, M. 2011. “Generación y Caracterización de Residuos Sólidos Urbanos, Centro Poblado Menor Santa María de Huachipa, Lurigancho-Chosica”. Tesis para Obtener el Título Profesional de Ingeniera Ambiental. Universidad Nacional Federico Villarreal, Escuela de Ingeniería Ambiental. Lima, Perú.

EXPERIENCIA PROFESIONAL

Ene 2016 – Actual	SRK Consulting (Peru) S.A. (Antes SVS Ingenieros S.A.), Ingeniera de Proyectos / Consultora Senior
2009 – Dic. 2015	SVS Ingenieros S.A., Ingeniera de Proyectos. Ministerio de Agricultura, Dirección General de Asuntos Ambientales
2009	Agrarios, Ingeniera Ambiental. Instituto Nacional de Recursos Naturales – INRENA / Oficina de Gestión Ambiental Transectorial. Evaluación e Información de los Recursos Naturales – OGATEIRN – Ingeniera Ambiental.
2008 – 2009	
2006 – 2008	SVS Ingenieros S.A., Ingeniera Ambiental.

EXPERIENCIA CLAVE

Macusani Yellowcake S.A.C.

- Estudio de Impacto Ambiental Semidetallado del Proyecto de Exploración Chacaconiza (2022 – En elaboración)

Aurífera Tres Cruces S.A.

- Declaración de Impacto Ambiental del Proyecto de Exploración Minera Tres Cruces (2022 –En elaboración)

Compañía Minera Poderosa S.A.

- Segunda Modificación del Estudio de Impacto Ambiental Integrado de la Unidad de Producción Santa María (2020 – En elaboración)

Egejunin Tulumayo IV S.A.C.

- Primer Informe Técnico Sustentatorio para la Instalación de Componentes Auxiliares - Estudio de Impacto Ambiental de la Central Hidroeléctrica Tulumayo IV y Líneas de Transmisión Eléctrica Asociadas (2020)

Shahuindo S.A.C.

- Plan Ambiental Detallado (PAD) de la Unidad Minera Shahuindo (2020)

Trevali Perú S.A.C.

- Primer Informe Técnico Sustentatorio de la Primera Modificación del Estudio de Impacto Ambiental Detallado de la U.M. Santander (2019).

Nexa Resources S.A.

- Evaluación Ambiental del Funcionamiento de las Fajas 3, 4 y 5 de la Unidad Minera Cerro Lindo. Ica, Perú (2019).

Compañía Minera Milpo S.A.A.

- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental de la Unidad Minera Cerro Lindo para Ampliación de la Planta Concentradora a 22.5k TMD e Instalaciones Adicionales Ica – Perú (2015-2018).
- Memoria Técnica Detallada - Unidad Minera Cerro Lindo (2015).
- Actualización del Plan de cierre de Minas de la Unidad Minera Cerro Lindo (2011).

Sociedad Minera El Brocal S.A.

- Cuarto Informe Técnico Sustentatorio para la Unidad Minera Colquijirca (2018)
- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental de Marcapunta Norte (2014)
- Estudio de Impacto Ambiental para la Mina Marcapunta - Zonas Norte y Sur (2013).
- Modificación del Plan de Cierre de Minas de la Unidad Minera Colquijirca (2012).
- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto de Ampliación de Operaciones a 18000 TMD (2011).
- Estudio de Impacto Ambiental del Programa de Ampliación a 18 000 TPD (2009).

Mansfield Minera S.A.

- Plan de Cierre de Mina del Proyecto Lindero (2018-2019)

ICM Pachapaqui S.A.C.

- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental para el Proyecto de Expansión de la U.M. Pachapaqui a 3300 TMD (2014-2017).
- Actualización del Estudio de Impacto Ambiental Pachapaqui (2014).

Minera Yanacocha SRL

- Actualización del Plan de Cierre de Minas para las Instalaciones de Minera Yanacocha (2011).
- Segunda Modificación del Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto Suplementario Yanacocha Oeste (2011).
- Segunda Modificación del Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto Cerro Negro (2010).
- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto Cerro Negro (2009).

Compañía Minera Kolpa S.A.

