

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



Evaluación de la remoción de metales pesados utilizando la
cianobacteria *nostoc sp* como alternativa de bioadsorbente

Tesis para obtener el grado académico de Maestra en Química
que presenta:

Cinthia Vanessa Rojas Damián

Asesora:

Maribel Giovana Guzmán Córdova

Lima, 2023

Informe de Similitud

Yo, Maribel Giovana Guzmán Córdova, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesora de la tesis trabajo de investigación titulado “Evaluación de la remoción de metales pesados utilizando la cianobacteria *nostoc sp* como alternativa de bioadsorbente”, de la Cinthia Vanessa Rojas Damián, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 16%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 12/12/2023.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lima, 14 de diciembre de 2023

<u>Guzmán Córdova Maribel Giovana</u>	
DNI: 08681397	Firma
ORCID: 0000-0002-7954-7679	

Agradecimientos

En primer lugar, doy gracias a Dios por haberme dado la oportunidad de seguir creciendo en el ámbito académico. Por la oportunidad de aprendizaje que pude tener dentro de la universidad.

Agradezco a la Dra. Maribel Guzmán por aceptarme dentro de su laboratorio de investigación, por su ayuda, comprensión y guía que me dio en este camino de la tesis.

A Claudia Toledo, por su ayuda incondicional dentro del laboratorio y también por ser una mano de ayuda siempre que lo necesité.

A mis padres por su apoyo incondicional en este proceso, por sostenerme en todo momento por creer en mí y alentarme a seguir en este proceso.

A mi niña, Giannina, por ser paciente conmigo y comprensible durante este proceso.

A mi bebe en el cielo, porque se tengo que seguir adelante para un día volvernos a encontrar.

Y a todos, que en alguna parte de este proceso me ayudaron y me alentaron a seguir adelante.

Resumen

En el Perú, como en la mayor parte del mundo, la actividad minera ha significado una fuente de grandes beneficios como generación de empleos e infraestructura, permitiendo el desarrollo de las comunidades y poblaciones aledañas, pero a la vez ha ocasionado problemas ambientales. Muchos de los residuos mineros llegan a los cuerpos de agua contaminándolas con metales pesados como el arsénico, cadmio, mercurio, plomo, entre otros.

Para tratar el problema de la afectación de los cuerpos de agua se han propuesto procesos de remediación químicos, físico y biológicos. Sin embargo, muchos de ellos poseen diversas desventajas sus altos costos, su instalación, la accesibilidad del método, entre otros. Por tal razón la biorremediación o remediación biológica, es la mejor manera para eliminar y/o reducir agentes contaminantes del medio ambiente.

Este trabajo propone la remoción de metales tales como el Cd y Cu por medio de la cianobacteria *Nostoc sp.* Se plantea su uso porque además de ser de fácil accesibilidad, es una alternativa biológica y amigable con el medio ambiente. La cianobacteria se une a los metales por medio de complejos, transportándolos a lugares de la célula donde no son tóxicos, produciendo así la disminución de la concentración de estos elementos tóxicos.

Tabla de Contenido

Resumen.....	1
Agradecimientos.....	1
Tabla de Contenido.....	2
Lista de figuras.....	4
Lista de tablas.....	5
Lista de abreviaturas.....	6
Capítulo 1: Introducción.....	8
Capítulo 2: Objetivos.....	19
2.1 Objetivo general.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 3: Materiales y métodos.....	20
3.1 Reactivos.....	20
3.2 Equipos.....	20
3.3 Técnicas Analíticas.....	21
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
3.3.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	21
3.3.3 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	22
3.3.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR/NIR).....	22
3.4 Metodología.....	22
3.4.1 Caracterización del adsorbente.....	22
3.4.2 Estudio de la adsorción de As, Cd, Cu y Pb.....	23
3.4.3 Ensayo de adsorción de Cd y Cu.....	25
3.4.4 Ensayo de adsorción con soluciones de relave minero.....	25
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	27

4.1	Caracterización de la muestra de Cushuro	27
4.1.1	Análisis por EDS-SEM	27
4.1.2	Análisis por FTIR	28
4.1.3	Punto de carga cero.....	29
4.1.4	Contenido de metales por digestión vía seca y vía húmeda	31
4.2	Ensayos de adsorción	31
4.2.1	Variación de la concentración del metal	31
4.2.2	Variación de la cantidad de absorbente	32
4.2.3	Variación de tiempo	35
4.2.4	Variación de pH	36
4.2.5	Ensayo de adsorción de Cu y Cd.....	37
4.2.6	Ensayo de adsorción con soluciones acuosas de relaves mineros .	39
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.....		42
5.1	Conclusiones.....	42
5.2	Recomendaciones	43
Capítulo 6: Referencias bibliográficas		44

Lista de figuras

Figura 1. Cushuro, Nostoc sp., diferentes tamaños y colores.	12
Figura 2. Estructura de una cianobacteria. Adaptado de Biorender ¹¹	14
Figura 3. Metalotioneína y su unión con el cadmio ¹⁸	17
Figura 4.(a) Estructura de la fitoquelatina-2 y (b) modelo de la interacción en la FQ y Cu ¹⁹	18
Figura 5. Ensayo de remoción en el agitador orbital.	23
Figura 6. Aspectos iniciales de las soluciones generadas de los relaves.	26
Figura 7 Micrografía SEM del cushuro y resultados semicuantitativos del EDS.	27
Figura 8. Micrografías SEM del cushuro (a) 90X y (b)220X	28
Figura 9. Espectro FTIR de la muestra de cushuro.	29
Figura 10. Gráficos del punto de carga cero: (a) pH final vs pH inicial, (b) Δ pH vs pH inicial.	30
Figura 11. Variación de la concentración del elemento respecto a su concentración inicial.	32
Figura 12. Variación de la concentración del metal respecto a la cantidad del absorbente.	33
Figura 13. Variación de la concentración del metal respecto al tiempo.	35
Figura 14. Cinética de adsorción para Cd, Cu, Pb y As.	36
Figura 15. Variación de la concentración del metal respecto al pH.	36
Figura 16. Espectro FTIR del cushuro después de la remoción de (a) cobre y (b) cadmio.	38

Lista de tablas

Tabla 1. <i>Clasificación taxonómica del cushuro</i> ¹⁰	13
Tabla 2. Parámetros de lectura en el espectrofotómetro de adsorción.	21
Tabla 3. Resultados de la digestión por vía seca y húmeda.	31
Tabla 4. Resultados de remoción en función de la concentración de cada elemento.....	32
Tabla 5. Resultados de remoción en función de la variación de cantidad de adsorbente.	33
Tabla 6. Capacidad de adsorción (mg/g) en el proceso de adsorción de Cd, Cu, Pb y As a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia con diferentes masas de cushuro.	34
Tabla 7. Parámetros de adsorción para Cd, Cu, Pb y As de los modelos de Langmuir y Freundlich.....	34
Tabla 8. Resultados de remoción en función de la variación del tiempo.....	35
Tabla 9. Resultados de remoción en función de la variación de pH.....	37
Tabla 10. Variación de la remoción de Cd y Cu en soluciones mixtas de diferentes concentraciones.	37
Tabla 11. Caracterización de las soluciones acuosas obtenidas de relaves mineros.....	39
Tabla 12. Resultados de la remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Quiruvilca.	40
Tabla 13. Resultados de remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Cerro Lindo.	40
Tabla 14. Resultados de remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Marcapunta.	41

Lista de abreviaturas

ANA	Autoridad Nacional del Agua
C_e	Concentración del adsorbato en el equilibrio
ECA	Estándares de Calidad Ambiental
EDS	Energy Disperse X-ray Spectroscopy
FQ	Fitoquelatinas
FTIR/NIR	Espectroscopía infrarroja
ICP-AES	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
IGA	Instrumento de Gestión Ambiental
K_F	Constante de Freundlich
LMP	Límites máximos permisibles
MT	Metalotioneínas
n_F	Factor de heterogeneidad

PTAR	Plantas de tratamiento de aguas residuales
PZC	Punto de carga cero
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_m	Capacidad máxima de adsorción teórica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SUNAAS	Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento



Capítulo 1: Introducción

1.1 La contaminación de agua

El agua es una necesidad básica del ser humano, cada adulto debería consumir entre 2 y 3 litros de agua por día. El agua para consumo humano debería estar microbiológicamente aceptable para evitar contraer enfermedades gastrointestinales como la diarrea, deshidratación o tifoidea. Sin embargo, también se debe hacer énfasis en el aspecto químico del agua ya que pueden acarrear problemas de salud graves por la presencia de sustancias químicas en el agua¹.

Las sustancias químicas llegan a los cuerpos de agua por las diferentes industrias, ya sea por vertidos legales o ilegales de las fábricas, las fugas de los oleoductos o las operaciones de fracturación hidráulica (*fracking*)².

Si bien, se están tomando medidas para la regulación y acciones legales contra los que contaminan cuerpos de agua aún hay mucho que hacer para evitar la acumulación y transporte de los contaminantes presentes en el agua. Por ejemplo, en Perú la Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNAAS) en su último informe del año 2022 registró muchas plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) que no contaban con la tecnología necesaria para cumplir con los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para el agua. En ese mismo reporte se hace mención que el 90% de las PTAR operan sin autorización de vertimiento o reúso, lo que implica que no cuentan con el Instrumento de Gestión Ambiental (IGA) aprobado por la autoridad ambiental y por lo tanto no están cumpliendo con los Límites máximos permisibles (LMP)³.

La contaminación del agua potable también puede producirse a través de las propias tuberías si el agua no se trata adecuadamente, se presenta muy ácida o con poco contenido mineral lo que provoca que la corrosión de

las tuberías⁴. Un ejemplo de ello ocurrió en Flint (Michigan; Estados Unidos) y otras ciudades en donde el agua potable se contaminó con plomo procedente de tuberías obsoletas. Otro contaminante del agua potable es el arsénico, el cual puede proceder de depósitos naturales, pero también de residuos industriales².

Por otro lado, la actividad minera es una fuente importante de la contaminación del ambiente y particularmente del agua, en especial la minería informal que no cumple con los estándares requeridos. Muchos de los metales pesados llegan al agua por medio de la minería ilegal. Numerosas investigaciones llevadas a cabo por instituciones como la Autoridad Nacional del Agua (ANA) en múltiples cuencas hidrográficas de la zona de Madre de Dios revelan elevadas concentraciones de contaminación por metales pesados, entre ellos mercurio, arsénico, plomo, cadmio y níquel ⁵.

1.2 Técnicas de remoción de contaminantes en agua (metales pesados)

Debido a la creciente industrialización, y el uso de metales dentro de la industria, se ha producido la contaminación ambiental debido a metales pesados. Se han estudiado y aun se siguen investigando como remover estos metales del medio ambiente. Entre ellos se pueden encontrar los métodos que se mencionan a continuación:

1.2.1 Precipitación química

Es una de las técnicas más usadas por su costo económico. La separación o remoción se hace usando un precipitante químico o coagulante como la cal, alumbre o incluso un polímero orgánico⁶. Posterior a la precipitación, la eliminación de los residuos generados se hace por sedimentación y floculación⁷.

1.2.2 Electrodiálisis

Para remover iones metálicos, emplea una membrana semipermeable bajo el efecto de un potencial eléctrico. Actualmente esta técnica utiliza membranas selectivas de iones en plantas grandes para dicha eliminación⁶. Este método utiliza láminas o películas porosas de

resinas de intercambio iónico con una baja permeabilidad relativa al agua para eliminar iones contaminantes cargados de hasta $0,0001 \mu\text{m}$.⁷.

Otro método basado en membranas incluye la destilación por membranas y la separación de líquidos. La destilación por membrana es un proceso híbrido impulsado térmicamente que consta de cámaras frías y calientes separadas por una membrana hidrofóbica microporosa. Sin embargo, la separación de membrana líquida se basa en una fase líquida o una fase de capa delgada que actúa como una barrera entre dos fases acuosas⁶.

1.2.3 Coagulación y floculación

La desestabilización de un coloide por neutralización de sus cargas es llamada coagulación. Por otro lado, la floculación es la acumulación de partículas desestabilizantes mediante un mecanismo por el cual los floculos formados se aglomeran. Floculantes como aluminio, sulfato ferroso o cloruro férrico son usados ampliamente en este proceso. Estos métodos son comúnmente usados para remover los siguientes iones Cu^{2+} , Pb^{2+} , As^{2+} , Se^{2+} , Cr^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Ni^{2+} , entre otros⁶.

1.2.4 Flotación

Un método importante para remover metales pesados es la flotación. Hay algunas variantes de este método como la flotación con aire disuelto, flotación-ión y precipitación. El proceso de flotación-ionización se basa en la utilización de agentes tensioactivos (surfactantes) para impartir especies metálicas iónicas a las aguas residuales hidrófobas y, a continuación, utilizar burbujas de aire para eliminar las especies hidrófobas⁷.

1.2.5 Intercambio iónico

El intercambio iónico es el proceso de trasladar iones de una solución a una matriz sólida, que libera iones con la misma carga, pero de distinto tipo. El intercambio iónico es un método físico de separación cuando no se producen cambios químicos en los iones intercambiados.⁷.

Este método tiene muchas ventajas como la baja producción de lodos, tiende a ser un proceso más selectivo, además de presentar una alta eficiencia en la remoción de iones metálicos en aguas contaminadas con los mismos⁸.

1.2.6 Métodos de remoción foto catalítica

Usando luz y semiconductores estos métodos se aplican a procesos simples de tratamiento de agua residuales. Hay tres pasos básicos que involucran este método, esto es, foto generación de portadores cargados, separación de portadores cargados y difusión a la superficie foto catalítica seguida de una reacción redox en la superficie del fotocatalizador⁶.

1.2.7 Fitorremediación

Es el uso de las plantas y los microbios del suelo asociados para reducir las concentraciones o los efectos tóxicos de los contaminantes en los ambientes. Es una tecnología relativamente reciente y se percibe como rentable, eficiente, respetuoso del medio ambiente, y con buena aceptación del público⁸.

1.2.8 Métodos basados en la adsorción

Para una variedad de metales los procesos basados en adsorción son ampliamente usados. El carbón activado es frecuentemente usado como un adsorbente en el tratamiento de aguas residuales en las industrias⁶. Entre otros adsorbentes se puede encontrar los nanotubos de carbonos, arcillas, biopolímeros, Zeolitas, perlas de sílice y plantas o desechos lignocelulósico⁸.

1.3 Adsorbente:

Una sustancia adsorbente es aquella que presenta una gran capacidad de retener sobre su superficie otro componente en un efluente líquido o gaseoso.

Estas sustancias son sólidas y muy porosas, presentando una gran área superficial y una gran capacidad para tener otras sustancias. Entre los diversos adsorbentes podemos mencionar: zeolitas, carbón activado, entre otros.

1.3.1 Cushuro

El cushuro es una cianobacteria, que comúnmente llaman alga por el color verde azulado que posee, también se encuentra en color verde oliva o marrón. Su tamaño llega a oscilar entre 10 a 25 mm⁹. En los departamentos de Ancash, Junín, Cajamarca, Huánuco, Cusco y Puno, así como en otros ambientes altoandinos altamente húmedos, crecen particularmente durante la estación lluviosa, formando colonias esféricas y gelatinosas que flotan libremente a lo largo de los bordes de las superficies de lagos y lagunas¹⁰; por lo cual, su recolección y obtención es sencilla porque se hace manualmente, lo que no implica gastos económicos.



Figura 1. Cushuro, *Nostoc sp.*, diferentes tamaños y colores.

Actualmente, se viene usando el *Nostoc sp.* en la alimentación por su alto contenido de proteínas, calcio y hierro. Por lo cual, se promueve su uso para combatir y prevenir la anemia y otras enfermedades. Es considerado un superalimento porque además de las proteínas también contiene vitaminas B tales como B1, B2, B5 y B8, que ayudan a estabilizar el sistema nervioso¹⁰.

Tabla 1. *Clasificación taxonómica del cushuro*¹⁰.

Nombre científico	Nostoc sp.
Dominio	Bacteria
Filo	Cyanobacteria
Clase	Cyanophyceae
Subclase	Nostocophycidae
Orden	Nostocales
Familia	Nostocaceae
Especie	<i>Nostoc sphaericum</i> VAUCHER EX BORNET & FLAHAULT, 1886
Nombres Comunes	Alga, cushuro, llayta, llullucha, murmunta.

El cushuro desintoxica el organismo y provee colágeno a la piel¹⁰ por lo que la industria de la cosmética ha mostrado interés en estos beneficios. Por ello, se está considerado en la producción de mascarillas, cremas, lociones y champú⁹.

Se han reportado estudios de la producción de bioetanol a partir del cushuro, para su uso como combustible y también para ser empleado en optimizar las condiciones fértiles de los suelos, a fin de proporcionar un mayor rendimiento a los cultivos^{9,10}.

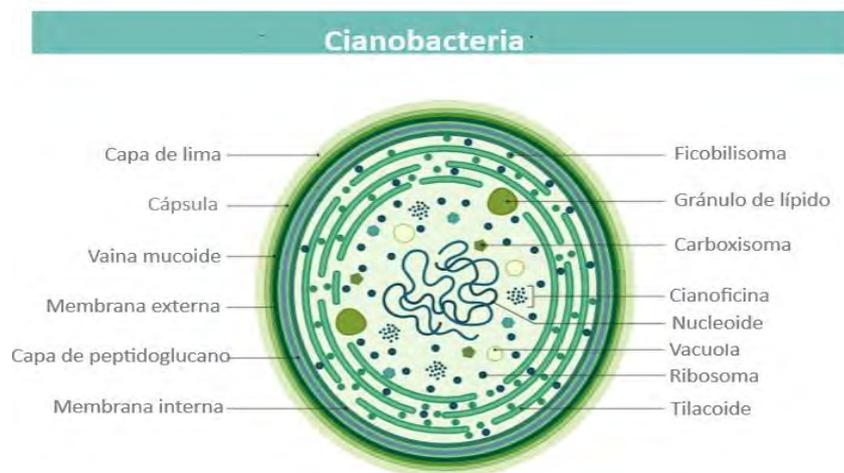


Figura 2. Estructura de una cianobacteria. Adaptado de Biorender¹¹.

1.4 Mecanismo de adsorción

En el tratamiento de aguas, la adsorción se utiliza para la remoción de metales pesados y de otras sustancias con el fin de que pueda ser usada nuevamente. El proceso que se lleva a cabo es la adsorción sólido-líquido, que es el contacto que tiene el adsorbente (sólido), con la fase líquida (que es el agua contaminada).

La adsorción pueda ser descrita por medio de las isothermas de adsorción, que se pueden describir como la relación que se obtiene cuando el material adsorbido se determina en función de la concentración del adsorbente a una temperatura fija¹². Las isothermas que modelan la adsorción sólido-líquido son la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich.

1.4.1 Isoterma de Langmuir

La suposición de la isoterma de Langmuir se basa en el hecho de que la obtención del equilibrio se da cuando hay saturación del adsorbente por las sustancias adsorbidas de la monocapa¹².

La isoterma de Langmuir se fundamenta en cuatro supuestos¹³:

- La adsorción se limita a la cobertura de la monocapa.
- Sólo una molécula de adsorbato puede estar presente a la vez en cada sitio.

- Cada sitio tiene una superficie uniforme y es energéticamente equivalente.
- La capacidad de adsorción de una molécula en un lugar concreto no se ve afectada por la ocupación de sus vecinas.

La isoterma de Langmuir se describe en la siguiente ecuación:

$$q_e = Q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

La forma lineal de la isoterma es;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e \quad (2)$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg/L), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L), b es una constante que relaciona la afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente; y Q_m es la capacidad de saturación de la monocapa que está expresada teóricamente¹².