- Informe Técnico Sustentatorio para el Recrecimiento del Depósito de Relaves C a la Cota 4365msnm (2015-2016).

Compañía Minera Ares S.A.C.

- Modificación del Estudio de Impacto Ambiental Unidad Operativa Arcata (2014).
- Informe Técnico Sustentatorio para la Confirmación de Reservas Mineras en la Unidad Operativa Arcata (2013).

Minera Suyamarca S.A.

- Plan de Cierre de Minas del Proyecto Inmaculada (2013).
- Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto Inmaculada (2012).

Minera La Zanja S.R.L.

- Visita Técnica como parte del Equipo de la OGATEIRN asignado a la Verificación Ambiental del área del Proyecto (2009).

CURSOS DE ACTUALIZACIÓN PROFESIONAL / FORMACIÓN 2018

- **Curso Internacional Virtual “Neurobiología del Aprendizaje y Control del Estrés para Efectivizarlo”**
 - **Duración:** Junio a octubre de 2018.
 - **Situación:** Certificado.
 - **Organiza y Certifica:** Red Educativa Mundial (REDEM), Neurocapital Humano y Centro de Capacitación e Investigación Pedagógica (CECIP).

2011

- **Curso de Actualización Profesional “Ley 29783/D.S. N°074-2009-EM/D.S. N°016-2009-EM: Auditoría de la Gestión de Seguridad, Higiene Minera y Salud Ocupacional de acuerdo al D.S. N° 055-2010-EM y su modificatoria D.S. N° 060-2010-EM”**
 - **Duración:** 23-25 de noviembre de 2011
 - **Situación:** Certificado.
 - **Organiza y Certifica:** Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).
- **Programa Integral “Sistemas Integrados de Gestión”**
 - **Duración:** Julio del 2011 – Enero del 2012
 - **Situación:** Certificado.
 - **Organiza y Certifica:** Instituto de Educación Superior en Perú (TECSUP).
- **Curso de Especialización “Evaluación de Impacto Ambiental con Aplicaciones de Sistema de Información Geográfico – SIG”**
 - **Duración:** 28 de Mayo del 2011 – 23 de Julio del 2011
 - **Situación:** Certificado.
 - **Organizan y Certifican:** Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) – Facultad de Ingeniería Ambiental (FIA).

2008

- **Diplomado en Gestión Ambiental y Evaluación de Impacto Ambiental**
 - **Duración:** 05 de Julio del 2008 – 03 de Enero del 2009
 - **Situación:** Diplomada.
 - **Organizan y Certifican:** Centro de Estudios Superiores y Actualización Profesional (CESAP) – Colegio de Ingenieros del Perú (CIP) Concejo Nacional (CN) – Universidad Nacional Federico Villarreal (UNFV) Facultad de Ingeniería Geográfica, Ambiental y Ecoturismo (FIGAE).

PARTICIPACIÓN EN EVENTOS, CURSOS Y TALLERES 2023

- Curso Virtual: “Redacción y ortografía”. Certifica: Dirección de Innovación Tecnológica en Educación (DITE) del Ministerio de Educación del Perú (En curso).

2022

- Curso: “La inteligencia Emocional en las Organizaciones”. Certifica: ESAN – ESAN Graduate School of Business.
- Curso Virtual: “La regulación ambiental para las actividades mineras”. Certifica: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.

2021

- Evento: “I Congreso Internacional de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Cambio Climático, Determinantes de la Salud y Economía Circular, en Industrias Extractivas, Sectores Productivos y Servicios” – CONIICA 2021. Certifica: Consejo Departamental de Lima - Capítulo de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Evento: “XIII Congreso Nacional de Minería” – CONAMIN 2021. Certifica: Consejo Departamental de Lima.
- Curso: Interpretación y Auditor Interno de las Normas ISO 14001:2015, ISO 45001:2018, ISO 50001:2018. Certifica: LAM GROUP S.A.C.
- Evento: “Concurso de Proyectos de Investigación Formativa ABET 2020-2”. Certifica como Jurado: Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ingeniería Ambiental.