1.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que tiene en cuenta la interferencia de la capa monomolecular adsorbente del soluto. Sin embargo, se basa en la suposición de que existe una superficie heterogénea que posee el adsorbente, de modo que los sitios de unión no son similares. La siguiente ecuación proporciona la isoterma en la fase líquida:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

La forma lineal de la isoterma es:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (4)$$

Donde k_F es la constante de Freundlich y n_F es el factor de heterogeneidad. Esta isoterma intenta incorporar el papel de las interacciones adsorbato-adsorbato en la superficie.

1.5 Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC= point zero charge) es el valor de pH al cual la carga superficial del material adsorbente es cero o neutra, es decir que el número de sitios positivos y negativos es igual¹³. Esto no quiere decir que en el pH del PZC no exista carga, sino que hay igual cantidad de cargas negativas y positivas. Es importante, hallar el PZC de un material porque permite saber a el valor de pH en el cual la remoción será más efectiva. Un PZC bajo indicará que el adsorbente es adecuado para tratar efluentes contaminados con cationes, mientras que un PZC alto indica que el adsorbente será adecuado para la captura de aniones¹⁵.

El método de la adición de sal es frecuentemente usado para hallar el PZC de los sustratos orgánicos. En la literatura se ha registrado, que es un método adecuado para hallar el PZC para adsorbentes orgánicos¹⁵, además de ser sencillo y fácilmente replicable.

1.6 Mecanismos de resistencia a metales tóxicos

Cuando un organismo se encuentra expuesto a metales tóxicos que no son esenciales para él, este responde con la formación de compuestos quelantes a nivel intracelular. Entre los complejos quelantes podemos mencionar metalotioneínas (MT) y fitoquelatinas (FQ), que son compuestos biosintetizados por el organismo para disminuir el estrés oxidativo generados por los metales pesados¹⁶.

1.6.1 Metalotioneína

Las metalotioneínas están presentes en los organismos vivos y cumplen funciones importantes tanto para el suministro de metales esenciales a la célula y para el transporte de metales tóxicos a otros orgánulos. Esto se debe a que son proteínas ricas en cisteínas, con un bajo peso molecular. También se ha sugerido que actúan como eliminadores de radicales libres, protegiendo así a las células del estrés oxidativo¹⁷.

Aunque inicialmente las MTs fueron encontradas en células de riñón de caballo, se han reportado MTs diferentes familias entre ellas en células animales, plantas, hongos y bacterias¹⁷.

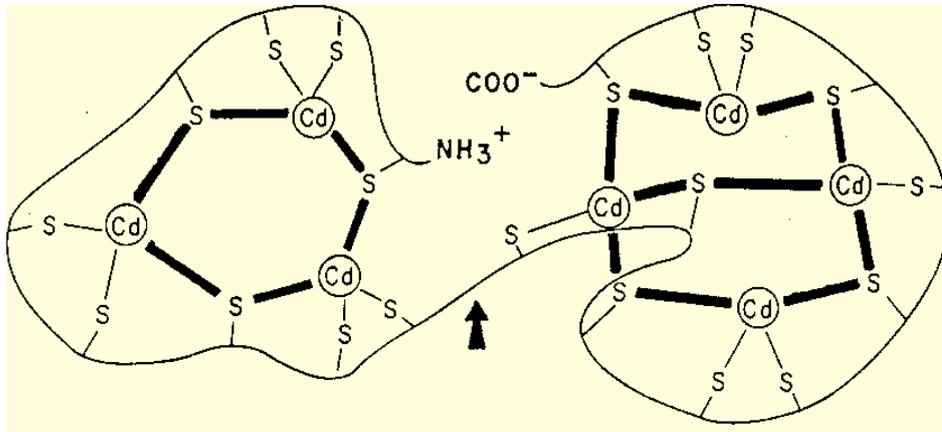
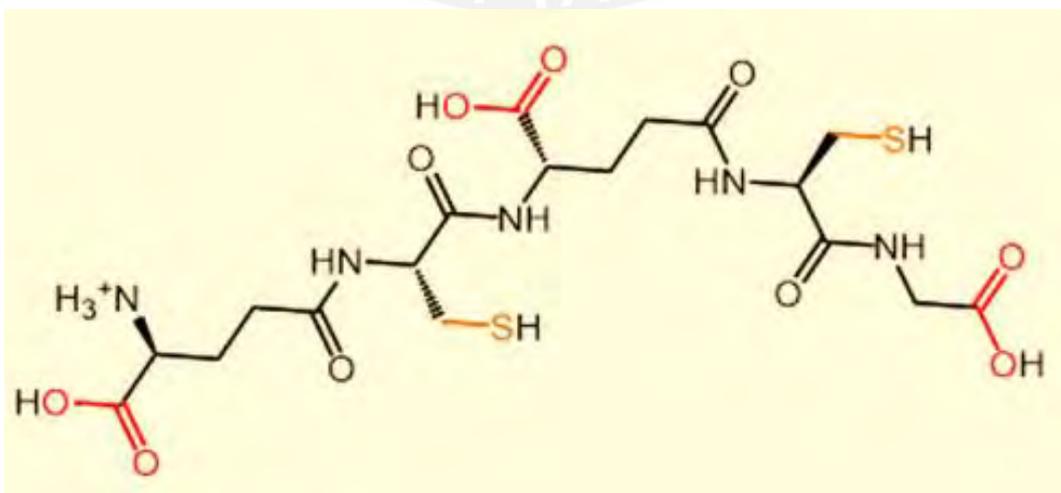


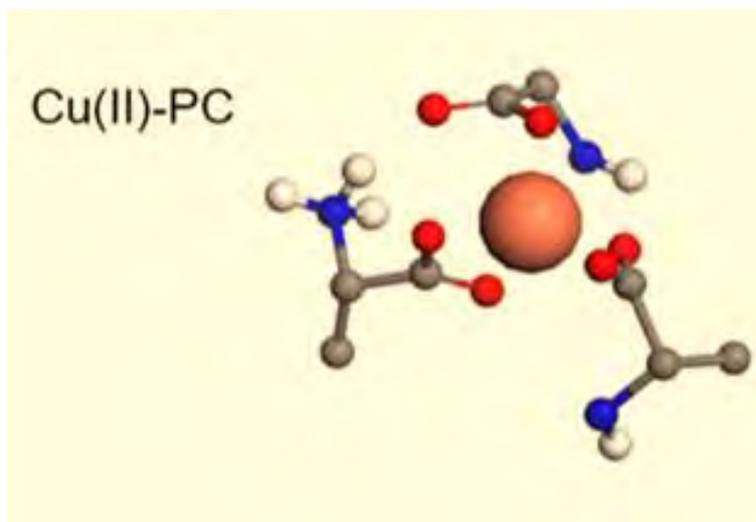
Figura 3. Metalotioneína y su unión con el cadmio¹⁸.

1.6.2 Fitoquelatinas

Las fitoquelatinas son pequeños polipéptidos ricos en cisteína de bajo peso molecular. Hasta la fecha, las fitoquelatinas no sólo se encuentran en las plantas, sino que también en hongos y otros organismos. Las fitoquelatinas son una de las clases más importantes de quelantes de metales que contrarrestan sus efectos nocivos. Los complejos que forman, las fitoquelatinas, son de naturaleza muy estable y se secuestran en los compartimentos vacuolares de las plantas, donde el efecto tóxico de los metales es menos preocupante¹⁶.



(a)



(b)

Figura 4.(a) Estructura de la fitoquelatina-2 y (b) modelo de la interacción en la FQ y Cu^{19} .



Capítulo 2: Objetivos

2.1 Objetivo general

- Evaluar la capacidad de adsorción de metales pesados por la cianobacteria *Nostoc sp.*

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la cianobacteria *Nostoc sp.*,
- Determinar las condiciones óptimas de adsorción (pH, tiempo, concentración del adsorbente y del adsorbato) para la remoción de As, Cd, Cu y Pb.
- Evaluar la interferencia iónica en la remoción Cd y Cu.
- Estudiar la cinética de adsorción de los metales Cd, Pb, As y Cu por la cianobacteria *Nostoc sp.*
- Analizar la capacidad de adsorción de las cianobacterias en una muestra acuosa real procedente de residuos mineros.

Capítulo 3: Materiales y métodos

A continuación, se presenta una lista de los materiales, reactivos y técnicas utilizados en este estudio.

3.1 Reactivos

Nombre N°CAS	Proveedor Pureza	Masa molar (g/mol)	Fórmula química
Cloruro de cadmio	Sigma >99 %	183,32	CdCl ₂
Sulfato de plomo	Sigma >99 %	303,26	PbSO ₄
Trióxido de arsénico	Sigma >99 %	197,84	As ₂ O ₃
Sulfato de cobre	Sigma >99 %	159,61	CuSO ₄
Estándar de Cd 1000 mg/L	Merck	-	-
Estándar de Cu	Cp-Chem	-	-
Estándar de As	Cp-Chem	-	-
Estándar de Pb	Cp-Chem	-	-
Estándar de Ca	Cp-Chem	-	-
Estándar de Fe	Cp-Chem	-	-

3.2 Equipos

Equipo	Marca
Estufa	Heraus Kendro Laboratory Products, typ B6
Mufla	Carbolite LMF3 BAC2
Agitador orbital	GFL 3017
pH-metro	Hanna Instruments HI 2213
Oxímetro	Hanna Instruments HI 9146
Conductímetro	Hanna Instruments HI 8733
Turbidímetro	Hanna Instruments C 114

3.3 Técnicas Analíticas

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Centro de Caracterización por Microanálisis (CAM) está equipado con un SEM FEI Quanta 650 con un rango de tensión de aceleración de 3 a 10 kV, que se utilizó para los análisis por SEM. El sistema Ametek EDAX, que está conectado al aparato SEM, se utilizó para realizar los ensayos EDS.

3.3.2 Espectroscopía de absorción atómica

Se empleó el equipo de espectroscopia de absorción atómica Varian 240FS, ubicado en el Laboratorio de Medio Ambiente y Análisis Químico de Minerales de la Sección de Ingeniería de Minas.

Tabla 2. Parámetros de lectura en el espectrofotómetro de adsorción.