2020

- Curso Taller Virtual: “Modelamiento ambiental en cuencas hidrográficas para la delimitación de fajas marginales y simulación de inundaciones”. Certifica: Capítulo de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - Colegio de Ingenieros del Perú - Consejo Departamental de Lima.
- Foro Internacional Virtual: “Día mundial del agua”. Certifica: Capítulo de Ingeniería Sanitaria y

Ambiental - Colegio de Ingenieros del Perú - Consejo Departamental de Lima.

- Taller Virtual: “Uso de las Habilidades Blandas y Tips para una convivencia sana en la Emergencia del COVID-19”. Certifica: Comisión de Desarrollo de Competencias Blandas para Ingenieros - Colegio de Ingenieros del Perú - Consejo Departamental de Lima.
- Capacitación Virtual: “Capacitación sobre COVID-19: Cómo Prevenir, Cuidarse y Protegerse. Fundamentos Clínicos de la Pandemia y Atención Oportuna”. Certifica: SRK Consulting (Peru) S.A.
- Curso Virtual: “Gestión de las emociones en tiempo de crisis por COVID-19”. Certifica: Grupo Educativo Capacítate Perú - Intégrate UNI.
- Capacitación Virtual: “Capacitación sobre COVID-19: Cuidados COVID-19, No automedicarse y Ergonomía en el Trabajo Remoto”. Certifica: SRK Consulting (Peru) S.A.

2019

- Taller de Marketing para Autores. Certifica: Editorial Saxo Yo Publico.
- Módulo II Gestión de la Seguridad y Salud en el Trabajo. Certifica: Pacífico EPS.
- Curso de Modelamiento Hidrológico en HEC-HMS. Certifica: RHydro Ingenieros.

2018

- Curso “Certificaciones Ambientales y Cierre de Minas”. Certifica: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.
- Curso In House Certificaciones Ambientales y Cierre de Minas. Certifica: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.

2016

- Curso de Actualización Profesional “Gestión de Sitios Contaminados – Remediación de Suelos”. Certifica: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).

2015

- Curso “Gestión de Proyectos Basado en el PMBOK - Versión 5”. Certifica: Colegio de Ingenieros del Perú – Consejo Departamental del Lima (CIP-CD Lima).

2014

- Curso de Especialización “Monitoreo Ocupacional: Agentes físicos, químicos, biológicos, Psicosociales y Evaluación de Factores de Riesgo Disergonómicos”. Certifica: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).
- Curso de Especialización “Educación Ambiental II”. Certifica: Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

2013

- Curso de Actualización “Gestión, Prevención y Control de la Contaminación en Agua, Aire y Suelo”. Certifica: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).

2012

- Curso de Especialización “Formación de Auditores Internos en Sistemas Integrados de Gestión ISO 9001:2008, ISO 14001:2004 y OHSAS 18001:2007”. Certifica: LAM Group S.A.C.

IDIOMAS

- Español (Nativo)
- Inglés (Nivel Intermedio)

PROGRAMAS INFORMÁTICOS (GENERALES E INGENIERILES)

- Microsoft Office: Word, Excel, Power Point (Certificada por la UNI en la versión 1998, actualmente a Nivel Usuario las versiones 2010 y 365).
- Autocad (Certificada por la UNI en la versión 2000, actualmente a Nivel Usuario las versiones 2014 y 2017).
- ArcGIS (A Nivel Usuario sin certificación - Sin experiencia actual).
- Adobe Acrobat Reader DC (A Nivel Intermedio sin certificación – De uso cotidiano).

REFERENCIAS PERSONALES

- Dr. Osvaldo Aduvire Pataca. Practice Leader Área de Geoambiente de SRK Consulting (Peru) S.A. – Jefe Directo actual. Teléfono: 995825680.
- Dra. Orfelinda Ávalo Cortez. Docente Investigadora de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica (FIGMM) de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) – Catedrática y actual Asesora de mi Tesis de Maestría. Teléfono: 936535505.
- Ing. Zaly Palacios Egoavil. Compañera de estudios en la Maestría. Teléfono: 949352323.