Parámetros	Elementos					
	Cd	Cu	Pb	As	Ca	Fe
Tiempo de medida (s)	3	3	3	5	3	3
Tiempo de retardo (s)	2	2	2	5	2	2
Corriente de lampara (mA)	4	8	10	10	10	7
Longitud de onda (nm)	228,8	342,8	217	193,7	422,7	248,3
Tipo de llama	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno	N ₂ O / Acetileno	N ₂ O / Acetileno	N ₂ O / Acetileno
Flujo de aire (L/min)	3,5	3,5	3,5	---	---	---
Flujo de acetileno (L/min)	1,5	1,5	1,5	4,5	3,5	4,5
Flujo de N ₂ O (L/min)	---	---	---	3,5	4,5	3,5

3.3.3 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Se hizo uso del equipo de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) Agilent 7850, ubicado en el Instituto de Corrosión y Protección (ICP-PUCP). Los análisis se hicieron utilizando el método EPA 200.8 (1994).

3.3.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR/NIR)

Se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR/NIR) marca Perkin Elmer (Frontier) que está ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección de Química. El rango de medidas que se estableció fue de 4000-380 cm^{-1} . Los espectros fueron procesados utilizando el software Origin 8.0.

3.4 Metodología

3.4.1 Caracterización del adsorbente

Una cierta cantidad de cushuro fresco fue colocada en cinta de cobre sobre porta muestras de acero inoxidable para los análisis por EDS-SEM. Del mismo modo el cushuro seco y molido, también fue colocado en cinta de cobre y analizado. El microscopio fue trabajado a condiciones de "Environmental Mode" por tratarse de muestras biológicas.

Para el análisis por FTIR la muestra de cushuro fue secada a 40 °C por 24 horas. Luego se pulverizó y tamizó con malla 200 (74 micrones). La cantidad mínima requerida para el análisis fue de 5 mg en modo seco y disperso.

Para hallar el punto de carga cero se prepararon varios matraces con 40 mL de una solución de NaNO_3 0,05 M, se ajustó el pH de cada matraz entre 2 y 10, adicionando la cantidad necesaria de HNO_3 0,1 M y NaOH 0,1 M. A cada matraz se le adicionó 0,2 g de la muestra de cushuro, las soluciones estuvieron en agitación por 24 horas a temperatura

ambiente. Transcurrido el tiempo, se midió el pH final de la solución con el que se trazó los gráficos para hallar el PZC.

3.4.2 Estudio de la adsorción de As, Cd, Cu y Pb

El estudio de la adsorción del cushuro con los elementos se realizó en 4 etapas:

- i. Variación de la concentración del elemento
- ii. Variación del pH
- iii. Variación del peso del cushuro
- iv. Variación del tiempo

Se trabajó individualmente con soluciones preparadas de cada elemento.

- **Variación de la concentración del metal**

Para esta parte del estudio, se colocaron en un matraz con 50 mL una solución del elemento a estudiar a diferentes concentraciones con 100mg de cushuro, pH 5 por un tiempo de 4 horas en el agitador orbital por 160 rpm. Las concentraciones de estudio fueron 5; 11; 16; 22; 27 y 33,5 ppm. Todas las soluciones tenían un pH 5. Cada ensayo se realizó por duplicado, luego del tiempo de contacto se filtró la solución al vacío (con papel Whatman N° 42). La solución obtenida fue recolectada y analizada por espectroscopía de absorción atómica para evaluar la variación de la concentración del elemento en estudio.



Figura 5. Ensayo de remoción en el agitador orbital.

- **Variación del pH**

Para el estudio del efecto del pH, se colocó en un matraz con 50 mL de solución del elemento con una concentración de 33,5 ppm con 100 mg de cushuro. El tiempo de adsorción fue de 4 horas y el pH fue variando de 1, 2, 3, 4, 5 y 6. El ajuste del pH se hizo con unas soluciones de H₂SO₄ 0,1 M o NaOH 0,1 M. Cada ensayo se realizó por duplicado, luego del tiempo de contacto se filtró la solución al vacío. La solución obtenida fue recolectada y analizada por espectroscopía de absorción atómica para evaluar la variación de la concentración del elemento y la influencia del pH en dicha variación.

- **Variación del peso del cushuro**

Para evaluar la cantidad del adsorbente, se colocó en un matraz 50 mL de solución del elemento (33.5 ppm) con diferentes cantidades de cushuro, por un tiempo de 4 horas y a pH 5. Las cantidades del adsorbente utilizadas en esta parte del estudio fueron 20, 40, 60, 80 y 100 mg. Cada ensayo se realizó por duplicado, transcurrido el tiempo de contacto se filtró la solución al vacío. La solución obtenida fue analizada por espectroscopía de absorción atómica para evaluar la variación de concentración del elemento y la influencia de la cantidad del adsorbente en el proceso de remoción.

- **Variación del tiempo**

Para el estudio del tiempo de contacto, se colocó en un matraz 50 mL de solución del elemento a evaluar (33.5 ppm) con 100mg de cushuro, a un pH 5 y variando el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente. Los tiempos de estudio fueron 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas. Cada ensayo se realizó por duplicado, luego del tiempo establecido para cada ensayo se filtró la solución al vacío. La solución obtenida fue analizada por espectroscopía de absorción atómica para evaluar la variación de la concentración del elemento y la influencia del tiempo en dicha variación.

3.4.3 Ensayo de adsorción de Cd y Cu

Con el fin de evaluar las posibles interferencias en la adsorción de metales, se prepararon soluciones mixtas de Cd y Cu las cuales fueron sometidas al proceso de adsorción. Se utilizaron 50 mL de la solución mixta, a un pH = 5, tiempo de contacto de 4 horas y 100 mg de cushuro. Las soluciones mixtas (Cd:Cu) fueron preparadas en la siguiente relación 3:1, 1:1 y 1:3. El proceso de adsorción se hizo con la ayuda del agitador orbital a 160 rpm. Luego del tiempo transcurrido se filtró al vacío y se reservó la solución para su posterior análisis por absorción atómica.

3.4.4 Ensayo de adsorción con soluciones de relave minero

Para este ensayo de adsorción, se utilizaron tres soluciones reales producto del contacto de agua con un relave minero de distintas procedencias.

- i. Relave de la mina Quiruvilca (Santiago de Chuco, La Libertad).
- ii. Relave de la mina Marcapunta (Colquijirca, Pasco).
- iii. Relave de la mina Cerro Lindo (Chincha, Ica).

Para generar las soluciones, se pesó 1 kg del relave seco el cual fue colocado en una bandeja con agua. Esta muestra fue expuesta al aire libre durante al menos cuatro semanas a fin de generar una solución ácida. Transcurrido el tiempo, se filtró la solución de relave con filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm .

Para el ensayo se puso en contacto 100mL de la solución de relave con 200 mg del adsorbente cushuro por 2 horas en agitación orbital a 160 rpm. El pH no se varió para ninguna de las soluciones, sino que se trabajó con el pH de la solución generada por el relave.

Posteriormente, se filtró la solución al vacío y se reservó la solución para su evaluación por ICP-MS antes y después del proceso de remoción.

- **Caracterización de las soluciones producidas por el relave minero**

Cada una de las soluciones obtenidas del relave minero fueron caracterizadas, para ello se midió el pH, turbidez, conductividad, oxígeno y sólidos disueltos.



Figura 6. Aspectos iniciales de las soluciones generadas de los relaves.



Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Caracterización de la muestra de Cushuro

4.1.1 Análisis por EDS-SEM

La muestra de cushuro fresco fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y a la vez fue analizado semi cuantitativamente por Energy Disperse X-ray Spectroscopy (EDS). El espectro EDS (Figura 7) muestra los picos de emisión de L y K para calcio ($L\alpha = 0,34$ keV, $K\alpha = 3,69$ keV y $K\beta = 4,01$ keV); K para el carbón ($K\alpha = 0,28$ keV), oxígeno ($K\alpha = 0,53$ keV) y azufre ($K\alpha = 2,31$ keV). Los picos de emisión a $0,86$ eV ($L\alpha$), $8,05$ eV ($K\alpha$) y $8,90$ eV ($K\beta$) corresponden al cobre proveniente de la cinta portamuestra. Del análisis semicuantitativo por EDS (Figura 7) se puede observar el alto contenido de C y O, esto debido a que es una célula y como tal puede presentar proteínas, lípidos, carbohidratos y ácidos nucleicos ²⁰. Así mismo, se puede observar la forma esférica de la muestra analizada, en este caso con un diámetro promedio de 2.317 mm (Figura 8a).

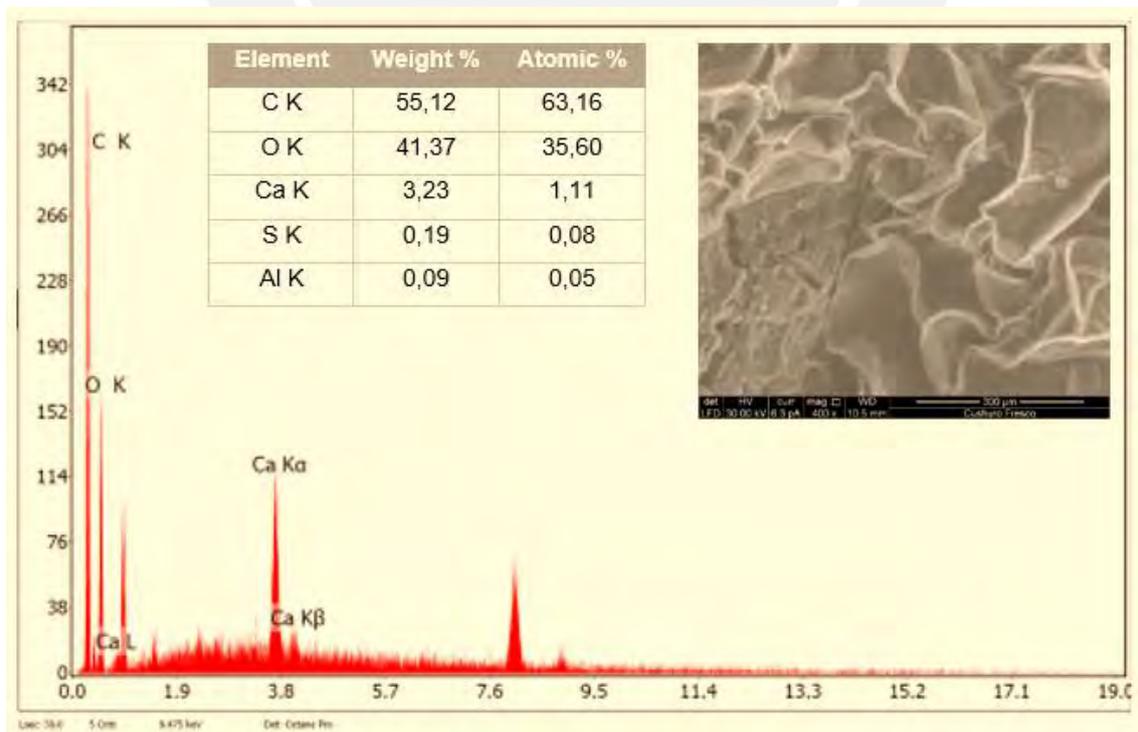


Figura 7 Micrografía SEM del cushuro y resultados semicuantitativos del EDS.

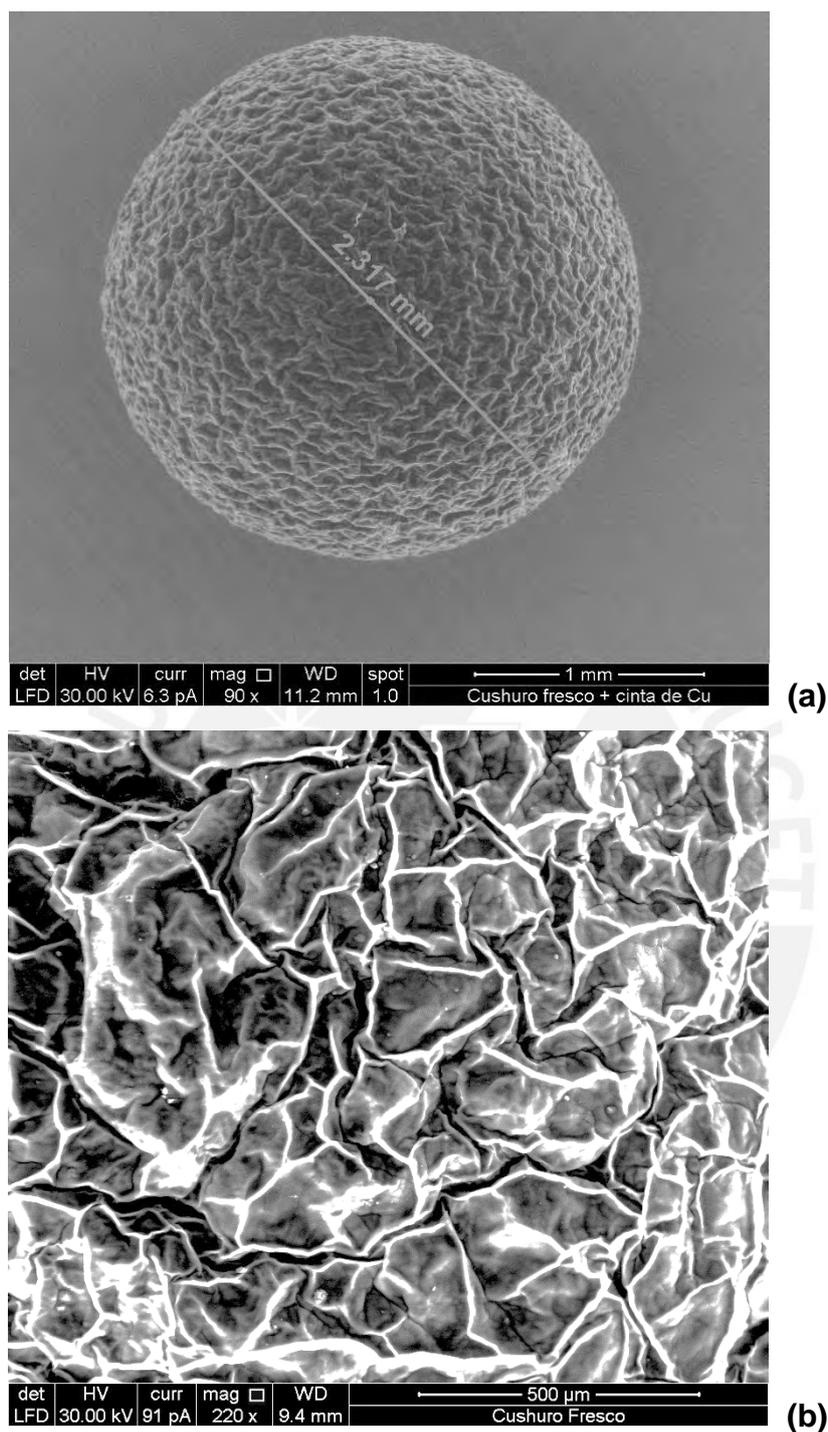


Figura 8. Micrografías SEM del cushuro (a) 90X y (b) 220X

4.1.2 Análisis por FTIR

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en la muestra de cushuro se empleó la espectroscopía FTIR. En el espectro obtenido (Figura 9) es posible identificar las señales características principalmente de las vibraciones de los grupos C-O, N-H a 1620 y 1520

respectivamente, lo cual puede deberse a los enlaces peptídicos que pueda tener el cushuro. Además, también se observan un grupo de señales entre 500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} que puede deberse a la huella dactilar de los ácidos nucleicos²¹.

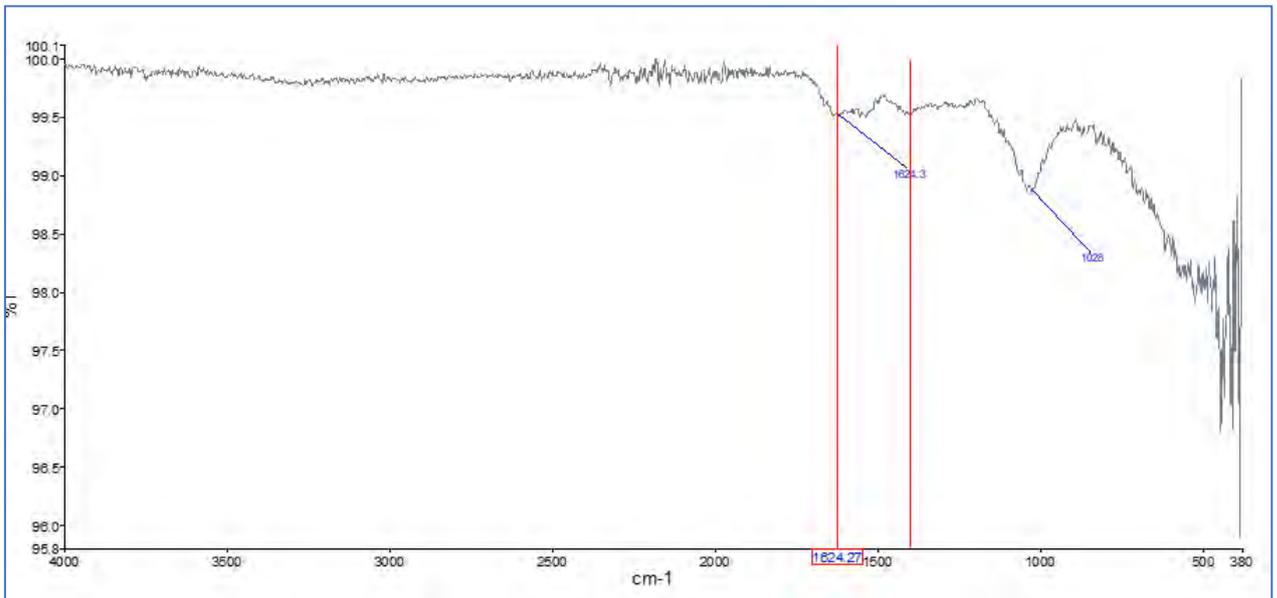
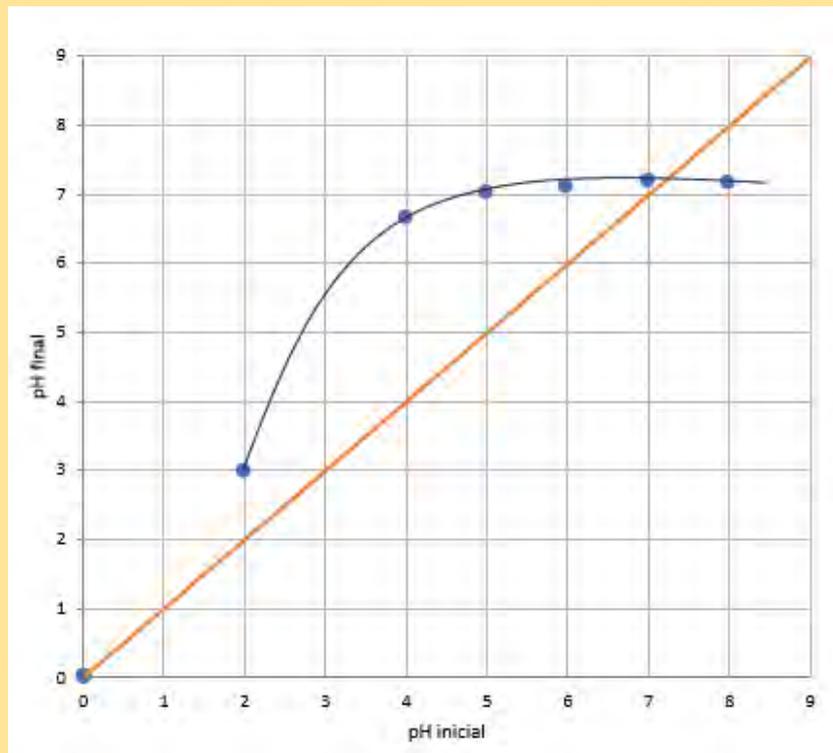