MELINA GUADALUPE PACCINI RAMOS

ENVIRONMENTAL ENGINEER CIP N° 129572



PERSONAL DATA:

Nationality : *Peruvian*
Place of birth : *Jesus Maria, Lima - Peru*
Date of birth : *December 14, 1982*
Email : *melinapaccini@gmail.com*

PROFESSIONAL DATA:

Academic degree : Graduate of the Master's Degree in Mining and Environment.
 Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).
 Lima, 2013.
Professional title : Environmental Engineer
 Universidad Nacional Federico Villarreal
 Lima, 2004.
Collegiate : CIP N°129572

SPECIALIZATION

Specialist in environmental impact assessment, elaboration of environmental baselines, formulation of environmental management plans and contingency programs, in addition to being familiar with aspects related to occupational health and safety management.

EXPERIENCE

Environmental Engineer with a Master's Degree in Mining and Environment from Universidad Nacional de Ingeniería. She works as a Senior Consultant in the Geoenvironmental Area of SRK Consulting (Peru) S.A. She has more than 13 years of experience in the elaboration of Environmental Management Instruments for the Mining and Energy Sector: responsible and/or participant in Detailed Environmental Impact Assessments (EIA) and Semi-Detailed (EIASd), Mine Closure Plans (PCM), Environmental Assessments (EA), Sustaining Technical Reports (ITS), Detailed Technical Memories (MTD), among others, from the collection of information in the field to the processing in the office, and its support to the client and review teams of the competent authorities. He also has experience in the evaluation of Environmental Management Instruments for the agriculture, industry, hydrocarbons and construction sectors.

She was part of the Occupational Safety and Health Committee (OSHC) of SRK Consulting (Peru) S.A. until the period 2014 - 2016; between the years 2019 and 2021, she held the position of Vice President of the Environmental Journal Committee of the Chapter of Sanitary and Environmental Engineering - CIP Lima..

TECHNICAL PUBLICATION

- PACCINI, M. 2011. "Generation and Characterization of Urban Solid Waste, Centro Poblado Menor Santa María de Huachipa, Lurigancho-Chosica". Thesis to obtain the Professional Title of Environmental Engineer. Universidad Nacional Federico Villarreal, School of Environmental Engineering. Lima, Peru.

PROFESSIONAL EXPERIENCE

Jan 2016 - Current SRK Consulting (Peru) S.A. (Formerly SVS Ingenieros S.A.), Project Engineer / Senior Consultant
2009 – Dec. 2015 SVS Ingenieros S.A., Project Engineer.
 Ministry of Agriculture, General Directorate of Agricultural
2009 Environmental Affairs, Environmental Engineer.
 Instituto Nacional de Recursos Naturales - INRENA / Oficina de Gestión
2008 – 2009 Ambiental Transectorial. Evaluación e Información de los Recursos Naturales -
 OGATEIRN - Environmental Engineer.
2006 – 2008 SVS Ingenieros S.A., Environmental Engineer.

KEY EXPERIENCE**Macusani Yellowcake S.A.C.**

- Semi-Detailed Environmental Impact Study for the Chacaconiza Exploration Project (2022 -Under development).

Aurífera Tres Cruces S.A.

- Environmental Impact Statement for the Tres Cruces Mining Exploration Project (2022 - In preparation).

Compañía Minera Poderosa S.A.

- Second Modification of the Integrated Environmental Impact Study of the Santa Maria Production Unit (2020 - Under development).

Egejunin Tulumayo IV S.A.C.

- First Technical Supporting Report for the Installation of Auxiliary Components - Environmental Impact Study for the Tulumayo IV Hydroelectric Power Plant and Associated Power Transmission Lines (2020).

Shahuindo S.A.C.

- Detailed Environmental Plan (DEP) of the Shahuindo Mining Unit (2020).

Trevali Perú S.A.C.

- First Technical Supporting Report of the First Detailed Environmental Impact Study of the U.M.Santander (2019).

Nexa Resources S.A.

- Environmental Assessment of the Operation of the Fajas 3, 4 and 5 of the Cerro Lindo Mining Unit. Ica, Peru (2019).

Compañía Minera Milpo S.A.A.

- Modification of the Environmental Impact Study of the Cerro Lindo Mining Unit for the Expansion of the Concentrator Plant to 22.5k TMD and Additional Facilities Ica - Peru (2015- 2018).
- Detailed Technical Report - Cerro Lindo Mining Unit (2015).
- Update of the Mine Closure Plan for the Cerro Lindo Mining Unit (2011).