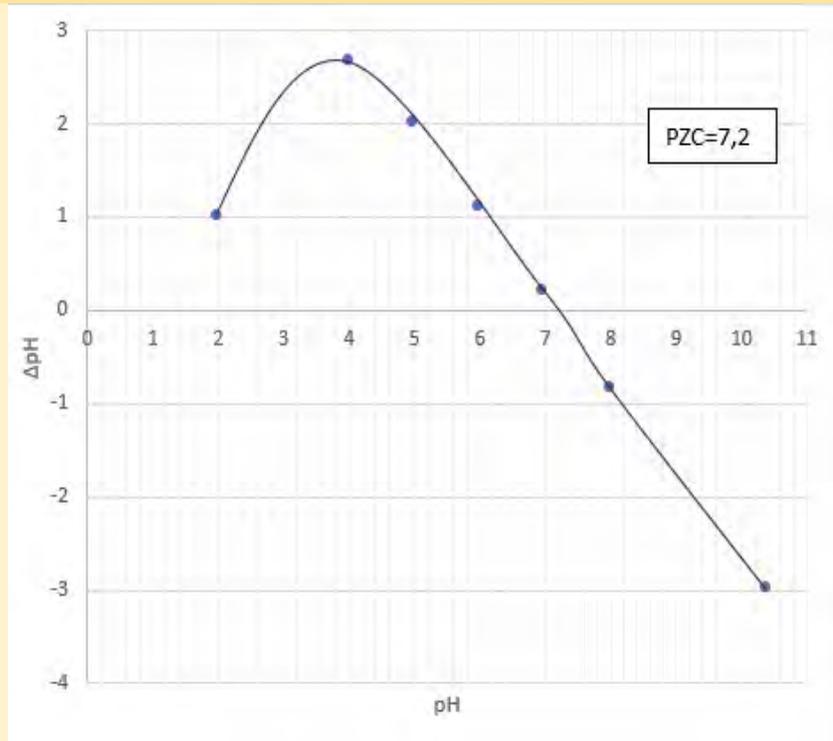
Figura 9. Espectro FTIR de la muestra de cushuro.

4.1.3 Punto de carga cero

Para hallar el punto de carga cero (PZC) se trazaron los valores de pH final versus el pH inicial (Figura 4a). Se determinó el PZC mediante la intersección de la curva con la diagonal que sale del punto cero. Mientras que en la Figura 4b se trazó la variación de pH (ΔpH) versus el pH inicial. El PZC se determinó en el punto de intersección cuando el $\Delta\text{pH}=0$. Para ambos gráficos, el punto de carga cero del cushuro fue 7,2. Este es el pH al que se puede tener una mejor absorción de metales u otros compuestos.



(a)



(b)

Figura 10. Gráficos del punto de carga cero: (a) pH final vs pH inicial, (b) Δ pH vs pH inicial.

4.1.4 Contenido de metales por digestión vía seca y vía húmeda

La muestra del cushuro fue sometida a análisis químico previa digestión por vía seca y húmeda. Los resultados se muestran en la Tabla 3. La presencia de metales en la muestra de Cushuro se puede deber a la afinidad del *Nostoc sp* hacia los metales, por lo que una contaminación inicial de este adsorbente es muy probable. Por otro lado, el alto contenido de Fe y de Ca confirman la literatura, que consideran al Cushuro como un super alimento^{9,10}.

Tabla 3. Resultados de la digestión por vía seca y húmeda.

Elemento	Vía seca	Vía húmeda
	Concentración en mg/g	Concentración en mg/g
Cd	0,075	0,034
Cu	0,174	0,122
Pb	0,965	0,613
Fe	20,243	20,036
Ca	864,314	511,195

4.2 Ensayos de adsorción

4.2.1 Variación de la concentración del metal

Los resultados obtenidos en la remoción al variar la concentración de los iones metálicos se muestran en la Figura 11 y Tabla 4. La remoción del Cu y Cd fue mayor que la obtenida con Pb y As, esto puede ser debido a que el Cushuro, *nostoc sp.*, es una cianobacteria y genera complejos de coordinación con las fitoquelatinas y metalotioneínas generadas en respuesta a las concentraciones de Cu y Cd, con quienes tiene más afinidad.

Tabla 4. Resultados de remoción en función de la concentración de cada elemento

Conc. Cadmio inicial (ppm)	% Remoción	Conc. Cobre inicial (ppm)	% Remoción	Conc. Plomo inicial (ppm)	% Remoción	Conc. As inicial (ppm)	% Remoción
6	67	6	76	14	23	6	11
11	51	11	72	28	5	11	1
17	59	17	69	43	37	17	5
22	51	22	69	57	13	22	6
28	50	28	69	71	15	28	3
34	46	34	67	85	17	34	5



Figura 11. Variación de la concentración del elemento respecto a su concentración inicial.

4.2.2 Variación de la cantidad de adsorbente

Los resultados obtenidos en la remoción al variar la cantidad de adsorbente se muestran en la Figura 12 y Tabla 5. Se observa claramente que al aumentar la cantidad del adsorbente aumentó la adsorción del metal. Sin embargo, el comportamiento en la remoción del arsénico fue

diferente. Se observa que a pesar de que se aumentó la cantidad de adsorbente no se llega a optimizar su remoción.



Figura 12. Variación de la concentración del metal respecto a la cantidad del adsorbente.

Tabla 5. Resultados de remoción en función de la variación de cantidad de adsorbente.

Peso (mg)	% Remoción			
	Cd	Cu	Pb	As
20	59	45	35	20
40	65	60	33	6
60	69	60	23	9
80	70	67	14	12
100	73	67	27	26

Con los resultados obtenidos se determinó la capacidad de adsorción (mg/g) para cada elemento (Tabla 6). Se observa una mayor adsorción para el cadmio con una capacidad de 49,30 mg/g Cushuro; mientras que para el cobre fue de 40,88mg/ g de cushuro, mientras que las capacidades de adsorción mayores para el Pb y As fueron bajas 29,58 y 17,65mg/g de cushuro por debajo

de las obtenidas con Cd y Cu. Por otro lado, dado que hay más sitios activos para la adsorción en el caso del cobre, se observa que el porcentaje de adsorción aumenta al aumentar también la masa del adsorbente.

Tabla 6. Capacidad de adsorción (mg/g) en el proceso de adsorción de Cd, Cu, Pb y As a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia con diferentes masas de cushuro.

Peso (mg)	Capacidad de adsorción (mg/g)			
	Cd	Cu	Pb	As
20	49,30	40,88	29,58	17,65
40	27,40	27,41	13,65	2,43
60	19,34	18,45	6,39	2,61
80	14,70	15,38	2,86	2,61
100	12,25	12,30	4,59	4,47

Fue factible construir los gráficos de los modelos de isoterma de adsorción de Freundlich y Langmuir utilizando los valores experimentales obtenidos en la Tabla 6. Se procedió a determinar qué isoterma responde mejor al proceso de remoción, la Tabla 7 muestra los parámetros que se determinaron para ambos modelos. Donde se aprecia que el cadmio y cobre, el modelo Freundlich es el más apropiado, de acuerdo con los valores encontrados para los coeficientes de correlación (R^2). Por otro lado, el modelo de Langmuir se ajusta mejor para Pb y As.

Tabla 7. Parámetros de adsorción para Cd, Cu, Pb y As de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Elemento	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	Q_m (mg/g)	b_L	R^2	n_F (mg/g)	K_F	R^2
Cd	-	-	0,9291	0,2966	0,0071	0,9847
Cu	-	-	0,7577	0,4593	0,0619	0,9459
Pb	0,8171	-0,0474	0,9046	-	-	0,8241
As	0,6714	-0,0426	0,7263	-	-	0,3897

4.2.3 Variación de tiempo

Los resultados obtenidos en la remoción al variar el tiempo de contacto se muestran en la Figura 7 y Tabla 10. Se puede observar que para todos los elementos el tiempo de residencia, del absorbente, no influye drásticamente en su remoción.

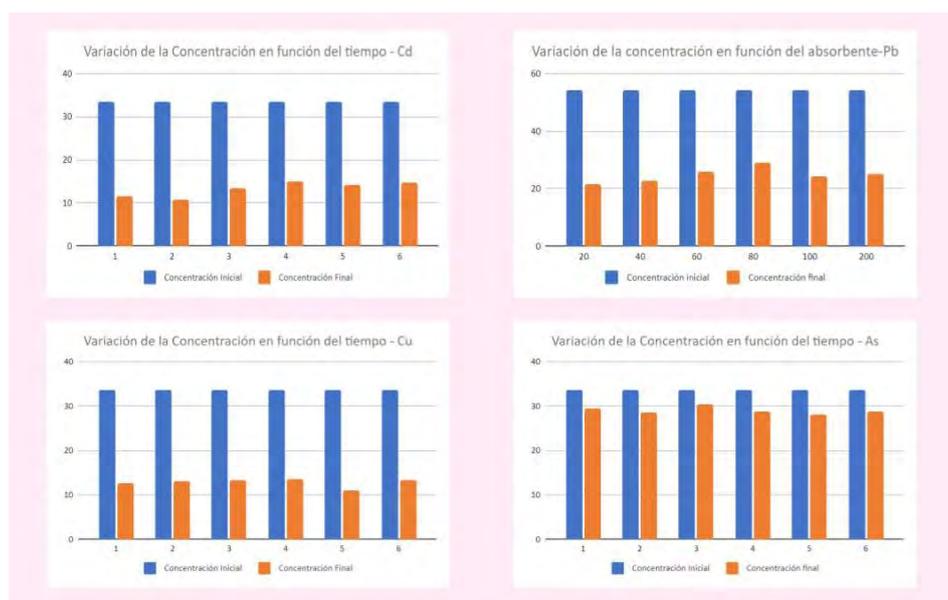


Figura 13. Variación de la concentración del metal respecto al tiempo.

Tabla 8. Resultados de remoción en función de la variación del tiempo.

Tiempo (h)	% remoción			
	Cd	Cu	Pb	As
1	65%	65%	38%	14%
2	68%	64%	32%	16%
3	60%	63%	33%	12%
4	55%	62%	38%	16%
5	58%	69%	34%	18%
6	56%	63%	28%	16%

Con los valores de remoción obtenidos se procedió a determinar que isoterma responder mejor al proceso de remoción. Los resultados obtenidos se muestran

en la Figura 10, donde se aprecia que el cadmio y el cobre tienen mejores remociones sobre el plomo y arsénico.

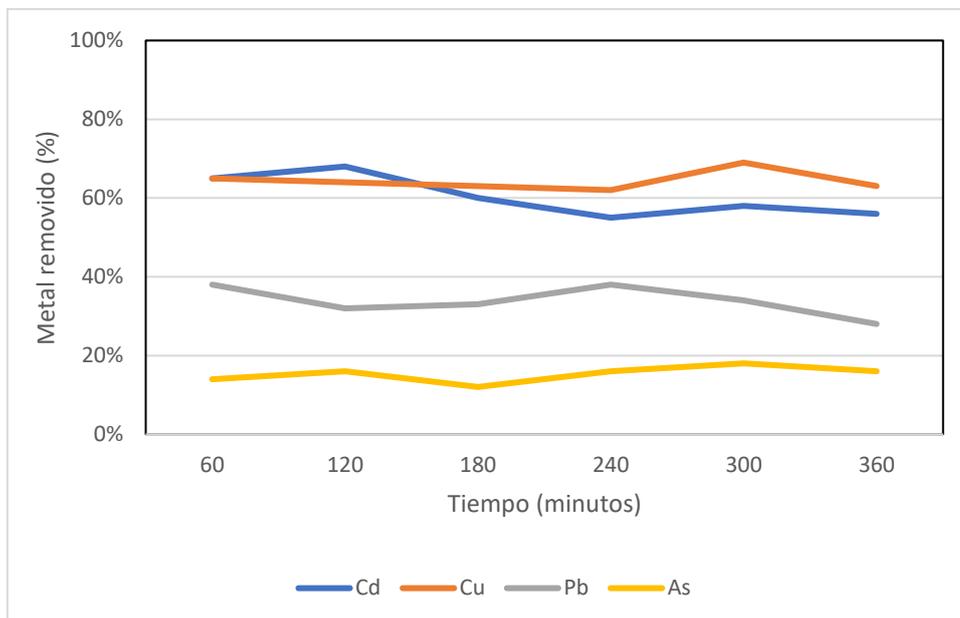


Figura 14. Cinética de adsorción para Cd, Cu, Pb y As.

4.2.4 Variación de pH

Los resultados obtenidos en la remoción al variar el pH se muestran en la Figura 11 y Tabla 9. La remoción de los metales fue mayor a medida que el pH aumentó. Este resultado se respalda con el PZC 7,2; que es el pH óptimo para que el cushuro adsorba los metales.



Figura 15. Variación de la concentración del metal respecto al pH

Tabla 9. Resultados de remoción en función de la variación de pH.

pH	% Remoción			
	Cd	Cu	Pb	As
1	13%	2%	43%	5%
2	13%	11%	38%	9%
3	41%	39%	19%	6%
4	55%	56%	30%	33%
5	69%	68%	52%	39%
6	79%	82%	48%	12%

4.2.5 Ensayo de adsorción de Cu y Cd

En los ensayos realizados con soluciones mixtas de Cd y Cu, se encontró una competencia entre estos metales, dando una ligera preferencia por el Cu sobre el Cd (Tabla 10). En las soluciones mixtas, la remoción del cobre se mantuvo entre 52% y 58%, mientras que la remoción de Cd estuvo entre 52% y 60% mostrando más variación en el descenso de la remoción que el Cu.

Tabla 10. Variación de la remoción de Cd y Cu en soluciones mixtas de diferentes concentraciones.

Concentraciones iniciales		Concentraciones finales		% Remoción	
Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd
32	-	13,64	-	57%	-
32	8	15,36	3,56	52%	56%
32	16	13,46	6,12	58%	62%
32	24	13,93	11,81	56%	51%
32	32	14,79	16,41	54%	49%
24	32	11,22	15,39	53%	52%
16	32	6,9	14,65	57%	54%
8	32	3,51	12,89	56%	60%
-	32	-	11,24	-	65%

Con la finalidad de evidenciar alguna posible variación en los grupos funcionales se realizaron análisis por FTIR con el adsorbente después de finalizados los ensayos de remoción (Figura 16). Se puede observar que el cushuro expuesto al Cu y al Cd presentan una vibración cercana a 3200 cm^{-1} la cual puede ser asignada a N-H estiramiento. Señal que no fue apreciada con el cushuro inicial (Figura 3). También se observan las señales a aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} debidos a las vibraciones de los grupos funcionales C=O y N-H, respectivamente.

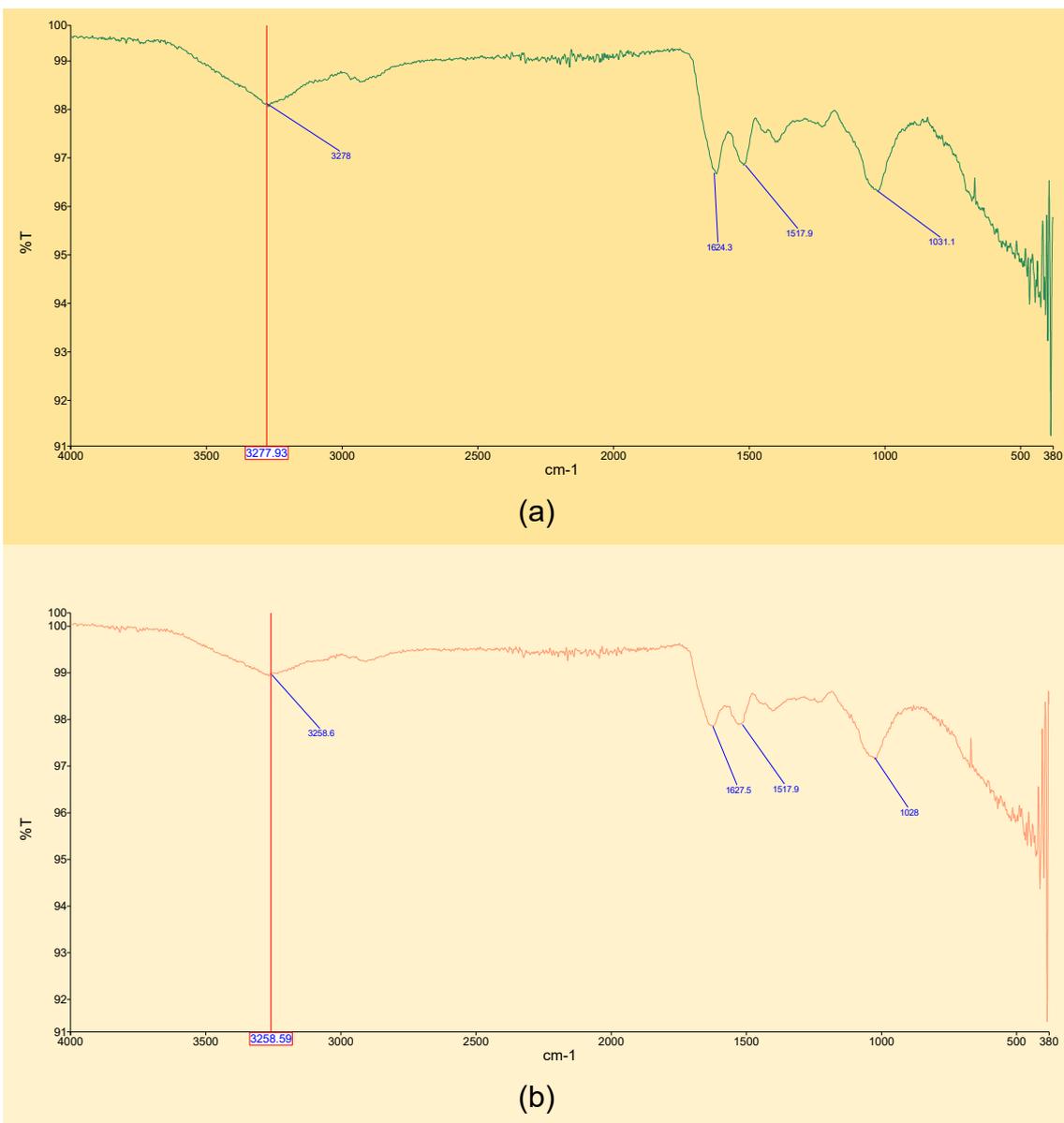


Figura 16. Espectro FTIR del cushuro después de la remoción de (a) cobre y (b) cadmio.

4.2.6 Ensayo de adsorción con soluciones acuosas de relaves mineros

Como parte del ensayo se caracterizaron las soluciones obtenidas de los relaves mineros antes de estar en contacto con el cushuro (Tabla 11). De los resultados, se observó que las soluciones son ácidas y tienen una conductividad considerable lo que sugiere la presencia de iones en las soluciones y en mayor cantidad de la solución Quiruvilca. La turbidez de las soluciones es baja, puesto que han sido filtradas.

Tabla 11. Caracterización de las soluciones acuosas obtenidas de relaves mineros.

Parámetro fisicoquímico	Marca punta	Cerro Lindo	Quiruvilca
Conductividad (mS/cm)	9,77	3,77	13,53
Oxígeno disuelto (ppm)	4,25	4,80	4,37
Turbidez (NTU)	3,33	4,87	0,42
pH	2,1	3,6	1,41
Sólidos disueltos (mg/L)	25707,5	5420	15382,5
Acidez total en mg/L en CaCO ₃	2027,25	8109	10851,75

Debido a que todas las soluciones utilizadas son ácidas, la adsorción de los metales en el estudio fue limitado. Además, las altas concentraciones de algunos metales interfirieron en las adsorciones de otros. Se puede observar en la tabla 12 que la solución de Quiruvilca presentó alta concentración de arsénico que pudo ser el factor limitante para que el cadmio y el cobre no hayan tenido remociones efectivas. Por otro lado, el pH ácido de la solución también influyó en la baja remoción.