Sociedad Minera El Brocal S.A.

- Fourth Technical Supporting Report for the Colquijirca Mining Unit (2018)
- Modification of the Environmental Impact Study of Marcapunta Norte (2014)
- Environmental Impact Study for Marcapunta Mine - North and South Zones (2013).
- Modification of the Mine Closure Plan of the Colquijirca Mining Unit (2012).
- Modification of the Environmental Impact Study of the Project to Expand Operations to 18,000MTD (2011).
- Environmental Impact Study for the 18,000 TPD Expansion Program (2009).

Mansfield Minera S.A.

- Mine Closure Plan for the Lindero Project (2018-2019).

ICM Pachapaqui S.A.C.

- Modification of the Environmental Impact Study for the Pachapaqui M.U. Expansion Project to 3300 MTD (2014-2017).
- Update of the Environmental Impact Study Pachapaqui (2014).

Minera Yanacocha SRL

- Mine Closure Plan Update for Minera Yanacocha Facilities (2011).
- Second Modification of the Environmental Impact Study for the Yanacocha West Supplemental Project (2011).
- Second Modification of the Environmental Impact Study of the Cerro Negro Project (2010).
- Modification of the Environmental Impact Study of the Cerro Negro Project (2009).

Compañía Minera Kolpa S.A.

- Technical Supporting Report for the Tailings Repository C at 4365 masl (2015-2016).

Compañía Minera Ares S.A.C.

- Modification of the Environmental Impact Study of the Arcata Operating Unit (2014).
- Technical Supporting Report for the Confirmation of Mineral Reserves at the Arcata Operating Unit (2013).

Minera Suyamarca S.A.

- Inmaculada Project Mine Closure Plan (2013).
- Environmental Impact Study for the Inmaculada Project (2012).

Minera La Zanja S.R.L.

- Technical Visit as part of the OGATEIRN Team assigned to the Environmental Verification of the Project area (2009).

PROFESSIONAL UPDATING / TRAINING COURSES 2018

- *International Virtual Course "Neurobiology of Learning and Stress Management for Effective Learning"*.
 - **Duration:** June to October 2018.
 - **Status:** Certified.
 - **Organized and certified by:** Red Educativa Mundial (REDEM), Neurocapital Humano and Centro de Capacitación e Investigación Pedagógica (CECIP).

2011

- *Professional Updating Course "Law 29783/D.S. N°074-2009-EM/D.S. N°016-2009-EM: Safety, Mining Hygiene and Occupational Health Management Audit according to D.S. N° 055-2010-EM and its amendment D.S. N° 060-2010-EM"*.
 - **Duration:** November 23-25, 2011
 - **Status:** Certified.
 - **Organized and certified by:** Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).
- *Integral Program "Integrated Management Systems"*.
 - **Duration:** July 2011 - January 2012
 - **Status:** Certified.
 - **Organized and certified by:** Instituto de Educación Superior en Perú (TECSUP).
- *Specialization Course "Environmental Impact Assessment with Geographic Information System Applications - GIS"*.
 - **Duration:** May 28, 2011 - July 23, 2011
 - **Status:** Certified.
 - **Organized and certified by:** Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) - Facultad de Ingeniería Ambiental (FIA).

2008

- *Diploma in Environmental Management and Environmental Impact Assessment*
 - **Duration:** July 05, 2008 - January 03, 2009
 - **Status:** Graduate.
 - **Organized and certified by:** Centro de Estudios Superiores y Actualización Profesional (CESAP) - Colegio de Ingenieros del Perú (CIP) Concejo Nacional (CN) - Universidad Nacional Federico Villarreal (UNFV) Facultad de Ingeniería Geográfica, Ambiental y Ecoturismo (FIGAE).

PARTICIPATION IN EVENTS, COURSES AND WORKSHOPS 2023

- Virtual Course: "Writing and spelling". Certified by: Dirección de Innovación Tecnológica en Educación (DITE) of the Ministerio de Educación del Perú (In progress).

2022

- Course: "Emotional Intelligence in Organizations". Certified by: ESAN - ESAN Graduate School of Business.
- Virtual Course: "Environmental regulation for mining activities". Certified by: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.