Tabla 12. Resultados de la remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Quiruvilca.

Quiruvilca	Solución antes del contacto (ppm)	Solución después del contacto (ppm)	% Remoción
Aluminio	115,723	107,661	6,97
Arsénico	541,308	569,894	-5,28
Berilio	0,0229	0,0193	15,72
Cadmio	2,0103	1,8569	7,63
Cobre	26,2782	28,606	-8,86
Cromo	0,1593	0,1541	3,26
Litio	0,1302	0,0867	33,41
Plata	0,0248	0,0159	35,89
Plomo	13,773	13,7605	0,09
Selenio	0,0579	0,0543	6,22

La solución de Cerro lindo presentó alta concentración de zinc (Tabla 13), que influyó notoriamente en la adsorción de metales tal como el Cu, Cd, entre otros.

Tabla 13. Resultados de remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Cerro Lindo.

Cerro Lindo	Solución antes del contacto (ppm)	Solución después del contacto (ppm)	% Remoción
Aluminio	128,126	115,465	9,88
Arsénico	0,0545	0,061	-11,93
Berilio	0,0076	0,0067	11,84
Cadmio	0,8453	0,7834	7,32
Cinc	222,548	221,846	0,32
Cobre	73,335	69,609	5,08
Cromo	0,0231	0,0194	16,02

Litio	0,3022	0,2442	19,19
Plomo	0,0037	0,0077	-108,11
Selenio	0,0394	0,0326	17,26
Uranio	0,1891	0,0955	49,50

El contenido diverso y en altas concentraciones de los metales de la solución de Marcapunta, con alta conductividad y pH 2,1 también pareció influir en las adsorciones de los metales al utilizar al cushuro como adsorbente (Tabla 14).

Después de la remoción con las tres soluciones de relaves, se observa que no hay un cambio drástico en la remoción de los elementos medidos, bajo las condiciones del estudio.

Tabla 14. Resultados de remoción de metales con el cushuro como adsorbente y la solución del relave de Marcapunta.

Marca punta	Solución antes del contacto (ppm)	Solución después del contacto (ppm)	% Remoción
Arsénico	156,238	144,192	7,71
Cadmio	0,0575	0,0605	-5,22
Cinc	91,663	91,124	0,59
Cobre	1646	1645	0,06
Cromo	0,9756	0,9708	0,49
Hierro	2665	2558	4,02
Plomo	0,0722	0,0759	-5,12
Uranio	0,2784	0,2545	8,58

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se determinó que el cushuro, *Nostoc sp.*, contenía altas concentraciones de calcio y hierro. Con el análisis por vía seca se obtuvieron valores de 864,3 y 20,24 mg/g de cushuro, mientras que en vía húmeda se obtuvieron valores de 511,2 y 20,03 mg/g cushuro, respectivamente. También se encontraron trazas de los elementos en estudios con una concentración menor a 1 ppm.

Se encontró que el punto de carga cero del cushuro es a pH 7,2; siendo este el pH óptimo para la remoción de metales en efluentes contaminados, lo cual se demostró porque a medida que aumenta el pH aumenta el porcentaje de remoción. También se determinó que, bajo las condiciones del estudio, el tiempo no influye drásticamente en la remoción.

Se determinó que, para el Cu y Cd, las isotermas de adsorción se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Mientras que para el As y Pb las isotermas se ajustan más al modelo de Langmuir.

El cushuro presentó la mayor remoción para el Cd y Cu en comparación del As y Pb. Esto debido a la formación de complejos como las metalotioneínas y fitoquelatinas, que se forman con el Cu y Cd.

En presencia de soluciones mixtas de Cu y Cd, se encontró que el cushuro tiene una ligera preferencia por el Cu sobre el Cd, esto puede deberse que el Cu se encuentra dentro de los metales esenciales para los seres vivos. Sin embargo, la interferencia entre estos dos elementos es mínima.

En el ensayo con las soluciones de relaves mineros, el bajo pH y las altas concentraciones de los diferentes elementos entre ellos el As y el Zn, interfirieron en la remoción de elementos.

El cushuro se presenta como una alternativa interesante para remoción de metales pesados en efluentes contaminados, sin embargo, es necesario ampliar el alcance del estudio para determinar las condiciones óptimas de remoción de cada elemento.

5.2 Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos se recomienda ampliar los tiempos de contacto del cushuro en la remoción de elementos, al ser una adsorbente biológico puede tomar más tiempo en lograr remociones más efectivas por lo que sería recomendable hacer ensayos con tiempos más largos.

Estudiar el comportamiento con otros elementos presentes en efluentes mineros, en vista que en el estudio con los relaves se observó que hubo adsorciones considerables con otros elementos como el cromo y berilio.

Se recomienda evaluar ensayos para de la desorción de los elementos removidos en el cushuro, a fin de poder recuperarlos y concentrarlos según sea el caso.

Se sugiere un estudio con suelos contaminados por metales pesados, ya que el cushuro es un adsorbente del tipo biológico que puede adsorber metales tóxicos para el suelo además de aportar beneficios al suelo.

Se podría, hacer un tratamiento o modificación de la superficie del cushuro para que pueda ser utilizado como adsorbente en soluciones más ácidas de tal manera que se pueda optimizar la remoción de metales.

Capítulo 6: Referencias bibliográficas

1. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
2. Nunez, C. (2021) *Freshwater 101: Pollution, Environment*. National Geographic.(Accessed: April 18, 2023).
3. Sunass; GIZ (2022). Diagnóstico de las plantas de tratamiento de aguas residuales en el ámbito de operación de las Entidades Prestadoras de Servicios de Saneamiento. 1ª.ed. Lima: TAREA.
4. EPA (2022) Información básica sobre el plomo en el agua potable. Environmental Protection Agency. Disponible en: <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-el-plomo-en-el-agua-potable> (Recuperado: Abril 20, 2023).
5. MINAN (2016) “Aprende a prevenir los efectos del mercurio. Módulo 4: Minería responsable.” Lima, Perú.: Ministerio del Ambiente, Dirección General de Educación, Cultura y Ciudadanía Ambiental.
6. Goswami, A.K. and Baroliya, P.K. (2023) Heavy metals adsorption low-cost adsorbents. Berlin: De Gruyter. Doi:10.1515/9783110774658
7. Caviedes Rubio, D.I. et al. (2015) “Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión,” *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), pp. 73–90. Doi: [10.25054/22161325.710](https://doi.org/10.25054/22161325.710).
8. Pabón, S. E., Benítez, R., Sarria, R. A., & Gallo, J. A.. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 14(27), 9-18. Doi: 10.31908/19098367.0001
9. *Perú Info*. (2020) “Cushuro: Conoce el alga peruana que es considerada ‘El Alimento del Futuro’”. <https://peru.info/es->

[pe/gastronomia/noticias/2/12/cushuro--conoce-el-alga-peruana-que-es-considerada-el-alimento-del-futuro-](https://www.gastronomia.com/noticias/2/12/cushuro--conoce-el-alga-peruana-que-es-considerada-el-alimento-del-futuro-) (Recuperado: Abril 25, 2023).

10. Corpus-Gomez, A., Alcantara-Callata, M., Celis-Teodoro, H., Echevarria-Alarcón, B., Paredes-Julca, J., & Paucar-Menacho, L. M. (2021). Cushuro (*Nostoc sphaericum*): Hábitat, características fisicoquímicas, composición nutricional, formas de consumo y propiedades medicinales. *Agroindustrial Science*, 11(2), 231-238. [Doi:10.17268/agroind.sci.2021.02.13](https://doi.org/10.17268/agroind.sci.2021.02.13)
11. Cyanobacteria structure: BioRender science templates (2022). <https://www.biorender.com/template/cyanobacteria-structure> (Accessed: 20 October 2023).
12. Ugwu, E.I. et al. (2020) "Adsorption mechanisms for heavy metal removal using low cost adsorbents: A Review," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 614(1), p. 012166. [Doi:10.1088/1755-1315/614/1/012166](https://doi.org/10.1088/1755-1315/614/1/012166)
13. Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I. and Reynel-Ávila, H.E. (2017) *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing AG. Cham: Suiza. [Doi: 10.1007/978-3-319-58136-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1)
14. Villa, F. A. A., & Anaguano, A. H. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27+.
15. Bakatula, E.N. et al. (2018) 'Determination of point of zero charge of Natural Organic Materials', *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), pp. 7823–7833. [Doi:10.1007/s11356-017-1115-7](https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7).
16. Sharma, R., Bhardwaj, R., Handa, N., Gautam, V., Kohli, S. K., Bali, S., Vig, A. P. (2016). Responses of Phytochelatins and Metallothioneins in Alleviation of Heavy Metal Stress in Plants. *Plant Metal Interaction*, 263–283. [Doi:10.1016/b978-0-12-803158-2.00010-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803158-2.00010-2)
17. Balzano, S., Sardo, A., Blasio, M., Chahine, T. B., Dell'Anno, F., Sansone, C., & Brunet, C. (2020). Microalgal Metallothioneins and Phytochelatins

- and Their Potential Use in Bioremediation. *Frontiers in Microbiology*, 11. doi:10.3389/fmicb.2020.00517
18. Klaassen, C.D., Liu, J., & Choudhuri, S. (1999). Metallothionein: an intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annual review of pharmacology and toxicology*, 39, 267-94 .
 19. Pochodylo, A. L., & Aristilde, L. (2017). *Molecular dynamics of stability and structures in phytochelatin complexes with Zn, Cu, Fe, Mg, and Ca: Implications for metal detoxification. Environmental Chemistry Letters*, 15(3), 495–500. Doi:10.1007/s10311-017-0609-3
 20. Cooper GM. *The Cell: A Molecular Approach*. 2nd edition. Sunderland (MA): Sinauer Associates. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK9839/>
 21. Chen, X., Liu, K., Cai, J., Zhu, D., & Chen, H. (2015). *Identification of heavy metal-contaminated Tegillarca granosa using infrared spectroscopy. Analytical Methods*, 7(5), 2172–2181. Doi:10.1039/c4ay02396j