2021

- Event: "I International Congress on Environmental Engineering and Sciences: Climate Change, Health Determinants and Circular Economy in Extractive Industries, Productive Sectors and Services" - CONIICA 2021. Certified by: Consejo Departamental de Lima - Capítulo de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Event: "XIII National Mining Congress" - CONAMIN 2021. Certified by: Consejo Departamental de Lima.
- Course: Interpretation and Internal Auditor of ISO 14001:2015, ISO 45001:2018, ISO 50001:2018. Certifies: LAM GROUP S.A.C.
- Event: "ABET 2020-2 Formative Research Project Competition". Certified as Jury: Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ingeniería Ambiental.

2020

- Virtual Workshop Course: "Environmental modeling in watersheds for the delimitation of marginal strips and flood simulation". Certified by: Capítulo de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - Colegio de Ingenieros del Perú - Consejo Departamental de Lima.

- International Virtual Forum: "World Water Day". Certified by: Colegio de Ingenieros del Perú -Consejo Departamental de Lima.
- Virtual Workshop: "Use of Soft Skills and Tips for a healthy coexistence in the COVID-19 Emergency". Certified by: Comisión de Desarrollo de Competencias Blandas para Ingenieros - Colegio de Ingenieros del Perú - Consejo Departamental de Lima.
- Virtual Training: "Training on COVID-19: How to Prevent, Take Care and Protect Yourself. Clinical Fundamentals of the Pandemic and Timely Attention". Certified by: SRK Consulting (Peru) S.A.
- Virtual Course: "Management of emotions in times of crisis by COVID-19". Certified by: GrupoEducativo Capacítate Perú - Intégrate UNI.
- Virtual Training: "Training on COVID-19: COVID-19 Care, Do not self-medicate and Ergonomics in Remote Work". Certifies: SRK Consulting (Peru) S.A.

2019

- Marketing Workshop for Authors. Certified by: Editorial Saxo Yo Publico.
- Module II Occupational Health and Safety Management. Certifies: Pacífico EPS.
- Hydrologic Modeling Course in HEC-HMS. Certified by: RHydro Ingenieros.

2018

- Course "Environmental Certifications and Mine Closure". Certified by: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.
- In House Course Environmental Certifications and Mine Closure. Certified by: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.

2016

- Professional Updating Course "Contaminated Sites Management - Soil Remediation". Certified by: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).

2015

- Course "Project Management Based on PMBOK - Version 5". Certified by: Colegio de Ingenieros del Perú – Consejo Departamental del Lima (CIP-CD Lima).

2014

- Specialization Course "Occupational Monitoring: Physical, Chemical, Biological, Biological, Psychosocial Agents and Evaluation of Dysergonomic Risk Factors". Certified by: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).
- Specialization Course "Environmental Education II". Certified by: Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

2013

- Refresher Course "Management, Prevention and Control of Water, Air and Soil Contamination". Certified by: Instituto de Capacitación y Actualización Profesional en Ingeniería (ICAP).

2012

- Specialization Course "Training of Internal Auditors in Integrated Management Systems ISO 9001:2008, ISO 14001:2004 and OHSAS 18001:2007". Certified by: LAM Group S.A.C.

LANGUAGES

- Spanish (Native)
- English (Intermediate Level)

SOFTWARE (GENERAL AND ENGINEERING)

- Microsoft Office: Word, Excel, Power Point (Certified by UNI in the 1998 version, currently at User Level versions 2010 and 365).
- Autocad (Certified by UNI in version 2000, currently at User Level versions 2014 and 2017).
- ArcGIS (User Level without certification - No current experience).
- Adobe Acrobat Reader DC (Intermediate level without certification - For everyday use).

PERSONAL REFERENCES

- Dr. Osvaldo Aduvire Pataca. Practice Leader Geoenvironmental Area of SRK Consulting (Peru) S.A. - Current Direct Manager. Telephone: 995825680.
- Dr. Orfelinda Ávalo Cortez. Research Professor of the Faculty of Geological, Mining and Metallurgical Engineering (FIGMM) of the National University of Engineering (UNI) - Professor and current advisor of my Master's Thesis. Telephone: 936535505.

Eng. Zaly Palacios Egoavil. Fellow student in the Master's program. Telephone: 949352323